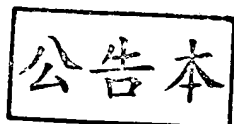


發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92124922

※申請日期：92 年 09 月 09 日

※IPC 分類：H01M 4/1315, 4/13915 (2010, 01)

壹、發明名稱：

(中) 鋰蓄電池用正極材料及其製造方法

(外) リチウム二次電池用正極材料およびその製造方法

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 清美化學股份有限公司

(英) セイミケミカル株式会社

代表人：(中) 1. 安藤豊

(英)

地 址：(中) 日本國神奈川縣茅崎市茅崎三丁目二番一〇號

(英) 日本國神奈川縣茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 2 番 1 0 号

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 巽功司

(英) 巽功司

地 址：(中) 日本國神奈川縣茅崎市茅崎三丁目二番一〇號清美化學股份有限公司內

(英) 日本国神奈川縣茅ヶ崎市茅ヶ崎 3 丁目 2 番 1 0 号セイミケミカル株式会社內

2. 姓 名：(中) 數原學

(英) 数原学

地 址：(中) 日本國神奈川縣茅崎市茅崎三丁目二番一〇號清美化學股份有限公司內

(英) 日本国神奈川縣茅ヶ崎市茅ヶ崎 3 丁目 2 番 1 0 号セイミケミカル株式会社內

3. 姓 名：(中) 齋藤尙

(英) 斎藤尚

地 址：(中) 日本國神奈川縣茅崎市茅崎三丁目二番一〇號清美化學股份有限公司內

(英) 日本国神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号セイミケミカル株式会社内

4. 姓 名：(中) 堀地和茂

(英) 堀地和茂

地 址：(中) 日本国神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目二番一〇號清美化學股份有限公司内

(英) 日本国神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号セイミケミカル株式会社内

5. 姓 名：(中) 實桐幸男

(英) 実桐幸男

地 址：(中) 日本国神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目二番一〇號清美化學股份有限公司内

(英) 日本国神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号セイミケミカル株式会社内

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/09/25 ; 2002-279198 ☒ 有主張優先權

(英) 日本国神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号セイミケミカル株式会社内

4. 姓 名：(中) 堀地和茂

(英) 堀地和茂

地 址：(中) 日本国神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目二番一〇號清美化學股份有限公司内

(英) 日本国神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号セイミケミカル株式会社内

5. 姓 名：(中) 實桐幸男

(英) 実桐幸男

地 址：(中) 日本国神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目二番一〇號清美化學股份有限公司内

(英) 日本国神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号セイミケミカル株式会社内

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/09/25 ; 2002-279198 ☒ 有主張優先權

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於鋰離子蓄電池，尤於高電壓使用下具高容量且循環特性優異之正極材料及其製造方法。

【先前技術】

近年隨著各種電子機器之輕便化、無線化之進展，對於小型、輕量且具高能量密度之非水電解液蓄電池之需求增加，期望增加以往特性之優異之非水電解液蓄電池用之開發。

非水電解液蓄電池用之正極材料，係使用 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等，尤自其安全性、容量等方面大多使用 LiCoO_2 。此材料隨著充電，晶格內之鋰成鋰離子脫離於電解液，又隨著放電鋰離子自電解液可逆被插入晶格，顯現為正極活性物質之功能。

理論上對 1 個 LiCoO_2 格，可脫離・插入 1 個鋰。但實際上若脫離・插入大部份之鋰 LiCoO_2 之惡化激烈，尤大大損及循環性。因此現狀為對 1 個 LiCoO_2 僅脫離・插入約 0.55 個鋰離子，此時每 1g 之 LiCoO_2 僅使用約 150mAh 的容量。

預估經由脫離・插入較大量之鋰離子，以增加容量，但若進行現狀以上之鋰離子脫離・插入， LiCoO_2 晶格之轉變，或隨此粒子、晶格之損傷，或自晶格之鈷離子之溶解析出等，引起 LiCoO_2 之激烈惡化，無法確保完全的循

環性之問題。

嘗試藉由對 LiCoO_2 摻雜 5 重量 % 之鋅，以提高 4.5V 之循環耐久性，但有初始容大幅降低，或循環耐久性亦不足之事。（參照 Z.Chen, J.R.Dahn 11th International Meeting of Lithium Battery June23-28, 2002 Monterey, USA 摘要編號 266）。

因此本發明之目的在於提供有效防止對高電壓之惡化，高容量、高安全性且循環耐久性優異之高電壓用鋰離子蓄電池用正極活性物質。

【發明內容】

〔發明之揭示〕

為達成該目的，本發明者們再三銳意檢討之結果，找出對以鋰蓄電池用鈷酸鋰為主體之粒子狀正極活性物質，經由同時添加複數特定量之特定金屬元素，或再添加氟，連於傳統被稱為過充電之高壓電區域，具有優良之循環特性一事。

本發明之高電壓其意為於鋰電極基準之充電電壓為 4.4V 以上之電壓。再具體言之可例示充電電壓為 4.5V。此時每 1g 的 LiCoO_2 得使用約 185~190mAh 之容量，此每 1 個 LiCoO_2 相當脫離・插入約 0.7 個鋰。

本發明，為何於高壓電區域，顯現優良循環特性之機制未必明確，但認為同時添加特定之金屬元素，此類存於粒子表面，或部份固溶，大部份之鋰離子被引發之高電壓

條件下，此類金屬元素作用為晶格之支柱，隨著相轉變或熱脹收縮緩和晶格之應變，可抑制惡化。同時認為減少鈷原子與電解液直接接觸之機會，或因使粒子於局部性所引造成之過充電狀態消失，而可抑制惡化。

且本發明鋰蓄電池用正極材料，其特徵為於一般式 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$ (A 係鋁或鎂、B 係 4 族過渡元素， $0.90 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.97 \leq b \leq 1.00$ 、 $0.0001 \leq c \leq 0.03$ 、 $0.0001 \leq d \leq 0.03$ 、 $1.98 \leq e \leq 2.02$ 、 $0 \leq f \leq 0.02$ 、 $0.0001 \leq c+d \leq 0.03$) 所示之粒子狀之鋰離子蓄電池用正極活性物質，且元素 A、元素 B 及氟係均勻存於粒子之表面附近者。

又，本發明之「均勻存在」係於不拘粒子表面附近之該各元素實質性均勻存在之情況，亦包括於粒子間該各元素之存在量均等之情況，滿足其一者皆可，尤以滿足兩者為宜。即於粒子間該各元素之存在量均等，且該各元素均勻存於 1 個粒子之表面尤佳。

