

申請日期	90.5.23
案 號	90112351
類 別	H01M 4/40

A4
C4

531922

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	鋰二次電池及其正極活性物質，正極板，以及製造方法
	英 文	LITHIUM COLLATERAL BATTERY AND ITS POSITIVE LIVE SUBSTANCE, POSITIVE PLATE, AND MANUFACTURE METHOD THEREOF
二、發明 創作人	姓 名	1.木津賢一 KENICHI KIZU 2.御書至 ITARU GOSHO 3.廚子敏博(厨子敏博) TOSHIHIRO ZUSHI 4.鎌內正治 MASAHIRO KAMAUCHI 5.森內健 KEN MORIUCHI
	國 籍	1.2.3.4.5.日本國
三、申請人	住、居所	1.2.3.4.5.地址同 日本國兵庫縣伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線工業股份有限公司 伊丹製作所內 c/o Itami Factory of MITSUBISHI CABLE INDUSTRIES, LTD., 3, Ikejiri 4-chome, Itami-shi, Hyogo 664-0027 Japan
	姓 名 (名稱)	三菱電線工業股份有限公司 MITSUBISHI CABLE INDUSTRIES, LTD.
三、申請人	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國兵庫縣尼崎市東向島西之町8番地 8, Nishinocho, Higashimukaijima, Amagasaki-shi, Hyogo 660-0856 Japan
三、申請人	代 表 人 姓 名	阿島俊一 SHUNICHI AJIMA

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區)申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權

2000 年 5 月 24 日 特願 2000-152649 (主張優先權)

2000 年 6 月 1 日 特願 2000-164577 (主張優先權)

2000 年 6 月 1 日 特願 2000-164592 (主張優先權)

2000 年 6 月 1 日 特願 2000-164614 (主張優先權)

2000 年 6 月 5 日 特願 2000-167310 (主張優先權)

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

五、發明說明(1)

[技術領域]

本發明是有關於一種鋰二次電池用的正極活性物質，及利用此種物質的正極板及其製造方法，另外，也有關於一種使用該正極活性物質、該正極板之鋰二次電池。

[技術背景]

一般而言，鋰二次電池具有於正極板與負極板之間夾入含浸電解液的隔板的構造。正極板與負極板，是將在正極活性物質或負極活性物質中混合導電材或黏合劑等而成的正極塗刷層或負極塗刷層，設置在金屬箔等集電體上而形成者。通常，可使用 LiCoO_2 作為正極活性物質，而使用碳材料作為負極活性物質。

此種構造的鋰二次電池比鎳電池更能達成高能源密度、高電壓。因此，鋰二次電池在近年來正以極快的速度成為行動電話或筆記型電腦等攜帶式機器的驅動源。而且預測其適用範圍將來會更擴大。因此，為提高電池的性能，乃針對鋰二次電池積極進行研究開發。

被當作鋰二次電池的正極活性物質使用的鈷酸鋰，因其本身結晶構造關係而使得其特性會有所變化。鈷酸鋰最理想的構造為氧原子(O)形成六方最密構造，在與C軸垂直的氧原子的層間交互穿插鈷原子(Co)層以及鋰原子(Li)層(如第1圖)。通常會以結晶子的大小作為表示結晶的發達(結晶性)之指標。如第2圖所示，所謂的結晶子的大小，係指活性物質粒子內的單結晶之大小。

在此種技術背景下，以往較為人知的方式，係藉由將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

鈷酸鋰的結晶子大小控制在某特定範圍內，以提昇鋰二次電池的循環特性(日本特開平 11 至 322344 號公報等)。

但是，本發明者等發現即使將鈷酸鋰的結晶子大小控制在某特定範圍中，在充放電達到 500 個循環時，循環的特性會變得較不充分。另外，也了解到即使是在結晶子大小、格子定數、化學組成等皆相同，也會因為活性物質的關係而使循環特性、比率特性、低溫特性等方面產生差異。

本發明是根據上述新見解而精心研究完成者，其目的是要提昇鋰二次電池的循環特性、比率特性以及低溫特性。

另外，即使是利用相同材料製造而成的鋰二次電池，也會製造出電池性能較佳的電池，或電池性能較為不足的電池，因此產生無法製造穩定且品質較高的鋰二次電池之問題。

本發明的其他目的，係在提供一種除了具有充分電池容量之外，還具有優越的低溫特性、保存特性以及循環特性穩定的高品質鋰二次電池用正極板及其理想製造方法，以及使用該正極板的鋰二次電池。

另一方面，在注意用以提供更好的鋰二次電池的負極側時，以往一般都知道，為了製造初次充放電效率較佳的高容量鋰二次電池，而使用石墨化碳作為負極活性物質，該種鋰二次電池，具有其充放電循環特性不充分，且因充放電的反覆進行而使放電電壓或放電容量急速下降的問題。為提昇使用此種石墨化碳的鋰二次電池的循環特性，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

乃提案在電解液方面利用碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯等環狀碳酸烯酯。

但是，在利用碳酸丙烯酯作為環狀碳酸酯的電解液，與利用石墨化碳的負極板互相組合時，會產生分解之問題，不管是單獨使用碳酸丙烯酯來作為電解液，或是利用碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯及鎖狀碳酸酯之混合物，都會發生初次充放電效率降低的問題。另外，即使是單獨使用碳酸乙烯酯來作為環狀碳酸烯酯，也會因碳酸乙烯酯的融點較高而使電氣電阻增加，而對循環特性產生不良影響等問題。

本發明之另一目的，係在利用石墨化碳作為鋰二次電池的負極活性物質，而以環狀碳酸酯來作為電解液的情形下，提昇該二次電池的循環特性、初次放充電效率及容量等。

[發明的概述]

為達到上述目的，本發明提供一種使用以下鋰二次電池用正極活性物質，及使用該物質的正極板，並提供該正極活性物質及該正極板的製造方法，此外還提供一種使用該正極活性物質及正極板的鋰二次電池。

本發明如下所示：

(1)一種鋰二次電池用正極活性物質，在鈷酸鋰結晶的(003)面方向上的結晶子大小為800埃(Å)以上，而對應1個鈷原子的其他鈷原子的配位數為5.7以上。

(2)一種鋰二次電池用正極板，除具有如上述(1)中所記

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

(8)一種鋰二次電池，其特徵為：具備有具有上述(1)中所記載的正極活性物質的正極板。

(9)如上述(8)中所記載的鋰二次電池，其中，上述正極板為上述(2)所記載的正極板。

(10)如上述(8)中所記載的鋰二次電池，其中，上述正極板為上述(3)所記載的正極板。

(11)如上述(8)中所記載的鋰二次電池，其中，上述正極板為上述(4)所記載的正極板。

(12)如上述(8)中所記載的鋰二次電池，其中，上述正極板為上述(5)所記載的正極板。

(13)如上述(8)中所記載的鋰二次電池，其中具備有：負極板，具有結晶格子的面間距離(d_{002})為 0.3350nm 至 0.3360nm，c 軸方向的結晶子尺寸(L_c)為 80nm 以上，比表面積為 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ - m^2/g 的石墨化碳，而用以作為負極活性物質；電解液，將具有碳酸二乙酯與乙基甲基碳酸酯中至少一種、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、二甲碳酸酯之混合物作為溶媒。以下將(13)之樣態稱作「(E)的樣態」，並加以說明。

(14)如上述(13)中所記載的鋰二次電池，其中，由碳酸二乙酯及乙基甲基碳酸酯中選出至少一種物質，其混合比為 25 體積%至 50 體積%，而碳酸乙烯酯的混合比為 4 體積%至 20 體積%，碳酸丙烯酯的混合比為 3 體積%至 17 體積%，二甲碳酸酯的混合比則介於 40 體積%與 60 體積%之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

(15)如上述(13)中所記載的鋰二次電池，其中，石墨化碳是由人造石墨，天然石墨，摻雜硼之石墨以及中間相系石墨化碳中選出至少一種。

(16)一種鋰二次電池用正極活性物質的製造方法，其特徵為：以鋰/鈷的原子比為 0.9 至 1.10 的配方比例，將碳酸鋰與氧化鈷混合，並燒成塊狀的燒成物後，將該燒成物粉碎成粒狀物，在攝氏 400 至 750 度的溫度下，對該粒狀物進行 0.5 至 50 小時的熱處理。

(17)如上述(16)中所記載的鋰二次電池，其中，在進行上述的加熱處理之前，先將已粉碎的粒狀物加以篩選，並將該粒狀物之平均粒徑分級成 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。

(18) 一種鋰二次電池用正極板的製造方法，其特徵為：將具有上述(1)所記載的正極活性物質以及至少包含有碳黑的導電材的正極活性物質組成物塗布在集電體上，待其乾燥後，再以攝氏 20 至 100 度的壓延溫度及 10%至 40%的壓延率進行壓延，以形成正極塗刷層。

[圖面的簡單說明]

第 1 圖為較理想的鈷酸鋰的結晶構造圖，是將結晶格子在 c 軸方向上作對分的圖。

第 2 圖為結晶子大小的說明圖。

[實施發明的最佳型態]

首先說明本發明中的鋰二次電池用正極活性物質(以下稱之為"正極活性物質")。

在本發明的正極活性物質中，在鈷酸鋰結晶的(003)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

面方向上的結晶子大小為 800 埃(Å)以上，而在 850 埃(Å)以上則更為理想，雖未特別設定其上限，但最好在 10000 埃(Å)以下較好，而設定在 1000 埃(Å)以下則更為理想。當 (003)面方向的結晶子大小未達 800 埃(Å)時，會使鋰二次電池的循環特性降低，但是若超過 10000 埃(A)，則較易受到充放電所造成的結晶扭曲的影響，而使結晶產生龜裂，而有降低循環特性之慮。

鈷酸鋰結晶的(003)面方向上的結晶子大小可藉由例如以下方法測得。將 X 線標準用高純度矽以瑪瑙(agate)研鉢粉碎成 350 目篩以下，並將其均勻地充填在試料板上，藉由 X 線回析裝置(X 線源：CuK α)來測定矽的(111)、(220)、(311)及(400)的峰值(PEAK)。此時，將 X 線源的管電壓及管電流設定為固定，並調整計數時間使各峰值的強度相同。將所得到的各峰值的回析線寬度以積分幅的方式來表示，藉由將其外插在鈷酸鋰的(003)峰值所得之回析角，決定裝置所造成的回析線寬度。

接著，以與上述標準物質相同裝置且相同條件來測定鈷酸鋰的結晶的(003)峰值，並以上述相同方式求得結晶子大小以及裝置雙方所造成的回析線的寬度。另外，假設所測定的峰值的寬度會與科希(Cauchy)函數相近似，以求出由結晶子大小所造成的回析線寬度，並根據下述式(I)的謝勒(Scherrer)公式來算出結晶子大小。

$$D=K \cdot \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (I)$$

(D：結晶子大小，K：謝勒常數(=1.05)， λ ：X 線的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

波長， β ：由峰值的積分幅所算出的回析線的寬度， θ ：回析角度)

另外，在本發明中的正極活性物質中，對應於 1 個鈷原子的其他鈷原子的配位數為 5.7 以上，最好在 5.8 以上，若在 5.9 以上則更為理想，而其上限則為 6。而當 1 個鈷原子所對應的其他的鈷原子的配位數未達 5.7 時，會產生鋰二次電池的循環特性、比率特性及低溫特性等特性降低的現象。

對應於鈷酸鋰結晶中的 1 個鈷原子的其他鈷原子的配位數的測定，乃藉由寬程 X 線吸收微細構造解析法(EXAFS)進行，並以 CoK 吸收端的解析來進行。具體而言，係藉由透過法來檢出能源 7200 至 8700eV 的 X 線吸收光譜，藉由傅里葉(Fourier)變換所得之動經構造函數的 Co 至 Co(原子間距離=2.81 埃(Å))所造成的峰值來算出配位數。

本發明的正極活性物質可經由以下工序製造。例如可將碳酸鋰以及氧化鈷，以鋰/鈷的原子比為 0.99 至 1.10 的配方比率加以混合，並在攝氏 600 至 1100 度，最好是在攝氏 700 至 1000 度下，燒成至少 2 小時，最好是 5 至 15 小時。將塊狀的燒成物粉碎成粒狀物，並將此粒狀物在攝氏 400 至 750，最好是攝氏 450 至 700 左右的高溫下，經過 0.5 至 50 小時，特別是可藉由進行 1 至 20 小時左右之熱處理來製造。此種熱處理可在大氣中，大氣與二氧化碳的混合氣體中，或在氮氣、氬等非活性氣體中進行。但是，當空氣中存在有二氧化碳時，會產生碳酸鋰，而有使雜質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

含有量增加之虞，因此，最好能夠在二氧化碳的分壓為 10mmHg 左右以下的空氣下來進行。

在進行此種熱處理前，最好先將粉碎過的粒狀物加以篩選並進行分級。分級後的平均粒徑最好為 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ ，在 $5\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 左右則更為理想。關於該平均粒徑，可依照後述的正極板的最佳樣態作適當的選擇。

本發明的正極活性物質，可提高鋰二次電池的循環特性、比率特性及低溫特性等特性，另外，藉由將含有本發明的正極活性物質的正極當作鋰二次電池的正極來使用，即可得到具備有上述優異特性的鋰二次電池。

本發明的鋰二次電池是利用上述正極活性物質作為正極，另外關於該正極活性物質以外的其他構成要素，則可使用一般週知的物質。例如，可使用聚四氟乙烯、聚氟化乙烯叉、乙烯-丙烯-二烯系聚合物等作為正極活性物質之黏合劑。而導電材方面，則可使用像是纖維狀石墨、鱗片狀石墨、球狀石墨等天然或人造的石墨類物質，或是導電性的碳黑等。與由正極活性物質、黏合劑、導電材等所形成的正極活性物質組成物 100 重量份相比，黏合劑的量大約是在 1 重量份至 10 重量份左右，而導電材的量則約在 3 重量份至 15 重量份左右。

本發明的鋰二次電池，可利用一般週知的方法來製造。例如正極板，可將本發明的活性物質、黏合劑以及導電材互相混合加工之後，使其分散在 N-甲基吡咯烷酮等有機溶媒當中並且使其焊錫膏化，再將此種焊錫膏塗布在正

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

致循環特性或低溫特性甚至於保存特性等特性降低之不良現象。這種現象在上述(B)至(D)型態中也是相同的。

正極活性物質的比表面積最好是在 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 之間，特別是若能夠在 $0.15\text{m}^2/\text{g}$ 至 $0.25\text{m}^2/\text{g}$ 之間則更為理想。若上述比表面積未達 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 時，會使得電阻成份增大，而導致充放電容量降低或是比率特性降低，較不理想。另外，若上述比表面積超過 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 時，會使氧氣較容易從活性物質脫離，而產生安全方面的問題。

正極活性物質的平均粒徑的測定，可藉由以下方法進行。首先，將欲進行測定的粒狀物投入水或是乙醇等有機液體中，再賦予 35kHz 至 40kHz 左右的超音波以進行兩分鐘的分散處理。而被測定的粒狀物的量則設定為，分散處理後的分散液的雷射透過率(相對於入射光量的輸出光量的比)可達到 70% 至 95% 的量。接著，再利用微磁道(micro track)粒度分析計來測定該分散液在雷射光的散射下所造成的每一個粒狀物的粒徑($D1$ 、 $D2$ 、 $D3\ldots$)及各粒徑的存在個數($N1$ 、 $N2$ 、 $N3$)。

