



(21)申請案號：104122945

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 15 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/505 (2010.01)*

H01M4/525 (2010.01)

(30)優先權：2014/08/29 日本

2014-176599

(71)申請人：豐田自動車股份有限公司 (日本) TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本

(72)發明人：進藤洋平 SHINDO, YOHEI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 24 頁

(54)名稱

鋰離子電池用正極活性物質層之製造方法及鋰離子電池用正極活性物質層

METHOD FOR PRODUCING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL LAYER FOR LITHIUM ION BATTERY, AND POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL LAYER FOR LITHIUM ION BATTERY

(57)摘要

本發明課題在於提供一種鋰離子電池，尤為可改良以高電壓作動的鋰離子電池之耐久性及內電阻的鋰離子電池用正極活性物質層之製造方法。解決手段為，製造鋰離子電池用正極活性物質層的本發明之方法係包括將含有正極活性物質、第 1 鋰鹽、第 2 鋰鹽、及溶媒的正極混合材漿料塗佈於基材上，其後將溶媒乾燥去除；而且，第 1 鋰鹽為磷酸鋰，且第 2 鋰鹽係由碳酸鋰、氫氧化鋰、硝酸鋰、乙酸鋰、硫酸鋰、及彼等的組合所成之群中選出，而且第 2 鋰鹽對第 1 鋰鹽的比例，以鋰原子數為基準係 1~50mol%。

[PURPOSE]

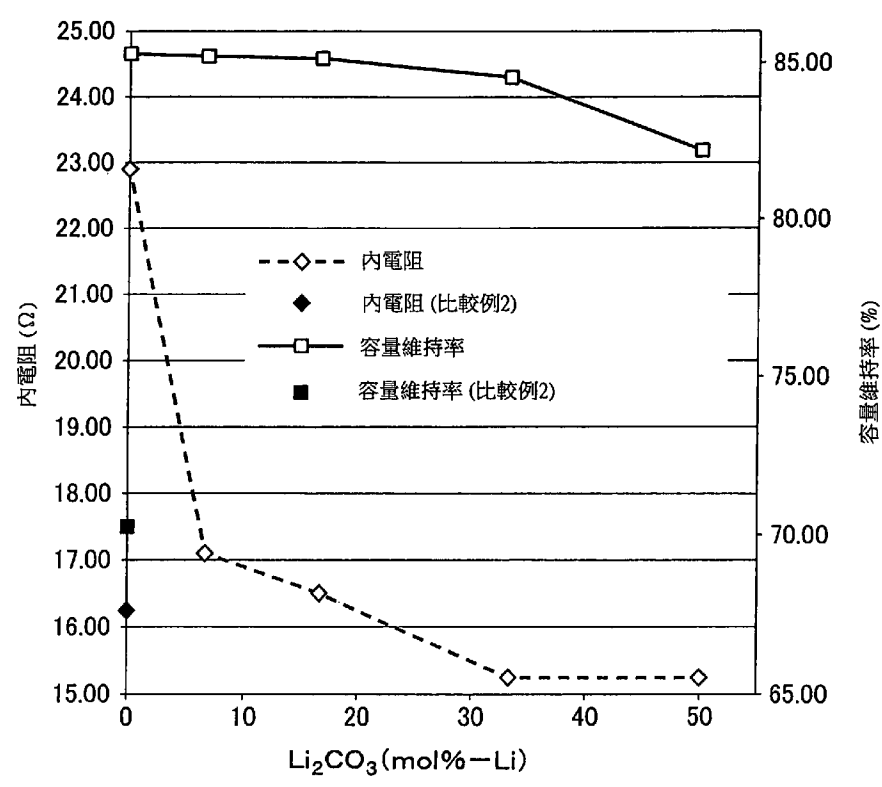
To provide a method for producing a positive electrode active material layer for a lithium ion battery that can improve the durability and internal resistance of a lithium ion battery, and particularly a lithium ion battery that operates at high voltage.

[SOLUTION MEANS]

The method for producing a positive electrode active material layer for a lithium ion battery according to the invention comprises coating a substrate with a positive electrode mixture slurry containing a positive electrode active material, a first lithium salt, a second lithium salt and a solvent, and drying off the solvent. In the present invention, the first lithium salt is lithium phosphate, the second lithium salt is selected from the group consisting of lithium carbonate, lithium hydroxide, lithium nitrate, lithium acetate, lithium sulfate and combinations thereof, and the proportion of the second lithium salt with respect to the first lithium salt is 1 to 50 mol% based on the number of lithium atoms.

