

公告本

申請日期	89 11 6
案 號	89123355
類 別	H01M 10/40, 4/50

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 478189
~~新 型~~

一、發明 新型 名稱	中 文	非水性二次電池
	英 文	NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY
二、發明人 創作	姓 名	1. 井町直希 NAOKI IMACHI 2. 渡邊浩志(渡辺浩志) HIROSHI WATANABE 3. 生川訓 SATOSHI NARUKAWA
	國 籍	日本國
三、申請人	住、居所	1. 日本國兵庫縣洲本市大野 754-1-302 754-1-302 Ohno, Sumoto-shi, Hyogo, Japan 2. 日本國兵庫縣洲本市炬口 1-1-36-103 1-1-36-103 Takenokuchi, Sumoto-shi, Hyogo, Japan 3. 日本國兵庫縣洲本市上物部 500-4 500-4 Kamimonobe, Sumoto-shi, Hyogo, Japan
	姓 名 (名稱)	三洋電機股份有限公司 SANYO ELECTRIC CO., LTD.
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 號 2-5-5, Keihanhondori, Moriguchi-shi, Osaka, Japan
	代 表 人 姓 名	近藤定男 SADA O KONDO

裝

訂

線

(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
1999 年 11 月 12 日 特願平 11-322150(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)

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明⁽¹⁾

[發明背景]

[發明領域]

本發明係有關非水性二次電池，包括用能夠嵌入 (intercalating)/解嵌入 (deintercalating) 鋰離子的活性負電極材料所製成之負電極；由尖晶石型氧化錳鋰作為主活性正電極材料所製成之正電極；及含有非水性溶劑之電解質。

[相關技藝說明]

最近數年內，供可攜式電子和通訊設備例如行動電話和筆記型個人電腦所用的電池實際上已使用具有低重量和高電容量的可再充電式非水性電池，例如鋰離子電池，其包括能夠嵌入/解嵌入鋰離子的合金或碳材料作為活性負電極材料；及含鋰的過渡金屬氧化物，例如氧化鈷鋰 (LiCoO_2)、鎳酸鋰 (LiNiO_2) 和氧化錳鋰 (LiMn_2O_4) 作為正電極材料。

於前述構成非水性電池作為正電極材料的含鋰過渡金屬氧化物中，氧化鎳鋰 (LiNiO_2) 具有高電容量，但其大缺點為在安全性與各種性質上比氧化鈷鋰 (LiCoO_2) 差。例如，氧化鎳鋰 (LiNiO_2) 展現出高度的過電壓 (overvoltage)。再者，氧化錳鋰 (LiMn_2O_4) 有豐盛出產因而可用低價取得，但其大缺點為具有低能量密度且錳本身會在高溫會溶解。因此，氧化錳鋰 (LiMn_2O_4) 比氧化鈷鋰 (LiCoO_2) 差。所以，目前實用上主要採用氧化鈷鋰 (LiCoO_2) 作為含鋰的過渡金屬氧化物。

不過，由於這種類型的非水性電池不僅用於消費者的

五、發明說明(2)

小型裝置，例如小型視頻攝影機，行動電話，筆記型個人電腦和其他可攜式電子和通訊設備，而且也用於大型裝置，例如混合型汽車，因此，豐盛產出固而可用低價取得之氧化錳鋰(LiMn_2O_4)即被提出作為比氧化錳鋰產量較少的氧化鈷鋰(LiCoO_2)之替代物。在這種情況下，為了消除低能量密度氧化錳鋰(LiMn_2O_4)的問題，JP-A-9-293538(“JP-A”於此處係指“未經審查即公開的日本專利申請案”)揭示將氧化鈷鋰(LiCoO_2)或氧化鎳鋰添加到氧化錳鋰(LiMn_2O_4)以期消除此種問題。

不過，即便是上述 JP-A-9-293538 中所提作法也仍有不合意處。於包括作為活性正電極材料的氧化錳鋰(LiMn_2O_4)之正電極中，有待改良的特別重要性質為高溫循環性質及貯存性質。提及高溫循環性質，已有許多研究經由添加外來元素或經由他作法來安定化晶體結構。不過，鉻或其他有效的取代元素為有害的物質。另外，大量添加此等取代元素時，會造成諸如能量密度劣化之問題。因而，至今仍未有實用的解決之道。

提及貯存性質，氧化錳鋰(LiMn_2O_4)容易與電解溶液反應進行自身放電作用，最後促成損及電池性質之氣體產生。當電池係放電貯存時，這種現象即顯著發生。再者，在高溫貯存時，錳會溶解而產生大量氣體。至今尚未有改良貯存性質的有效手段。

[發明概述]

本發明係精細計量以解決上述諸問題。(本發明的目的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

為提供一種非水性二次電池雖然使用氧化錳鋰(LiMn_2O_4)作為主活性正電極材料，但可抑制自身放電，且展現出優良的放電貯存性質及高溫貯存性質，高放電操作電壓，高能量密度和改善的安全性。

於此目的上，本發明非水性二次電池包括正電極，係用其晶格經鎂或鋁部份取代的尖晶石型氧化錳鋰混合氧化鈷鋰所製成者；及非水性溶劑，具有摻加到其中的碳酸伸乙烯酯(VC)。

該尖晶石型氧化錳鋰具有強氧化劑之作用，因而可與電解溶液或電解質鹽反應產生大量氣體。如此不僅會使電池性質劣化，而且會產生異常的內壓，使電池變形並造成電解溶液漏洩，損及電池的安全性。

不過，經鎂或鋁部份取代的晶格可壓抑尖晶石型氧化錳鋰的活性，因而減低在高溫充電貯存期間的電池劣化及氣體產生。將具有抑制與電解溶液反應作用的氧化鈷鋰摻入可促成氣體產生量和電壓降的減低，因而提升電容量的百分維持率及電容量的百分回收率。隨著氧化鈷鋰添加量的增加，此種現象會變得更為顯著。於非水性溶劑中摻加碳酸伸乙烯酯(VC)會因為碳酸伸乙烯酯形成主要在負電極上的分解產物膜而鬆弛與非水性電解質的反應，因而進一步降低氣體產生量。結果，可以得到具有優良放電貯存性質和高溫貯存性質，高放電操作電壓，高能量密度和增進安全性之非水性二次電池。

隨著氧化鈷鋰添加量的增加，所得緩衝作用會變得更

五、發明說明(4)

為顯著。因此，該氧化鈷鋰的添加量較佳為以該活性正電極材料總重量為基準之 0.05 份(5 重量%)。由於通常認為氧化鈷鋰的放電操作電壓低於氧化錳鋰，因此與氧化鈷鋰混合的氧化錳鋰之放電操作電壓係低於單獨氧化錳鋰所具者。不過，由於氧化鈷鋰具有比氧化錳鋰較佳的電子傳導係數，因此氧化鈷鋰的摻加會造成放電操作電壓之上升。

不過，當氧化鈷鋰的添加量大於以活性正電極材料總重量為基準的 0.3 份(30 重量%)時，氧化鈷鋰本身的效應會變得更為顯著，因而使過量充電性質劣化。因此，氧化鈷鋰的添加量較佳為降至低於 0.3 份(30 重量%)。總之，氧化鈷鋰的添加量較佳需滿足 $0.05 \leq B/(A+B) < 0.3$ ，更佳 $0.05 \leq B/(A+B) < 0.2$ 之關係，其中 A 表示其晶格經鎂或鋁部份取代的尖晶石型氧化錳鋰的質量，B 表示氧化鈷鋰的質量。

隨著碳酸伸乙烯酯(VC)添加得更多，在負電極上形成的分解產物膜之厚度會增加，使得與非電解質的反應更為鬆弛，因而可進一步減低氣體產生量。不過，當碳酸伸乙烯酯的添加量太大時，在電極板表面上的阻抗性成分含量會增加。因此，碳酸伸乙烯酯(VC)的添加量需要限制達恰當的膜厚。碳酸伸乙烯酯的添加量較佳為以非水性溶劑總重量為基準的 0.03 份(3 重量%)或更低量。

經鎂或鋁所取代的尖晶石型氧化錳鋰中，鋰和鎂或鋰和鋁對錳 $(Li+Mg)/Mn$ 或 $(Li+Al)/Mn$ 在高溫下(60℃)的每原子比之電容量維持率係經由實驗測定。結果，隨著原

(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)

子比的增加，在高溫下的電容量維持率也增加。不過，當該原子比增加到超過 0.62 時，高溫電容量維持率即不再增加。另一方面，隨著原子比的增加，對活性正電極材料的電容量比會減低。因此，該原子比 $((\text{Li} + \text{Mg})/\text{Mn}$ 或 $(\text{Li} + \text{Al})/\text{Mn})$ 的上限較佳為 0.62 或更低者。

再者，隨著原子比 $((\text{Li} + \text{Mg})/\text{Mn}$ 或 $(\text{Li} + \text{Al})/\text{Mn})$ 的減低，錳會在高溫下更為溶解且沈積在負電極上，損及電極板的表面狀況。因此，在電解溶液中摻加碳酸伸乙烯酯可促使碳酸伸乙烯酯電解分解在負電極側上而於負電極上形成薄膜，因而抑制錳的溶解。不過，在錳更為溶解的區域中，錳的溶解效應顯得超過碳酸伸乙烯酯在負電極上形成膜的量，促成電容量維持率的突然下降。這種現象係發生在原子比 $((\text{Li} + \text{Mg})/\text{Mn}$ 或 $(\text{Li} + \text{Al})/\text{Mn})$ 於 0.54 附近的區域中。經認為隨著碳酸伸乙烯酯添加量的增加，原子比會朝較小側偏移。不過，由於碳酸伸乙烯酯添加量的增加具有不良效應，原子比 $((\text{Li} + \text{Mg})/\text{Mn}$ 或 $(\text{Li} + \text{Al})/\text{Mn})$ 的下限較佳為 0.54 或更高者。