另外，利用微磁道粒度分析計可算出，與所觀測到的散射強度分佈最接近的理論強度下的球狀粒子群的粒徑分佈。亦即，先假設一個與藉由雷射光照射所得到的投影像的面積相同的剖面圓的球體，再計測該剖面圓的直徑(相當於球徑)來作為粒徑。

關於平均粒徑(μm)可藉由上述所得各粒子的粒徑(d)以及各粒徑的存在個數(N)，配合下述式(III)算出。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

$$\text{平均粒徑}(\mu\text{m}) = (\sum Nd^3 / \sum N)^{1/3} \quad (\text{III})$$

正極活性物質的比表面積之測定，則可藉由”粉體材料化學”[荒井康夫所著，初版第9刷，培風館(東京)發行，1995年]的第178頁至184頁所記載的吸著法中，以氮氣作為吸著體用的氣相吸著法(一點法)來進行測定。利用此種以氮氣來作為吸著體的氣相吸著法的該比表面積之測定，也可利用例如比表面積計(KUANTAKUROMU公司製)適當地進行。

在上述(A)型態中，正極塗刷層具備有粒狀的導電材。另外，本發明中所謂的”粒狀”，包含鱗片狀、球狀、類似球狀、塊狀、鬚狀等，而無特別的限定。

關於導電材則可以使用例如：人造或是天然的石墨類，或廚黑、乙炔碳黑、油爐碳黑、超導性爐碳黑等碳黑類碳材料。

導電材是用以將正極活性物質的粒子之表面予以導電化者，因此當其體積過大時，便會降低其作用。因此，關於導電材，其粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下，最好在 $0.5\mu\text{m}$ 以下，若能在 $0.1\mu\text{m}$ 以下則更為理想。此外，最好使用粒徑在 $0.001\mu\text{m}$ 以上的導電材。另外，導電材最好使用比表面積在 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上，特別是 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 者。

此外，所謂的導電材的粒徑乃指，將用來構成導電材的粒子想像成是一個球體時，其剖面圓的直徑(球相當徑)，可利用電子顯微鏡來進行測定。具體而言，最初是將其倍率設定為在視野上可以容納20個以上的粒子的狀

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

態，然後再進行電子顯微鏡照片的攝影。接著，計算出照片上各個粒子像的面積，然後再由所算出的面積，來求出具有相同面積的圓的直徑。將構成導電材的粒子想像成一種具有此直徑的剖面圓的球體，該直徑即為導電材的粒徑。

關於導電材的比表面積的測定，與上述的正極活性物質的情況是一樣的，可利用將氮氣作為吸著體的氣相吸著法(一點)來進行。

關於導電材的使用量方面，與以往相同，例如相對於正極活性物質 100 重量份，可以使用 0.5 重量份至 10 重量份，若使用 2 至 8 重量份時則更為理想。

在上述(A)型態中，關於導電材，最好以上述粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的導電材(以下，稱之為"導電材(A1)")與尺寸較導電材(A1)大的粒狀導電材(以下，稱之為"導電材(A2)")之混合物來做成。在此情況下，尺寸較小的導電材(A1)會聚集在正極活性物質的粒子表面上，使該表面形成導電性，而尺寸較大的導電材(A2)則會進入已被導電化的正極活性物質的粒子間，電性連接於該粒子間。因此，正極活性物質的表面以及內部不但可以得到充分的電性通導，並可降低正極板本身的電阻成份。

導電材(A2)與導電材(A1)相同，可以使用以往在鋰二次電池所使用的碳材料。關於該種碳材料，例如有：乙炔碳黑、油爐碳黑、超導性爐碳黑等碳黑類。導電材(A2)是用以使正極活性物質的粒子之間的電性連接維持在良好的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

狀態者，因此若其體積過小時，便很難達到此種電性連接。另一方面，導電材(A2)過大時，則會妨礙正極活性物質的最密充填。因此，導電材(A2)最好使用粒徑 $3\mu\text{m}$ 以上者，若使用 $5\mu\text{m}$ 以上者更佳。此外，導電材(A2)最好使用粒徑 $25\mu\text{m}$ 以下者。此外，導電材(A2)最好使用比表面積在 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上，特別是 $5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 者更為理想。

此外，本發明中所謂的導電材的粒徑係指，將用來構成導電材的粒子想像成是一個球體時，其剖面圓的直徑(球相當徑)，其與上述的正極活性物質的情形相同，可利用微磁道粒度分析計來進行測定。

當粒徑未達 $1\mu\text{m}$ 時，容易在分散液中發生粒子凝集的現象。因此，當粒徑未達 $1\mu\text{m}$ 時，最好能夠使用電子顯微鏡。具體而言，最初是將其倍率設定為在視野上可以容納 20 個以上的粒子的狀態，再進行電子顯微鏡照片的攝影。接著，計算出照片上各個粒子像的面積，然後再由所算出的面積，來求出具有相同面積的圓的直徑。將構成導電材的粒子想像成一種具有此種直徑的剖面圓的球體，該直徑即為導電材的粒徑。

關於導電材方面最好是使用石墨類，特別是結晶格子的面間距離(d_{002})為 0.34nm 以下，c 軸方向的結晶子尺寸(L_c)為 10nm 以上的石墨化碳較佳。

此外，本發明中所指的結晶格子的面間距離(d_{002})以及 c 軸方向的結晶子尺寸(L_c)，可藉由日本學術振興會法來測定。以下以具體例加以說明。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

首先，在瑪瑙研鉢中將 X 線標準用高純度矽粉碎成 325 孔眼數(mesh)大小，以製作成標準物質，再將該標準物質以及被測定試料的石墨化碳在瑪瑙研鉢中加以混合(石墨化碳為 100 重量%，標準物質為 10 重量%)，以製作成 X 線用試料。並將此 X 線用試料均勻地充填在例如 X 線回析裝置 RINT2000(理學電機社製造，X 線源：CuK α 線)的試料板上。接著，將輸往 X 線管球的施加電壓設定為 40kV，施加電流設定為 50mA，此外將掃瞄範圍定為 $2\theta = 23.5$ 度至 29.5 度掃描速度定為 0.25 度/min，藉此來測定碳的 002 峰值以及標準物質 111 峰值。接下來，利用附屬於上述 X 線回析裝置上的石墨化度計算用軟體，由已測得的峰值位置以及其半值幅，算出結晶格子的面間距離(d002)以及 c 軸方向的結晶子尺寸(Lc)。

導電材(A1)以及導電材(A2)之混合比，如有任何一方的比率太大或太小時，有時會助長放電初期的急劇性放電下降的現象。因此，在本發明中，當導電材(A2)為 100 重量份時，導電材(A1)最好為 1 重量份至 200 重量份，特別是在 2 重量份至 100 重量份更佳。此外，由提高導電性以及安全性方面的觀點來看，以在 5 重量份至 100 重量份較佳，而在 10 重量份至 50 重量份則更為理想。

關於導電材(A1)以及導電材(A2)之合計使用量，與以往相同，例如當正極活性物質在 100 重量份之下時，只要在 3 重量份至 15 重量份左右即可。但是，合併使用兩種不同大小的導電材時，只要使用較以往更少量的使用量，例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

如當正極活性物質在 100 重量份時，只要在 3 重量份至 10 重量份即可在正極活性物質的粒子間賦予充分的電性連接。如此即可達到正極活性物質的增量化，使電池容量增大。

此外，用以形成正極塗刷層的黏合劑，可利用與以往的技術相同的物質，例如：聚四氟乙烯、聚氟化吡啶、乙烯-丙烯-雙烯沅共聚物等來作為黏合劑。當正極活性物質為 100 重量份時，該黏合劑最好是 1 重量份至 10 重量份，若為 2 重量份至 8 重量份則更為理想。

在本發明中，關於正極板上所使用的集電體，可使用與以往相同之物質例如：由鋁、鋁合金、鈦等所形成之箔或膨脹金屬等。

如上所述，在上述(A)型態的正極板，具有一種在經由後述一連串的工序後將正極活性物質以層狀方式形成在集電體上所構成的正極塗刷層。在該形態當中，在正極塗刷層內藉由導電材(當導電材為上述混合物時，則是藉由導電材(A1))將正極活性物質的表面的 50%以下，最好為 40%以下，最理想則為 30%以下的部份加以覆蓋。導電材所覆蓋的面積超過正極活性物質表面的 50%以上時，除了電解液接觸到正極活性物質表面的機會會減少之外，鋰的機動性也會變差，造成在室溫(20℃)下的比率特性、低溫特性等電池特性有劣化的現象發生。此外，在上述的情況下，由於正極活性物質大部份的表面會被覆蓋，使正極活性物質在外觀上的表面積增大，因此使得氧氣易於從該正極活性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

物質脫離，而導致安全上的問題。此外，在上述(A)的型態之中，導電材所覆蓋的部份最好是佔正極活性物質表面的5%以上，10%以上尤佳，20%以上則更為理想。被覆蓋的正極活性物質的表面若是未達5%以上時，則無法獲得充分的導電性，其結果使電極的電阻上昇，造成電池容量或循環特性的降低，較不理想。

在該正極塗刷層中，藉由正極活性物質的導電材來覆蓋表面的比率，可藉由眾所周知的電子探針微分析法(EPMA)中的元素分析的方式來判定。具體而言，任意切取該正極板的某部份，藉由用以賦予其導電性之濺射蒸鍍法施以金蒸著再進行取樣。對於該樣品可利用例如X線微量分析器JXA-8600MA(日本電子株式會社製造)，來進行以碳元素為對象的元素分析，由該元素的測繪圖譜(mapping)算出在全體樣品中碳元素所佔的比率，藉此即可算出正極活性物質的導電材所覆蓋的表面之比率。

關於上述的比率，亦可藉由掃描電子顯微鏡(SEM)照片的影像解析進行判定。具體而言，切取該正極板1cm×1cm的任意部份，藉由用以賦予其導電性之濺射蒸鍍法施以金蒸鍍再進行取樣。以掃描電子顯微鏡來觀察此樣品面積為100μm×100μm的任意部份，藉由影像解析，來求得由正極活性物質的導電材所覆蓋的表面部份的面積，進而算出在樣品整體之中此表面部份所佔的比率。

以下，顯示在上述(A)型態中正極塗刷層的最佳形成方法之範例。該形成方法基本上具有：(1)混練工序(2)塗布工

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

序(3)乾燥工序(4)壓延工序等。

(1)混練工序中，在習知的 N-甲基吡咯烷酮當中，例如可以利用行星分散(planetary disper)混練裝置(淺田鐵工所製造)等一般所熟知的混練裝置，將上述正極活性物質組成物進行混練，使其達到均勻分散，以作成漿膏。

關於上述(A)型態在混練工序時的特有條件方面，首先將正極活性物質、導電材之全量投入，然後再加入聚氟化吡啶(PVdF)的 N-甲基吡咯烷酮溶液，使全體成為具有某種程度的黏性狀態。在此種狀態下，以 10 至 30 分鐘左右進行行星 10rpm 至 30rpm、分散 500rpm 至 1000rpm 的攪拌。之後，分 2、3 次添加聚氟化乙烯叉(PVdF)的 N-甲基吡咯烷酮溶液一直到達到預定的黏度為止。其間，繼續進行行星為 5rpm 至 20rpm、分散為 500rpm 至 2000rpm 的攪拌動作。

(2)在接下來的塗佈工序中，將上述方式所得到的漿膏塗布在集電體上。關於該漿膏的塗布，以該領域中一般所使用的錐輥型(CONMA ROLLER TYPE)或是鋼模塗布型(DIE COAT TYPE)等習知的塗刷機來進行。

(3)在乾燥工序當中，利用溫風乾燥爐等習知的器具，將塗布於集電體上的漿膏在 100℃ 至 200℃ 的範圍下進行 5 至 20 分鐘的乾燥。

(4)在接下來的延壓工序當中，利用延壓沖壓機等裝置，將在上述集電體上所乾燥的漿膏延壓成層狀，以形成正極塗刷層。在本發明中，延壓溫度最好在 20℃ 至 100℃，

五、發明說明 (19)

25℃至50℃尤佳，特別是在30℃時最為理想，而且，其延壓率最好在10至40%，20至40%尤佳，特別是在30%之延壓條件下進行延壓式最為理想。

延壓溫度及延壓率均未達上述的範圍內時，因低溫延壓會造成回彈的現象，不但使所製造的鋰二次電池的安全性降低，更因低延壓率的關係，而無法達到設計容量，或造成塗刷層與集電體之間的密著性降低等不良情況，此外，延壓溫度及延壓率均超過上述範圍內時，因高溫延壓會使得在含浸電解液之時無法進行含浸的動作，除了會造成電阻較高的電極之外，因高延壓率還會導致比率特性明顯地降低。此外，當延壓率在上述範圍之內且延壓溫度未達上述範圍時，雖然可以得到設計容量，但由於回彈的關係使所得到的鋰二次電池會有安全性降低的問題；當延壓率在上述範圍之內且延壓溫度超過上述範圍時，雖然可以得到設計容量，但由於電解液之含浸不足的關係，會產生電極的電阻變大等不良的現象。此外，當延壓溫度在上述範圍之內且延壓率未達上述範圍時，則無法充分地進行壓延，由於塗刷層與集電體之間的密著性降低，會使循環特性降低；此外，當延壓溫度在上述範圍之內且延壓率超過上述範圍時，會引起比率特性降低等不良的現象。在此所謂的上述壓延溫度係指，在對材料進行壓延加工之時的溫度，而上述的壓延率是一種尺度，該種尺度用以表示壓延之加工度，該壓延之加工度也被稱之為壓下率。此外，當壓延前的厚度為 h_1 ，壓延後的厚度為 h_2 ，集電體的厚度為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (20)

h3 之時，其壓延率可由以下式(IV)算出。

$$\text{壓延率}(\%) = (h1-h2) \times 100 / (h1-h3) \quad (\text{IV})$$

以下，說明有關於上述(B)型態中的正極板。

在上述(B)型態中，其正極板與上述(A)型態是相同的，具有正極塗刷層，但該層的空孔率為 0.08cc/g 至 0.14cc/g。

在上述(B)型態中，使用了兩種尺寸不同的導電材，而在上述(C)型態當中只使用了一種導電材。

在上述(B)型態中，使用了粒狀尺寸較大的導電材(以下，稱之為"導電材(B1)")與粒狀尺寸較小的導電材(以下，稱之為"導電材(B2)")的混合物。而有關兩者不同的大小的基本作用效果，則如上述(A)中所述。