指定代表圖：

第 1 圖



201618356

發明摘要

※申請案號：104122945

※申請日：104 年 07 月 15 日

※IPC 分類：

H01m 4/505 (2010.01)
H01m 4/525 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰離子電池用正極活性物質層之製造方法及鋰離子電池用正極活性物質層

Method for producing positive electrode active material layer for lithium ion battery, and positive electrode active material layer for lithium ion battery

【中文】

本發明課題在於提供一種鋰離子電池，尤為可改良以高電壓作動的鋰離子電池之耐久性，及內電阻的鋰離子電池用正極活性物質層之製造方法。

解決手段為，製造鋰離子電池用正極活性物質層的本發明之方法係包括將含有正極活性物質、第 1 鋰鹽、第 2 鋰鹽、及溶媒的正極混合材漿料塗佈於基材上，其後將溶媒乾燥去除；而且，第 1 鋰鹽為磷酸鋰，且第 2 鋰鹽係由碳酸鋰、氫氧化鋰、硝酸鋰、乙酸鋰、硫酸鋰、及彼等的組合所成之群中選出，而且第 2 鋰鹽對第 1 鋰鹽的比例，以鋰原子數為基準係 1~50mol%。

【 英文 】

[PURPOSE]

To provide a method for producing a positive electrode active material layer for a lithium ion battery that can improve the durability and internal resistance of a lithium ion battery, and particularly a lithium ion battery that operates at high voltage.

[SOLUTION MEANS]

The method for producing a positive electrode active material layer for a lithium ion battery according to the invention comprises coating a substrate with a positive electrode mixture slurry containing a positive electrode active material, a first lithium salt, a second lithium salt and a solvent, and drying off the solvent. In the present invention, the first lithium salt is lithium phosphate, the second lithium salt is selected from the group consisting of lithium carbonate, lithium hydroxide, lithium nitrate, lithium acetate, lithium sulfate and combinations thereof, and the proportion of the second lithium salt with respect to the first lithium salt is 1 to 50 mol% based on the number of lithium atoms.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰離子電池用正極活性物質層之製造方法及鋰離子電池用正極活性物質層

Method for producing positive electrode active material layer for lithium ion battery, and positive electrode active material layer for lithium ion battery

【技術領域】

[0001] 本發明係有關於鋰離子電池用正極活性物質層之製造方法、及藉由該方法所製造的鋰離子電池用正極活性物質層。

【先前技術】

[0002] 鋰離子二次電池係屬充放電容量高、可達高輸出化的二次電池廣為人知。目前，鋰離子二次電池主要作為攜帶型電子機器用的電源使用，未來可望作為預測可達普及化的電動車用之電源。

[0003] 鋰離子二次電池係於正極及負極分別具有可嵌入鋰(Li)及使其脫離的活性物質，藉著使鋰離子在兩極間的電解液內移動而使電池作動。在鋰離子二次電池中，作為正極的活性物質，主要是使用鋰鈷複合氧化物等含鋰之金屬複合氧化物，另外作為負極的活性物質，則主

要使用具有多層構造的碳材料。

[0004] 然而，現況之鋰離子二次電池的容量尚未達到可滿足需求的地步，而要求進一步的高容量化。

[0005] 就此而言，近年來，有人提出提高正極的上限動作電位，藉此來提升電池的電池端子間開放電壓。亦即，有人提案：相對於將習知一般的鋰二次電池充電時，充電結束時的電池端子間開放電壓為 4.2V 以下，進一步提高此電壓，可達鋰二次電池的進一步高容量化。然而，電壓若提高，充電時的正極附近之電解液的氧化分解的問題便更形顯著。

[0006] 對此問題，專利文獻 1 中述及，在以高電壓作動的鋰離子電池之正極活性物質層的形成時，除正極活性物質外亦使用無機磷酸鹽，例如磷酸鋰，由此可改良所得鋰離子電池的耐久性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0007]