於本發明，該粒子狀之鋰離子蓄電池用正極活性物質所含之該 A 或 B 所示之元素至少一部份為取代粒子之鈷原子之固溶體者為宜。元素 A 與元素 B 之適宜原子比為 $0.33 \leq c/d \leq 3.00$ 且 $0.002 \leq c+d \leq 0.02$ 。

於本發明之元素 A 為鋁或鎂之一者，元素 B 係選自 4 族過渡元素，元素 A 以鎂為宜。元素 A 若為鎂，認為鎂主要取代鋰側。又，元素 B 以銨為宜。

本發明提供鋰蓄電池用正極材料，其特徵為使用 Cu-K α 線之高感度 X 射線繞射光譜，看不出 $2\theta=28\pm 1^\circ$ 之

繞射波峰。

又，本發明之高感度 X 射線繞射光譜其意為於 X 射線管球之加速電壓 50KV—加速電流 250mA 所得之繞射光譜。一般之 X 射線繞射光譜為 40KV—加速電流 40mA 前後，此種情形在本發明中則難以進行注視，且同時抑制影響電池功能之微量雜質相之分析雜訊，高精度且短時間檢測。

如元素 B 為鋯時，鈷原子、鋰原子與氧原子之鍵結狀態得經由高感度 X 射線繞射光譜定量。元素 B 為鋯而與鈷原子固溶時，看不出鋯之單獨氧化物 (ZrO_4) 來源之繞射光譜，僅可觀測部份之 Li_2ZrO_3 之光譜。 Li_aZrO_3 之光譜強度受鋯與元素 A 之投入莫耳比，燒焙方法等影響。

即，元素 B 不與鈷原子固溶時，元素 B 之單獨氧化物來源之繞射光譜則明顯被觀測到。可由元素 B 之單獨氧化物之繞射光譜強度而觀測到元素 B 之固溶量。元素 B 取代鋰側而固溶，其固溶量以 60%以上為宜，以 75%以上尤佳。

本發明者們找出元素 B 為單獨氧化物之存在量若少，可提高電池功能。因而本發明係提供之鋰蓄電池用正極材料，其特徵為元素 B 之單獨氧化物之存在量為 20%以下者。

元素 B 之單獨氧化物之存在量若超過 20%，因於高電壓之充放電循環耐久性之效提高果降低故不宜。元素 B 之單獨氧化物之存在量以 10%以下尤佳。

本發明者們，找出尤選擇鋯為元素 B，選擇鎂為元素 A，以將此共存之特定方法製造所得之特定結構之正極材料格外提高於高電壓之充放電循環耐久性。

在此之特定結構，具體言之重點為添加之鋯於鈷酸鋰之粒子表面，使單獨氧化物不存在，為此，找出對鋯添加如上述之特定原子比率（ $0.33 \leq c/d \leq 3.00$ 且 $0.002 \leq c+d \leq 0.02$ ）之鎂，於鋯化合物與鎂化合物共存下形成鈷酸鋰尤佳。即，找出鎂之共存提高鋯之反應性之效果顯著。又，亦得知鎂之存在具有降低產生鈷酸鋰中之 Co_3O_4 含量之效果。

經由同時添加鋯與鎂，可提高獨特特性之作用機構雖不明確，但推測經由同時添加鋯與鎂，於鈷酸鋰粒子表面形成均勻之惰性皮膜，得抑制隨著鈷酸鋰晶體結構之充放電自粒子表面之結晶崩壞之故。

本發明明確認定經由同時添加鋯與鎂，提高獨特特性，相關元素之組合不限定此組合，可選擇使添加元素 B 不作為單獨氧化物存在且提高元素 B 之反應性之元素 A 之組合。元素 A 如上述採用鎂尤佳。

本發明之該粒子狀之鋰離子蓄電池用正極活性物質，其特徵為由一次粒子凝結 10 個以上形成二次粒子之粒子所成，該二次粒子之平均粒徑為 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 者。經由此凝結體之二次粒子結構，以期提高電極層之活性物質之填充密度或提高大電流充放電特性。

於上述一般式， $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$ （A 係鋁或鎂、B 係

4 族過渡元素， $0.90 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.97 \leq b \leq 1.00$ 、 $0.0001 \leq c \leq 0.03$ 、 $0.0001 \leq d \leq 0.03$ 、 $1.98 \leq e \leq 2.02$ 、 $0 \leq f \leq 0.02$ 、 $0.0001 \leq c+d \leq 0.03$ ）所示之粒子狀之鋰離子蓄電池用正極活性物質，且元素 A、元素 B 及氟係均勻存於粒子之表面附近之鋰蓄電池用正極材料之適宜之製造方法，本發明係提供鋰蓄電池用正極材料之製造方法，其特徵為一次粒子凝結 10 個以上形成二次粒子之粒子所成，將至少含氧代氫氧化鈷或氫氧化鈷之任一者之鈷原料，與碳酸鋰，與含該元素 A 及元素 B 之原料混合燒焙者。

〔用以實施發明之形態〕

本發明之鋰蓄電池用之粒子狀正極活性物質，如上述一般式有 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$ 。於此一般式 a 係 $0.90 \sim 1.10$ 、b 係 $0.97 \sim 1.00$ 、c 係 $0.0001 \sim 0.03$ 、d 係 $0.0001 \sim 0.03$ 、e 係 $1.98 \sim 2.02$ 、f 係 $0 \sim 0.02$ 且 $c+d$ 為 $0.0001 \sim 0.03$ 為宜。

又，元素 A 為鋁或鎂、B 為至少屬周期表 IV 族 1 種之元素為宜。周期表 IV 族元素如鈦、鋯、鉛。

本發明鋰離子蓄電池用正極活性物質，以球形之粒子狀為宜，其平均粒徑以 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 為宜，尤具有 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ 者為宜。

平均徑粒若小於 $2 \mu\text{m}$ ，變得難以形成緊密之電極層，反之若超過 $20 \mu\text{m}$ ，因變得難以形成平滑之電極層表面故不宜。

又，該正極活性物質以一次粒子凝結 10 個以上形成二次粒子之粒子者為宜，藉此得提高電極層之活性物質之填充密度，並以期改善大電流充放電特性。

本發明之粒子狀正極活性物質，其粒子表面須實質性均勻存有元素 A、B 或 F。換言之，粒子之內部必須實質性不存有元素 A、B 或 F。此情況，正極活性物質因其表面存有元素 A、B 或 F，經由微量添加得顯現效果。存於內部時得不到本發明之效果。

本發明之效果，即正極活性物質於高電使用下用以顯現高容量、高循環特性於粒子內部添加元素 A、B 或氟原子時須大量添加。

但若大量添加，反而導致初始容量降低，大電流充放電特性降低等，希望以少量之添加僅存於表面者。其中元素 A、B 自粒子表面以 100nm 以內為宜，存 30nm 以內尤佳。