導電材(B1)、(B2)的材料則與上述導電材(A1)、(A2)相同。

導電材(B1)的功用是為了要使正極活性物質的粒子之間的電性連接維持良好狀態，因此其體積過小時，則不易達到此種電性連接。另一方面，若導電材(B1)過大時，會妨礙到正極活性物質的最密充填。因此，導電材(B1)最好使用粒徑 $3\mu\text{m}$ 以上者，若使用 $5\mu\text{m}$ 以上者則更為理想。此外，導電材(B1)最好使用粒徑 $25\mu\text{m}$ 以下者。而導電材(B1)最好使用比表面積在 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下，特別是 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $10\text{m}^2/\text{g}$ 者較佳。

導電材(B2)是用來將正極活性物質的粒子表面予以導電化者，因此其體積過大時，會降低這方面的作用。因此，

五、發明說明(22)

量份來調配時，若漿膏是使用聚氟化吡啶時，則可形成之空孔率為 0.08cc/g 至 0.13cc/g 的正極塗刷層，但使用聚四氟乙烯時，則可形成空孔率為 0.09cc/g 至 0.14cc/g 的正極塗刷層，而使用乙烯-丙烯-雙烯沉共聚物時，則可形成空孔率為 0.08cc/g 至 0.13cc/g 的正極塗刷層。

如上所述本發明之正極板，具有一種正極塗刷層，其藉由後述一連串之工序，將正極活性物質組成物以層狀的方式形成在集電體上。本發明之正極塗刷層在藉由使用水銀的孔率計(porosimeter)法測得之空孔率為 0.08cc/g 至 0.14cc/g，0.09cc/g 至 0.12cc/g 尤佳。正極塗刷層的空孔率未達 0.08cc/g 時，會造成低溫特性以及循環特性劣化的現象，相反地，若是該空孔率超過 0.14cc/g 時，會導致鋰二次電池的電池容量變小。

以下，表示在上述(B)、(C)的型態中正極塗刷層的最佳形成方法的範例。該形成方法與上述(A)的型態相同，基本上，包含：(1)混練工序(2)塗布工序(3)乾燥工序(4)壓延工序。

(1) 在混練工序中，在習知的 N-甲基吡咯烷酮中，可利用例如行星分散混練裝置(淺田鐵工所製造)等習知的混練裝置，對上述正極活性物質組成物進行該領域中一般所實行的混練，使其達到均勻分散，以作成漿膏。

(2)塗布工序、(3)乾燥工序、(4)延壓工序中，基本上其與上述(A)的型態相同，在延壓工序中，其壓延條件亦即藉由將其壓延溫度及壓延率選定在一特定的範圍內，以控

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

制所形成的正極塗刷層的空孔率。壓延溫度最好在 20℃ 至 100℃，若在 25℃ 至 50℃ 則更佳，特別是在 30℃ 以下則最為理想，同時，壓延率最好在 10% 至 40%，若在 20% 至 40% 則更佳，特別是選擇在 30% 的壓延條件下來實行壓延最為理想。

以該壓延條件實施壓延，藉由形成一種具有上述空孔率的正極塗刷層，其不同於以往之具備具有壓延溫度為 20℃ 至 150℃、壓延率在 20% 至 40% 的壓延條件下所形成的正極塗刷層的正極板，其可解決正極塗刷層空孔率過小而使低溫特性及循環特性劣化等問題。

正極塗刷層的厚度，與上述(A)的型態相同。

此外，包括利用上述壓延條件形成正極塗刷層之鋰二次電池用正極板的製造方法，僅為製造本發明之鋰二次電池用正極板的其中之較佳製造方法的一例，本發明之鋰二次電池用正極板並不限定以此種方法來製造。

本發明的鋰二次電池，除上述正極板外還具有負極板及電解液，對於這些並沒有特別予以限定，可適當地利用習知的材料來實現。以下為本發明所使用之負極板以及電解液的較佳範例。

以下，說明上述(D)型態中的正極板。

在上述(D)的型態中，正極板與上述(A)的型態中相同，具有正極塗刷層，該層除了具有本發明的正極活性物質之外，其導電材至少具有碳黑，而其比表面積最好為 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ ， $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 至 $0.9\text{m}^2/\text{g}$ 則更為理想。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

在上述(D)的型態中，導電材至少需使用碳黑。使用粒狀的炭黑，例如：廚黑、乙炔碳黑、油爐碳黑、超導性爐碳黑等。其中最好是使用廚黑。關於該碳黑，其粒徑最好為 $0.001\mu\text{m}$ 至 $1\mu\text{m}$ ，若使用 $0.005\mu\text{m}$ 至 $0.1\mu\text{m}$ 者尤佳。此外，該碳黑之比表面積最好是在 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $10000\text{m}^2/\text{g}$ ，若使用 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 者則更為理想。

碳黑粒徑的定義及其測定方法與上述(A)的型態中的說明內容相同，而比表面積的測定方法也與上述相同。

例如當正極活性物質為 100 重量份時，最好將碳黑的使用量設定為 0.2 至 3.0 重量份，0.5 重量份至 2.0 重量份則更佳。

在上述(D)型態下，導電材最好是利用上述的碳黑（以下稱為“導電材(D1)”），除此之外，也可以利用一種包含其他的粒狀導電材（以下稱為“導電材(D2)”）的混合物。

關於導電材(D2)，最好使用比導電材(D1)之碳黑尺寸更大者。兩者不同的大小的基本作用效果則與上述(A)型態中所述相同。

導電材(D2)，可使用與上述(A)型態相同之碳材料。

導電材(D2)的功用是用以使正極活性物質的粒子之間的電性連接維持良好狀態，因此其體積過大時，則不易達到此電性連接。另一方面，導電材(D2)過小時，則會妨礙到正極活性物質的最密充填。因此，導電材(D2)最好使用粒徑 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 者，若使用 $2\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 者更為理想。此外，導電材(D2)最好使用比表面積在 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

者較好，特別是在 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $10\text{m}^2/\text{g}$ 者更為理想。

有關導電材粒徑的定義、測定法、導電材(D1)與導電材(D2)的混合比、合計使用量，與上述(A)的型態中的說明相同。

此外，除了導電材(D1)以及導電材(D2)之外，亦可再加上由上述導電材(D2)的例示中所選出的第三導電材。關於此種第三導電材，其球相當徑之粒徑最好是在 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ ，若在 $3\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 則更好，而其比表面積最好是在 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $100\text{m}^2/\text{g}$ 較佳，若為 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的鱗片狀石墨則更為理想。

關於導電材(D1)、導電材(D2)以及第三導電材的理想混合比為，導電材(D1)，相對於導電材(D1)為 100 重量份時，導電材(D2)為 100 重量份至 1000 重量份，而第三導電材為 100 重量份至 1000 重量份。另外導電材(D1)、導電材(D2)及第三導電材的合計使用量則與上述的情況相同，例如當正極活性物質為 100 重量份時，可設定為 3 重量份至 15 重量份左右。

此外，用以形成正極塗刷層之黏合劑，可使用與上述(A)型態相同的物質。當正極活性物質為 100 重量份時，該黏合劑最好為 1 重量份至 10 重量份，若是在 2 重量份至 7 重量份則更為理想。

如上所述，在上述(D)型態中之正極板，具有一種在經由後述一連串的工序後將正極活性物質以層狀方式形成在集電體上的正極塗刷層。在該型態當中，正極塗刷層的比

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

表面積在 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ ， $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 至 $0.9\text{m}^2/\text{g}$ 尤佳，若在 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 至 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 則更為理想。上述比表面積未達 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 時，在電解液含浸時因無法進行充分的含浸，而引發電池全體的電阻上昇的現象，導致比率特性以及循環特性產生劣化等不良情況，反之上述比表面積超過 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 時，電解液的含浸雖可充分進行但無法獲得一定的壓延率，因此也無法獲得一種能夠滿足電池設計容量的電池。

正極塗刷層的比表面積，與上述正極活性物質、導電材的比表面積之測定是相同的，可利用例如：比表面積計 (KUANTAKUROMU 公司製作) 來進行適當的測定。

上述 (D) 的型態中，關於導電材，至少需具備有碳黑，而且正極塗刷層的比表面積必須在 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 。亦即，僅使用碳黑來作為導電材時，或僅將正極塗刷層的比表面積設定在上述範圍之內時，是無法達到該型態的效果。必須同時具備有碳黑，同時正極塗刷層的比表面積在上述範圍之內，才能擁有充分的電池容量，並能夠獲得一種具優越的低溫特性、保存特性及循環特性的高品質鋰二次電池。

以下，表示在上述 (D) 型態中正極塗刷層的較佳形成方法的一例。該形成方法與上述之 (A) 型態相同，基本上具備有：(1) 混練工序 (2) 塗布工序 (3) 乾燥工序 (4) 壓延工序等。

(1) 混練工序 (2) 塗布工序 (3) 乾燥工序 (4) 壓延工序等與上述 (B)、(C) 的型態相同。

藉由在上述壓延條件下施以壓延，可適當形成正極塗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

刷層，俾使其比表面積在上述範圍內，而不同於具備正極板之以往之鋰二次電池，該正極板具有正極塗刷層，而該正極塗刷層係在壓延溫度為 50°C 至 150°C 、壓延率為 20% 至 40% 的壓延條件下形成。因此，如上所述，可適當地製造出一種鋰二次電池，該電池具有一種含有作為導電材的碳黑且其比表面積會在上述範圍之內的正極塗刷層，與習知技術不同的是，即使使用相同材料製造鋰二次電池，亦可穩定地製造出一種高品位的鋰二次電池，不會產生有時優於上述電池性能，有時上述電池性能不充足等現象，同時除了具有較充足的電池容量外，還具備有優異的低溫特性、保存特性以及循環特性等。

在上述所有型態中，本發明的正極塗刷層的厚度並無特別的限定，但最好在 $80\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 較佳，若在 $120\mu\text{m}$ 至 $160\mu\text{m}$ 則更為理想。若該正極塗刷層的厚度未達 $80\mu\text{m}$ 時，將因塗工量不足而產生充放電容量降低的問題，或因過度延壓而引發比率特性或低溫特性降低等不良狀況，反之，若上述厚度超過 $200\mu\text{m}$ 時，會使塗刷層與集電體之間的密著性明顯降低，除了使得循環特性劣化之外，同時會如後述情況一般，隔著隔板將正極板與負極板捲起而形成的捲物之外徑將超過設計值，而使該捲卷物無法插入電池罐內。

另外，關於上述正極塗刷層的形成方法，僅是較佳的製造方法中的一個例子而已，在上述的(A)至(D)型態的正極板並不限定於利用上述方法來製造。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

關於鋰二次電池的構成，所需要的負極板、電解液等可利用一般所週知的物質。

在負極活性物質方面，可利用纖維狀石墨、鱗片狀石墨、球狀石墨等石墨類，最好可使用纖維狀的中間相系石墨化碳纖維，而在負極活性物質的黏合劑方面，則可使用與上述正極活性物質的黏合劑相同的物質。而負極活性物質的使用量，在負極活性物質與黏合劑之合計量為每 100 重量份在 80 重量份至 96 重量份左右即可。

負極集電體(正極集電體亦同)，可使用以導電性金屬形成的箔或開孔箔，其厚度在 $5\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 左右即可。在負極集電體的材料方面，則使用銅、鎳、銀、不銹鋼等，而使用箔或膨脹金屬尤佳，而這些材料亦可形成孔。另外在負極活性物質方面，可依照需要包含導電材。

在電解液方面，則使用一種可在碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、二甲碳酸酯、碳酸二乙酯、 γ -丁內酯等有機溶媒中溶解 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等鋰鹽類的物質。

接著，針對負極板及電解液之較佳例進行詳細說明。

負極板係將在負極活性物質中混入黏合劑等而形成的負極塗刷層，設置在集電體上而形成。在負極活性物質方面，與正極活性物質陽同樣均使用眾所週知的碳材料。關於該種碳材料，其比表面積最好在 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下，若在 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 則更為理想，而結晶格子的面間距離(d_{002})最好在 0.3380nm 以下，若在 0.3355nm 至 0.3370nm 則更佳，而 c 軸方向的結晶子尺寸(L_c)最好在 30nm 以上，若使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

用 40nm 至 70nm 的石墨化碳則更為理想。符合上述數值範圍的石墨化碳，舉例而言，例如中間相系石墨化碳。

另外，當比表面積大於 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 時，會在充電時發生電解液成分，即碳酸丙烯酯的分解反應現象，而使電池容量降低。另外，當結晶格子的面間距離(d_{002})超過 0.3380nm，或 c 軸方向的結晶子尺寸(L_c)未達 30nm 時，負極板的電位會上昇，且電池的平均放電電位會降低。

在本發明中，在石墨化炭素方面，乃使用與一般的石墨系負極活性物質相同的粒狀物質。對於構成石墨化碳的粒子形狀方面，並無特別限制，只要是鱗片狀、纖維狀、球狀、類似球狀、塊狀、鬚結晶狀等皆可。但是，從塗布在集電體上的容易度，及可控制塗布後的粒子的定向之觀點來看，本發明中之石墨化碳最好為纖維狀者。

根據以上觀點，在本發明中，在作為負極活性物質的石墨化碳方面，最好使用纖維狀的中間相系石墨化碳，意即中間相系石墨化碳纖維。有關中間相系石墨化碳纖維的製造方法的較佳例敘述如下。

首先，利用溶融吹燃法將石油瀝青、煤焦油瀝青等瀝青類，編織成長度 $200\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ 左右的纖維。該瀝青最好使用中間相含有量在 70 體積%以上的中間相瀝青。接著，將此纖維在 800°C 至 1500°C 下進行碳化，並將其粉碎成適當的大小，例如平均纖維長度為 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 左右，平均纖維徑為 $1\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 左右。接著，將粉碎後的纖維在 2500°C 至 3200°C 下，最好是在 2800°C 至 3200°C 下加熱

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (30)

使其石墨化，而得到中間相系石墨化碳纖維。

但是，但為了提昇後述負極活性物質對於集電體的塗布性，上述粉碎，平均纖維長度最好為 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ ，在 $2\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 時更佳，而達到 $3\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 時則最為理想；而平均纖維徑則最好在 $0.5\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ ，在 $1\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 時則更佳，而達到 $5\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 時則最為理想。此時，方位(aspect)比(相對於平均纖維徑的平均纖維長的比)以 1 至 5 較佳。

本發明的石墨化炭素的比表面積的測定，與上述正極活性物質的比表面積的測定相同，可藉由在“粉體化學材料”[荒井康夫著，初版第九版，培風館(東京)發行，1995年]第 178 至 184 頁所記載的吸著法中的以氮氣為吸著體的氣相吸著法(一點法)，利用例如比表面積計(KUANTA-KUROMU 公司製造)來進行測定。

另外在本發明中，石墨化碳的結晶格子的面間距離(d_{002})及 c 軸方向的結晶子尺寸(L_c)，與上述導電材的情況相同，可以日本學術振興會法來進行測定。

另外，在本發明的鋰二次電池中，與負極活性物質一併使用的黏合劑，與以往相同，可使用聚四氟乙烯、聚氟化乙烯叉、乙烯-丙烯-二烯系聚合物等。

另外，在本發明中，可視情況需要在負極塗刷層中混合導電材。在該情況下，所使用之導電材例如有：平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 以下的天然石墨、人造石墨、碳黑等。