[專利文獻 1]日本特開 2014-103098 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0008] 專利文獻 1 之正極活性物質層可抑制鋰離子電池，尤為以高電壓作動的鋰離子電池之耐久性的問題。

然而，產業上要求的是除耐久性外，還具有更高之性能的鋰離子電池。

[解決課題之手段]

[0009] 本案發明人等致力研究的結果，想出下述本發明。

[0010] 〈1〉一種鋰離子電池用正極活性物質層之製造方法，其係包括將含有正極活性物質、第1鋰鹽、第2鋰鹽、及溶媒的正極混合材漿料塗佈於基材上，其後將溶媒乾燥去除；而且，

上述第1鋰鹽為磷酸鋰，且上述第2鋰鹽係由碳酸鋰、氫氧化鋰、硝酸鋰、乙酸鋰、硫酸鋰、及彼等的組合所成之群中選出，而且

第2鋰鹽對上述第1鋰鹽的比例，以鋰原子數為基準係1~50mol%。

〈2〉如上述〈1〉項之方法，其中上述第2鋰鹽係由碳酸鋰、氫氧化鋰、及彼等的組合所成之群中選出。

〈3〉如上述〈1〉或〈2〉項之方法，其中上述正極混合材漿料係以對上述正極活性物質而言為0.5~10.0重量%的比例含有上述第1鋰鹽。

〈4〉如上述〈1〉~〈3〉項中任一項之方法，其中上述正極活性物質為鎳-錳尖晶石系正極活性物質。

〈5〉一種鋰離子電池用正極活性物質層，其係以如上述〈1〉~〈4〉項中任一項之方法所製成。

〈6〉一種鋰離子電池，其係依以下層合順序具有正極集電體、如上述〈5〉項之鋰離子電池用正極活性物質層、隔離物、負極活性物質層、及負極集電體，而且非水電解液係含浸於上述正極活性物質層、上述隔離物、及上述負極活性物質層。

〈7〉如上述〈6〉項之鋰離子電池，其係具有開放電壓為 4.3V 以上的區域。

[發明之效果]

[0011] 根據製造鋰離子電池用正極活性物質層的本發明之方法，非僅可改良鋰離子電池，尤為以高電壓作動的鋰離子電池之耐久性，亦可一併改良鋰離子電池的內電阻之基本的特性。

【圖式簡單說明】

[0012]

第 1 圖為表示改變正極混合材漿料中第 2 鋰鹽 (Li_2CO_3) 對第 1 鋰鹽 (Li_3PO_4) 的比例時之鋰離子電池之內電阻及容量維持率的變化的圖 (比較例 1 及實施例 1~4)。

第 2 圖為表示改變正極混合材漿料中第 2 鋰鹽 (LiOH) 對第 1 鋰鹽 (Li_3PO_4) 的比例時之鋰離子電池之內電阻及容量維持率的變化的圖 (比較例 1 及實施例 5~6)。

【實施方式】

[0013]

《鋰離子電池用正極活性物質層之製造方法》

製造鋰離子電池用正極活性物質層的本發明之方法係包括將含有正極活性物質、第 1 鋰鹽、第 2 鋰鹽、及溶媒的正極混合材漿料塗佈於基材上，其後將溶媒乾燥去除。

[0014] 此外，本發明之方法所使用的正極混合材漿料可進一步含有導電材料、黏結劑、及其他的任意之添加成分。又，正極混合材漿料可將上述之正極活性物質、第 1 鋰鹽、第 2 鋰鹽、及溶媒等加以混練而得。

[0015] 據此本發明之方法，非僅可改良鋰離子電池，尤為以高電壓作動的鋰離子電池之耐久性，亦可一併改良鋰離子電池的內電阻之基本的特性。作為以高電壓作動的鋰離子電池，具體而言可舉出開放電壓具有 4.3V (Li/Li^+) 以上的區域的鋰離子電池。

[0016] 不受原理所限定，根據本發明之方法所得到的鋰離子電池用正極活性物質層，可改良具有其之鋰離子電池之耐久性與內電阻的理由，認定為係第 1 及第 2 鋰鹽在正極活性物質層中的正極活性物質粒子上形成薄的被膜，該被膜可抑制正極活性物質粒子上之電解液的氧化分解所致。

[0017]