存於該正極活性物質之粒子表面之元素 A、B 之一部份以取代粒子內部之鈷原子之固溶體為宜。氟原子之一部份以取代粒子內部之氧原子之固溶體為宜。

此情況，因正極活性物質之粒子表面之鈷及氧原子不曝露，得進一步顯現添加元素之效果故適宜。其結果，可有效改良作為高電壓用途正極活性物質之循環性。若添加氟原子，因具有改善電池安全性或循環性特性之效果故適宜。

本發明之粒子狀正極活性物質所含之元素 A 原子及

元素 B 與鈷原子之原子比 (c/b 及 d/b)，須分別為 $0.0001 \sim 0.02$ ，更且此類必須同時添加，元素 A 原子與元素 B 之總量與鈷原子之原子比 ($(c+d)/b$)，須為 $0.0001 \sim 0.02$ 。

有關元素 A 原子比及元素 B 比若分別小於 0.0001 時，因關係到高循環性之改善效果減少故不宜。反之元素 A 原子與元素 B 原子總量之原子比若超過 0.02 時，因初始容量明顯降低故不宜。

又，氟原子與鈷原子之原子比為提高安全性或循環特性，以 $0.0001 \sim 0.02$ 為宜， $0.0005 \sim 0.008$ 尤佳。氟原子之原子比若超過該值，因放電容量明顯降低故不宜。

再者，本發明之粒子狀正極活性物質之加壓密度以具有 $2.7 \sim 3.3 \text{ g/cm}^2$ 者為宜。加壓密度若小於 2.7 g/cm^2 時，使用粒子狀正極活性物質形成正極薄片時之正極之初始體積容量密度降低，反之若大於 3.3 g/cm^2 時，正極之初始重量容量密度降低，或高效率放電特性降低故不宜。其中粒子狀正極活性物質之加壓密度適宜為 $2.9 \sim 3.2 \text{ g/cm}^2$ 。

本發明，因可提高加壓密度，鈷原料以使用一次粒子多數凝結形成二次粒子之球狀之氧化氧氫化鈷為宜。在此，加壓密度其意為將粉體以 0.32 t/cm^2 之壓力加壓時之體積與粉體重量求出之數值。

本發明之粒子狀正極活性物質之比表面積以 $0.2 \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 者為宜。比表面積若小於 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 時，每初始單

位重量之放電容量降低，反之若超過 $1\text{m}^2/\text{g}$ 時，每初始單位體積之放電容量降低，得不到本發明之優異之正極活性物質。比表面積適宜為 $0.3 \sim 0.7\text{m}^2/\text{g}$ 。

本發明之粒子狀正極活性物質之製造方法，無特別限制，可利用習知之方法製造。如鈷原料以氫氧化鈷、四三氧化鈷、氧代氫氧化鈷，其中因能發揮高電池功能之氧化氫氧化鈷及氫氧化鈷為宜。又，鈷原料係一次粒子凝結 10 個以上形成二次粒子所成之粒子，且含至少氧化氧氫化鈷或氫氧化鈷之任一者之鈷原料，因可得高電池功能故適宜。

元素 A 及 B 之原料為氧化物、氫氧化物、氟化物、硝酸鹽、有機酸鹽、氧化氫氧化物、氟化物，其中因易發揮高電池功能之氫氧化物、氟化物為宜。鋰原料以碳酸鋰、氫氧化鋰為宜。氟原料以氟化鋰、氟化鋁或氟化鎂為宜。

此類各原料物質之混合物，將至少 1 種選自含元素 A 或 B 之氧化物、含元素 A 或 B 之氫氧化物，與氟化鋰，與氫氧化鈷、氧代氫氧化鈷或氧化鈷與碳酸鋰之混合物，於含氧環境下 $600 \sim 1050^\circ\text{C}$ ，以 $850 \sim 1000^\circ\text{C}$ 為宜，以 4 ~ 48 小時為宜，尤佳為 8 ~ 20 小時燒焙，使其轉化成複合氧化物所製造。又，代替含元素 A 或 B 之化合物與氟化鋰，若使用含元素 A 或 B 之氟化物可得優良之電池功能。

含氧環境，以使用氧濃度 10 容量%以上為宜，含

40%容量%以上之含氧環境尤佳。有關複合氧化物，得經由改變該各原料之種類、混合組成及燒焙條件，以滿足本發明。本發明於該燒焙時得預燒焙。預燒焙於氧環境，以450~550℃為宜，以4~20小時進行為宜。

本發明之正極活性物質之製造，未限定於上述之方法，例如，得以金屬氟化物、氧化物及／或氫氧化物為原料合成正極活性物質，再用氟氣、 NF_3 、 NF 等氟化劑經由表面處理製造。

製造本發明之目的物之上述一般式， $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$ （A係鋁或鎂、B係4族過渡元素， $0.90 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.97 \leq b \leq 1.00$ 、 $0.0001 \leq c \leq 0.03$ 、 $0.0001 \leq d \leq 0.03$ 、 $1.98 \leq e \leq 2.02$ 、 $0 \leq f \leq 0.02$ 、 $0.0001 \leq c+d \leq 0.03$ ）所示之粒子狀之鋰離子蓄電池用正極活性物質，且元素A、元素B及氟係均勻存於粒子之表面附近之鋰蓄電池用正極材料時，本發明亦提供鋰蓄電池用正極材料之製造方法，其特徵為由一次粒子凝結10個以上形成二次粒子之粒子所成，將含至少縮水氫氧化鈷或氫氧化鈷之任一者之鈷原料，與碳酸鋰，與含該元素A及元素B之原料混合燒焙者。

由本發明之粒子狀之正極活性物質得到鋰蓄電池用之正極之方法，得依常法實施。如於本發明之正極活性物質之粒末，混合乙炔碳黑、石墨、爐黑等碳系導電材，經由與黏結材混合而形成之正極混合劑。黏結材係使用聚氟化乙烯叉、聚四氟乙烯、聚醯胺、羧基甲基纖維素、丙酸酸樹脂等。

將該正極混合劑用 N-甲基吡咯烷酮等分散劑分散成漿於鋁箔等正極集電體上進行塗佈，乾燥及加壓壓延而使正極活性物質層形成於正極集電體上。

使用本發明之正極活性物質於正極之鋰電池，電解質溶液之溶劑以使用碳酸酯為宜。得使用環狀、鏈狀之碳酸酯。環狀碳酸酯得例示碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯（EC）等。鏈狀碳酸酯得例示碳酸二甲酯、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸丁酯、碳酸甲基丙酯、碳酸乙基異丙酯等。