如上述，該原子比的上限係在高溫及對活性正電極材料的電容量比所決定。該原子比的下限係由碳酸伸乙烯酯與電容量維持率間的關係所決定。

終究，從上述觀點看來，該原子比係決定使得該原子比滿足 $0.54 \leq (\text{Li} + \text{M}(\text{M} = \text{Mg}, \text{Al}))/\text{Mn} \leq 0.62$ 之關係式。

本發明經鎂或鋁取代的尖晶石型氧化錳鋰混合氧化鈷鋰製成的正電極特徵在於不僅可應用於包括有機電解溶液

(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)

的非水性二次電池，而且也可應用於包括聚合物固體電解質之狀水性電池。聚合物固體電解質具有比電解溶液更大的黏度，因而難以被僅用經錳或鋁取代的尖晶石型氧化錳鋰所製成的正電極所維持。不過，經鎂或鋁取代的尖晶石型氧化錳鋰混合氧化鈷鋰所製成的正電極可形成更薄，因而可消除電解質持留不良的問題。

有關聚合物固體電解質，較佳者使用選自下列所成組合中的聚合物膠凝所得固體電解質：以聚碳酸酯為主的固體聚合物，以聚丙烯腈為主的固體聚合物，包括二或多種此等聚合物的共聚物或交聯聚合物，及以氟為主的固體聚合物，例如聚偏氟乙烯(PVdF)，鋰鹽和電解溶液的組合。

[圖式簡略說明]

第1圖為闡示氧化鈷鋰添加量與氣體產生量間的關係圖形，其中將電池充電到4.2V後，貯存在60°C溫度下20天；

第2圖為闡示氧化鈷鋰添加量與氣體產生量間的關係圖形，其中將電池放電到3.0V後，貯存在60°C溫度下20天；

第3圖為闡示不含碳酸伸乙烯酯的電池在3C過量充電時間與充電電流，電池電壓與電池表面溫度間的關係圖形；

第4圖為闡示包括碳酸伸乙烯酯的電池在3C過量充電時間與充電電流，電池電壓與電池表面溫度間的關係圖形；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

五、發明說明(7)

第 5 圖為闡示包括經鎂取代氧化錳鋰作為主活性正電極材料的電池之充電—放電循環與 60℃ 下電容量百分維持率間的關係圖形；

第 6 圖為闡示包括經鋁取代氧化錳鋰作為主活性正電極材料的電池之充電—放電循環與 60℃ 下電容量百分維持率間的關係圖形；

第 7 圖為闡示碳酸伸乙烯酯添加量與放電電容量間的關係圖形；

第 8 圖為闡示原子比 $((\text{Li} + \text{Mg})/\text{Mn})$ 與 60℃ 和第 300 循環的電容量百分維持率間的關係圖形；

第 9 圖為闡示原子比 $((\text{Li} + \text{Al})/\text{Mn})$ 與 60℃ 和第 300 循環的電容量百分維持率間的關係圖形；

第 10 圖為闡示原子比 $((\text{Li} + \text{M}(\text{M} = \text{Mg}, \text{Al}))/\text{Mn})$ 與對活性正電極材料的電容量間的關係圖形。

較佳具體實例說明

下文將說明本發明所示具體實例。

1. 正電極之製備

(1) 包括經鎂取代的尖晶石型氧化錳鋰之正電極

以預定比例混合由 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$ 所代表之經鎂取代的尖晶石型氧化錳鋰與由 LiCoO_2 所代表之氧化鈷鋰。然後於該等混合物中各添加適量以碳為主之導電劑和石墨。其後將如此所得混合粉末各裝填至混合裝置中(如，由 HOSOKAWA MICRON CORP. 所製 Type AM-15F 機械融合裝置)。接著以 1,500 轉/分(1,500r.p.m.)的轉速操作該等

(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)

混合裝置 10 分鐘，使得經混合粉末各在壓縮，壓緊與剪切下攪拌形成混合活性正電極材料。這種混合作用會促使氧化鈷鋰與該經鎂取代的尖晶石型氮化錳鋰發生電接觸。隨後，將這些混合活性正電極材料與以氟樹脂為主的黏合劑以預定比例混合而得正電極化合物。隨後，將這些正電極化合物各施加到由鋁箔所製正電極集極之兩側上，再予以乾燥。其後，將塗覆材料各輥壓至預定厚度而得包括經鎂取代的尖晶石型氧化錳鋰之正電極板 x。

於這些正電極板 x 中，正電極板 x1 係用 100:0(後文以重量計)以 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$ 所代表經鎂取代尖晶石型氧化錳鋰和以 LiCoC_2 所代表氧化鈷鋰的混合物製得者，正電極板 x2 係用 95:5 經鎂取代尖晶石型氧化錳鋰和氧化鈷鋰的混合物製得者，正電極板 x3 係用 90:10 經鎂取代尖晶石型氧化錳鋰和氧化鈷鋰的混合物製得者，正電極板 x4 係用 80:20 經鎂取代尖晶石型氧化錳鋰和氧化鈷鋰的混合物製得者，正電極板 x5 係用 70:30 經鎂取代尖晶石型氧化錳鋰和氧化鈷鋰的混合物製得者，而正電極板 x6 係用 0:100 經鎂取代尖晶石型氧化錳鋰和氧化鈷鋰的混合物製得者。

(2) 包括經鋁取代的尖晶石型氧化錳鋰之正電極

以預定比例混合由 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$ 所代表之經鋁取代的尖晶石型氧化錳鋰與由 LiCoO_2 所代表之氧化鈷鋰。然後於該等混合物中各添加適量以碳為主之導電劑和石墨。其後將如此所得混合粉末各裝填至混合裝置中(如，由 HOSOKAWA MICRON CORP. 所製 Typc AM-15F 機械融

五、發明說明(9)

合裝置)。接著以 1,500 轉/分(1,500r.p.m.)的轉速操作該等混合裝置 10 分鐘，使得經混合粉末各在壓縮，壓緊與剪切下攪拌形成混合活性正電極材料。這種混合作用會促使氧化鈷鋰與該經鋁取代的尖晶石型氮化錳鋰發生電接觸。隨後，將這些混合活性正電極材料與以氟樹脂為主的黏合劑以預定比例混合而得正電極化合物。隨後，將這些正電極化合物各施加到由鋁箔所製正電極集極之兩側上，再予以乾燥。其後，將塗覆材料各輥壓至預定厚度而得包括經鋁取代的尖晶石型氧化錳鋰之正電極板 y。

於這些正電極板 y 中，正電極板 y1 係用 100:0(後文以重量計)以 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$ 所代表經鋁取代尖晶石型氧化錳鋰和以 LiCoC_2 所代表氧化鈷鋰的混合物製得者，正電極板 y2 係用 95:5 經鋁取代尖晶石型氧化錳鋰和氧化鈷鋰的混合物製得者，正電極板 y3 係用 90:10 經鋁取代尖晶石型氧化錳鋰和氧化鈷鋰的混合物製得者，正電極板 y4 係用 80:20 經鋁取代尖晶石型氧化錳鋰和氧化鈷鋰的混合物製得者，正電極板 y5 係用 70:30 經鋁取代尖晶石型氧化錳鋰和氧化鈷鋰的混合物製得者，而正電極板 y6 係用 0:100 經鋁取代尖晶石型氧化錳鋰和氧化鈷鋰的混合物製得者。

(3) 包括未經取代的尖晶石型氧化錳鋰之正電極

以預定比例混合由 $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ 所代表之尖晶石型氧化錳鋰與由 LiCoO_2 所代表之氧化鈷鋰。然後於該等混合物中各添加適量以碳為主之導電劑和石墨。其後將如此所得混合粉末各裝填至混合裝置中(如，由 HOSOKAWA

五、發明說明 (10)

MICRON CORP. 所製 Type AM-15F 機械融合裝置)。接著以 1,500 轉/分(1,500r.p.m.)的轉速操作該等混合裝置 10 分鐘，使得經混合粉末各在壓縮，壓緊與剪切下攪拌形成混合活性正電極材料。這種混合作用會促使氧化鈷鋰與該氧化錳鋰發生電接觸。隨後，將這些混合活性正電極材料與以氟樹脂為主的黏合劑以預定比例混合而得正電極化合物。隨後，將這些正電極化合物各施加到由鋁箔所製正電極集極之兩側上，再予以乾燥。其後，將塗覆材料各輥壓至預定厚度而得包括未經取代的尖晶石型氧化錳鋰之正電極板 z。

於這些正電極板 z 中，正電極板 z1 係用 100:0 由 $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ 所代表尖晶石型氧化錳鋰和以 LiCoC_2 所代表氧化鈷鋰的混合物製得者，正電極板 z2 係用 95:5 尖晶石型氧化錳鋰和氧化鈷鋰的混合物製得者，正電極板 z3 係用 90:10 尖晶石型氧化錳鋰和氧化鈷鋰的混合物製得者，正電極板 z4 係用 80:20 尖晶石型氧化錳鋰和氧化鈷鋰的混合物製得者，正電極板 z5 係用 70:30 尖晶石型氧化錳鋰和氧化鈷鋰的混合物製得者，而正電極板 z6 係用 0:100 尖晶石型氧化錳鋰和氧化鈷鋰的混合物製得者。

2. 負電極之製備

將能夠嵌入/解嵌入鋰離子的活性負電極材料，以橡膠為主的黏合劑和水混合以製備負電極化合物。其後，將如此製成的負電極化合物施加到由銅箔所製負電極集極之兩側上。然後將塗覆材料輥壓而得負電極板。有關活性負電

五、發明說明 (11)

極材料，較佳者使用能夠嵌入/解嵌入鋰離子的以碳為主之材料，例如石墨，碳黑，焦炭，玻璃狀碳，碳纖維和其煅燒產物。另外，也可使用能夠嵌入/解嵌入鋰離子的氧化物，例如氧化錫和氧化鈦。

3. 電解溶液之製備

(1) 其中摻有碳酸伸乙烯酯(VC)的電解溶液

於碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的 3:7(體積比)混合物中，分別以溶劑總重量為基準的 1 莫耳/升和 0.02 份(2 重量%)加入六氟磷酸鋰(LiPF_6)和碳酸伸乙烯酯(VC)作為電解質鹽，而製備電解溶液 α 。