〈第 1 鋰鹽〉

在本發明之方法中，第 1 鋰鹽為磷酸鋰 (Li_3PO_4)。

第 1 鋰鹽在不損及本發明之效果的範圍能以任意的量使用。例如第 1 鋰鹽，對正極活性物質而言，能以 0.5 重量%以上、1.0 重量%以上、或 1.5 重量%以上的量使用。又，例如第 1 鋰鹽，對正極活性物質而言，能以 10.0 重量%以下、5.0 重量%以下、或 3.0 重量%以下的量使用。

[0018]

〈第 2 鋰鹽〉

第 2 鋰鹽係由碳酸鋰、氫氧化鋰、硝酸鋰、乙酸鋰、硫酸鋰、及彼等的組合，尤為碳酸鋰、氫氧化鋰、及彼等的組合所成之群中選出。第 2 鋰鹽對第 1 鋰鹽，以鋰原子數為基準，能以 1mol%以上、3mol%以上、5mol%以上、7mol%以上的量使用。又，第 2 鋰鹽對第 1 鋰鹽，以鋰原子數為基準，能以 50mol%以下、40mol%以下、或 33mol%以下的量使用。

[0019]

〈正極活性物質〉

作為正極活性物質，可舉出包含由錳、鈷、鎳及鈦中選出的至少 1 種過渡金屬及鋰的金屬氧化物，例如鈷酸鋰（ LiCoO_2 ）、錳酸鋰（ LiMn_2O_4 ）、鎳酸鋰（ LiNiO_2 ）、及此等的組合，例如鎳錳酸鋰、及鎳鈷錳酸鋰。作為鎳鈷錳酸鋰，可舉出例如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。

[0020] 又，本發明之方法係特佳使用於以高電壓作動的鋰離子電池之正極活性物質層的製造，此時，作為正極活性物質，可使用鎳-錳尖晶石系正極活性物質，例如

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-w}$ ($0 < x < 2$, $0 \leq w < 2$) , 尤為 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。此外，鎳-錳尖晶石系正極活性物質的過渡金屬位置，亦可含有鈦 (Ti) 、鐵 (Fe) 等的取代元素。

[0021]

〈溶媒〉

作為溶媒，可使用不會對正極混合材漿料所含有之正極活性物質造成不量影響的非質子性極性溶媒，尤為非質子性極性的有機溶媒，例如 NMP (N-甲基-2-吡咯啉酮) 。

[0022]

〈基材〉

作為供塗佈正極混合材漿料的基材，可使用正極集電體。又，對正極集電體以外的基材塗佈正極混合材漿料時，可於溶媒的乾燥去除之前或之後，將所得正極活性物質層層合於正極集電體。

[0023] 作為正極集電體，可使用任意的集電體，可使用例如銀、銅、金、鋁、鎳、鐵、不鏽鋼、鈦、或彼等的合金等金屬的集電體，尤其可使用鋁或鋁合金的集電體。

[0024]

〈導電材料〉

作為任意之導電材料，可使用例如碳系導電材料，尤為乙炔黑 (AB) 、科琴黑 (註冊商標) 等的碳黑、石墨

(graphite) 。

[0025]

〈 黏結劑 〉

作為任意之黏結劑，可使用例如聚偏二氟乙烯 (PVDF)、苯乙烯丁二烯橡膠 (SBR)、聚四氟乙烯 (PTFE)、羧甲基纖維素 (CMC) 等的聚合物系黏結劑。基於提升鋰離子電池的耐久性觀點，黏結劑較佳為非電解質，特佳為 PVDF。

[0026]

《 鋰離子電池用正極活性物質層 》

本發明之鋰離子電池用正極活性物質層係以製造鋰離子電池用正極活性物質層的本發明之方法所製造的正極活性物質層。

[0027] 據此正極活性物質層，在鋰離子電池，尤為以高電壓作動的鋰離子電池中使用時，可改良鋰離子電池的耐久性及內電阻。

[0028]

《 鋰離子電池 》

本發明之鋰離子電池係依以下層合順序具有正極集電體、本發明之鋰離子電池用正極活性物質層、隔離物、負極活性物質層、及負極集電體。於此鋰離子電池中，非水電解液係含浸於正極活性物質層、隔離物、及負極活性物質層。