在本發明的電解液之溶媒方面，使用至少包含碳酸二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

乙酯(DEC)及乙基甲基碳酸酯(EMC)中一種物質，或使用含有碳酸乙烯酯(EC)與碳酸丙烯酯(PC)與碳酸二甲酯(DMC)等之混合物。

關於構成上述混合物的各成份的混合比方面，由碳酸二乙酯及乙基甲基碳酸酯中選出至少一種的物質，其混合比最好在 25 體積%至 50 體積%，而在 30 體積%至 35 體積%時則最為理想，而在碳酸乙烯酯方面，其混合比最好在 4 體積%至 20 體積%，若在 6 體積%至 18 體積%時則更為理想，在碳酸丙烯酯方面，其混合比最好為 3 體積%至 17 體積%，而在 5 體積%至 15 體積%時最為理想，另外，在二甲碳酸酯方面，其混合比最好介於 40 體積%與 60 體積%之間，而介於 45 體積%至 55 體積%時更佳。另外，在本發明中，若在電解液中同時混合碳酸二乙酯以及乙基甲基碳酸酯時，其合計量必須符合上述的混合比。

由碳酸二乙酯及乙基甲基碳酸酯中選出至少一種物質時，其上述混合比未達 25 體積%時，電解液的凝固點會上昇，特別在 -20°C 的低溫下，會使電池內部的電阻增大，並使充放電循環特性及低溫特性降低。另外，若上述混合比超過 50 體積%時，則電解液的黏度會上昇，而使電池內部電阻增大，並使放充電循環特性降低。

在碳酸乙烯酯方面，當上述混合比未達 4 體積%時，在負極板表面較不容易形成安定的皮膜，而可能發生循環特性降低的現象。另外，當上述混合比超過 20 體積%時，則電解液的黏度會上昇，使電池內部電阻增大，並使充放

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

電循環特性降低。

在碳酸丙烯酯方面，當上述混合比未達 3 體積 % 時，抑制伴隨充放電循環所引起的阻抗之增加的效果會變小，而有發生循環特性降低之虞。另外，當上述混合比超過 17 體積 % 時，電解液的黏度會上昇，使電池內部電阻增大，而使充放電循環特性降低。

在二甲碳酸酯方面，當上述混合比未達 40 體積 % 時，電解液的黏度會上昇，使電池內部電阻增大，並使充放電循環特性降低。當上述混合比超過 60 體積 % 時，電解液的凝固點會上昇，特別是在 -20°C 的低溫下，會使電池內部的電阻增大，而使充放電循環特性及低溫特性降低。

在電解液方面，可由 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等鋰鹽中，選出一種或兩種以上物質，並將其混入上述混合溶媒中來使用。電解液的鋰鹽濃度，最好在 0.1 摩爾/L 至 2 摩爾/L，若能調整為 0.5 摩爾/L 至 1.8 摩爾/L 則更佳。當鋰鹽濃度未達 0.1 摩爾/L 時，將無法充分獲取電解液之離子傳導度，而損害電池的機能。另外該鋰鹽濃度若超過 2 摩爾/L 時，電解液之黏度會上昇，而使低溫特性或比率特性降低。

另外，負極板的製造方法並無特別限定，只要依照該領域一般所使用的方法製作即可。另外，在上述正極板、負極板、電解液方面，可使用以往廣泛使用的隔板、電池罐等，藉由該領域一般常用的安裝方式，即可適當地製造本發明之鋰二次電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

接著，針對負極板、電解液之最佳組合型態，意即上述(E)型態進行詳細說明。該型態中的負極板具備有：集電體以及負極活性物質層，該負極活性物質層係將包含負極活性物質的負極活性物質組成物，以層狀方式形成於該集電體上而構成者。

負極活性物質為一種石墨化碳。在石墨化碳方面，其結晶格子的面間距離(d_{002})最好在 0.3350nm 至 0.3360nm，若在 0.3352nm 至 0.3356nm 則更佳，而 c 軸方向的結晶子尺寸(L_c)最好在 80nm 以上，若在 100nm 以上則更佳。當上述結晶格子的面間距離未達 0.3350nm 時，會因結晶性過高，而使初次充電時的副反應亦即電解液的分解過剩產生，而造成充放電的庫侖效率降低的不良現象。當上述結晶格子的面間距離超過 0.3360nm，或上述 c 軸方向的結晶子尺寸未達 80nm 時，負極活性物質中的鋰的脫插入反應的可逆性較不充分，而造成每一炭素重量的充放電容量[mA.H/g]變小的不良現象。

石墨化碳的結晶格子的面間距離(d_{002})，及 c 軸方向的結晶子尺寸(L_c)，可藉由日本學術振興會法來進行測定。

另外，依照日本學術振興會法，可判斷 100nm 以上的物質在 100nm 以上，但是無法對其作定量性之測定。在本型態中，藉由上述方法所算出的結晶格子的面間距離(d_{002})在上述範圍內，且 c 軸方向的結晶子尺寸(L_c)可以定量方式進行測定者，其所算出的 c 軸方向的結晶子尺寸係使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (34)

80nm 以上者。另外，藉由上述方法所算出的結晶格子的面間距離(d_{002})在上述範圍內，且 c 軸方向的結晶子尺寸(L_c)無法以定量方式進行測定者，其所算出 c 軸方向的結晶子尺寸係使用 100nm 以上者。

另外，石墨化碳方面，最好使用比表面積為 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $8\text{m}^2/\text{g}$ ，而在 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $3\text{m}^2/\text{g}$ 者更為理想。使用上述比表面積未達 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 者時，負極的每一重量的充放電容量會降低，而較不適合使用在高容量電池，例如 18650 尺寸且具有 1700mA.H 以上的容量的電池。另外，上述比表面積若超過 $8\text{m}^2/\text{g}$ ，則充電時易於產生碳酸丙烯酯之分解反應，而產生使循環特性下的電池容量降低的不良現象。

石墨化碳的比表面積的測定，與上述(A)型態的正極活性物質的比表面積的測定相同，均利用氣相吸著法(一點法)來進行。

具體而言，此種石墨化碳，係由人造石墨、天然石墨、參雜硼之石墨及中間相系石墨化碳中選出至少一種物質中，其在上述結晶格子的面間距離，上述 c 軸方向的結晶子尺寸及上述比表面積方面完全符合。在本發明中，上述石墨化碳與一般石墨系負極活性物質相同，係使用以粒狀。另外，本發明中所謂的"粒狀"包括有：鱗片狀、纖維狀、球狀、類似球狀、塊狀、鬚狀等，但無特別的限定。

另外，在負極活性物質方面，其平均粒徑最好在 $5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ ， $10\mu\text{m}$ 至 $40\mu\text{m}$ 則更為理想。當負極活性物質的平均粒徑未達 $5\mu\text{m}$ 時，會造成比表面積增大，產生促使上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (35)

述電解液分解反應的不良現象。另外若負極活性物質的平均粒徑超過 $50\mu\text{m}$ 時，會使得負極活性物質間的間隙過大而難以導通，其結果使電阻增大，並降低循環特性或低溫下的比率特性，而造成不良的結果。

負極活性物質的平均粒徑的測定，與上述(A)型態的正極活性物質的平均粒徑的測定相同，可利用微磁道粒度分析計來進行測定以及計算。

在負極活性物質組成物中的黏合劑方面，最好配合以 1 重量%至 15 重量%，而以 3 重量%至 8 重量%更為理想。當黏合劑的調配量未達 1 重量%時，會使負極活性物質層與集電體間的密著性不充分而容易發生剝離，其結果將產生降低循環特性之不良現象。另外，當黏合劑的調配量超過 15 重量%時，在負極活性物質中，作為絕緣體的黏合劑會有過剩的現象，而使得電極電阻變大，造成循環特性及比率特性降低之不良現象。

關於電解液、其溶媒，及各成份的混合比說明如下。

在上述(E)型態中，在鋰二次電池中，具有如上述般的負極板及電解液。如此，使用特定的石墨化度的石墨化碳來作為負極活性物質，並使用由特定的環狀碳酸鹽及鎖狀碳酸鹽組合而成的混合物來作為電解液的溶媒時，與以往的鋰二次電池相比較，除更具有初次的充放電效率之外，更具有優異的循環特性，同時亦可得到高容量的鋰二次電池。

以下，藉由實施例、比較例以及實驗等方式來作評比，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

以針對本發明作更具體的說明。

實施例 1

對於 CO_3O_4 100 重量份，將 Li_2CO_3 46.5 重量份均勻混合，在大約 980°C 下進行 10 個小時的燒成，將所得的塊狀 LiCoO_2 粉碎、分級，而得到平均粒徑為 $20\mu\text{m}$ 的粒狀物。接著，藉由在大氣中 500°C 下進行 10 小時的熱處理，而獲得如表 1 所記載的結晶子尺寸及配位數的粒狀物。

實施例 2

對於 CO_3O_4 100 重量份中，除將 Li_2CO_3 45 重量份均勻混合之外，其他則依照與實施例 1 相同的操作方式來進行，而獲得如表 1 所記載的結晶子尺寸及配位數的粒狀物。

實施例 3

除了以 5 小時的時間作熱處理之外，其他則依照與實施例 2 相同的操作方式來進行，而獲得如表 1 所記載的結晶子尺寸以及配位數的粒狀物。

比較例 1

除不進行熱處理之外，其他則依照與實施例 1 相同的操作方式來進行，而獲得如表 1 所記載的結晶子尺寸及配位數的粒狀物。

比較例 2

除不進行熱處理之外，其他則依照與實施例 2 相同的操作方式來進行，而獲得如表 1 所記載的結晶子尺寸及配位數的粒狀物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

表 1

	實施 例 1	實施 例 2	實施 例 3	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3
結晶子尺寸(Å)	>1000	955	864	732	836	410
Co 至 Co 的配位數	5.8	5.8	5.9	5.6	5.6	5.9
2C 放電容量(%)	99	99	98	93	91	94
-20 度 C 放電時的平均電壓(V)	3.27	3.34	3.40	2.73	2.70	2.81
放電容量維持率(%)	75	73	83	49	50	45

由表 1 結果得知，利用實施例 1 至 3 的鋰二次電池用正極活性物質之鋰二次電池，在比率特性、低溫特性及循環特性上均較為優異。相對於此，在比較例 1 至 3 中，因(003)面方向上的結晶尺寸未達 800 埃(Å)或是相對 1 個鈷原子的其他鈷原子之配位數未達 5.7，故鋰二次電池的比率特性、低溫特性及循環特性上均較實施例 1 至 3 為差。

在實施例 4 至 6 中，利用本發明之正極活性物質，來製造使用上述(A)型態的正極板，及使用該正極板的鋰二次電池，並進行評價。另外，在所使用的正極活性物質及其製造方法方面，與上述實施例 1 至 3 大略相同。因此，僅表示各正極活性物質的主要特性，而省略詳細的製造過程。在以下的實施例 7 至 20 中也採同樣方式。

實施例 4[正極板的製作]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(40)

將本發明的正極活性物質 LiCoO_2 (平均粒徑： $20\mu\text{m}$ ，比表面積： $0.12\text{m}^2/\text{g}$ ， $20/(\text{平均粒徑} \times \text{比表面積})$ ： 8.3) 91 重量份，及作為導電材用的廚黑 EC (粒徑： $0.01\mu\text{m}$ ，比表面積： $700\text{m}^2/\text{g}$) 1 重量份，及同樣作為導電材用的球狀石墨化碳 MCMB 6 至 28 (粒徑： $6\mu\text{m}$ ，比表面積： $3\text{m}^2/\text{g}$) 5 重量份，及作為黏合劑用的聚氟化吡啶(PVdF)3 重量份等，均勻地分散在 N-甲基吡咯烷酮中而形成一種正極活性物質組成物，再將這種正極活性物質組成物在行星分散混練裝置(淺田鐵工所製造)中，以行星 30rpm、分散 500rpm 的迴轉方式進行 30 分鐘的混練，以作成漿膏。上述正極活性物質的平均粒徑以及導電材的粒徑，可利用微磁道粒度分析計 SALD-3000J(島津製作所製造)來進行測定。另外，上述正極活性物質以及導電材的比表面積，則可利用比表面積計(KUANTAKUROMU 公司製造)來進行測定。另外亦可利用 X 線繞射裝置 RINT2000(理學電機社製造，X 線源： $\text{CuK}\alpha$ 線)，並在上述條件下進行測定，此時所測得的球狀石墨化碳的結晶格子的面間距離為 0.336nm ，c 軸方向的結晶子尺寸為 50nm 。

將上述漿膏塗布在用來作為集電體的鋁箔(厚度 $20\mu\text{m}$) 的兩面上，使其乾燥後接著在壓延溫度 30°C 且壓延率 30% 的壓延條件下進行壓延處理，以形成正極塗刷層來作為正極板，該正極板在鋁箔的每一單面具有 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 的 LiCoO_2 。

以利用 X 線微分析器 JXA-8600MA(日本電子株式會

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (41)

社製造)的 EPMA，藉由以碳元素為對象的元素測繪圖譜，測定導電材所包覆的正極活性物質的表面比率，其所得數值約為 5%。

[負極板的製作]

將作為負極活性物質 5 之用的石墨化碳 FM-14(比表面積： $1.32\text{m}^2/\text{g}$ ，結晶格子的面間距離： 0.3364nm ，c 軸方向的結晶尺寸： 50nm) 95 重量份，及作為黏合劑之用的聚氟化乙烯叉(PVdF) 5 重量份及 N-甲基吡咯烷酮 50 重量份加以混合後，作成漿膏化，並把此漿膏塗布在作為集電體之用的銅箔(厚度 $14\mu\text{m}$)的兩面上，並使其乾燥。另外，在負極活性物質的結晶格子的面間距離，及 c 軸方向的結晶子尺寸方面，可利用與上述球狀石墨化碳相同的方式進行測定。接著，對該銅箔可利用該業者一般所進行的壓延條件(壓延溫度： 120°C ，壓延率：22%)進行壓延處理，以取得負極板。

[電解液的調製]

使 LiPF_6 溶解在碳酸二乙酯 4 體積%、乙基甲基碳酸酯 29 體積%、碳酸乙烯酯 11 體積%、碳酸丙烯酯 9 體積%、及碳酸二甲酯 47 體積%等之混合溶媒中，以調製濃度為 1.0 摩爾/L(相對於調製後的電解液)之電解液。

[鋰二次電池的組裝]

隔著多孔質聚乙烯複合式隔板，將以上述方式所製造的正極板與負極板捲起來，並將其收容在圓筒形的電池罐(外徑為 18mm ，高度為 650mm)中。另外，使上述得到的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (42)

電解液含浸在隔板中，即可獲得本發明的鋰二次電池。

實施例 5

除了將正極活性物質組成物以行星 15rpm、分散 500rpm 的迴轉方式來進行 20 分鐘的混練之外，其他操作則與實施例 4 相同，藉此以製造鋰二次電池。與實施例 4 相同，測定由正極活性物質的導電材所覆蓋的表面比率時，所得數值大約為 10%。

實施例 6

除了將正極活性物質組成物以行星 10rpm、分散 500rpm 的迴轉方式進行 30 分鐘的混練之外，其他操作則與實施例 4 相同，藉此以製造鋰二次電池。與實施例 4 同樣地，測定由正極活性物質的導電材所覆蓋的表面比率時，所得數值大約為 20%。