(2) 不含碳酸伸乙烯酯(VC)之電解溶液

分開地，於碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的 3:7(體積比)混合物中加入六氟磷酸鋰(LiPF_6)作為電解質鹽而製備成電解溶液 β 。

有關混合溶劑，除了上述碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)之混合物以外，可使用不能供給氫離子的非質子型溶劑，例如碳酸二甲酯(DMC)與碳酸乙酯甲酯(EMC)的混合物。從 DEC, DMC 和 EMC 對 EC 的組合中選出者的混合比例為 5:05 至 60:40。有關電解質，除了 LiPF_6 以外，可以使用鹽亞胺鹽，例如 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_2\text{F}_5)_x$ ， LiBF_4 ， LiClO_4 和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 。

4. 試驗鋰離子電池之製備

於如此製得之正電極板 x1 至 x6，y1 至 y6 及 z1 至 z6 各連接引線。分開地，於上述製得之負電極板也連接引線。

五、發明說明 (12)

將這些正電極板和負電極板各用聚丙烯分隔件螺旋纏繞於該等之間以製備各種螺旋電極體。將這些螺旋電極體各嵌入外電池罐內。然後將引線分別連接到正電極端和負電極端。

於這些外罐中各再注入電解溶液 α 或 β 。將這些外罐各別密封製成具有 500 mAh 標稱電容量之試驗電池 A1 至 A6, B1 至 B6, C1 至 C6, D1 至 D6, E1 至 E6 和 F1 至 F6。電池可呈薄, 矩形或圓筒形式。電池的尺寸沒有特別限制。

於這些試驗鋰離子電池中, 電池 A1 至 A6 係由正電極板 x_1 至 x_6 分別和電解溶液 α 製成, 電池 B1 至 B6 係由正電極板 y_1 至 y_6 分別和電解溶液 α 製成, 電池 C1 至 C6 係由正電極板 z_1 至 z_6 分別和電解溶液 α 製成。電池 D1 至 D6 係由正電極板 x_1 至 x_6 分別和電解溶液 β 製成, 電池 E1 至 E6 係由正電極板 y_1 至 y_6 分別和電解溶液 β 製成, 電池 F1 至 F6 係由正電極板 z_1 至 z_6 分別和電解溶液 β 製成。

5. 試驗

(1) 高溫充電貯存試驗

對於如此製成的電池 A1 至 A6, B1 至 B6, C1 至 C6, D1 至 D6, E1 至 E6 和 F1 至 F6 各施以 4.2V-500mA 固定電流一固定電壓充電及 500mA 固定電流放電。稍微詳細言之, 將諸電池用 500mA(1C)電流在室溫各別充電到 4.2V。達到 4.2V 後, 將電池在 4.2V 固定電壓下各別充電直到充電電流達 25mA 或更少為止。中斷 10 分鐘後, 將諸電池用 500mA(1C)電流各別放電到 3.0V 之放電終止電壓。如此充

五、發明說明 (¹³)

電與放電後，將諸電池用 500mA(1C)電流在室溫各別充電到 4.2V。達到 4.2V 後，將電池在 4.2V 固定電壓下各別充電直到充電電流達 25mA 或更少為止，然後貯存在 60°C 溫度下 20 天。

接著，將如此貯存的電池 A1 至 A6，B1 至 B6，C1 至 C6，D1 至 D6，E1 至 E6，和 F1 至 F6 各接受測量電池電壓(V)和氣體產生量(毫升)。其後，從用 50mA(1C)電流達 3.0V 放電終止電壓為止所需的放電時間測定貯存後的放電電容量。然後計算貯存後放電電容量對起始電容量的比例以判定電容量百分維持率。接著再度對諸電池施以充電和放電。從放電時間測定回收電容量。然後計算回收電容量對起始電容量的比例以判定電容量百分回收率。結果示於下列表 1 和 2。如此充電貯存的電池 A1 至 A6，B1 至 B6，C1 至 C6，D1 至 D6，E1 至 E6，和 F1 至 F6 中氧化鈷鋰添加量(%)與氣體產生量間的關係結果以圖形示於第 1 圖中。

(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)
表 1

電池類型	正電極 類型	電解溶液	電壓降 (伏)	氣體產生量 (毫升)	電容量百分 維持率	電容量百分 回復率
A1	x1	α	0.14	5.3	64	79
A2	x2	α	0.14	4.0	66	81
A3	x3	α	0.12	3.2	66	82
A4	x4	α	0.11	2.0	68	84
A5	x5	α	0.11	1.7	68	84
A6	x6	α	0.11	0.9	70	87
B1	y1	α	0.15	5.5	63	76
B2	y2	α	0.14	4.2	64	79
B3	y3	α	0.12	3.2	65	80
B4	y4	α	0.11	2.1	67	83
B5	y5	α	0.11	1.9	68	84
B6	y6	α	0.11	0.9	70	87
C1	z1	α	0.18	6.3	55	71
C2	z2	α	0.17	4.6	57	73
C3	z3	α	0.16	3.7	59	76
C4	z4	α	0.14	2.3	63	79
C5	z5	α	0.13	2.1	64	80
C6	z6	α	0.10	0.9	70	87

表 2

電池類型	正電極 類型	電解溶液	電壓降 (伏)	氣體產生量 (毫升)	電容量百分 維持率	電容量百分 回復率
D1	x1	β	0.16	5.6	60	75
D2	x2	β	0.15	4.2	61	78
D3	x3	β	0.13	3.3	62	80
D4	x4	β	0.12	2.1	64	82
D5	x5	β	0.12	1.9	65	82
D6	x6	β	0.11	1.0	67	84
E1	y1	β	0.15	5.7	58	73
E2	y2	β	0.14	4.4	60	75
E3	y3	β	0.13	3.3	61	79
E4	y4	β	0.12	2.1	63	81
E5	y5	β	0.12	1.9	65	82
E6	y6	β	0.11	1.0	67	84
F1	z1	β	0.17	6.2	56	72
F2	z2	β	0.16	4.6	57	73
F3	z3	β	0.15	3.7	59	76
F4	z4	β	0.13	2.3	63	79
F5	z5	β	0.13	2.1	64	80
F6	z6	β	0.11	1.0	67	84

從上述表 1 和 2 可知，只包括未經取代氧化錳鋰單獨作為活性正電極材料的電池(包括正電極 z1 之電池 C1 和 F1)產生大量的氣體。這也許是因為氧化錳鋰具有強氧化劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

約

五、發明說明 (15)

的作用，因而與電解溶液或電解鹽反應產生大量氣體之故。這種現象不僅會使包括積層外體的電池變形，而且也會使包括硬殼的電池變形，且造成異常壓力或電解溶液漏洩，因而徹底損及電池的可靠性。

相反地，經鎂取代(分別包括正電極 x1 至 x5 之電池 A1 至 A5 和 D1 至 D5)或經鋁取代(包括正電極 y1 至 y5 之電池 B1 至 B5 和 E1 至 E5)時，氧化錳鋰展現出經壓抑的活性，使其得以減輕在高溫充電貯存期間的劣化及氣體產生。隨著與氧化錳鋰混合的氧化鈷鋰用量增加(x1 至 x6, y1 至 y6, z1 至 z6)，氣體產生量和電壓降減低，導致電容量百分維持率與電容量百分回復率上升。這也許是因為氧化鈷鋰會更鬆弛與電解溶液的反應，因而具有緩衝劑作用以減少氣體產生量。

於使用經鎂取代或經鋁取代的氧化錳鋰作為活性正電極材料且在溶劑中摻加碳酸伸乙烯酯(VC)的情況中(包括電解溶液 α 之電池 A1 至 A5 和 B1 至 B5)，經鎂取代或經鋁取代的氧化錳鋰展現出經壓抑的氧化錳鋰活性，抑制碳酸伸乙烯酯在正電極上的聚合分解反應，及促使碳酸伸乙烯酯在負電極側發生電解，因而可在負電極上形成良好的薄膜。

於只有氧化錳鋰的情況中，正電極只包括經鎂或鋁部份取代的氧化錳鋰(分別包括正電極 x1 和 y1 之電池 A1 和 B1)，則會抑制碳酸伸乙烯酯在正電極上的聚合分解反應，同時伸乙烯基碳酸酯會在負電極側上電解。不過，特別是

五、發明說明 (16)

當活性正電極材料處於如充電期間看出之活性狀態，因氧化鋅鋰之氧化作用所致，其會將正電極上的電解溶液分解而產生大量的氣體。因而，幾乎不能實現減低氣體產生量之所需效應。

(2) 高溫放電貯存試驗

對於如此製成的電池 A1 至 A6, B1 至 B6, C1 至 C6, D1 至 D6, E1 至 E6 和 F1 至 F6 各施以 4.2V-500mA 固定電流一固定電壓充電及 500mA 固定電流放電。稍微詳細言之，將電池用 500mA(1C)電流在室溫各別充電到 4.2V。達到 4.2V 後，將諸電池在 4.2V 固定電壓下各別充電直到充電電流達 25mA 或更少為止。中斷 10 分鐘後，將諸電池用 500mA(1C)電流各別放電到 3.0V 之放電終止電壓。將諸電池各貯存在 60°C 溫度下 20 天後，然後測量電池電壓和氣體產生量。結果示於下列表 3 和 4 之中。如此放電貯存的電池 A1 至 A6, B1 至 B6, C1 至 C6, D1 至 D6, E1 至 E6, 和 F1 至 F6 中氧化鋅鋰添加量(%)與氣體產生量(毫升)間的關係結果係以圖形示於第 2 圖中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

份

五、發明說明 (17)

表 3

電池類型	正電極 類型	電解溶液	電壓降 (伏)	氣體產生量 (毫升)	電容量百分 回復率
A1	x1	α	1.20	4.8	94
A2	x2	α	0.56	3.3	95
A3	x3	α	0.29	1.8	95
A4	x4	α	0.21	1.1	95
A5	x5	α	0.18	0.9	95
A6	x6	α	0.11	0.5	97
B1	y1	α	1.27	5.0	95
B2	y2	α	0.63	3.4	95
B3	y3	α	0.31	1.9	95
B4	y4	α	0.23	1.2	95
B5	y5	α	0.11	1.0	95
B6	y6	α	0.11	0.5	97
C1	z1	α	3.45	9.0	92
C2	z2	α	1.60	6.2	93
C3	z3	α	1.00	3.8	93
C4	z4	α	0.42	2.1	94
C5	z5	α	0.38	1.9	94
C6	z6	α	0.11	0.5	97