[0029] 此鋰離子電池可具有經改良之耐久性及內電

阻。

[0030] 此鋰離子電池特別是尤為以高電壓作動的鋰離子電池，更特別是具有開放電壓為 4.3V (Li/Li^+) 以上的區域的鋰離子電池。此外，此鋰離子電池可為任意之形態，可為例如圓筒型、硬幣型、角型、膜型（層合型）等。

[0031] 諸如上述，不受原理所限定，在本發明之鋰離子電池的正極活性物質層中，認定為第 1 及第 2 鋰鹽在正極活性物質粒子上形成薄的被膜，藉此可抑制正極附近之電解液的氧化分解的問題。因此，茲認為本發明之鋰離子電池，較佳為在製造後進行既定的調整處理，使該被膜確實地形成。

[0032] 該調整處理可藉由以既定的次數重複鋰離子二次電池的充電及放電來實施。實施調整處理時的充電率、放電率、充放電的設定電壓等可以任意設定，俾可獲得較佳之耐久性及內電阻。

[0033]

〈正極集電體及正極活性物質層〉

就正極集電體及正極活性物質層，可參照製造鋰離子電池用正極活性物質層的本發明之方法相關的記載。

[0034]

〈隔離物〉

作為隔離物，可使用多孔性聚乙烯膜（PE）、多孔性聚丙烯膜（PP）、多孔性聚烯烴膜、多孔性聚氯乙烯膜等

的多孔性聚合物膜。又，作為隔離物，亦可使用鋰離子或離子導電性聚合物電解質膜。此等隔離物可單獨或組合使用。基於提高電池輸出性能觀點，較佳使用以上下二層的多孔性聚丙烯膜（PP）包夾多孔性聚乙烯膜（PE）而成的三層包覆隔離物。

[0035]

〈負極活性物質層〉

負極活性物質層係含有負極活性物質，作為該負極活性物質，係可吸留・放出鋰的材料，可使用例如由石墨（graphite）等構成之粉末狀的碳材料、或以非晶質碳被覆天然石墨而成的被覆非晶質碳之天然石墨等。

[0036] 就負極活性物質層的製造，可參照正極活性物質層相關的記載。

[0037] 例如，負極活性物質層可藉由將負極活性物質、溶媒、黏結劑等加以混練而得到負極混合材漿料，再將所得負極混合材漿料塗佈於負極集電體並加以乾燥而得。當黏結劑使用苯乙烯丁二烯橡膠（SBR）時，較佳使用水作為溶媒。

[0038]

〈負極集電體〉

作為負極集電體，可使用對於正極集電體所列示者同樣的材料，尤為銅、鎳或彼等的合金。

[0039]

〈非水電解液〉

非水電解液可為非水溶媒中含有支援電解質的組成物。作為非水溶媒，可舉出由有機電解質、氟系溶媒、碳酸伸丙酯（PC）、碳酸伸乙酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸乙甲酯（EMC）、及彼等的二種以上的組合所成之群中選出的材料。

[0040] 作為非水溶媒，較佳為氟系溶媒，例如氟化碳酸酯。作為具體的氟化碳酸酯，較佳為碳酸甲基-2,2,2-三氟乙酯（MFEC；Carbonic acid, methyl 2,2,2-trifluoroethyl ester；CAS 156783-95-8）、及/或碳酸二氟二甲酯（DFDMC），特佳為將此等以體積比 50 比 50 混合而成者。

[0041] 作為支援電解質，可舉出由 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiI 之鋰化合物（鋰鹽）、及彼等的二種以上的組合所成之群中選出的材料。基於電池電壓之提升及耐久性觀點， LiPF_6 較佳作為支援電解質。

[0042] 茲參照以下所示實施例對本發明更詳細地加以說明，惟本發明之範圍鋰當不受此等實施例及上述之說明所限定。

[實施例]

[0043]

〈比較例 1〉

（正極的製作）

將鎳-錳尖晶石系正極活性物質（ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ）、作為第 1 鋰鹽的磷酸鋰（ Li_3PO_4 ）、作為導電材料的乙炔黑混合，進而添加作為溶媒的 n-甲基吡咯啉酮（NMP）、及溶於該溶媒之作為黏結劑的聚偏二氟乙烯（PVDF），製成正極混合材漿料。