該碳酸酯可單獨或混合 2 種以上使用。亦可與其他溶劑混合使用。依負極活性物質，若將鏈狀碳酸酯與環狀碳酸酯併用，得改善放電特性、循環耐久性、充放電效率之情況。

此類有機溶劑添加氟化乙烯叉六氟丙烯共聚物（如 Atochem 公司製之 kainar）、氟化乙烯叉全氟丙基乙烯醚共聚物，亦可經由添加下述溶質成為凝膠聚合物電解質。

電解質溶液之溶質，以使用將 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{N}^-$ 等為陰離子之鋰鹽之任 1 種以上為宜。該電解質溶液或聚合物電解質，以將由鋰鹽所成之電解質以 $0.2 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ 之濃度添加於該溶液或含該溶液之聚合物為宜。若超出此範圍，離子傳導率降低，電解質之電導率降低。較佳為選定 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ 。分隔器以用多孔質聚乙烯、多孔質聚丙烯薄膜。

使用本發明之正極活性物質於正極之鋰電池之負極活

性物質，係可吸留、釋放鋰離子之材料。形成負極活性物質之材料無特別限定，可舉出鋰金屬、鋰合金、碳材料、以周期表 14、15 族金屬為主體之氧化物、碳化合物、碳化矽化合物、氧化矽化合物、硫化鈦、碳化硼化合物等。

碳材料得用以各種熱分解條件將有機物熱分解物或人造石墨、天然石墨、土壤石墨、膨脹石墨、鱗片狀石墨等。氧化物得用氧化錫為主體之化合物。負極集電體係使用銅箔、鎳箔等。

使用本發明之正極活性物質之鋰蓄電池之形狀，無特別限制。薄片狀（所謂薄膜狀）、折疊狀、捲曲型有底圓柱形、鈕扣形等依用途加以選擇。

【實施方式】

實施例

以下說明本發明之具體實施例 1～11 與其比較例 1～8。

[實施例 1]

將一次粒子凝結 50 個以上形成二次粒子之平均粒徑 D50 為 $10.2\mu\text{m}$ 之氧代氫氧化鈷粉末，與碳酸鋰粉末，與氫氧化鋁粉末，與氧化鋯粉末預定量混合。將此 4 種粉末乾式混合後，大氣中以 950°C 燒焙 14 小時。將燒焙後之粉末濕式溶解，經由 ICP 及原子吸收分析，測定鈷、鋁、鋯及鋰之含量之結果，粉末之組成係 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$

對於燒焙後之粉末（正極活性物質粉末），用粉末之氮吸附法求出比表面積為 $0.37\text{m}^2/\text{g}$ 。用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 為 $11.8\mu\text{m}$ 。燒焙後之粉末表面經 XPS 分析之結果，檢測出鋁起因 Al2P 之強信號，與鋇起因 Zr3P 之強信號。

對此粉末濺鍍 10 分鐘後作 XPS 分析結果，經由 XPS 鋁及鋇之信號，濺鍍前之信號分別衰減至 10% 及 13%。此濺鍍相當於約 30nm 深度之表面蝕刻。自此得知鋁及鋇存於粒子表面。又用 SEM（掃描型電子顯微鏡）觀察之結果，所得之正極活性物質粉末一次粒子凝結 30 個以上形成二次粒子。

將如此所得之 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ 粉末與乙炔碳黑與聚四氟乙烯粉末，以 80/16/4 之重量比混合，添加甲苯混煉、乾燥，製作厚度 $150\mu\text{m}$ 之正極板。

之後，將厚度 $20\mu\text{m}$ 之鋁箔作為正極集電體，使用厚度 $25\mu\text{m}$ 之多孔質聚丙烯隔離，將厚度 $500\mu\text{m}$ 之金屬鋰箔用於負極，於負極集電體使用鎳箔 $20\mu\text{m}$ ，電解液使用 $1\text{M LiPF}_6/\text{EC}+\text{DCE} (1:1)$ 於氬氣套手箱內組裝不鏽鋼製簡易密閉電解槽。

對此電池，首先用 25°C 以每 1g 正極活性物質 75mA 之負荷電流充電至 4.5V，每 1g 正極活性物質 75mA 之負荷電流充電至 2.75V 求出初始放電容量。再進行充放電循環試驗 50 次。

於 25℃、2.75~4.5V、放電率 0.5C 之初始放電容量為 186.4mAh/g，平均電壓為 4.019 V。50 次充放電循環後之容量維持率為 86.9%。

又，製作另一相同電池。對此電池，以 4.3V 充電 10 小時氬氣手套箱內解體，取出充電後之正極薄片，清洗此正極體薄片後，於徑 3mm 沖孔，與 EC 同時密封於鋁密閉電解槽，用掃描型差動熱量計以 5℃/分速度昇溫測定放熱起始溫度。其結果，4.3V 充電品之放電起始溫度為 166℃。

[實施例 2]

除用氫氧化鎂代替氫氧化鋁之外，以同於實施例 1 之方法合成正極活性物質，進行組成分析與物性測定並電池功能試驗。其結果組成為 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ 。

燒焙後之粉末經由氮吸附法求出比表面積為 0.32m²/g。用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 為 12.5μm。鎂及鋯存於粒子表面。於 25℃、2.75~4.5V、放電率 0.5C 之初始放電容量為 192.0mAh/g，平均電壓為 4.009V。50 次充放電循環後之容量維持率為 92.0%。

燒焙後之粉末用 Cu-Kα 線之高感度 X 射線繞射法，使用 Rigaku 公司製 RINT2500 型繞射裝置，加速電壓 50KV、加速電流 250mA、掃描電流 1°/分、階躍角度 0.02°、發散狹縫 1°、散射狹縫 1°、受光狹縫 0.3mm、有單色化之條件得到 X 射線繞射光譜。所得光譜示於第 1

圖。自第 1 圖看不出於 $2\theta=28\pm1^\circ$ 之繞射光譜，得知鋯不作爲單獨氧化物存在。

又，經由 X 射線繞射法之解析得知鋯係與鋯固溶約 90%，約 10% 存在爲 Li_2ZrO_3 。用 SEM 觀察之結果，所得之正極活性物質粉末一次粒子凝結 30 個以上形成二次粒子。

[實施例 3]

除將一次粒子凝結 50 個以上形成二次粒子之平均粒徑 D50 爲 $10.7\mu\text{m}$ 之氧代氫氧化鈷粉末，與碳酸鋰粉末，與氫氧化鋁粉末，與氧化鋯及氟化鋰粉末以預定量混合之外，其他以同於實施例 1 之方法合成正極活性物質，進行組成分析與物性測定並電池功能試驗。其結果組成爲 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.9924}\text{F}_{0.0076}$ 。