表 4

電池類型	正電極 類型	電解溶液	電壓降 (伏)	氣體產生量 (毫升)	電容量百分 回復率
D1	x1	β	3.00	8.0	93
D2	x2	β	1.21	5.7	94
D3	x3	β	0.87	3.2	94
D4	x4	β	0.37	1.9	94
D5	x5	β	0.30	1.6	95
D6	x6	β	0.17	0.8	96
E1	y1	β	3.11	8.3	93
E2	y2	β	1.37	5.8	94
E3	y3	β	0.90	3.3	94
E4	y4	β	0.39	2.0	94
E5	y5	β	0.33	1.7	95
E6	y6	β	0.17	0.8	96
F1	z1	β	3.44	8.9	92
F2	z2	β	1.62	6.3	93
F3	z3	β	0.98	3.8	93
F4	z4	β	0.43	2.1	94
F5	z5	β	0.37	1.8	94
F6	z6	β	0.17	0.8	96

包括未經取代氧化錳鋰作為正電極的電池(包括正電極 z1 之電池 C1 和 F1)特別於高溫放電貯存期間產生大量的氣體。這也許是因為錳會從晶格中溶析(離子化)出來，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (18)

然後消耗負電極上的電子以在其上進行沈積，促成負電極電位上升，最後促成電解溶液或電解質鹽在負電極上的分解反應。在幾乎放電時，氧化錳鋰會更頻繁從晶格中溶析出錳且使遺留在負電極上的鋰更少，促成負電極的電位容易上升。

另一方面，由於經鎂取代的氧化錳鋰(包括正電極 x1 之電池 A1 和 D1)或經鋁取代的氧化錳鋰(包括正電極 y1 之電池 B1 和 E1)已使其晶格安定化，錳會比未經取代氧化錳鋰(包括正電極 z1 的電池)較不頻繁地溶析出，最後減少氣體產生。不過，仍有不盡合意之處。

然而，如在分別包括正電極 x2 至 x6 的電池 A2 至 A6 及分別包括正電極 y2 至 y6 的電池 B2 至 B6 中，隨著氧化鈷鋰添加量增加，氣體產生量減少。這也許是因為氧化鈷鋰的摻加造成錳的溶析受到緩衝之故。不過，其細節仍屬未知。

如在包括電解溶液 α 的電池 A1 至 A6, B1 至 B6 和 C1 至 C6 中，在溶劑中摻加碳酸伸乙烯酯(VC)會使碳酸伸乙烯酯分解產物膜主要在負電極上形成而緩衝錳在負電極上的直接沈積，抑制負電極電位上升，因而徹底減低氣體產生量。不過，如在包括正電極 z1 的電池 C1 中，只使用未經取代的氧化錳鋰單獨作為正電極時，其氧化效應會促使碳酸伸乙烯酯在正電極上分解，因而消耗(亦即彼此聚合分解)，造成難在負電極上形成膜，結果，幾乎不能實現減低氣體產生量之所需效應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

不過，如在分別包括正電極 x1 至 x6 的電池 A1 至 A6 及分別包括正電極 y1 至 y6 的電池 B1 至 B6 中，錳被本身具優良防腐蝕性的鎂或鋁所部份取代下，會壓抑氧化錳鋰活性正電極材料表面上的氧化作用及抑制碳酸伸乙烯酯受氧化所致聚合分解，因而可在負電極上形成良好的碳酸伸乙烯酯分解產物膜。

碳酸伸乙烯酯的分解正常會隨著起始充電期間的電位上升而進行。結果，會在負電極上形成分解產物膜。不過，由於氧化錳鋰會展現比氧化鈷鋰較低的電子傳導係數，因此由電位上升所致碳酸伸乙烯酯的分解及由活性正電極材料氧化作用所致碳酸伸乙烯酯之聚合分解反應會彼此競爭，而造成活性正電極材料的優先氧化性破壞，促成較不可能在負電極上形成膜。

當錳經鎂或鋁部份取代時，不能預期有太大的電子傳導係數增強效果。不過，由於可能緩衝活性正電極材料的氧化作用，所以可以推測碳酸伸乙烯酯受電位上升所致分解作用會優先於其他反應而進行，促成容易在負電極上形成膜。

因此，如在分別包括正電極 z1 至 z6 的由電池 C1 至 C6 中，使用未經取代的氧化錳鋰作為活性正電極材料時，即使電解溶液具有摻加在其中的碳酸伸乙烯酯，也不能在負電極上形成分解產物膜，使其不能實現碳酸伸乙烯酯的所需效應。不過，如在分別包括正電極 x1 至 x6 的池 A1 至 A6，及分別包括正電極 y1 至 y6 的電池 B1 至 B6 中，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

化錳鋰的氧化作用受經鎂或鋁取代所減低時，即可達到分解產物膜的形成。

結果，包括經鎂或鋁部份取代錳的氧化錳鋰作為活性正電極材料之電池在高溫放電貯存期間不可能發生會導致錳在負電極上沈積造成負電極電位上升之錳溶析現象，因而可達成氣體產生之徹底抑制。亦即，可壓制下述嚴重現象：(高溫期間錳之溶析→錳在負電極上沈積→電位上升造成電解溶液的分解)。結果，可實現氣體產生的徹底抑制。

從第 1 圖和第 2 圖可知氧化鈷鋰的摻加可特別有效減低高溫充電貯存期間的氣體產生量，這是僅由添加碳酸伸乙烯酯所不能達到者。

6. 氧化鈷鋰添加量的研究

上述從第 1 圖和第 2 圖所示高溫貯存試驗結果可知，隨著氧化鈷鋰混合比例增加，於高溫貯存期間產生的氣體量減低。不過，推測隨著氧化鈷鋰混合比例的增加，會使過量充電抗性劣化。因此，乃進行下述過量充電試驗以研究過量充電抗性。所用的試驗電池係採用經鎂取代氧化錳鋰 ($\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$) 或經鋁取代氧化錳鋰 ($\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$) 作為構成正電極的氧化錳鋰所形成者。

過量充電試驗係使用排列電路完成，該排列電路為使用 500mA(1C) 和 1500mA(3C) 電流充電使 15 個電池樣品電壓達到 12V 時，充電電流即切斷。表 5 闡示對於包括碳酸伸乙烯酯的電池(包括電解溶液 α 的電池)和不含碳酸伸乙烯酯的電池(包括電解溶液 β 的電池)所得異常化觀察結果

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (21)

(電池安全閥的操作，電解溶液的偏洩)。表 5 中，○表示 15 個樣品皆未顯示異常化，△表示 15 個樣品中有若干顯示異常化(括號內的數值指示顯現異常化電池之數目)，x 表示全部 15 個樣品皆顯示異常化。

表 5

經取代的氧化鋅鋰 類型	LiCoO ₂ 混合比例	電解溶液	過量充電		電解溶液	過量充電	
			1C	3C		1C	3C
Li _{1.07} Mn _{1.89} Mg _{0.04} O ₄	0	α	○	○	β	○	○
Li _{1.07} Mn _{1.89} Mg _{0.04} O ₄	0.05	α	○	○	β	○	○
Li _{1.07} Mn _{1.89} Mg _{0.04} O ₄	0.1	α	○	○	β	○	○
Li _{1.07} Mn _{1.89} Mg _{0.04} O ₄	0.2	α	○	○	β	○	△(4)
Li _{1.07} Mn _{1.89} Mg _{0.04} O ₄	0.3	α	○	△(1)	β	○	x
Li _{1.07} Mn _{1.89} Mg _{0.04} O ₄	0.4	α	○	△(6)	β	○	x
Li _{1.07} Mn _{1.89} Mg _{0.04} O ₄	0.5	α	○	x	β	○	x
Li _{1.07} Mn _{1.89} Mg _{0.04} O ₄	1.0	α	○	x	β	○	x
Li _{1.07} Mn _{1.89} Mg _{0.04} O ₄	0	α	○	○	β	○	○
Li _{1.07} Mn _{1.89} Mg _{0.04} O ₄	0.05	α	○	○	β	○	○
Li _{1.07} Mn _{1.89} Mg _{0.04} O ₄	0.1	α	○	○	β	○	○
Li _{1.07} Mn _{1.89} Mg _{0.04} O ₄	0.2	α	○	○	β	○	△(7)
Li _{1.07} Mn _{1.89} Mg _{0.04} O ₄	0.3	α	○	△(2)	β	○	x
Li _{1.07} Mn _{1.89} Mg _{0.04} O ₄	0.4	α	○	△(9)	β	○	x
Li _{1.07} Mn _{1.89} Mg _{0.04} O ₄	0.5	α	○	x	β	○	x
Li _{1.07} Mn _{1.89} Mg _{0.04} O ₄	1.0	α	○	x	β	○	x

從上述表 5 中可知，於 1C 過量充電中這些電池皆未顯示異常化。不過，氧化鋅鋰的摻加量低於 10 重量%時，氧化鋅鋰的性質不明顯，不會造成異常化，而氧化鋅鋰的摻加量為 30 重量%或更高時會造成異常化，於其中摻加 20 重量%氧化鋅鋰之若干電池會顯示出異常化，而其他則不會。

相反地，於摻加碳酸伸乙烯酯的情況中(包電解溶液 α 的電池)，摻加低於 20 重量%的氧化鋅鋰不會造成異常化，而摻加 50 重量%或更高的氧化鋅鋰會造成異常化。於其中摻加 30 重量%至 40 重量%氧化鋅鋰之若干電池會顯示出

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (²²)