比較例 4

除了將正極活性物質組成物以行星 60rpm，分散 500rpm 的迴轉方式進行 30 分鐘的混練之外，其他操作則與實施例 4 相同，藉此以製造鋰二次電池。與實施例 4 相同，測定由正極活性物質的導電材所覆蓋的表面比率時，所得數值大約為 60%。

另外，本比較例僅用以確認上述(A)型態的特徵之例，由使用本發明中的正極活性物質之觀點來看，其包含在本發明中。此點在下述比較例 5 至 28 中亦同。

比較例 5

除了將正極活性物質組成物以行星 50rpm、分散

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (43)

500rpm 的迴轉方式來進行 60 分鐘的混練之外，其他操作則與實施例 4 相同，藉此以製造鋰二次電池。與實施例 4 相同，測定由正極活性物質的導電材所覆蓋的表面比率時，所得數值大約為 70%。

比較例 6

除了將正極活性物質組成物以行星 60rpm、分散 500rpm 的迴轉方式來進行 100 分鐘的混練之外，其他操作則與實施例 4 中相同，藉此以製造鋰二次電池。與實施例 4 同樣地，測定由正極活性物質的導電材所覆蓋的表面比率時，所得數值大約為 80%。

比較例 7

除使用鱗片石墨(粒徑：6 μ m，比表面積：5m²/g)6 重量份來作為導電材之外，其他操作則與實施例 6 相同，藉此以製造鋰二次電池。

如上所述，關於分別製作之實施例 4 至 6 及比較例 4 至 7 的各鋰二次電池，係以下列步驟來進行循環特性試驗、低溫特性試驗、保存特性試驗及針刺試驗。

[循環特性試驗]

關於以上述方式所得的鋰二次電池，係在室溫(20℃)下對 1C/1C 的充放電進行 500 循環，並由放電電流值及放電時間，算出 1 循環及 500 循環時的放電容量[mA·H]。接著，將 500 循環時的放電容量[mA·H]除以 1 循環時的放電容量[mA·H]，以求出放電容量變化率[%]。

[低溫特性試驗]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (44)

關於以上述方式所得的鋰二次電池，係在室溫下進行充電後，將其放置在 -20°C 的大氣氣體中 24 個小時。而充電則藉由以下方式進行：以 $1\text{C}(1600\text{mA})$ 的定電流，使電流流動至電壓達到 4.2V 為止，接著，以 4.2V 的定電壓使電流流動至全充電時間達到 2.5 個小時為止。接著，在該 -20°C 的大氣氣體中以 $0.5\text{C}(800\text{mA} \cdot \text{H})/2.5\text{V}$ 斷開 (cut off) 的方式來進行放電，以求出此時的放電容量 $[\text{mA} \cdot \text{H}]$ 。另外，在室溫(20°C)之下，以同樣的條件進行充電以及放電，以求出其放電容量 $[\text{mA} \cdot \text{H}]$ 。另外，將 -20°C 下的放電容量除以室溫下的放電容量，而求出放電容量變化率 $[\%]$ 。

另外，於上述 -20°C 下放電時的放電曲線中，所示之電壓曲線為開始往下凸的部份的電壓，而求得垂落電壓。

[保存特性試驗]

上述所得鋰二次電池，在室溫下進行充電之後，將其放置在 60°C 大氣氣體中 40 天。另外，關於充電方面，則以 $1\text{C}(1600\text{mA})$ 定電流，使電流流動至電壓到達 4.2V 為止，接著，以 4.2V 的定電壓，使電流流動至全充電時間達到 2.5 個小時為止。接著，在 -5°C 的大氣氣體中放置 24 小時，在該 -5°C 的大氣環境中，以 $1\text{C}(1600\text{mA} \cdot \text{H})/2.5$ 斷開的方式來進行放電，以求得此時的放電容量 $[\text{mA} \cdot \text{H}]$ 。而且，將此放電容量除以 RT 放電容量(以 $1\text{C}(1600\text{mA} \cdot \text{H})/2.5$ 斷開的方式進行放電)，以求出放電容量變化率 $[\%]$ 。將該放電容量變化率在 50% 以上者視為合格，而將該放電容量變化率在 50% 以下者視為不合格。而在此所謂的 RT 放電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (45)

是指，以 1600mA 的定電流使電流流動至電壓到達 4.2V 為止，接著，以 4.2V 的定電壓使電流流動至全充電時間達到 2.5 個小時為止，然後在 20℃ 的空氣下，以 800mA 進行放電，而使電壓達到 2.5V 為止的放電容量[mA · H]。

[針刺試驗]

持續以 1.5A 進行充電，直到電壓到達 4.3V 為止，在充電後，立刻在各鋰二次電池的正極端子及負極端子之間的大略中央位置上，將外徑 3mm 的針以 4cm/秒的速度刺穿電池，以進行調查 10 個當中起火個數的安全性試驗。

其結果如表 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(46)

表 2

		實施 例 4	實施 例 5	實施 例 6	比較 例 4	比較 例 5	比較 例 6	比較 例 7
正極活性 物質	結晶子尺寸(Å)	955	955	955	955	955	955	955
	Co 至 Co 的配位數	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
	2C 放電容量(%)	99	100	99	99	99	99	99
正極活性物質的量(重量份)		91	91	91	91	91	91	91
導電材的量(重量份)		6	6	6	6	6	6	6
導電材的種類		2	2	2	2	2	2	1
有無粒徑 1 μ m 以下的導電材		有	有	有	有	有	有	無
黏合劑的量(重量份)		3	3	3	3	3	3	3
被導電材所覆蓋的正極活性物 質表面的比率(%)		5	10	20	60	70	80	-
循環特性(%)		80	77	78	55	57	50	48
低溫特性(-20℃)	放電容量(%)	84	82	80	20	不放 電	不放 電	不放 電
	垂落電壓(V)	3.30	3.32	3.28	3.02	2.85	2.90	2.80
保存特性		合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合 格
針刺試驗的起火個數(個)		0	0	0	2	6	7	0

在以下實施例 7、8 中，分別使用本發明的正極活性物質來製作上述(B)、(C)型態的正極板，以及使用該正極板的鋰二次電池，並進行評價。

實施例 7[正極板的製作]

將本發明的正極活性物質 LiCoO_2 (平均粒徑：20 μ m，比表面積：0.12 m^2/g ，20/(平均粒徑 $\times$ 比表面積)：8.3) 91 重量份，及作為導電材用的球狀石墨化碳 MCMB 6 至 28 (粒徑：6 μ m，比表面積：3 m^2/g) 5 重量份，及同樣作為導電材用的廚黑 EC (粒徑：0.01 μ m，比表面積：700 m^2/g) 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (47)

重量份，及用以作為黏合劑的聚氟化乙烯叉(PVdF)3 重量份，均勻地分散在 N-甲基吡咯烷酮當中而形成一種正極活性物質組成物，再將這種正極活性物質組成物混練，以作成漿膏。上述正極活性物質的平均粒徑以及導電材的粒徑，可利用微磁道粒度分析計 SALD-3000J(島津製作所製造)來進行測定。另外，上述正極活性物質及導電材的比表面積，則可利用比表面積計(KUANTAKUROMU 公司製造)來進行測定。另外，可利用 X 線繞射裝置 RINT2000(理學電機社製造，X 線源：CuK α 線)，在上述條件下進行測定，此時所測得的球狀石墨化碳的結晶格子的面間距離為 0.3360nm，c 軸方向的結晶子尺寸為 60nm。

將上述漿膏塗布在用以作為集電體的鋁箔(厚度 20 μ m)的兩面上，並使其乾燥，接著在壓延溫度 30°C 且壓延率 30%的壓延條件下進行壓延處理，而形成正極塗刷層，以作為正極板，而該正極板在鋁箔每一單面具有 20mg/cm² 的 LiCoO₂。

藉由使用水銀的孔率計法來測定正極塗刷層的空孔率時所得結果為 0.11cc/g。

[負極板的製作]

將作為負極活性物質用的石墨化碳 FM-14(比表面積：1.32m²/g，結晶格子的面間距離：0.3364nm，c 軸方向的結晶子尺寸：50nm) 95 重量份，及作為黏合劑用的聚氟化乙烯叉(PVdF) 5 重量份，及 N-甲基吡咯烷酮 50 重量份加以混合以後，以作成漿膏化，並將此漿膏塗布在作為集

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (48)

電體之用的銅箔(厚度 $14\mu\text{m}$)的兩面上，並使其乾燥。另外，負極活性物質的結晶格子的面間距離及 c 軸方向的結晶子尺寸，可與上述球狀石墨化碳進行相同之測定。接著，對該銅箔可利用該業者一般所進行的壓延條件(壓延溫度： 120°C ，壓延率：20%)來進行壓延處理，以取得負極板。

[電解液的調製]

使 LiPF_6 溶解在碳酸二乙酯 4 體積%、乙基甲基碳酸酯 29 體積%、碳酸乙烯酯 11 體積%、碳酸丙烯酯 9 體積%、及碳酸二甲酯 47 體積%之混合溶媒中，以調製濃度為 1.0 摩爾/L(對於調製後的電解液)之電解液。

[鋰二次電池的組裝]

隔著多孔質之聚乙烯複合式隔板，將由上述方式所製造的正極板與負極板捲起來，並將其收容在圓筒形的電池罐(外徑為 18mm ，高度為 650mm)中。之後再將上述所得之電解液含浸在隔板中，便可得到本發明的鋰二次電池。

實施例 8

除了使用 5 重量份的鱗片狀石墨(粒徑： $6\mu\text{m}$ ，比表面積： $13\text{m}^2/\text{g}$)及 1 重量份的上述廚黑 EC 作為導電材以外，其他與實施例 7 相同，以此方式來製作鋰二次電池。與實施例 7 同樣地，測定正極塗刷層的空孔率時所得之值為 0.10cc/g 。

比較例 8

除了以壓延溫度為 120°C 且壓延率為 45%的壓延條

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (50)

電壓使電流流動至完全充電時間達到 2.5 小時為止，並進行充電，然後在 20℃ 空氣下，以 800mA 之定電流進行放電至電壓達到 2.5V 為止，以求出放電容量[mA·H]。

[低溫特性試驗]

在室溫下，對由上述方式所得之各鋰二次電池進行充電後，將其放置在-20℃的大氣氣體中 24 個小時。而充電是以 1C(1600mA)的定電流，使電流流動至電壓達到 4.2V 為止，接著以 4.2V 的定電壓，使電流至完全充電時間達到 2.5 個小時為止。接著，在該-20℃的大氣氣體中以 0.5C(800mA·H)/2.5V 斷開的方式進行放電，以求出此時的放電容量[mA·H]。另外，在室溫(20℃)下，以同樣的條件進行充電及放電，再求出其放電容量[mA·H]。另外，將-20℃下的放電容量除以室溫下的放電容量，而求出放電容量變化率[%]。

另外，於上述-20℃下的放電時的放電曲線中，求出下弛/垂落電壓，以表示電壓曲線初次往下凸的部份的電壓。

[循環特性試驗]

針對以上述方式所得的鋰二次電池，在室溫(20℃)下進行 1C/1C 的充放電 500 循環，並由放電電流值及放電時間，算出於 1 循環及 500 循環時的放電容量[mA·H]。接著，將 500 循環時的放電容量[mA·H]除以 1 循環時的放電容量[mA·H]，以求出放電容量變化率[%]。

其結果如表 3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (51)

表 3

		實施 例 7	實施 例 8	比較 例 8	比較 例 9	比較 例 10	比較 例 11
正極活性物質	結晶子尺寸(Å)	955	955	955	955	955	955
	Co 至 Co 的配位數	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
	2C 放電容量(%)	99	97	99	99	97	97
正極活性物質的量(重量份)		91	91	91	91	91	91
導電材的量(重量份)		6	6	6	6	6	6
導電材的種類個數		2	2	2	2	2	2
黏合劑的量(重量份)		3	3	3	3	3	3
空孔率(cc/g)		0.11	0.10	0.06	0.15	0.05	0.16
電池容量(mA · H)		1630	1620	1620	1500	1610	1510
低溫特性(- 20 度 C)	放電容量(%)	85	75	不放 電	82	不放 電	73
	重落電壓(V)	3.32	3.25	2.95	3.30	2.75	3.20
循環特性(%)		93	90	50	60	45	70

如表 3 中所示，實施例 7、8 中的本發明的鋰二次電池，除具有優良的低溫特性以及循環特性之外，在外徑 18mm、高度 650mm 的圓筒形電池罐中還具有 1600mA · H 以上的電池容量。相對於此，具備空孔率未達本發明範圍之正極塗刷層的比較例 8、10 中的鋰二次電池，與實施例相較，既無法在低溫下進行放電，且在循環特性上也較差。另外，具備空孔率超過本發明範圍的正極塗刷層的比較例 9、11 中的鋰二次電池，與實施例相較其電池容量不充分。

在以下的實施例 9 至 12 中，係使用本發明的正極活性物質來製作上述(D)型態的正極板，及使用該正極板的鋰二次電池，並對其進行評價。

實施例 9[正極板的製作]

將作為正極活性物質的 LiCoO_2 (平均粒徑：20 μm ，比表面積：0.12 m^2/g ，20/(平均粒徑×比表面積)：8.3) 91 重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (52)

量份，及作為導電材用的廚黑 EC (粒徑： $0.01\mu\text{m}$ ，比表面積： $700\text{m}^2/\text{g}$) 2 重量份，及作為黏合劑用的聚氟化乙烯叉 (PVdF) 7 重量份等，均勻地分散在 N-甲基吡咯烷酮中而形成一種正極活性物質組成物，再將該正極活性物質組成物混練，以作成漿膏。將上述漿膏塗布在用以作為集電體的鋁箔 (厚度 $20\mu\text{m}$) 的兩面上，並使其其乾燥，接著以壓延溫度 30°C ，壓延率 30% 的壓延條件來進行壓延處理，而形成一層正極塗刷層，使之成為鋁箔的每一單面具有 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 的 LiCoO_2 的正極板。上述正極活性物質的平均粒徑及導電材的粒徑方面，可利用微磁道粒度分析計 SALD-3000J (島津製作所製造) 來進行測定。另外，上述正極活性物質及導電材的比表面積，則可利用比表面積計 (KUANTAKUROMU 公司製造) 來進行測定。

藉由比表面積計 (KUANTAKUROMU 公司製造) 來測定正極塗刷層的比表面積時，其結果為 $0.9\text{m}^2/\text{g}$ 。

[負極板的製作]

將用以作為負極活性物質的石墨化碳 FM-14 (比表面積： $1.32\text{m}^2/\text{g}$ ，結晶格子的面間距離： 0.3364nm ，c 軸方向的結晶尺寸： 50nm) 95 重量份，及作為黏合劑用的聚氟化乙烯叉 (PVdF) 5 重量份，及 N-甲基吡咯烷酮 50 重量份加以混合，以作成漿膏化，並把此漿膏塗布在被作為集電體的銅箔 (厚度 $14\mu\text{m}$) 的兩面上，並使其乾燥。另外在負極活性物質的結晶格子的面間距離及 c 軸方向的結晶子尺寸方面，可利用 X 線繞射裝置 RINT2000 (理學電機社製造，X