燒焙後之粉末經由氮吸附法求出比表面積爲 $0.34\text{m}^2/\text{g}$ ，用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 爲 $12.8\mu\text{m}$ 。鎂、鋯及氟存於粒子表面。用 SEM 觀察之結果，所得之正極活性物質粉末一次粒子凝結 30 個以上形成二次粒子。

於 25°C 、 $2.75\sim 4.5\text{V}$ 、放電率 0.5C 之初始放電容量爲 $185.6\text{mAh}/\text{g}$ ，平均電壓爲 4.02V 。50 次充放電循環後之容量維持率爲 88.0% 。 4.3V 充電品之放電起始溫度爲 173°C 。

[實施例 4]

除將一次粒子凝結 50 個以上形成二次粒子之平均粒徑 D50 為 $10.7\mu\text{m}$ 之氧代氫氧化鈷粉末，與碳酸鋰粉末，與氫氧化鎂粉末，與氧化鋯粉末，與氟化鋰粉末以預定量混合之外，其他以同於實施例 1 之方法合成正極活性物質，進行組成分析與物性測定並電池功能試驗。其結果組成為 $\text{LiCo}_{0.99\text{m}}\text{Mg}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.9924}\text{F}_{0.0076}$ 。

燒焙後之粉末經由氮吸附法求出比表面積為 $0.35\text{m}^2/\text{g}$ ，用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 為 $12.7\mu\text{m}$ 。鎂及鋯存於粒子表面。用 SEM 觀察之結果，所得之正極活性物質粉末為一次粒子凝結 30 個以上形成二次粒子。

於 25°C 、 $2.75\sim 4.5\text{V}$ 、放電率 0.5C 之初始放電容量為 $189.1\text{mAh}/\text{g}$ ，平均電壓為 4.011V 。50 次充放電循環後之容量維持率為 91.6% 。

[實施例 5]

除用氧化鋁粉末代替氧化鋯之外，以同於實施例 1 之方法合成正極活性物質，進行組成分析與物性測定並電池功能試驗。其結果組成為 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.005}\text{Hf}_{0.005}\text{O}_2$ 。

燒焙後之粉末經由氮吸附法求出比表面積為 $0.39\text{m}^2/\text{g}$ 。用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 為 $12.2\mu\text{m}$ 。鋁及鋁存於粒子表面。用 SEM 觀察之結果，所得之正極活性物質粉末係一次粒子凝結 30 個以上形成二

次粒子。

於 25℃、2.75~4.5V、放電率 0.5C 之初始放電容量為 190.4mAh/g，平均電壓為 4.029V。50 次充放電循環後之容量維持率為 88.0%。

[實施例 6]

除用氫氧化鎂代替氫氧化鋁之外，以同於實施例 5 之方法合成正極活性物質，進行組成分析與物性測定並電池功能試驗。其結果組成為 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Hf}_{0.005}\text{O}_2$ 。

燒焙後之粉末經由氮吸附法求出比表面積為 $0.41\text{m}^2/\text{g}$ 。用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 為 $12.4\mu\text{m}$ 。鎂及鈦存於粒子表面。用 SEM 觀察之結果，所得之正極活性物質粉末係一次粒子凝結 30 個以上形成二次粒子。

於 25℃、2.75~4.5V、放電率 0.5C 之初始放電容量為 189.4mAh/g，平均電壓為 4.009V。50 次充放電循環後之容量維持率為 90.5%。

[實施例 7]

除用氧化鈦粉末代替氧化鋁之外，以同於實施例 1 之方法合成正極活性物質，進行組成分析與物性測定並電池功能試驗。其結果組成為 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 。

燒焙後之粉末經由氮吸附法求出比表面積為 $0.41\text{m}^2/\text{g}$ 。用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 為

12.1 μm 。鋁及鈦存於粒子表面。用 SEM 觀察之結果，所得之正極活性物質粉末係一次粒子凝結 30 個以上形成二次粒子。

於 25℃、2.75~4.5V、放電率 0.5C 之初始放電容量為 187.6mAh/g，平均電壓為 4.008V。50 次充放電循環後之容量維持率為 88.2%。

[實施例 8]

除用氫氧化鎂代替氫氧化鋁之外，以同於實施例 7 之方法合成正極活性物質，進行組成分析與物性測定並電池功能試驗。其結果組成為 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 。

燒焙後之粉末經由氮吸附法求出比表面積為 0.43 m^2/g 。用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 為 12.0 μm 。鎂及鈦存於粒子表面。用 SEM 觀察之結果，所得之正極活性物質粉末係一次粒子凝結 30 個以上形成二次粒子。

於 25℃、2.75~4.5V、放電率 0.5C 之初始放電容量為 187.3mAh/g，平均電壓為 4.005V。50 次充放電循環後之容量維持率為 86.5%。

[實施例 9]

除改變氫氧化鋁與氧化鋯之量以外，以同於實施例 1 之方法合成正極活性物質，進行組成分析與物性測定並電池功能試驗。其結果組成為 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 。

燒焙後之粉末經由氮吸附法求出比表面積為 $0.39\text{m}^2/\text{g}$ 。用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 為 $12.6\mu\text{m}$ 。鎂及鈦存於粒子表面。用 SEM 觀察之結果，所得之正極活性物質粉末係一次粒子凝結 30 個以上形成二次粒子。

於 25°C 、 $2.75\sim 4.5\text{V}$ 、放電率 0.5C 之初始放電容量為 $185.3\text{mAh}/\text{g}$ ，平均電壓為 4.022V 。50 次充放電循環後之容量維持率為 86.5% 。

[實施例 10]

除改變氫氧化鎂與氧化鋯之量以外，以同於實施例 2 之方法合成正極活性物質，進行組成分析與物性測定並電池功能試驗。其結果組成為 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 。

燒焙後之粉末經由氮吸附法求出比表面積為 $0.35\text{m}^2/\text{g}$ 。用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 為 $12.8\mu\text{m}$ 。鎂及鈦存於粒子表面。

於 25°C 、 $2.75\sim 4.5\text{V}$ 、放電率 0.5C 之初始放電容量為 $186.6\text{mAh}/\text{g}$ ，平均電壓為 4.003V 。50 次充放電循環後之容量維持率為 87.1% 。

同於實施例 2，燒焙後之粉末用 $\text{Cu-K}\alpha$ 線之高感度 X 射線繞射法得到 X 射線繞射光譜。所得光譜示於第 2 圖。自第 2 圖看不出於 $2\theta=28\pm 1^\circ$ 之繞射光譜，得知鋯不作為單獨氧化物存在。

又，經由 X 射線繞射法之解析得知鋯係與鋯固溶約

90%，約 10%存在為 Li_2ZrO_3 。用 SEM 觀察之結果，所得之正極活性物質粉末係一次粒子凝結 30 個以上形成二次粒子。

[實施例 11]