異常化，而其他者則不會。從前述結果看來，氧化鈷鋰的混合比例較佳係低於 30 重量%。

包括具有 20 重量%氧化鈷鋰含量的正電極之電池針對 3C 過量充電性質進行測量，以測定包括碳酸伸乙烯酯 (VC) 者與不含碳酸伸乙烯酯者間的差異。結果示於第 3 圖 (不含 VC 者) 與第 4 圖 (包括 2%VC 者)。第 3 圖和第 4 圖只顯示出包括經鎂取代氧化錳鋰的電池數據。不過，用包括經鋁取代氧化錳鋰的電池也可觀察到類似的傾向。

從第 3 圖和第 4 圖中可知，於其中摻加碳酸伸乙烯酯之電池於電池電壓達 12V 時顯示出低至約 80°C 之表面溫度。切斷充電電流後，溫度也會上升但僅由熱慣性所致。其後，逐漸發生熱散逸。相反地，不含碳酸伸乙烯酯的電池於電池電壓達 12V 時顯示出高於 150°C 的表面溫度。其後操作安全閥以促成熱逸散，而導致電池溫度的突然下降。因此，推斷碳酸伸乙烯酯的摻加會促成在電極表面上的膜形成，使得活性材料與電解溶液或電解質反應鬆弛，因而得以緩衝過量充電期間的熱散逸。

前述結果顯示出氧化鈷鋰的混合比例較佳為低於 30 重量%，更佳者 20 重量%或更少。

7. 碳酸伸乙烯酯添加量之研究

對於包括經鎂取代尖晶石型氧化錳鋰 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$ 或經鋁取代尖晶石型氧化錳鋰 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$ 作為主活性正電極材料和 LiCoO_2 (混合比例: 20 重量%) 混合物作為正電極之電池施以與上述相同的高溫貯存試驗，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明 (23)

其中變更碳酸伸乙烯酯的添加量(以溶劑總重量為基準%)。結果示於下列表 6 和 7 中。表 6 闡示如上述相同方式經充電到 4.2V 且貯存在 60℃ 溫度下 20 天，電池之電壓降，氣體產生量，電容量百分維持率及電容量百分回復率。表 7 闡示出經充電到 3.0V 且在 60℃ 溫度下貯存 20 天，電池之電壓降，氣體產生量與電容量百分回復率。

表 6

電池類型	VC 添加量%	電壓降(伏)	氣體產生量(毫升)	電容量百分維持率	電容量百分回復率
D3	0	0.12	2.1	64	82
A7	1	0.11	2.0	67	84
A3	2	0.11	2.0	68	84
A8	3	0.11	2.0	68	84
A9	5	0.10	1.9	69	84
E3	0	0.12	2.1	63	81
B7	1	0.11	2.1	66	82
B3	2	0.11	2.1	67	83
B8	3	0.11	2.0	68	84
B9	5	0.10	2.0	68	84

表 7

電池類型	VC 添加量%	電壓降(伏)	氣體產生量(毫升)	電容量百分回復率
D3	0	0.37	1.9	94
A7	1	0.29	1.3	95
A3	2	0.21	1.1	95
A8	3	0.21	1.1	95
A9	5	0.19	1.0	95
E3	0	0.39	2.0	94
B7	1	0.31	1.4	95
B3	2	0.23	1.2	95
B8	3	0.22	1.1	95
B9	5	0.20	1.0	95

從上述表 6 和 7 可知，在溶劑中摻加碳酸伸乙烯酯可抑制氣體產生及改良電容量百分維持率與電容量百分回復率。

對於包括經鎂取代尖晶石型氧化錳鋰 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$ 作為主活性正電極材料和 LiCoO_2 (混合比例:20 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⁽²⁴⁾

量%)混合物作為正電極的電池施以充電一放電循環試驗，其中變更碳酸伸乙烯酯的添加量。稍微詳細言之，於60℃溫度下，用500mA(1C)電流將電池充電到4.2V。達4.2V後，將電池在4.2V固定電壓下充電直到充電電流達25mA或更低為止。中斷10分鐘後，以500mA(1C)電流將電池放電直到放電終止電壓達3.0V為止。於每個循環，都對電池測量放電電容量以判定電容量百分維持率。結果示於第5圖中。另外，對於包括經鋁取代尖晶石型氧化錳鋰 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$ 作為主活性正電極材料和 LiCoO_2 (混合比例:20重量%)混合物作為正電極之電池在60℃溫度下施以充電一放電循環試驗，其中變更碳酸伸乙烯酯的添加量。於每個循環都與上文所示相同方式對這些電池測量放電電容量以判定電容量百分維持率。

從第5圖和第6圖中可知，在溶劑中摻加碳酸伸乙烯酯(VC)可在60℃溫度下300循環後增加電容量百分維持率。也可知當碳酸伸乙烯酯(VC)的添加量為以溶劑總重量為基準的約3重量%時，電容量百分維持率則較少增加。

對於包括經鎂取代尖晶石型氧化錳鋰 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$ 或經鋁取代尖晶石型氧化錳鋰 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$ 作為主活性正電極材料和 LiCoO_2 (混合比例:20重量%)混合物作為正電極之電池施以充電和放電，其中變更碳酸伸乙烯酯的添加量。稍微詳細而言，在-10℃溫度下，用500mA(1C)電流將電池充電到4.2V。達4.2V後，將電池在4.2V固定電壓下充電直到充電電流達25mA或更低為止。中斷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明 (25)

10 分鐘後，用 500mA(1C)電流將電池放電直到放電終止電壓達 3.0V 為止。然後測量電池的放電電容量。結果示於第 7 圖中。

從第 7 圖可知，當碳酸伸乙烯酯的添加量超過 3 重量 % 時，會使在 -10°C 溫度下所得放電性質劣化。這也許是因為隨著碳酸伸乙烯酯添加量的增加，在電極板表面上的所謂阻抗性成分也增加之故。當碳酸伸乙烯酯的添加量超過得到恰當膜厚之值時，即顯著實現膜厚度增加的唯一效應，因而使放電性質徹底劣化。因此可知碳酸伸乙烯酯的添加量係有關在電極板上形成的膜厚。如此，隨著碳酸伸乙烯酯添加量的增加，在電極板表面上形成的膜厚會增加，降低放電期間的操作電壓，因而使低溫下或用大電流放電期間的性質劣化。

從這些結果可知碳酸伸乙烯酯的添加量較佳為以溶劑總重量為基準的 3 重量 %。

8. 氧化錳鋰的取代元素之研究

(1) 經鐵取代的氧化錳鋰

將由 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_4$ 所表示的經鐵取代的尖晶石型氧化錳鋰和由 LiCoO_2 所表示的氧化鈷鋰依下列表 8 中的重量比例混合。然後於該等混合物中各添加適量以碳為主之導電劑和石墨。接著將如此所得混合粉末各依前述相同方式處理形成混合活性正電極材料。然後將這些混合活性正電極材料與以氟樹脂為主的黏合劑以預定比例混合而得正電極化合物。隨後，將這些正電極化合物各施加於由

五、發明說明 (26)

鋁箔所製正電極集極之兩側上，再予以乾燥。其後將塗覆材料各輥壓至預定厚度而得包括經鐵取代的尖晶石型氧化錳鋰之正電極板。

(2) 經鈷取代的氧化錳鋰

將由 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Co}_{0.04}\text{O}_4$ 所表示的經鈷取代的尖晶石型氧化錳鋰和由 LiCoO_2 所表示的氧化鈷鋰依下列表 8 中的重量比例混合。然後於該等混合物中各添加適量以碳為主之導電劑和石墨。接著將如此所得混合粉末各依前述相同方式處理形成混合活性正電極材料。然後將這些混合活性正電極材料與以氟樹脂為主的黏合劑以預定比例混合而得正電極化合物。隨後，將這些正電極化合物各施加於由鋁箔所製正電極集極之兩側上，再予以乾燥。其後將塗覆材料各輥壓至預定厚度而得包括經鈷取代的尖晶石型氧化錳鋰之正電極板。

(3) 經鎳取代的氧化錳鋰

將由 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Ni}_{0.04}\text{O}_4$ 所表示的經鎳取代的尖晶石型氧化錳鋰和由 LiCoO_2 所表示的氧化鈷鋰依下列表 8 中的重量比例混合。然後於該等混合物中各添加適量以碳為主之導電劑和石墨。接著將如此所得混合粉末各依前述相同方式處理形成混合活性正電極材料。然後將這些混合活性正電極材料與以氟樹脂為主的黏合劑以預定比例混合而得正電極化合物。隨後，將這些正電極化合物各施加於由鋁箔所製正電極集極之兩側上，再予以乾燥。其後將塗覆材料各輥壓至預定厚度而得包括經鎳取代的尖晶石型氧化

(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)

錳鋰之正電極板。

(4) 經鎂一鈷取代的氧化錳鋰

將由 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Mg}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$ 所表示的經鎂一鈷取代的尖晶石型氧化錳鋰和由 LiCoO_2 所表示的氧化鈷鋰依下列表 8 中的重量比例混合。然後於該等混合物中各添加適量以碳為主之導電劑和石墨。接著將如此所得混合粉末各依前述相同方式處理形成混合活性正電極材料。然後將這些混合活性正電極材料與以氟樹脂為主的黏合劑以預定比例混合而得正電極化合物。隨後，將這些正電極化合物各施加於由鋁箔所製正電極集極之兩側上，再予以乾燥。其後將塗覆材料各輥壓至預定厚度而得包括經鎂一鈷取代的尖晶石型氧化錳鋰之正電極板。

(5) 經鋁一鈷取代的氧化錳鋰

將由 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Al}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$ 所表示的經鋁一鈷取代的尖晶石型氧化錳鋰和由 LiCoO_2 所表示的氧化鈷鋰依下列表 8 中的重量比例混合。然後於該等混合物中各添加適量以碳為主之導電劑和石墨。接著將如此所得混合粉末各依前述相同方式處理形成混合活性正電極材料。然後將這些混合活性正電極材料與以氟樹脂為主的黏合劑以預定比例混合而得正電極化合物。隨後，將這些正電極化合物各施加於由鋁箔所製正電極集極之兩側上，再予以乾燥。其後將塗覆材料各輥壓至預定厚度而得包括經鋁一鈷取代的尖晶石型氧化錳鋰之正電極板。