五、發明說明 (53)

線源：CuK α 線)，以上述條件進行測定。接著，對於該銅箔可利用該業者一般所使用的壓延條件(壓延溫度：120℃，壓延率：20%)來進行壓延處理，藉此獲得負極板。

[電解液的調製]

使 LiPF₆ 溶解在碳酸二乙酯 4 體積%、乙基甲基碳酸酯 29 體積%、碳酸乙烯酯 11 體積%、碳酸丙烯酯 9 體積%、及碳酸二甲酯 47 體積%之混合溶媒中，以調製濃度為 1.0 摩爾/L(對於調製後的電解液)之電解液。

[鋰二次電池的組裝]

隔著多孔質聚乙烯-聚丙烯複合式隔板，將由上述方式所製造的正極板與負極板捲起來，並將其收容在圓筒形的電池罐(外徑為 18mm，高度為 650mm)中。另外，使上述所得電解液含浸在隔板中，如此便可得到本發明的鋰二次電池。

實施例 10

除了使用上述廚黑 EC 1 重量份，及球狀石墨化碳 MCMB 6-28 (粒徑：6 μ m (以微磁道粒度分析計 SALD-3000J(島津製作所製造)測定)比表面積：3m²/g (以比表面積計(KUANTAKUROMU 公司製造)測定) 5 重量份的混合物作為導電材，並使用聚氟化乙烯叉(PVdF)3 重量份作為黏合劑，其他則以與實施例 9 相同的方式來製作鋰二次電池。另外，利用 X 線繞射裝置 RINT2000(理學電機社製造，X 線源：CuK α 線)，並依照上述條件測得球狀石墨化碳的結晶格子的面間距離為 0.336nm，c 軸方向的結晶子尺寸為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (54)

60nm。與實施例 9 相同，測定正極塗刷層的表比面積，其結果為 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 。

實施例 11

除了使用上述廚黑 EC 1 重量份，及鱗片石墨 KS-6(粒徑： $6\mu\text{m}$ (以微磁道粒度分析測量器 SALD-3000J(島津製作所製造)測定)比表面積： $13\text{m}^2/\text{g}$ (以比表面積計 (KUANTAKUROMU 公司製造)測定) 5 重量份的混合物作為導電材之外，其他則依照與實施例 10 相同方式來製作鋰二次電池。與實施例 9 相同，所測定之正極塗刷層的比表面積為 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 。

實施例 12

除了使用上述廚黑 EC 1 重量份，及上述球狀石墨化碳 3 重量份，及上述鱗片石墨 2 重量份的混合物，作為導電材之外，其他則依照與實施例 10 相同方式製作鋰二次電池。與實施例 9 相同，所測定之正極塗刷層的比表面積為 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 。

比較例 12

除了在 120°C 的壓延溫度下進行壓延，以形成正極塗刷層外，其他則依照與實施例 9 相同的方式來製作鋰二次電池。與實施例 9 相同，所測定之正極塗刷層的比表面積為 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 。

比較例 13

除了以 5% 的壓延率來進行壓延，以形成正極塗刷層之外，其他則依照與實施例 9 相同方式來製作鋰二次電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (55)

池。與實施例 9 相同，所測定之正極塗刷層的表比面積為 $1.3\text{m}^2/\text{g}$ 。

比較例 14

除了調配上述球狀石墨化碳 6 聚合份以作為導電材之外，其他則以與實施例 10 相同方式來製作鋰二次電池。與實施例 9 相同，所測定之正極塗刷層的比表面積為 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 。

比較例 15

除調配上述鱗片石墨化碳 6 聚合份以作為導電材之外，其他則依照與實施例 10 相同方式來製作鋰二次電池。與實施例 9 相同，所測定之正極塗刷層的比表面積為 $0.9\text{m}^2/\text{g}$ 。

比較例 16

除使用上述球狀石墨化碳 3 重量份及上述鱗片石墨 3 重量份的混合物以作為導電材外，其他依照與實施例 10 相同方式來製作鋰二次電池。與實施例 9 相同，所測定之正極塗刷層的比表面積為 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 。

如上所述，以各種方式所製作的實施例 9 至 12 以及比較例 12 至 16 的各鋰二次電池，係依照以下步驟來進行電池容量試驗、低溫特性試驗、循環特性試驗。

[電池容量試驗]

對由上述方式所得之各鋰二次電池，以 1600mA 之定電流使電流流動至電壓達到 4.2V 為止後，接著以 4.2V 定電壓使電流流動至完全充電時間達到 2.5 小時為止，並進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (56)

行充電，然後在 20°C 空氣下，以 800mA 之定電流進行放電至電壓達到 2.5V 為止，以求出放電容量 $[\text{mA} \cdot \text{H}]$ 。

[低溫特性試驗]

在室溫下對依照上述方式所得的各鋰二次電池進行充電之後，將其放置在 -20°C 的大氣空氣中 24 個小時。而充電是以 $1\text{C}(1600\text{mA})$ 的定電流，使電流流動至電壓達到 4.2V 為止，接著以 4.2V 的定電壓使電流流動至完全充電時間達到 2.5 個小時為止。接著，在該 -20°C 的大氣空氣中，以 $0.5\text{C}(800\text{mA} \cdot \text{H})/2.5\text{V}$ 斷開的方式進行放電，以求出此時的放電容量 $[\text{mA} \cdot \text{H}]$ 。另外，在室溫 (20°C) 下，以相同條件進行充電以及放電，再求出其放電容量 $[\text{mA} \cdot \text{H}]$ 。另外，將 -20°C 下的放電容量除以室溫下的放電容量，而求出放電容量變化率 $[\%]$ 。

[保存特性試驗]

以 1600mA 的定電流使電流流動至電壓到達 4.2V 為止後，接著以 4.2V 的定電壓，使電流流動至完全充電時間達到 2.5 個小時為止，使之達到完全充電的狀態。接著，在 60°C 的空氣下將該電池放置 40 天後，將其移至 -10°C 的處理室中，並進行 12 個小時的放電。在將該電池進行 1600mA 的定電流放電時的放電曲線中，以最初顯現於下方之凸部電壓，來判定該電池的保存特性。

[循環特性試驗]

在室溫 (20°C) 下，對上述所得的鋰二次電池，進行 $1\text{C}/1\text{C}$ 的充放電 100 循環，由放電電流值及放電時間，算

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (58)

的鋰二次電池，則有電池容量不足的情況。另外，正極塗刷層的比表面積雖在本發明範圍之內，但並不以炭黑作為其導電材的比較例 14 至 16 的鋰二次電池，與實施例 9 至 12 相較下，其低溫特性及循環特性均較差。

在以下的實施例 13 至 20 中，使用本發明的物質作為正極活性物質，並依照上述(E)型態(負極板、電解液之理想組合型態)，來製造鋰二次電池，並進行評價。

實施例 13

[負極板的製作]

將作為負極活性物質用的 90 重量份的天然石墨 (結晶格子的面間距離:0.3354nm, c 軸方向的結晶尺寸:100nm 以上, 比表面積:4m²/g 以(比表面積計(KUANTAKUROMU 公司製造)測定), 平均粒徑:25μm (利用微磁道粒度分析計 SALD-3000J(島津製作所製造)測定)(以下稱之為負極活性物質 a); 以及作為黏合劑用的 10 重量份的聚氟化乙烯叉(PVdF)加以混合後以作成漿膏化, 並將此漿膏塗布在作為集電體用的銅箔(厚度 14μm)的兩面上, 並使其乾燥, 然後進行壓延處理, 以製作一種在銅箔的每一單面上具有 8mg/cm² 至 12mg/cm² 天然石墨的負極板。另外, 負極活性物質的結晶格子的面間距離以及 c 軸方向的結晶子尺寸, 可利用 X 線繞射裝置 RINT2000 (理學電機社製造, X 線源: CuK α 線)依照上述條件來進行測定。

[正極板的製作]

將本發明之正極活性物質 LiCoO₂ (平均粒徑: 20μm

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (59)

(以微磁道粒度分析計 SALD-3000J (島津製作所製造)測定)91 重量份，及作為導電材用的 5 重量份的球狀石墨(粒徑： $6\mu\text{m}$ (以微磁道粒度分析計 SALD-3000J (島津製作所製造)測定)，及 1 重量份的油爐炭黑(平均粒徑： $30\mu\text{m}$ (以微磁道粒度分析計 SALD-3000J (島津製作所製造)測定)，以及用以作為黏合劑的 3 重量份的聚氟化乙烯叉(PVdF)等，均勻地分散在 N-甲基吡咯烷酮中而形成正極活性物質組成物，再將其混練以作成漿膏。

將上述漿膏塗布在作為集電體的鋁箔(厚度 $20\mu\text{m}$)的兩面上，並使其乾燥，接著進行壓延處理，以製作一種在銅箔的每一單面上具有 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 至 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 的 LiCoO_2 的正極板。

[電解液的調製]

使 LiPF_6 溶解在碳酸乙烯酯(EC) 11 體積%、碳酸丙烯酯(PC) 9 體積%、碳酸二乙酯(DEC) 4 體積%、乙基甲基碳酸酯(EMC) 29 體積%、及碳酸二甲酯(DMC) 47 體積%之混合溶媒中，以調製濃度為 1.0 摩爾/L(相對於調製後的電解液)之電解液(以下稱為電解液 A)。

[鋰二次電池的組裝]

隔著多孔質聚乙烯-聚丙烯複合式隔板，將上述所製造的正極板與負極板捲起來，並將其收容在圓筒形的電池罐(外徑為 18mm ，高度為 650mm)中。另外，使上述所得之電解液含浸在隔板中，以製作本發明的 18650 尺寸的鋰二次電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (60)

比較例 17

除了使 LiPF_6 溶解在碳酸乙烯酯(EC) 25 體積%、乙基甲基碳酸酯(EMC) 50 體積%、碳酸二甲酯(DMC) 25 體積%之混合液中，以調製濃度為 1.0 摩爾/L(相對於調製後的電解液)之電解液(以下稱為電解液 B)之外，其他皆以與實施例 13 相同之方式來製作鋰二次電池。

比較例 18

除了使 LiPF_6 溶解在碳酸乙烯酯(EC) 30 體積%、碳酸丙烯酯(PC) 20 體積%、碳酸二乙酯(DEC) 50 體積%之混合液中，以調製濃度為 1.0 摩爾/L(相對於調製後的電解液)之電解液(以下稱為電解液 C)之外，其他均依照與實施例 13 相同之方式來製作鋰二次電池。

實施例 14

除了使用人造石墨(結晶格子的面間距離： 0.3354nm ，c 軸方向的結晶子尺寸： 100nm 以上，比表面積： $2\text{m}^2/\text{g}$ ，平均粒徑： $25\mu\text{m}$)(以下稱之為負極活性物質 b)作為負極活性物質之外，其他均依照與實施例 13 相同之方式來製作鋰二次電池。

比較例 19

除了使用上述電解液 B 來作為電解液之外，其他均依照與實施例 14 相同之方式來製作鋰二次電池。

比較例 20

除了使用上述電解液 C 來作為電解液之外，其他均依照與實施例 14 相同之方式來製作鋰二次電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

再填寫

訂

線

五、發明說明 (61)

實施例 15

除了以摻雜硼之石墨(結晶格子的面間距離： 0.3354nm ， c 軸方向的結晶子尺寸： 100nm 以上，比表面積： $1\text{m}^2/\text{g}$ ，平均粒徑： $20\mu\text{m}$)(以下稱之為負極活性物質 c)來作為負極活性物質之外，其他均依照與實施例 13 相同之方式來製作鋰二次電池。

比較例 21

除了使用上述電解液 B 來作為電解液之外，其他均依照與實施例 15 相同之方式來製作鋰二次電池。

比較例 22

除了使用上述電解液 C 來作為電解液之外，其他均依照與實施例 15 相同之方式來製作鋰二次電池。

比較例 23

除了使用中間相系石墨化碳纖維(結晶格子的面間距離： 0.3362nm ， c 軸方向的結晶子尺寸： 50nm ，比表面積： $1\text{m}^2/\text{g}$ ，纖粒徑： $8\mu\text{m}$)(以下稱之為負極活性物質 d)來作為負極活性物質之外，其他均依照與實施例 13 相同之方式來製作鋰二次電池。

比較例 24

除了使用上述負極活性物質 d 作為負極活性物質，並以上述電解液 B 作為電解液之外，其他均依照與實施例 13 相同之方式來製作鋰二次電池。

比較例 25

除了使用上述負極活性物質 d 作為負極活性物質，並

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (62)

以上述電解液 C 作為電解液之外，其他均依照與實施例 13 相同之方式來製作鋰二次電池。

實施例 16

除了使用摻雜硼之石墨 (結晶格子的面間距離：
0.3351nm，c 軸方向的結晶子尺寸：100nm 以上，比表面積： $1.5\text{m}^2/\text{g}$ ，平均粒徑： $20\mu\text{m}$)(以下稱之為負極活性物質 e)作為負極活性物質之外，其他均依照與實施例 13 相同之方式來製作鋰二次電池。

實施例 17

除了使用中間相系石墨化碳纖維(結晶格子的面間距離：
0.3356nm，c 軸方向的結晶子尺寸：80nm，比表面積： $1\text{m}^2/\text{g}$ ，纖粒徑： $10\mu\text{m}$)(以下稱之為負極活性物質 f)作為負極活性物質之外，其他均依照與實施例 13 相同之方式來製作鋰二次電池。

實施例 18

除了使用人造石墨 (結晶格子的面間距離：
0.3354nm，c 軸方向的結晶子尺寸：100nm 以上，比表面積： $7\text{m}^2/\text{g}$ ，平均粒徑： $10\mu\text{m}$)(以下稱之為負極活性物質 g)作為負極活性物質之外，其他均依照與實施例 13 相同之方式來製作鋰二次電池。

比較例 26

除了使用人造石墨 (結晶格子的面間距離：
0.3354nm，c 軸方向的結晶子尺寸：100nm 以上，比表面積： $10\text{m}^2/\text{g}$ ，平均粒徑： $3\mu\text{m}$)(以下稱之為負極活性物質 h)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (63)

來作為負極活性物質之外，其他均依照與實施例 13 相同之方式來製作鋰二次電池。

實施例 19

除了使用負極活性物質 b 作為負極活性物質，並使用將 LiPF_6 溶解在碳酸乙烯酯 (EC) 10 體積%、碳酸丙烯酯 (PC) 15 體積%、碳酸二乙酯 (DEC) 4 體積%、乙基甲基碳酸酯 (EMC) 27 體積%、及碳酸二甲酯 (DMC) 44 體積%之混合溶媒中，而調製成濃度為 1.0 摩爾/L (相對於調製後的電解液) 之電解液 (以下稱為電解液 D) 作為電解液之外，其他均依照與實施例 13 相同之方式來製作鋰二次電池。