於實施例 2 之鈷原料除用一次粒子凝結 100 個以上形成二次粒子之平均粒徑 D50 為 $12.7\mu\text{m}$ 之氫氧化鈷代替氧代氫氧化鈷以外，以同於實施例 2 之方法合成正極活性物質，進行組成分析與物性測定並電池功能試驗。其結果組成為 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ 。

燒焙後之粉末經由氮吸附法求出比表面積為 $0.43\text{m}^2/\text{g}$ 。用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 為 $14.8\mu\text{m}$ 。鎂及鋯存於粒子表面。

於 25°C 、 $2.75\sim 4.5\text{V}$ 、放電率 0.5C 之初始放電容量為 $190.0\text{mAh}/\text{g}$ ，平均電壓為 4.013V 。50 次充放電循環後之容量維持率為 93.3%。

同於實施例 2，燒焙後之粉末用 $\text{Cu-K}\alpha$ 線之高感度 X 射線繞射法得到 X 射線繞射光譜。其結果看不出於 $2\theta=28\pm 1^\circ$ 之繞射光譜，得知鋯不作為單獨氧化物存在。

又，用 SEM 觀察之結果，所得之正極活性物質粉末係一次粒子凝結 30 個以上形成二次粒子。用此實施例 11 所合成之正極活性物質粉末之電極層之填充性較實施例 2 提高。

[比較例 1]

除不用氫氧化鋁及氧化鋯以外，以同於實施例 1 之方法合成正極活性物質，進行組成分析與物性測定並電池功能試驗。其結果組成爲 LiCoO_2 。

燒焙後之粉末經由氮吸附法求出比表面積爲 $0.32\text{m}^2/\text{g}$ 。用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 爲 $13.3\mu\text{m}$ 。鎂及鉛存於粒子表面。

於 25°C 、 $2.75\sim 4.5\text{V}$ 、放電率 0.5C 之初始放電容量爲 $194.5\text{mAh}/\text{g}$ ，平均電壓爲 4.008V 。50 次充放電循環後之容量維持率爲 74.4% 。 4.3V 充電品之放電起始溫度爲 163°C 。

[比較例 2]

除不用氧化鋯以外，以同於實施例 1 之方法合成正極活性物質，進行組成分析與物性測定並電池功能試驗。其結果組成爲 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 。

燒焙後之粉末經由氮吸附法求出比表面積爲 $0.32\text{m}^2/\text{g}$ 。用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 爲 $13.4\mu\text{m}$ 。鋁存於表面。

於 25°C 、 $2.75\sim 4.5\text{V}$ 、放電率 0.5C 之初始放電容量爲 $189.0\text{mAh}/\text{g}$ ，平均電壓爲 4.016V 。50 次充放電循環後之容量維持率爲 84.2% 。

[比較例 3]

除不用氧化鋯以外，以同於實施例 2 之方法合成正極活性物質，進行組成分析與物性測定並電池功能試驗。其結果組成爲 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 。

燒焙後之粉末經由氮吸附法求出比表面積爲 $0.29\text{m}^2/\text{g}$ 。用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 爲 $13.3\mu\text{m}$ 。鎂存於表面。

於 25°C 、 $2.75\sim 4.5\text{V}$ 、放電率 0.5C 之初始放電容量爲 $190.1\text{mAh}/\text{g}$ ，平均電壓爲 3.980V 。50 次充放電循環後之容量維持率爲 74.7% 。

[比較例 4]

除不用氫氧化鋁以外，以同於實施例 1 之方法合成正極活性物質，進行組成分析與物性測定並電池功能試驗。其結果組成爲 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 。

燒焙後之粉末經由氮吸附法求出比表面積爲 $0.41\text{m}^2/\text{g}$ 。用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 爲 $13.0\mu\text{m}$ 。鋯存於粒子表面。

於 25°C 、 $2.75\sim 4.5\text{V}$ 、放電率 0.5C 之初始放電容量爲 $186.4\text{mAh}/\text{g}$ ，平均電壓爲 4.022V 。50 次充放電循環後之容量維持率爲 66.4% 。

同於實施例 2，燒焙後之粉末用 $\text{Cu-K}\alpha$ 線之高感度 X 射線繞射法得到 X 射線繞射光譜。所得光譜示於第 3 圖。自第 3 圖於 $2\theta=28\pm 1^\circ$ 繞射光譜明顯無法看出，得知鋯約 40% 爲單獨氧化物存在。經由 X 射線繞射法之解析得

知鋇係與鋇固溶約 50%，約 10%存在為 Li_2ZrO_3 。

[比較例 5]

除不用氫氧化鋁以外，以同於實施例 5 之方法合成正極活性物質，進行組成分析與物性測定並電池功能試驗。其結果組成為 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{O}_2$ 。

燒焙後之粉末經由氮吸附法求出比表面積為 $0.43\text{m}^2/\text{g}$ 。用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 為 $11.7\mu\text{m}$ 。鈰存於粒子表面。

於 25°C 、 $2.75\sim 4.5\text{V}$ 、放電率 0.5C 之初始放電容量為 $190.4\text{mAh}/\text{g}$ ，平均電壓為 4.027V 。50 次充放電循環後之容量維持率為 82.7%。

[比較例 6]

除不用氫氧化鋁以外，以同於實施例 8 之方法合成正極活性物質，進行組成分析與物性測定並電池功能試驗。其結果組成為 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ 。

燒焙後之粉末經由氮吸附法求出比表面積為 $0.50\text{m}^2/\text{g}$ 。用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 為 $12.7\mu\text{m}$ 。鈦存於粒子表面。

於 25°C 、 $2.75\sim 4.5\text{V}$ 、放電率 0.5C 之初始放電容量為 $186.4\text{mAh}/\text{g}$ ，平均電壓為 4.020V 。50 次充放電循環後之容量維持率為 78.3%。

[比較例 7]

除不用氫氧化鋁及氧化鋯以外，以同於實施例 3 之方法合成正極活性物質，進行組成分析與物性測定並電池功能試驗。其結果組成爲 $\text{LiCoO}_{1.9924}\text{F}_{0.076}$ 。

燒焙後之粉末經由氮吸附法求出比表面積爲 $0.33\text{m}^2/\text{g}$ 。用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 爲 $13.2\mu\text{m}$ 。氟存於表面。

於 25°C 、 $2.75\sim 4.5\text{V}$ 、放電率 0.5C 之初始放電容量爲 $192.6\text{mAh}/\text{g}$ ，平均電壓爲 4.012V 。50 次充放電循環後之容量維持率爲 78.2% 。

[比較例 8]