[0044] 於此，作為第 1 鋰鹽的磷酸鋰對正極活性物質的比例為 1.0 重量%。又，正極活性物質、作為導電材料的乙炔黑與作為黏結劑的聚偏二氟乙烯的混合比例為 85：10：5（質量比）。

[0045] 將所得正極混合材漿料藉由刮刀法塗佈於作為正極集電體的鋁箔（ $15\mu\text{m}$ 厚）上，於空氣中在約 80°C 下加以乾燥，去除作為溶媒的 n-甲基吡咯啉酮（NMP），進一步在 120°C 下以 10 小時進行真空乾燥，而於正極集電體上形成正極活性物質層。

[0046] 其後，藉由按壓正極集電體及正極活性物質層，使此等相互壓合，而得到電極面積 1.77cm^2 （直徑 1.5cm 之圓形）的正極集電體及正極活性物質層。

[0047]

（鋰二次電池的製作）

使用作為負極活性物質的石墨、作為黏結劑的羧甲基纖維素（CMC）及苯乙烯丁二烯橡膠（SBR）、及作為溶媒的水，得到負極混合材漿料，將其施用於作為負極集電體的銅箔上，得到負極集電體及負極活性物質層。

[0048] 又，使正極集電體及正極活性物質層、隔離

物、負極集電體及負極活性物質層層合，其後含浸電解液，製成 CR2032 型之兩極式硬幣型電池。於此，隔離物係以上下二層的多孔性聚丙烯膜（PP）包夾多孔性聚乙烯膜（PE）而成的三層包覆隔離物。又，電解液係在碳酸仲乙酯（EC）與碳酸乙甲酯（EMC）的混合溶媒（EC 及 EMC 之體積比率 3：7）中以 1mol/dm^3 的濃度溶有作為支援電解質的六氟磷酸鋰（ LiPF_6 ）而成者。

[0049]

〈實施例 1～4〉

除了以鋰原子數為基準，對作為第 1 鋰鹽的磷酸鋰（ Li_3PO_4 ），分別以 7mol%（實施例 1）、17mol%（實施例 2）、33mol%（實施例 3）、及 50mol%（實施例 4）的比例使用作為第 2 鋰鹽的碳酸鋰（ Li_2CO_3 ）來製作正極混合材漿料以外係以與比較例 1 同樣的方式，製成 CR2032 型之兩極式硬幣型電池。

[0050]

〈實施例 5 及 6〉

除了以鋰原子數為基準，對作為第 1 鋰鹽的磷酸鋰（ Li_3PO_4 ），分別以 17mol%（實施例 5）、及 50mol%（實施例 6）的比例使用作為第 2 鋰鹽的氫氧化鋰（ LiOH ）來製作正極混合材漿料以外係以與比較例 1 同樣的方式，製成 CR2032 型之兩極式硬幣型電池。

[0051]

〈比較例 2〉

除未使用作為第 1 鋰鹽的磷酸鋰 (Li_3PO_4) 來製作正極混合材漿料，亦即在第 1 及第 2 鋰鹽均未使用下製作正極混合材漿料以外係以與比較例 1 同樣的方式，製成 CR2032 型之兩極式硬幣型電池。

[0052]

〈評定〉

利用充放電試驗裝置（北斗電工製；HJ-1001 SM8A），在溫度 25°C 下，取電流值為 $0.2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，求出 $3.5\text{V} \sim 5.5\text{V}$ 之範圍的電池容量。由測得之電池的容量算出 1C 速率，作為調整處理係以 1C 速率進行 3 次充放電。

[0053]

（內電阻的評定）

在上述的調整處理之後，充電至 SOC（充電狀態）60%，經過 30 分鐘靜置後，在 25°C 下以 1C 速率、3C 速率、及 5C 速率進行放電，由 10 秒後的過電壓，評定電池的內電阻。將結果示於表 1、以及第 1 圖及第 2 圖。

[0054]

（容量維持率的評定）

在上述的調整處理之後，於 60°C 下，定電流充電至 4.9V 後，以 2C 速率放電至 3.5V ，以此時之放電容量作為初始電池容量。其後，重複「充電至 4.9V 後，以 2C 之放電率放電至 3.5V 」的循環共計 200 循環，以第 200 循環的放電容量作為耐久後電池容量，求出電池的容量維持