實施例 20

除了使用負極活性物質 b 作為負極活性物質，並使用將 LiPF_6 溶解在烯酯 (EC) 11 體積%、碳酸丙稀酯 (PC) 5 體積%、碳酸二乙酯 (DEC) 4 體積%、乙基甲基碳酸酯 (EMC) 31 體積%、及碳酸二甲酯 (DMC) 50 體積%之混合溶媒中，而調製成濃度為 1.0 摩爾/L (相對於調製後之電解液) 之電解液 (以下稱為電解液 E) 作為電解液之外，其他均依照與實施例 13 相同之方式來製作鋰二次電池。

比較例 27

除了使用負極活性物質 b 作為負極活性物質，並使用將 LiPF_6 溶解在碳酸乙烯酯 (EC) 20 體積%、碳酸丙烯酯 (PC) 20 體積%、碳酸二乙酯 (DEC) 30 體積%、乙基甲基碳酸酯 (EMC) 30 體積%之混合溶媒中，而調製成濃度為 1.0 摩爾/L (相對於調製後的電解液) 之電解液 (以下稱為電解液 F)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (65)

進行 3 個小時的充電；

(2)在充電後停止 0.5 個小時；

(3)以 1700mA 的定電流，進行放電直到電壓達到 3V 為止；

(4) 在放電後停止 0.5 個小時。

等四個步驟視為 1 個循環，在室溫(20℃)下，反覆進行 300 次，根據第 100 循環及第 300 循環中的放電電流值與放電時間，算出放電容量(mA·H)。另外再以各循環的放電容量除以初次的放電容量，而分別算出在第 100 循環以及第 300 循環中的容量維持率[%]。

有關上述各試驗結果，將實施例 13 至 20 顯示於表 5，將比較例 17 至 22 顯示於表 6，而將實施例 23 至 28 顯示於表 7。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (66)

表 5

		實施 例 13	實施 例 14	實施 例 15	實施 例 16	實施 例 17	實施 例 18	實施 例 19	實施 例 20
正極活 性物質	結晶子尺寸(Å)	955	955	955	955	955	>1000	>1000	864
	Co 至 Co 的配位數	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.9
	2C 放電容量(%)	96	99	98	98	99	99	100	98
負極活性物質		a	b	c	e	f	g	b	b
電解液		A	A	A	A	A	A	D	E
初次充放電		放電容量 (mA · H)	1720	1720	1710	1750	1695	1720	1700
		充放電效率 (%)	90	90	91	90	92	89	88
循環 特性	100 循環	放電容量 (mA · H)	1600	1600	1607	1593	1593	1565	1513
		容量維持率 (%)	93	93	94	91	94	91	89
	300 循環	放電容量 (mA · H)	1445	1428	1454	1418	1441	1393	1326
		容量維持率 (%)	84	83	85	81	85	81	78

表 6

		比較 例 17	比較 例 18	比較 例 19	比較 例 20	比較 例 21	比較 例 22
正極活 性物質	結晶子尺寸(Å)	955	955	955	955	955	955
	Co 至 Co 的配位數	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
	2C 放電容量(%)	96	96	99	99	98	98
負極活性物質		a	a	b	b	c	c
電解液		B	C	B	C	B	C
初次充放電		放電容量(mA · H)	1730	1400	1720	1365	1720
		充放電效率(%)	91	70	90	65	92
循環 特性	100 循環	放電容量(mA · H)	1419	1218	1376	1201	1445
		容量維持率(%)	82	87	80	88	84
	300 循環	放電容量(mA · H)	1038	938	1049	901	1066
		容量維持率(%)	60	67	61	66	62

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (67)

表 7

		比較 例 23	比較 例 24	比較 例 25	比較 例 26	比較 例 27	比較 例 28
正極活 性物質	結晶子尺寸(Å)	955	955	955	955	955	955
	Co 至 Co 的配位數	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
	2C 放電容量(%)	96	96	96	96	96	96
負極活性物質		d	d	d	h	b	b
電解液		A	B	C	E	F	G
初次充放電	放電容量(mA · H)	1680	1680	1600	1720	1690	1720
	充放電效率(%)	92	92	80	94	85	90
循環特性	100 循環	放電容量(mA · H)	1512	1344	1376	1393	1393
		容量維持率(%)	90	80	86	81	81
	300 循環	放電容量(mA · H)	1344	1008	1088	1066	980
		容量維持率(%)	80	60	68	62	58

由上述各表可得知，實施例 13 至 20 中的本發明的鋰二次電池均分別使用石墨化碳，亦即負極活性物質 a 至 c、e 至 g，且儘管在其電解液中混合有碳酸丙烯酯以及碳酸乙烯酯，仍保有優異的循環特性，同時該電池也是一種 18650 尺寸的電池罐，具有 1700mA · H 以上的高電池容量。

相對於此，比較例 17、19、21 中的鋰二次電池，因使用了未混合有碳酸丙烯酯的電解液 B，與實施例 13 至 15 相較下，其循環特性方面較差。

另外，比較例 18、20、22 中的鋰二次電池，由於是依照碳酸丙烯酯 20 體積%的混合比進行混合，與實施例 13 至 15 相較下，其初次的充放電效率較低，而無法保有規定的放電容量。

在比較例 23 至 25 中的鋰二次電池，因負極活性物質 d 的石墨化度容量較小，皆無法如實施例 13 至 15 一般，具有 1700mA · H 以上的電池容量。

在比較例 26 中的鋰二次電池，因負極活性物質 h 的比

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (68)

表面積太大，故即使與實施例 13 至 18 同樣使用分解液 A，也容易產生碳酸丙烯酯的分解反應，而降低循環特性中的電池容量。

使用不含碳酸二甲酯的電解液 F 的比較例 27，以及使用不含碳酸丙烯酯的電解液 G 的比較例 28，兩者與實施例 13 至 20 的任一項相較時，其循環特性較差。

[產業上的利用可能性]

藉由將包含本發明特定的正極活性物質的正極利用在鋰二次電池上，可使鋰二次電池的比率特性、低溫特性及循環特性得以提昇。

另外，藉由使用該種正極活性物質作為最佳正極板之形態，而構成上述(A)至(D)型態中的正極板，可提供一種具充分電池容量，且具有優越之循環特性、保存特性、安全性、低溫特性的高品質鋰二次電池用正極板，及使用該正極板的鋰二次電池。該種鋰二次電池，亦可適用於在低溫下使用之觀測機器、通訊機器、電氣自動車或電力儲藏機器等。

另外，藉由使用該種正極活性物質，並將負極板、電解液作為上述(E)型態，則可提昇循環特性，而且在初次的充放電效率會更為優異，同時具有較高的容量，因此適用在各種電氣機器上，特別是行動電話或筆記型電腦等攜帶用機器。

本申請係以在日本已申請之特願 2000-152649、特願 2000-164577、特願 2000-164592、特願 2000-164614、特

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (69)

願 2000-167310 為基礎，其所有內容完全包含在本說明書當中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 鋰二次電池及其正極活性物質，正極板，以及製造方法)

本發明提供一種鋰二次電池，係將鈷酸鋰的結晶的(003)面方向上的結晶子尺寸設定為800Å以上，並將相對於每1鈷原子的其他的鈷原子的配位數設定在5.7以上，將此種結晶當作正極活性物質使用，以形成鋰二次電池。藉此，可提昇鋰二次電池的比率特性、低溫特性、循環特性等。另外，再加上例如：(正極活性物質的表面有50%以下的部份被導電材所覆蓋的型態)；(使用粒徑3μm以上及粒徑2μm以下的2種類的導電材，或使用粒徑10μm以下的1種類的導電材，並將該正極塗刷層的空孔率設定在0.08cc/g至0.14cc/g的型態)；(利用包含至少炭黑的導電材，並將正極塗刷層的比表面積設定在0.5m²/g至1.0m²/g的型態)等最佳正極板的型態；藉由更進一步加上最佳的負

英文發明摘要(發明之名稱：)

訂

四、中文發明摘要（發明之名稱：

）

極活性物質與電解液的組合型態，可獲得一種保有充分的電池容量，且具備優異的循環特性、保存特性、安全性、低溫特性等之更理想的鋰二次電池。

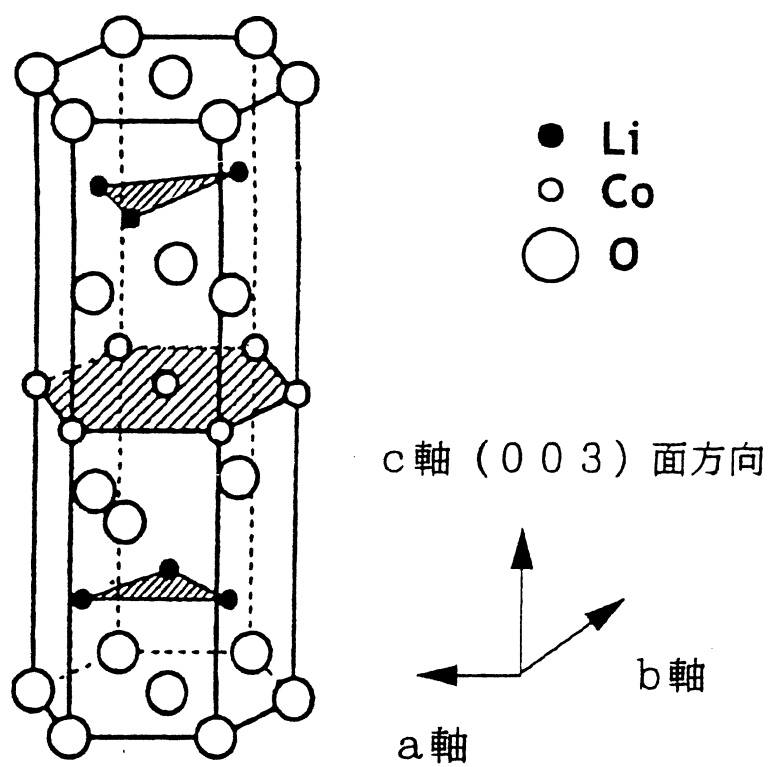
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

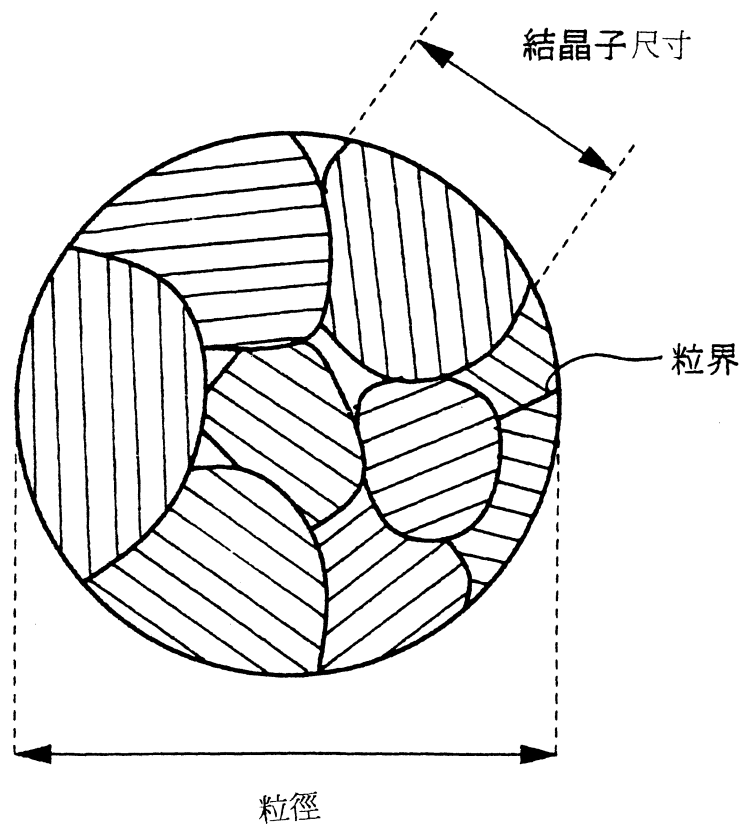
訂

英文發明摘要（發明之名稱：

）



第 1 圖



第 2 圖

五、發明說明 (4)

載的正極活性物質之外，還會在集電體上形成具有粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的導電材的正極塗刷層，在該正極塗刷層內，正極活性物質表面的 50% 以下是由導電材所覆蓋。以下，將(2)之樣態稱作「(A)的樣態」，並加以說明。

(3)一種鋰二次電池用正極板，除具有如上述(1)中所記載的正極活性物質之外，還會在集電體上形成具有粒徑 $3\mu\text{m}$ 以上的導電材以及粒徑 $2\mu\text{m}$ 以下的導電材的正極塗刷層，該正極塗刷層的空孔率為 0.08cc/g 到 0.14cc/g 之間，以下將(3)之樣態稱作「(B)的樣態」，並加以說明。

(4)一種鋰二次電池用正極板，除具有如上述(1)中所記載的正極活性物質之外，還會在集電體上形成具有粒徑 $10\mu\text{m}$ 以下的導電材的正極塗刷層，該正極塗刷層的空孔率為 0.08cc/g 到 0.14cc/g 之間，以下將(4)之樣態稱作「(C)的樣態」，並加以說明。

(5)一種鋰二次電池用正極板，除具有如上述(1)中所記載的正極活性物質之外，還會在集電體上形成具有包含至少碳黑的導電材的正極塗刷層，該正極塗刷層的比表面積為 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 到 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 之間，以下將(5)之樣態稱作「(D)的樣態」，並加以說明。

(6)如上述(1)至(5)中的任一項所記載的鋰二次電池用正極板，其中，正極活性物質的平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以上。

(7)如上述(6)中所記載的鋰二次電池用正極板，其中，正極活性物質的平均粒徑與正極活性物質的比表面積的積除 20 後所得的值在 7 至 9 之間。

五、發明說明(10)

極集電體上，使其乾燥後加壓並切斷成適當的形狀。

接著，有關使用本發明的正極活性物質的正極板的最佳型態，以上述(A)至(D)之型態依序說明。

首先說明上述(A)型態中的正極板。

在上述(A)型態中，正極板具有正極塗刷層，而該層物質則包含有本發明的上述正極活性物質以及導電材等。該正極塗刷層，則是將包含正極活性物質以及導電材的正極活性物質組成物以層狀方式形成在集電體上而構成者。另外，本說明書中所謂的正極塗刷層，是指將該正極活性物質組成物塗布在集電體上並形成層狀，而並不包含成形前的正極活性物質組成物。

在上述(A)型態中，正極活性物質，其平均粒徑最好在 $10\mu\text{m}$ 以上，若在 $17\mu\text{m}$ 以上則更為理想。若上述平均粒徑未滿 $10\mu\text{m}$ 時，較容易發生異常的電池反應，對於安全性有不良影響。另外，正極活性物質的平均粒徑最好在 $25\mu\text{m}$ 以下，若在 $23\mu\text{m}$ 以下則更為理想。當上述平均粒徑超過 $25\mu\text{m}$ 時，會使電氣電阻變大，較不理想。這種現象在上述的(B)至(D)型態中也是相同的。