隨後，按上文所述的相同方式，使用各種正電極板分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(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)

別製備鋰離子電池。接著，將這些鋰離子電池施以如上述相同方式之 4.2V-500mA 固定電流一固定電壓充電及 500mA 固定電流放電。稍微詳細言之，在室溫下，將這些鋰離子電池各用 500mA(1C)電流充電到 4.2V。達 4.2V 後，將電池在 4.2V 固定電壓下各別充電直到充電電流達 25mA 或更低為止。中斷 10 分鐘後，將這些電池各用 500 mA(1C)電流放電直到放電終止電壓達 3.0V 為止。然後將如此充電和放電的此等電池貯存在 60℃ 溫度下 20 天，然後測量氣體產生量。結果示於下列表 8 中。

表 8

LiCoO ₂ 在正電極板中的混合比例	電解溶液	氣體產生量(毫升)						
		經 Mg-取代	經 Al-取代	經 Fe-取代	經 Co-取代	經 Ni-取代	經 Mg-Co 取代	經 Al-Co 取代
0	α	4.8	5.0	8.9	8.7	8.9	5.3	5.5
0.05	α	3.3	3.4	6.3	6.1	6.1	3.9	4.1
0.1	α	1.8	1.9	3.9	3.6	3.8	2.3	2.5
0.2	α	1.1	1.2	2.0	2.0	2.2	1.5	1.6
0.3	α	0.9	1.0	1.7	1.8	1.9	1.2	1.3
1.0	α	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
0	β	8.0	8.3	8.9	8.7	8.8	8.3	8.5
0.05	β	5.7	5.7	6.4	6.1	6.2	5.9	6.0
0.1	β	3.2	3.2	3.8	3.7	3.9	3.3	3.4
0.2	β	1.9	1.9	2.1	2.0	2.1	1.9	2.0
0.3	β	1.6	1.6	1.8	1.7	1.8	1.6	1.7
1.0	β	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

從上述表 8 中可知，經鐵(Fe)，鈷(Co)或鎳(Ni)取代的氧化錳鋰都不能實現如經鎂(Mg)或鋁(Al)取代的氧化錳鋰的相同效果。這也許是因為經鐵(Fe)，鈷(Co)或鎳(Ni)的取代可以達成氧化錳鋰晶體結構穩定化之大幅效果，但不能抑制活性材料的氧化作用。因此，因電位上升所致碳酸伸乙烯酯的分解及因活性正電極材料氧化作用所致碳酸伸乙

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (29)

烯酯的聚合分解反應會彼此競爭進行，而促成活性正電極材料優先的氧化性破壞，使得較不可能在負電極上形成膜。

此外，當使用晶格經兩種元素(如鎂(Mg)和鈷(Co)或鋁(Al)和鈷(Co))部代取代的尖晶石型氧化錳鋰材料作為活性材料時，所得效果類似於使用經鎂取代或經鋁取代的尖晶石型氧化錳鋰所實現之效果。因此，一旦經鎂或鋁取代後，雖然效果程度不同於經鎂或鋁單取代所達到者，但可以預期尖晶石型氧化錳鋰會發出抑制氣體產生之類似效果，即使用其它元素進一步取代時亦然。

從前述說明可知，將晶格經鎂或鋁部份取代的尖晶石型氧化錳鋰與氧化鈷鋰混合可減少充電貯存期間的氣體產生。此外，當電解溶液具有摻加其中的碳酸伸乙烯酯時，即使在包括以氧化錳鋰為主的正電極之電池中，經鎂或鋁的取代也能形成分解產物膜，因而徹底減低放電貯存期間的氣體產生。

9. 取代元素(Mg 或 Al)取代量的研究

於前述經鎂取代的氧化錳鋰或經鋁取代的氧化錳鋰中，鋰加鎂對錳的原子比 $((\text{Li}+\text{Mg})/\text{Mn})$ 或鋰加鋁對錳的原子比 $((\text{Li}+\text{Al})/\text{Mn})$ 為 0.587。此原子比係與經鎂取代氧化錳鋰或經鋁取代氧化錳鋰之能量密度和 60℃ 循環性質密切相關。因此，對此原子比進行研究。

變更經鎂取代氧化錳鋰中的鎂取代量，測定在 60℃ 和第 300 循環的每原子比 $((\text{Li}+\text{Mg})/\text{Mn})$ 之需容量百分維持

(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)

率。結果以符號○示於第 8 圖。變更經鋁取代氧化錳鋰中的鋁取代量，測定在 60℃ 和第 300 循環的每原子比 $((\text{Li}+\text{Al})/\text{Mn})$ 之電容量百分維持率。結果以符號○示於第 9 圖。對於包括相同活性材料且在電解溶液中摻加有 2% 含量(以溶劑總重量為基準)的碳酸伸乙烯酯之電池測量在 60℃ 和第 300 循環的每原子比 $((\text{Li}+\text{Mg})/\text{Mn})$ 的電容量百分維持率。結果以符號示於第 8 圖。也測定在 60℃ 和第 300 循環的每原子比 $((\text{Li}+\text{Al})/\text{Mn})$ 的電容量百分維持率。其結果以符號●示於第 9 圖。

從第 8 和第 9 圖中可知，包括其中摻加有 2% 碳酸伸乙烯酯之電池(第 8 圖和第 9 圖中的符號●)比不含碳酸伸乙烯酯者(第 8 圖和第 9 圖中的符號○)在 60℃ 和第 300 循環下展現出較高的電容量百分維持率。這也許是因為碳酸伸乙烯酯的摻加能夠抑制電解溶液或電解質因電池中活性正電極材料的劣化或錳的溶析所致分解作用。

特別者，可以推測在高溫會大幅溶析錳之 $(\text{Li}+\text{Mg})/\text{Mn}$ (或 $(\text{Li}+\text{Al})/\text{Mn}$) 比例的小範圍中，錳會沈積在負電極上以防止表面狀況劣化。不過，於錳更會溶析的範圍內，溶析的影響會比形成的膜量更強烈，促成電容量百分維持量的突然下降。此範圍也許是對應於約 0.54 的 $(\text{Li}+\text{Mg})/\text{Mn}$ (或 $(\text{Li}+\text{Al})/\text{Mn}$) 比例。此外也可推測隨著碳酸伸乙烯酯添加量的增加，此範圍會向較小的值偏移。不過，由於碳酸伸乙烯酯添加量的增加也具有不良效應，所以 $(\text{Li}+\text{Mg})/\text{Mn}$ (或 $(\text{Li}+\text{Al})/\text{Mn}$) 比例較佳預定為 0.54 或更大者。

五、發明說明 (31)

測量以原子化為基準的每單位活性材料重量所具活性正電極材料之電容量。結果示於第 10 圖中。從第 10 圖可知，隨著 $(\text{Li}+\text{Mg})/\text{Mn}$ (或 $(\text{Li}+\text{Al})/\text{Mn}$) 比例的增加，電容量對活性正電極材料比例會減低。因此，如第 8 圖和第 9 圖所判斷者，隨著原子比的增加，在高溫下第 300 循環的電容量百分維持率會增加。不過，即使原子比增加超過 0.62，在 60°C 下第 300 循環後的電容量百分維持率不再繼續增加。另一方面，從第 10 圖所判斷者，隨著原子比的增加，電容量對活性正電極材料比例會減低。因此， $(\text{Li}+\text{Mg})/\text{Mn}$ (或 $(\text{Li}+\text{Al})/\text{Mn}$) 比例較佳預定為 0.62 或更低者。

終究，從上述觀點看來，原子比較佳預定為可滿足 $0.54 \leq (\text{Li}+\text{Mg})/\text{Mn}$ (或 $(\text{Li}+\text{Al})/\text{Mn}) \leq 0.62$ 的關係。

10. 聚合物固體電解質電池之製備

前述實例係針對本發明應用於鋰離子電池之情況予以說明。不過，本發明可有效應用於聚合物電池(聚合物固體電解質電池)。特別者，由於聚合物電池包括具有比電解溶液較高黏度之聚合物，就浸漬而言，單獨使用氧化錳鋰則大為不利。當本發明應用於聚合物電池時，可將正電極板的厚度減低。因此，本發明也可用於此方面。

本文所用之“聚合物”一詞係指將選自下列所成組合中的聚合物膠凝所得之固體電解質；以聚碳酸酯為主的固體聚合物，以聚丙烯腈為主的固體聚合物，包括二或更多種這些聚合物的共聚物或交聯聚合物，及以氟為主的固體聚

(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)

合物例如聚偏氟乙烯(pvdF)，鋰鹽和電解溶液之組合。

後文將說明聚合物電池(聚合物固體電解質電池)之製備實例。將孔洞型聚乙烯體用正電極板和負電極板夾住。然後將積層材料插置於外電池殼內。然後於該外電池殼中注入 3 毫升電解溶液，該電解溶液係將聚乙二醇二丙烯酸酯(分子量:1,000)與碳酸乙烯酯(EC)或碳酸二乙酯(DEC)的 3:8(體積)混合物與包括六氟磷酸鋰(LiPF₆)以 1 莫升/升摻加到碳酸伸乙烯酯(VC)中的電解溶液，以 1:10 體積比混合，然後於混合物中添加 5,000ppm 的過氧三甲基乙酸第三己酯而得者。接著將電解溶液加熱至 60℃ 溫度 3 小時，使其硬化而製備聚合物電池。

將包括經鎂取代氧化錳鋰(Li_{1.07}Mn_{1.89}M_{0.04}O₄)或經鋁取代氧化錳鋰(Li_{1.07}Mn_{1.89}Al_{0.04}O₄)作為主活性正電極材料與 LiCoO₂ 製成的混合正電極之聚合物電池充電到 4.2V，於 60℃ 溫度下貯存 20 天，然後與上述相同方式測高溫貯存性質。結果示於下列表 9。此外，也將這些電池放電到 3.0V，在 60℃ 溫度下貯存 20 天。然後測量高溫貯存性質。結果示於下列表 10。