率。將結果示於表 1、以及第 1 圖及第 2 圖。此外，電池的容量維持率（%）係以下式求得。

[0055] 容量維持率（%）=（耐久後電池容量/初始電池容量）×100

[0056]

[表 1]

表 1

	第 1 鋰鹽		第 2 鋰鹽		電阻 (Ω)	容量維持率 (%)
	種類	對正極活性物質的添加量 (質量%)	種類	對第 1 鋰鹽的添加量 (質量%) (mol % - Li)		
比較例 1	Li ₃ PO ₄	1.0	無	0	22.90	85.28
實施例 1	Li ₃ PO ₄	1.0	Li ₂ CO ₃	7	17.10	85.20
實施例 2	Li ₃ PO ₄	1.0	Li ₂ CO ₃	17	16.50	85.13
實施例 3	Li ₃ PO ₄	1.0	Li ₂ CO ₃	33	15.25	84.53
實施例 4	Li ₃ PO ₄	1.0	Li ₂ CO ₃	50	15.25	82.20
比較例 1	Li ₃ PO ₄	1.0	無	0	22.90	85.28
實施例 5	Li ₃ PO ₄	1.0	LiOH	17	16.90	84.40
實施例 6	Li ₃ PO ₄	1.0	LiOH	50	16.50	82.70
比較例 2	—	0	—	0	16.25	70.25



[0057] 如表 1 所示，就正極混合材漿料除第 1 鋰鹽（ Li_3PO_4 ）外亦含有第 2 鋰鹽（ Li_2CO_3 或 LiOH ）的實施例 1～6，與正極混合材漿料不含第 1 及第 2 鋰鹽的比較例 2 相比，可改良鋰離子電池的容量維持率，同時可減小電池的內電阻。

[0058] 又，如表 1、以及第 1 圖及第 2 圖所示，就正極混合材漿料除第 1 鋰鹽（ Li_3PO_4 ）外亦含有第 2 鋰鹽（ Li_2CO_3 或 LiOH ）的實施例 1～6，與正極混合材漿料含有第 1 鋰鹽且不含第 2 鋰鹽的比較例 1 相比，均可將鋰離子電池的容量維持率維持於同等程度，同時可減小電池的內電阻。

[0059] 此外，在實施例中，係使用碳酸鋰或氫氧化鋰作為第 2 鋰鹽，惟分解容易度為同等程度的硝酸鋰、乙酸鋰、及硫酸鋰亦可同樣地使用。又，在實施例中，係使第 2 鋰鹽對第 1 鋰鹽的添加量在 7～50mol%-Li 的範圍內變化，由第 1 圖及第 2 圖可理解，當有第 2 鋰鹽存在時亦可獲得本發明之效果，例如第 2 鋰鹽以 1mol%-Li 以上的量存在時存有相當之效果。

申請專利範圍

1.一種鋰離子電池用正極活性物質層之製造方法，其係包括將含有正極活性物質、第 1 鋰鹽、第 2 鋰鹽、及溶媒的正極混合材漿料塗佈於基材上，其後將溶媒乾燥去除；而且，