另外，在上述(A)型態中，除平均粒徑要在 $10\mu\text{m}$ 以上外，其平均粒徑與比表面積之積除 20 所得到的數值最好介於 7 至 9，亦即最好利用符合下述式(II)的粒狀物。

$$7 \leq [20 / (\text{比表面積} \times \text{平均粒徑})] \leq 9 \quad (\text{II})$$

若上述 $20 / (\text{比表面積} \times \text{平均粒徑})$ 的數值未滿 7 或比 9 大時，會產生正極活性物質本身電阻成份增加的作用，導

五、發明說明(21)

關於導電材(B2)，其粒徑最好為 $2\mu\text{m}$ ， $1\mu\text{m}$ 以下則更為理想。另外導電材(B2)則最好使用粒徑 $0.0001\mu\text{m}$ 以上者。此外，導電材(B2)則最好使用比表面積在 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上者，特別是在 $15\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 者更為理想。

關於導電材(B1)與導電材(B2)的混合比及合計使用量，則與上述(A)型態相同。

以下，說明上述(C)型態之正極板。

在上述(C)的型態中，使用一種粒狀之導電材(以下，稱之為"導電材(C)")來取代上述(B)的型態中所使用的兩種尺寸不同的導電材(B1)、(B2)。導電材(C)最好是使用粒徑 $10\mu\text{m}$ 以下者，若使用 $8\mu\text{m}$ 以下的則更為理想。另外該導電材(C)則最好使用粒徑在 $0.1\mu\text{m}$ 以上者。此外，導電材(C)則是使用比表面積在 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下者較佳，特別是 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $50\text{m}^2/\text{g}$ 者尤佳。

關於導電材粒徑的定義及測定方法、材料、使用量等如上述(A)型態中之說明。

在上述(C)的型態中，在後述之混練工序中，可藉由使用粒徑 $10\mu\text{m}$ 以下的一種類之導電材，以獲得穩定的分散狀態，並以適當之方式來製造品質穩定的鋰二次電池。

正極塗刷層可藉由後述的壓延工序中的壓延條件來控制其空孔率，但在同一種壓延條件之下，其空孔率也會因所使用的漿膏種類之不同而有所變化。上述(C)型態中所使用的漿膏如上所述。在壓延溫度為 30°C 且壓延率為 30% 的壓延條件下，當正極活性物質為 100 重量份，漿膏以 3 重

五、發明說明 (37)

比較例 3

在粉碎分級中，以平均粒徑可達到 $1\mu\text{m}$ 的方式來挑選粒狀物，同時除了不進行熱處理之外，其他則依照與實施例 2 相同的操作方式來進行，而獲得如表 1 所記載的結晶子尺寸及配位數的粒狀物。

利用實施例 1 至 3 及比較例 1 至 3 中的各鈷酸鋰粒狀物，將該 90 重量份且作為黏合劑之用的聚氟化吡啶 3 重量份，與作為導電材之用的人造石墨 7 重量份以及 N-甲基吡咯烷酮 70 重量份等加以混合，以作成漿膏。將該漿膏塗布在作為正極集電體之用且厚度為 $20\mu\text{m}$ 的鋁箔的兩面上，使其乾燥後進行壓延處理，以製造一種正極板，其每一面的鋁箔上都具有厚度為 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 的正極活性物質組成物層。

另外，將石墨化碳纖維 90 重量份、聚氟化乙烯叉 10 重量份及 N-甲基吡咯烷酮 100 重量份等加以混合，以作成漿膏。將該漿膏塗布在作為負極集電體之用且厚度為 $14\mu\text{m}$ 的銅箔的兩面上，使其乾燥後進行壓延處理，以製造一種負極板，其每一面的銅箔上都具有厚度為 $10.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 的負極活性物質組成物層。

接著，隔著多孔質聚乙烯隔板將正極板以及負極板捲起，以製造高度為 65mm 、外徑為 18mm 的圓筒罐形之鋰二次電池(放電容量： $1600\text{mA}\cdot\text{H}$)。在電解液方面，則使用一種將碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、乙基甲基碳酸酯及二甲碳酸酯等混合溶媒(混合體積比率為 $1:1:3:5$)以每

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (38)

公升 1 摩爾的 LiPF_6 進行溶解後形成的溶液，並將該溶液含浸在上述正極板與負極板之間。

[評價試驗]

對於實施例 1 至 3 及比較例 1 至 3 中的各鋰二次電池，進行以下試驗。

[比率特性試驗]

在 20°C 室溫下，進行 2C 放電，以算出該放電容量相對於全容量的比率。另外，所謂的 2C 是指，相對於上述鋰二次電池的放電容量 ($1600\text{mA}\cdot\text{H}$) 的 3200mA 的定電流。

[低溫特性試驗]

在 -20°C 下進行 1C (意即， 1600mA 的定電流) 放電，以測定其平均電壓。平均電壓可以下述式 (V) 求得。

$$\text{平均電壓} = \frac{\text{放電電力量} [\text{Wh}]}{\text{放電電荷量} [\text{Ah}]} \quad (\text{V})$$

[循環特性試驗]

反覆進行 1C (亦即 1600mA 之定電流) 充放電，以算出 500 循環後的放電電流值與放電時間之放電容量 ($\text{mA}\cdot\text{H}$)，並藉由下述式 (VI) 算出相對於初次放電容量的放電容量維持率 (%)。

$$\text{放電容量維持率} (\%) = \frac{500 \text{ 循環後的放電容量} [\text{mA}\cdot\text{H}]}{\text{初次的放電容量} [\text{mA}\cdot\text{H}]} \times 100 \quad (\text{VI})$$

該些數值如表 1 所示。

五、發明說明(49)

件，進行壓延處理以形成正極塗刷層之外，其他與實施例 7 相同，藉此以製作鋰二次電池。與實施例 7 同樣地，測定正極塗刷層的空孔率所得之值為 0.06cc/g。

比較例 9

除了以壓延溫度為 30℃ 且壓延率為 5% 的壓延條件來進行壓延處理，以形成正極塗刷層之外，其他與實施例 7 相同，藉此以製作鋰二次電池。與實施例 7 同樣地，測定正極塗刷層的空孔率所得之值為 0.15cc/g。

比較例 10

除了以壓延溫度為 120℃ 且壓延率為 45% 的壓延條件來進行壓延處理，以形成正極塗刷層之外，其他與實施例 8 相同，藉此以製作鋰二次電池。與實施例 7 同樣地，測定正極塗刷層的空孔率所得之值為 0.05cc/g。

比較例 11

除了以壓延溫度為 30℃ 且壓延率為 5% 的壓延條件來進行壓延處理，以形成正極塗刷層之外，其他與實施例 8 相同，藉此以製作鋰二次電池。與實施例 7 同樣地，測定正極塗刷層的空孔率所得之值為 0.16cc/g。

如上所述，分別製作的實施例 7、8 以及比較例 8 至 10 的各鋰二次電池，可依照以下步驟來進行電池容量試驗、低溫特性試驗、循環特性試驗。

[電池容量試驗]

對由上述方式所得之各鋰二次電池，以 1600mA 之定電流使電流流動至電壓達到 4.2V 為止後，接著以 4.2V 定

五、發明說明 (57)

出於 1 循環及 100 循環時的放電容量[mA·H]。接著，將 100 循環時的放電容量[mA·H]除以 1 循環時的放電容量[mA·H]，以求出放電容量變化率[%]。

其結果如表 4。

表 4

		實施 例 9	實施 例 10	實施 例 11	實施 例 12	比較 例 12	比較 例 13	比較 例 14	比較 例 15	比較 例 16
正極活 性物質	結晶子尺寸(Å)	955	955	>1000	864	955	955	955	955	955
	Co 至 Co 的配位數	5.8	5.8	5.8	5.9	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
	2C 放電 容量(%)	100	99	98	99	100	100	99	99	99
正極活性物質的 量(重量份)		91	91	91	91	91	91	91	91	91
導電材 的量(重 量份)	廚黑	2	1	1	1	2	2	-	-	-
	球狀石墨 化碳	-	5	-	3	-	-	6	-	3
	鱗片石墨	-	-	5	2	-	-	-	6	3
黏合劑的量(重量 份)		7	3	3	3	7	7	3	3	3
正極塗布層的比 表面積(m ² /g)		0.9	0.8	0.7	0.8	0.4	1.3	0.8	0.9	0.7
電池容量(mA·H)		1620	1610	1617	1610	1610	1480	1610	1608	1605
低溫特性(V)		3.39	3.42	3.28	3.31	2.99	3.28	2.88	2.97	2.85
保存特性(V)		3.28	3.31	3.22	3.26	2.84	3.15	2.77	2.76	2.81
循環特性(%)		93	94	93	92	85	60	84	82	83

如表 4 所示，實施例 9 至 12 中的本發明的鋰二次電池，除了具有優良的低溫特性、保存特性及循環特性外，在外徑 18mm、高度 650mm 的圓筒形電池罐中還具有 1600mAh 以上的電池容量。相對於此，具有比表面積未達本發明範圍的正極塗刷層的比較例 12 中的鋰二次電池，與實施例相較下，其低溫特性及循環特性較差。另外，具有比表面積超過本發明的範圍的正極塗刷層的比較例 13 中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (64)

作為電解液之外，其他均依照與實施例 13 相同之方式來製作鋰二次電池。

比較例 28

除了使用負極活性物質 b 作為負極活性物質，並使用將 LiPF_6 溶解在碳酸乙烯酯(EC) 32 體積%、碳酸二乙酯(DEC) 19 體積%、乙基甲基碳酸酯(EMC) 36 體積%、碳酸二甲酯(DMC) 14 體積%之混合溶媒中，而調製成濃度溶解為 1.0 摩爾/L(相對於調製後的電解液)之電解液(以下稱為電解液 G)作為電解液之外，其他均依照與實施例 13 相同之方式來製作鋰二次電池。

如上所述，關於以各種方式所製作的實施例 13 至 20 及比較例 17 至 28 中的各鋰二次電池，係依照以下步驟來進行電池容量試驗及循環特性試驗。

[電池容量試驗]

對由上述方式所得的各鋰二次電池，以 1700mA 的定電流使電流流動到電壓達到 4.2V 為止，接著以 4.2V 的定電壓使電流流動至完全充電時間達到 3 個小時為止，並進行充電。然後在 -20°C 的空氣下，以 1700mA 的定電流進行放電至電壓達到 3V 為止，以求出初次充放電的放電容量 [mA · H]。然後再以初次的放電容量除以初次的充電容量而算出初次的充放電效率 [%]。

[循環特性試驗]

關於各鋰二次電池，係以：

(1) 以 1700mA 的定電流，將電壓上限設定為 4.2V，以

第 90112351 號專利申請案

申請專利範圍修正本

(91 年 11 月 14 日)

1. 一種鋰二次電池用正極活性物質，其係在鈷酸鋰的結晶的(003)面方向上的結晶子大小為 800 埃($\text{\AA}$)以上，而且每 1 鈷原子所對應的其他鈷原子的配位數為 5.7 以上。
2. 一種鋰二次電池用正極板，其特徵為：具有申請專利範圍第 1 項的正極活性物質，而且在集電體上形成一層具有粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的導電材的正極塗刷層，在該正極塗刷層中，正極活性物質的表面有 50% 以下是由導電材所覆蓋。
3. 一種鋰二次電池用正極板，其特徵為：除具有申請專利範圍第 1 項的正極活性物質之外，在集電體上形成一層具有粒徑 $3\mu\text{m}$ 以上的導電材以及粒徑 $2\mu\text{m}$ 以下的導電材的正極塗刷層，而該正極塗刷層的空孔率為 0.08cc/g 至 0.14cc/g 。
4. 一種鋰二次電池用正極板，其特徵為：除具有申請專利範圍第 1 項的正極活性物質之外，在集電體上形成一層具有粒徑 $10\mu\text{m}$ 以下的導電材的正極塗刷層，該正極塗刷層的空孔率為 0.08cc/g 至 0.14cc/g 。
5. 一種鋰二次電池用正極板，其特徵為：除了具有申請專利範圍第 1 項的正極活性物質之外，在集電體上形成至少包含有碳黑的導電材的正極塗刷層，該正極塗

刷層的比表面積為 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

6. 如申請專利範圍第 2 至 5 項中任一項的鋰二次電池用正極板，其中，正極活性物質的平均粒徑為 $10\mu\text{m}$ 以上。
7. 如申請專利範圍第 6 項的鋰二次電池用正極板，其中，將正極活性物質之平均粒徑以及正極活性物質的比表面積的積除 20 後所得到的值在 7 至 9 之間。
8. 一種鋰二次電池，其特徵為具有：具備申請專利範圍第 1 項的正極活性物質的正極板。
9. 如申請專利範圍第 8 項的鋰二次電池，其中，上述正極板為申請專利範圍第 2 項的正極板。
10. 如申請專利範圍第 8 項的鋰二次電池，其中，上述正極板為申請專利範圍第 3 項的正極板。
11. 申請專利範圍第 8 項的鋰二次電池，其中，上述正極板為申請專利範圍第 4 項的正極板。
12. 如申請專利範圍第 8 項的鋰二次電池，其中，上述正極板為申請專利範圍第 5 項的正極板。
13. 如申請專利範圍第 8 項的鋰二次電池，其中，該電池具備有：作為負極活性物質，其具有結晶格子的面間距離(d_{002})為 0.3350nm 至 0.3360nm ， c 軸方向的結晶子尺寸(L_c)為 80nm 以上，比表面積為 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $8\text{m}^2/\text{g}$ 的石墨化炭素-之負極板；以及

將由碳酸二乙酯與乙基甲基碳酸酯中選出至少一種物質、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯及碳酸二甲酯等混

合而成的混合物作為溶媒的電解液。

- 14.如申請專利範圍第 13 項的鋰二次電池，其中，由碳酸二乙酯及乙基甲基碳酸酯所選出之至少一種物質的混合比為 25 體積%至 50 體積%，碳酸乙烯酯的混合比為 4 體積%至 20 體積%，碳酸丙烯酯的混合比為 3 體積%至 17 體積%，二甲碳酸酯的混合比則在 40 體積%以上且 60 體積%以下。
- 15.如申請專利範圍第 13 項的鋰二次電池，其中，石墨化碳是由人造石墨、天然石墨、摻雜硼的石墨以及由中間相系石墨化碳中所選出的至少一種物質。
- 16.一種鋰二次電池用正極活性物質的製造方法，其特徵為：以鋰/鈷的原子比在 0.99 至 1.10 的配方比率，將碳酸鋰與氧化鈷混合，並燒成塊狀的燒成物後，將該燒成物粉碎成粒狀物，在 400 至 750℃ 的溫度下，對該粒狀物進行 0.5 至 50 個小時的熱處理。
- 17.如申請專利範圍第 16 項的製造方法，其中，在上述加熱處理之前，先將已粉碎的粒狀物加以篩選，並將該粒狀物之平均粒徑分級為 1 μ m 至 30 μ m。
- 18.一種鋰二次電池用正極板的製造方法，其特徵為：將具備有申請專利範圍第 1 項的正極活性物質以及至少含有碳黑的導電材的正極活性物質組成物塗布在集電體上，待其乾燥後，再以 20℃ 至 100℃ 的壓延溫度及 10% 至 40% 的壓延率進行壓延，以形成正極塗刷層。