表 9

電池類型	混合比例 (LiMn ₂ O ₄ : LiCoO ₂)	VC 添加 量 %	電壓降 (伏)	氣體產生量 (毫升)	電容量百分 維持率	電容量百分 回復率
G	80:20	2	0.10	1.9	68	84
H	100:0	0	0.14	5.1	62	76
I	100:0	2	0.12	4.9	64	80
J	80:20	0	0.11	2.0	64	84
K	80:20	2	0.10	2.0	67	83
L	100:0	0	0.15	5.2	60	75
M	100:0	2	0.13	5.0	63	79
N	80:20	0	0.11	2.1	64	82

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (33)

表 10

電池類型	混合比例 (LiMn ₂ O ₄ : LiCoO ₂)	VC 添加 量 %	電壓降 (伏)	氣體產生量 (毫升)	電容量百分 回復率
G	80:20	2	0.19	1.0	96
H	100:0	0	2.91	7.5	94
I	100:0	2	1.07	4.3	94
J	80:20	0	0.35	1.8	95
K	80:20	2	0.20	1.1	96
L	100:0	0	3.01	7.7	94
M	100:0	2	1.13	4.5	94
N	80:20	0	0.36	1.9	95

G~J：經 Mg 取代的 LiMn₂O₄

K~N：經 Al 取代的 LiM₂O

如從上述表 9 和 10 可知，氧化錳鋰的摻加對於聚合物電池具有如鋰離子電池相同的效果。

如上文所述者，根據本發明，使用包括經鎂取代尖晶石型氧化錳鋰或經鋁取代尖晶石型氧化錳鋰作為主活性正電極材料及具有適量摻加其中之氧化鈷鋰之正電極及具有以適量摻加其中的碳酸伸乙烯酯之電解溶液，可得到具有優良高溫性質和貯存性質及良好過量充電抗性之非水性電池。

本發明前述涉及之具體實例已參照下列情況說明，亦即，將氧化錳鋰與氧化鈷鋰於機械熔融裝置所研發的壓縮，壓緊和剪切下混合，使得氧化鈷鋰與氧化錳鋰發生電接觸。不過，由於經鎂取代的氧化錳鋰(或經鋁取代的氧化錳鋰)比未經取代的氧化錳鋰展現出較佳的電子傳導性，因此這些材料可用漿液形式混合而不必使用機械熔融裝置。

本發明前述涉及之具體實例中，具有晶格經鎂或鋁部份取代的尖晶石型氧化錳鋰已說明需預定而使原子比滿足

(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)

$0.54 \leq (\text{Li} + \text{Mg}/\text{Mn} \text{ (或 } (\text{Li} + \text{Al})/\text{Mn}) \leq 0.62$ 的關係。此情況中，當具有晶格經鎂或鋁部份取代的尖晶石型氧化錳鋰係以通式 $\text{Li}_{1+X}\text{Mn}_{2-Y}\text{MzO}_4$ (其中 M 為 Mg 或 AC) 表示時，其原子比需滿足 $0.54 \leq (1+X)+Z/(2-Y) \leq 0.62$ 的關係。

限制該原子比以滿足 $0.54 \leq (1+X)+Z/(2-Y) \leq 0.62$ 的關係式情況中，X, Y 和 Z 都需要限制以滿足下列關係 $-0.15 \leq X \leq 0.15$ ， $Y \leq 0.5$ 且 $0 < Z \leq 0.1$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 非水性二次電池)

本發明揭示一種非水性二次電池，包括用能夠嵌入 (intercalating)/解嵌入 (deintercalating) 鋰離子的活性負電極材料所製成之負電極，由尖晶石型氧化錳鋰作為主活性正電極材料所製成之正電極，及含有非水性溶劑之電解質；該電池的特徵在於該正電極包括氧化鈷鋰與其晶格經鎂或鋁部份取代之尖晶石型氧化錳鋰的混合物且該非水性溶劑包括摻到其中的碳酸伸乙烯酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY)

A non-aqueous secondary battery comprising a negative electrode made of an active negative electrode material capable of intercalating/deintercalating lithium ion, a positive electrode made of spinel type lithium manganese oxide as a main active positive electrode material and an electrolyte containing a non-aqueous solvent is characterized in that said positive electrode comprises lithium cobalt oxide in admixture with spinel type lithium manganese oxide having crystal lattices partially substituted by magnesium or aluminum and said non-aqueous solvent comprises vinylene carbonate incorporated therein.

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

1. 一種非水性二次電池，包括用能夠嵌入(intercalating)/解嵌入(deintercalating)鋰離子的活性負電極材料所製成之負電極，由尖晶石型氧化錳鋰作為主活性正電極材料所製成之正電極，及含有非水性溶劑之電解質；其中該正電極包括氧化鈷鋰與其晶格經鎂或鋁部份取代之尖晶石型氧化錳鋰的混合物且該水性溶劑包括摻加其中的碳酸伸乙烯酯。
2. 如申請專利範圍第 1 項之非水性二次電池，其中該晶格經鎂或鋁部份取代之尖晶石型氧化錳鋰及該氧化鈷鋰係添加或混合物，使其滿足關係式 $0.05 \leq B/(A+B) < 0.3$ ，式中 A 表示該尖晶石型氧化錳鋰的質量且 B 表示該氧化鈷鋰的質量。
3. 如申請專利範圍第 1 項之非水性二次電池，其中該晶格經鎂或鋁部份取代之尖晶石型氧化錳鋰及該氧化鈷鋰係添加或混合物，使其滿足關係式 $0.05 \leq B/(A+B) < 0.2$ ，式中 A 表示該尖晶石型氧化錳鋰的質量且 B 表示該氧化鈷鋰的質量。
4. 如申請專利範圍第 1 項之非水性二次電池，其中該碳酸伸乙烯酯係以該非水性溶劑總質量為基準之 3% 或更低量摻加到其中。
5. 如申請專利範圍第 1 項之非水性二次電池，其中該晶格經鎂或鋁部份取代之尖晶石型氧化錳鋰係以通式 $\text{Li}_{1+X}\text{Mn}_{2-Y}\text{MzO}_4$ 表示者，式中 M 表示 Mg 或 Al；且 X, Y 和 Z 滿足下列關係式：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

$$0.54 \leq (1+X)+Z/(2-Y) \leq 0.62 ;$$

$$-0.15 \leq X \leq 0.15 ;$$

$$Y \leq 0.5 ; \text{ 且}$$

$$0 < Z \leq 0.1。$$

6. 如申請專利範圍第 1 項之非水性二次電池，其中該含有非水性溶劑的電解質係選自有機電解溶液和高分子固體電解質所成組合之中者。
7. 如申請專利範圍第 1 項之非水性二次電池，其中該正電極活性材料係經混合使得該氧化鈷鋰與該經鎂取代的尖晶石型氧化錳鋰發生電接觸。
8. 如申請專利範圍第 7 項之非水性二次電池，其中該正電極活性材料更包括以氟樹脂為主的黏合劑。
9. 如申請專利範圍第 1 項之非水性二次電池，其中該正電極係由正電極集極和在該正電極集極表面上形成的活性材料所構成者。
10. 如申請專利範圍第 1 項之非水性二次電池，其中該正電極係由正電極集極及在其二側上形成的活性材料所構成者。
11. 如申請專利範圍第 9 項之非水性二次電池，其中該正電極集極係由鋁箔製成者。
12. 如申請專利範圍第 9 項之非水性二次電池，其中該正電極係由下述步驟形成：