前述第 1 鋰鹽為磷酸鋰，且前述第 2 鋰鹽係由碳酸鋰、氫氧化鋰、硝酸鋰、乙酸鋰、硫酸鋰、及彼等的組合所成之群中選出，而且

第 2 鋰鹽對前述第 1 鋰鹽的比例，以鋰原子數為基準係 1～50mol%。

2.如請求項 1 之方法，其中前述第 2 鋰鹽係由碳酸鋰、氫氧化鋰、及彼等的組合所成之群中選出。

3.如請求項 1 或 2 之方法，其中前述正極混合材漿料係以對前述正極活性物質而言為 0.5～10.0 重量%的比例含有前述第 1 鋰鹽。

4.如請求項 1～3 中任一項之方法，其中前述正極活性物質為鎳-錳尖晶石系正極活性物質。

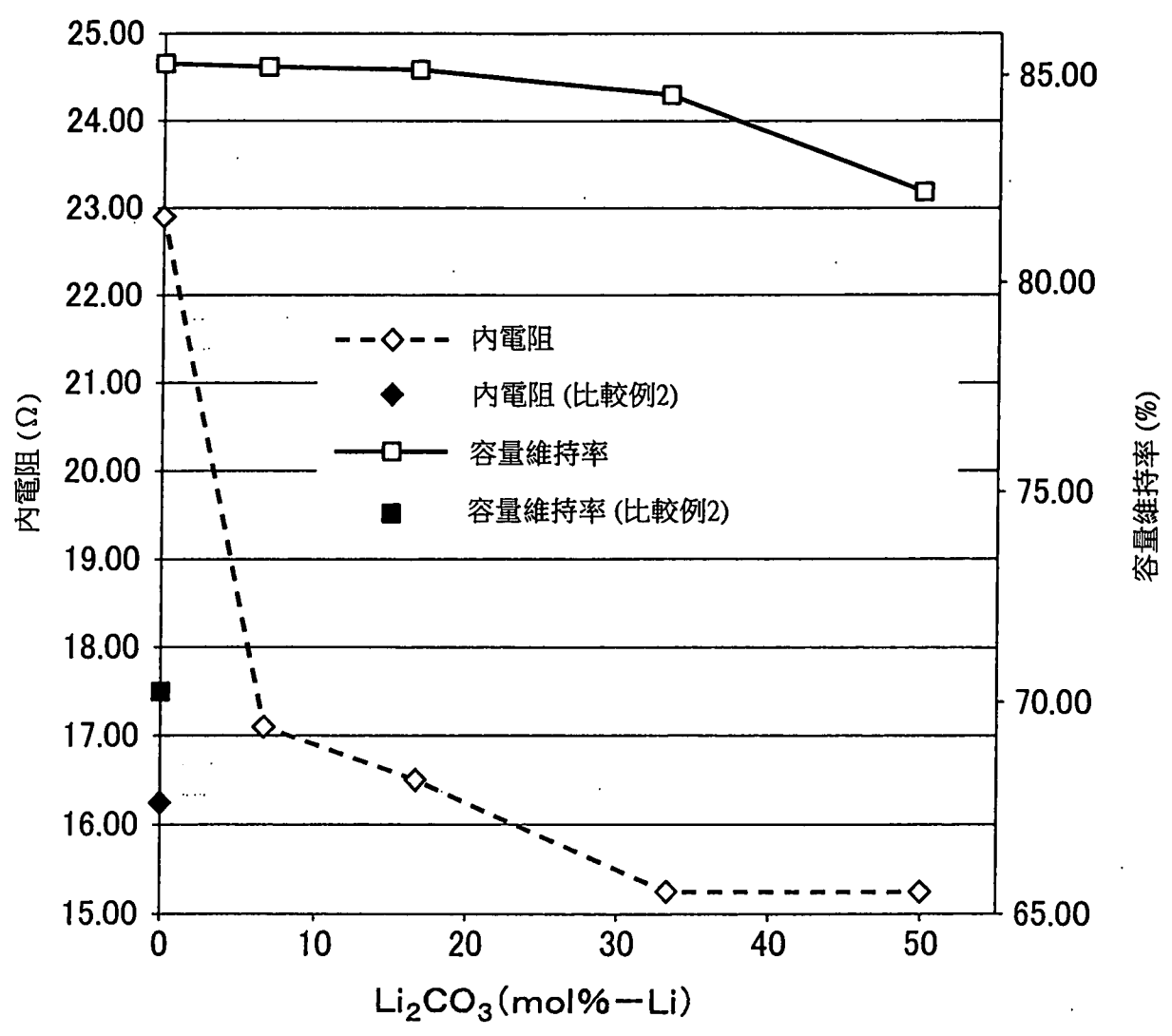
5.一種鋰離子電池用正極活性物質層，其係以如請求項 1～4 中任一項之方法所製成。

6.一種鋰離子電池，其係依以下層合順序具有正極集電體、如請求項 5 之鋰離子電池用正極活性物質層、隔離物、負極活性物質層、及負極集電體，而且非水電解液係含浸於前述正極活性物質層、前述隔離物、及前述負極活性物質層。

7.如請求項 6 之鋰離子電池，其係具有開放電壓為
4.3V 以上的區域。

圖式

第 1 圖



第 2 圖