除改變氫氧化鋁及氧化鋯之量外，以同於實施例 1 之方法合成正極活性物質，進行組成分析與物性測定並電池功能試驗。其結果組成爲 $\text{LiCo}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2$ 。

燒焙後之粉末經由氮吸附法求出比表面積爲 $0.44\text{m}^2/\text{g}$ 。用雷射散射式粒度分布計求出平均粒徑 D50 爲 $11.9\mu\text{m}$ 。氟存於表面。

於 25°C 、 $2.75\sim 4.5\text{V}$ 、放電率 0.5C 之初始放電容量爲 $181.9\text{mAh}/\text{g}$ ，平均電壓爲 4.021V 。50 次充放電循環後之容量維持率爲 83.3% 。

〔產業上之可利用性〕

如上說明，若根據本發明可提供於有助於鋰離子蓄電

池之高電壓及高容量用途，具備高循環耐久性及高安全性之鋰離子蓄電池用正極材料。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係表示實施例 2 所得正極活性物質粉末之 X 射線繞射光譜圖表，第 2 圖係表示實施例 10 所得正極活性物質粉末之 X 射線繞射光譜圖表，第 3 圖係表示比較例 4 所得正極活性物質粉末之 X 射線繞射光譜圖表。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：鋰蓄電池用正極材料及其製造方法

本發明係關於於一般式 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$ (A 係鋁或鎂、B 係 4 族過渡元素， $0.90 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.97 \leq b \leq 1.00$ 、 $0.0001 \leq c \leq 0.03$ 、 $0.0001 \leq d \leq 0.03$ 、 $1.98 \leq e \leq 2.02$ 、 $0 \leq f \leq 0.02$ 、 $0.0001 \leq c + d \leq 0.03$) 所示之粒子狀之鋰離子蓄電池用正極活性物質，且元素 A、元素 B 及氟係均勻存於粒子之表面附近，於高電壓及高容量用途，得到具循環耐久性及高安全性之鋰離子蓄電池用正極材料。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

拾、申請專利範圍

1.一種鋰蓄電池用正極材料，其特徵為一般式

$\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$ (A 係 Mg、B 係 Zr, $0.90 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.97 \leq b \leq 1.00$ 、 $0.0001 \leq c \leq 0.03$ 、 $0.0001 \leq d \leq 0.03$ 、 $1.98 \leq e \leq 2.02$ 、 $0 \leq f \leq 0.02$ 、 $0.0001 \leq c + d \leq 0.03$) 所示之粒子狀之鋰離子蓄電池用正極活性物質，且元素 A、元素 B 及氟係均勻存於粒子之表面附近，該元素 B 之單獨氧化物之存在量為 20% 以下，更於使用 Cu-K α 線之高感度 X 射線繞射光譜中，未發現 $2\theta = 28 \pm 1^\circ$ 之繞射波峰。

2.如申請專利範圍第 1 項之鋰蓄電池用正極材料，其中該粒子狀之鋰離子蓄電池用正極活性物質所含之以該 A 或 B 所示之元素至少一部份係取代粒子之鈷原子之固溶體。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之鋰蓄電池用正極材料，其中該元素 A 與該元素 B 之原子比係 $0.33 \leq c/d \leq 3.00$ 且 $0.002 \leq c + d \leq 0.02$ 。

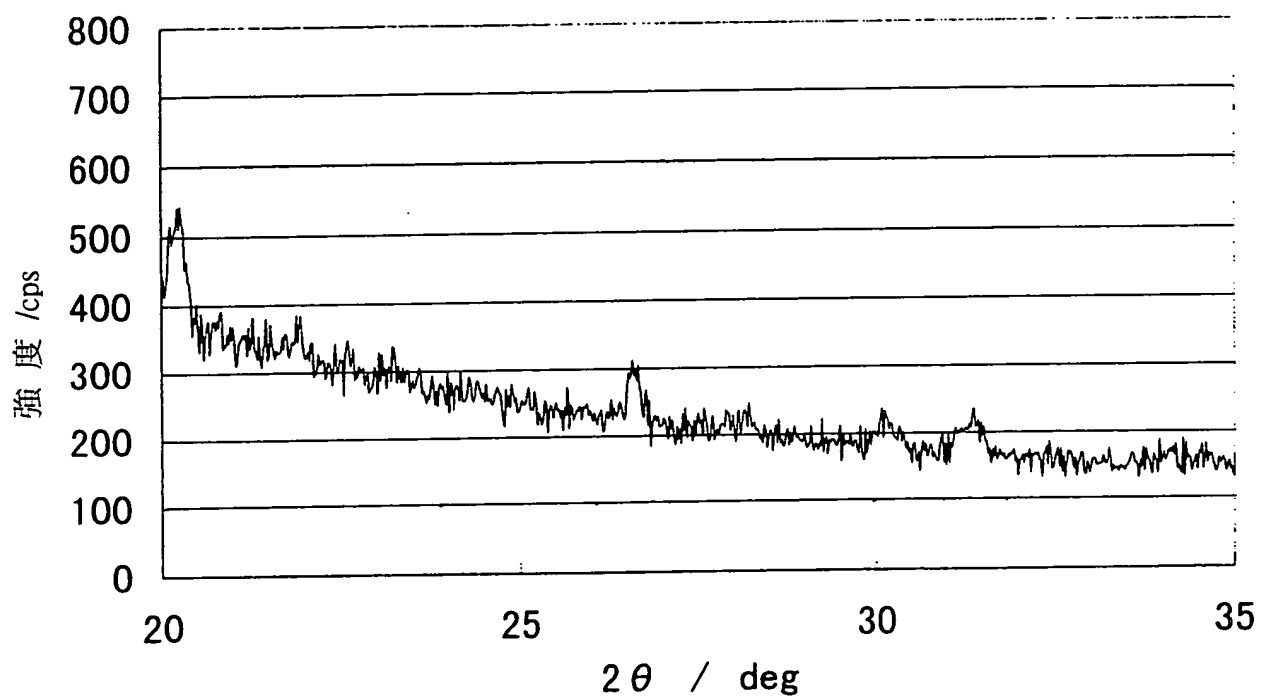
4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之鋰蓄電池用正極材料，其中該粒子狀之鋰離子蓄電池用正極活性物質，係由一次粒子凝結 10 個以上形成二次粒子之粒子所成，該二次粒子之平均粒徑為 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 者。

5.一種鋰蓄電池用正極材料之製造方法，其特徵為係製造於一般式， $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$ (A 係 Mg、B 係 Zr, $0.90 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.97 \leq b \leq 1.00$ 、 $0.0001 \leq c \leq 0.03$ 、 $0.0001 \leq d \leq 0.03$ 、 $1.98 \leq e \leq 2.02$ 、 $0 \leq f \leq 0.02$ 、 $0.0001 \leq c + d \leq$

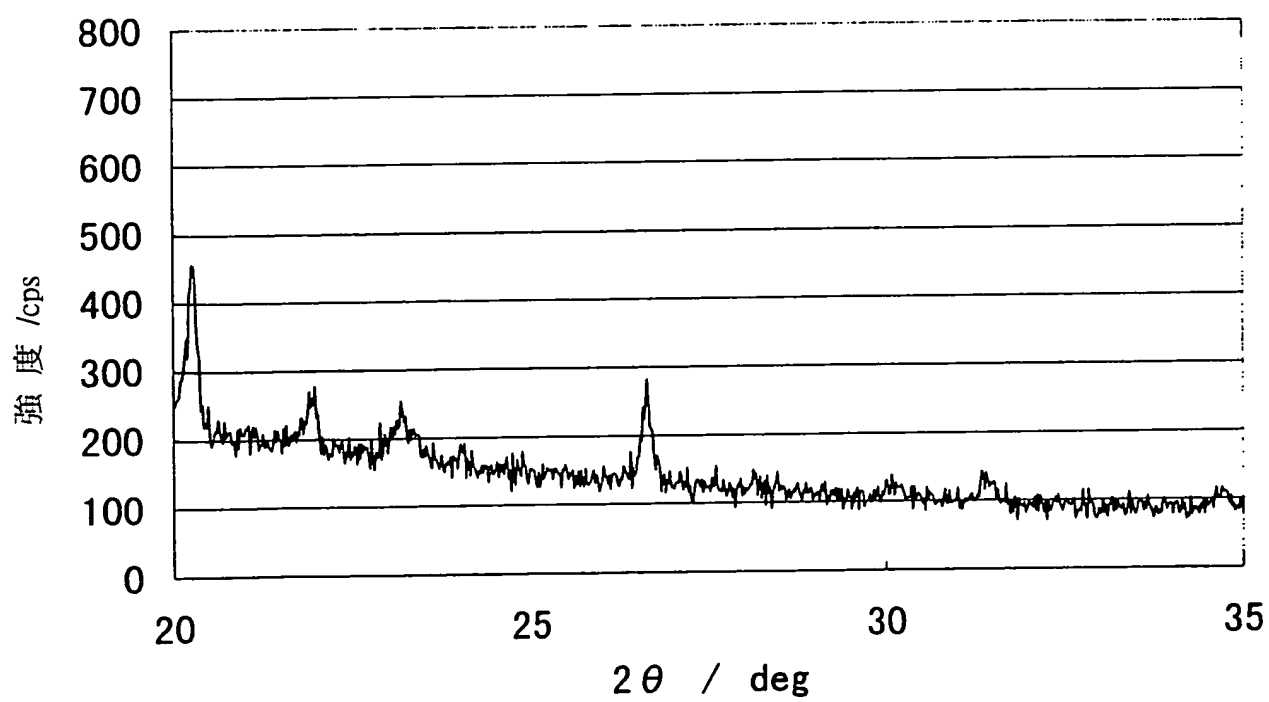
0.03) 所示之粒子狀之鋰離子蓄電池用正極活性物質，且元素 A、元素 B 及氟係均勻存於粒子之表面附近，該元素 B 之單獨氧化物之存在量為 20% 以下，更於使用 Cu-K α 線之高感度 X 射線繞射光譜中，未發現 $2\theta=28\pm1^\circ$ 之繞射波峰之鋰蓄電池用正極材料時，

由一次粒子凝結 10 個以上形成二次粒子之粒子所成，且混合至少含有氧化氫氧化鈷或氫氧化鈷之任一者之鈷原料、碳酸鋰、含該元素 A 及元素 B 之原料經燒焙者。

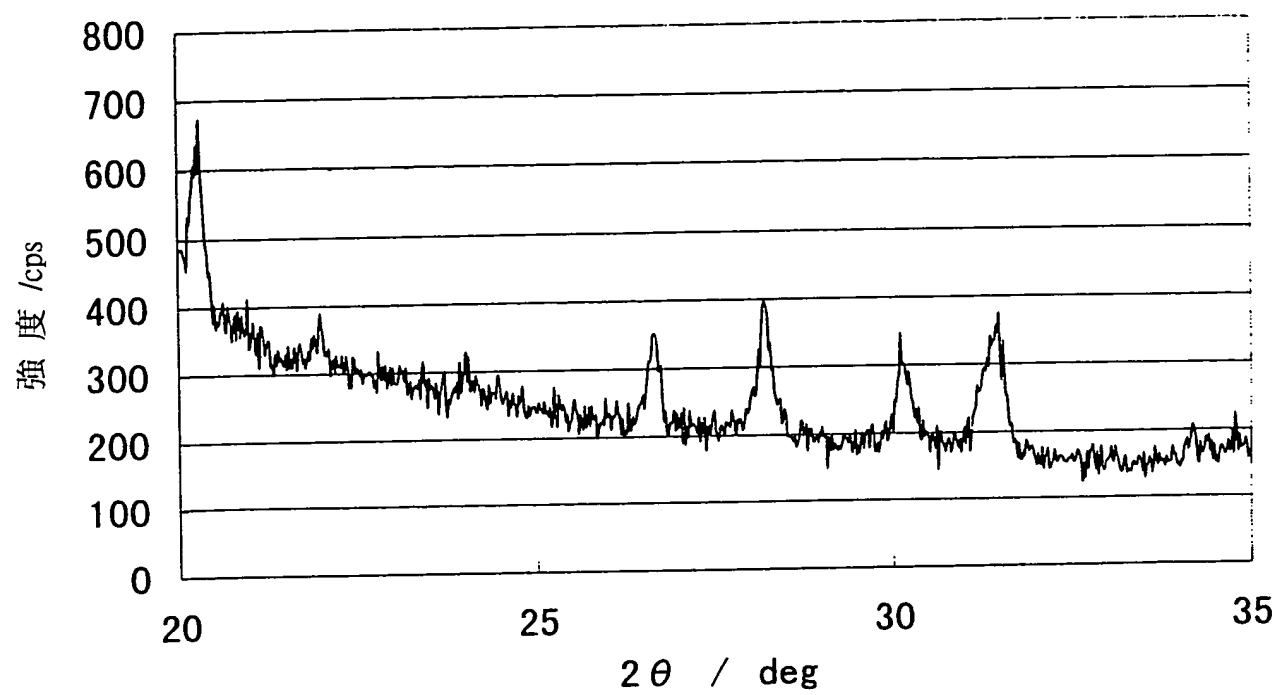
第1圖



第2圖



第3圖



柒、（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無