在該正電極集極的兩側上塗覆該正電極活性材料層，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

將其乾燥，及

將其輥壓。

13.如申請專利範圍第1項之非水性二次電池，其中該非水性溶劑中的碳酸伸乙烯酯(VC)含量為主要在負電極上可以形成分解產物膜。

14.如申請專利範圍第1項之非水性二次電池，其中該非水性溶劑中的碳酸伸乙烯酯(VC)含量設定為主要在該負電極上經由電解形成的分解產物膜可勝於正電極上的錳溶解。

15.如申請專利範圍第1項之非水性二次電池，其中該非水性溶劑中的碳酸伸乙烯酯(VC)含量設定為不會因正電極中的錳溶解導致在負電極上形成錳沉積物。

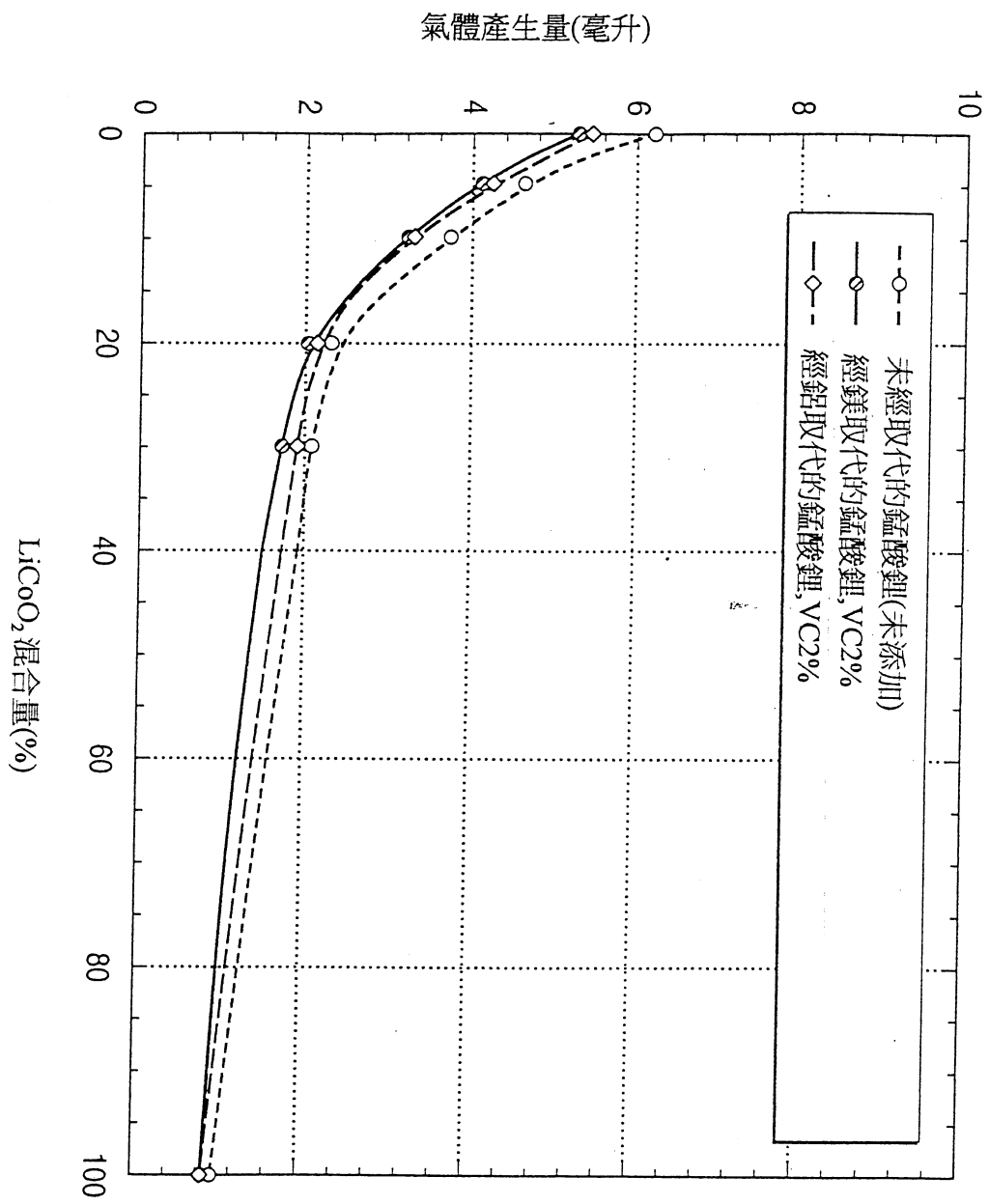
16.如申請專利範圍第1項之非水性二次電池，其中該電解質係將選自下列所成組合中的聚合物膠凝所得固體電解質而製成：以聚碳酸酯為主的固體聚合物，以聚丙烯腈為主的固體聚合物，包括兩種或更多種此等聚合物的共聚物或交聯聚合物，及以氟為主的固體聚合物例如聚偏氟乙烯(PVdF)，鋰鹽和電解溶液之組合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

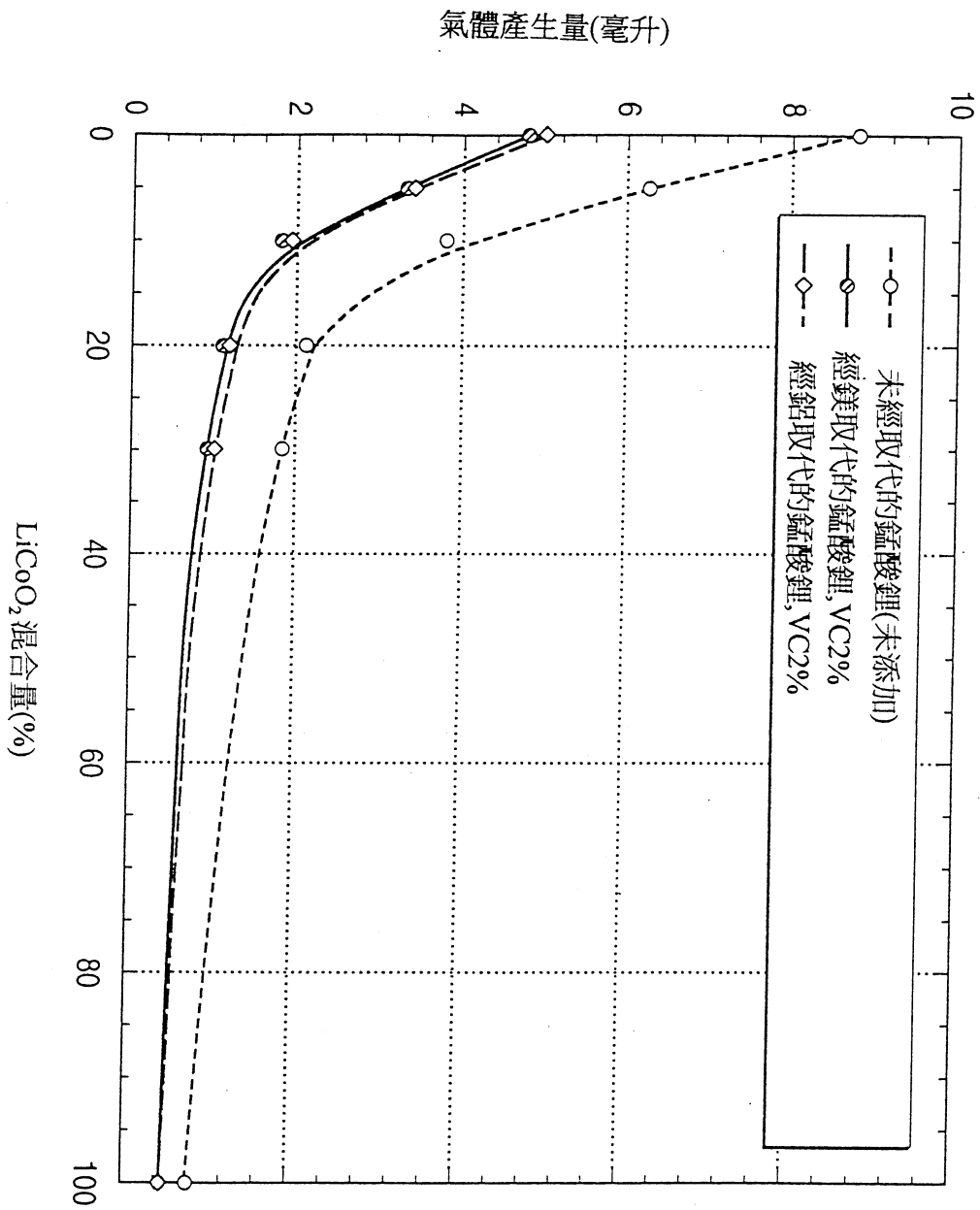
裝

訂

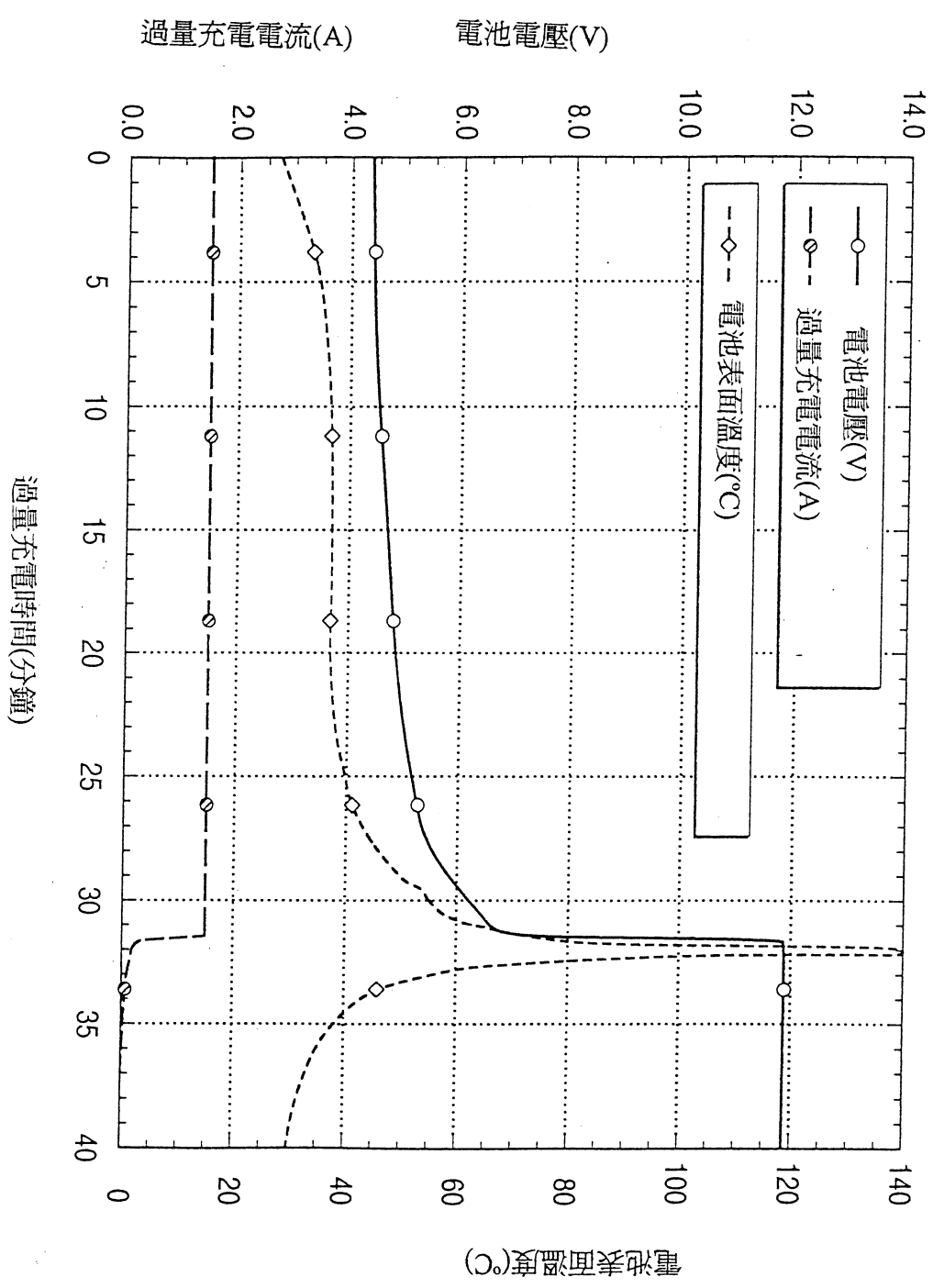
線



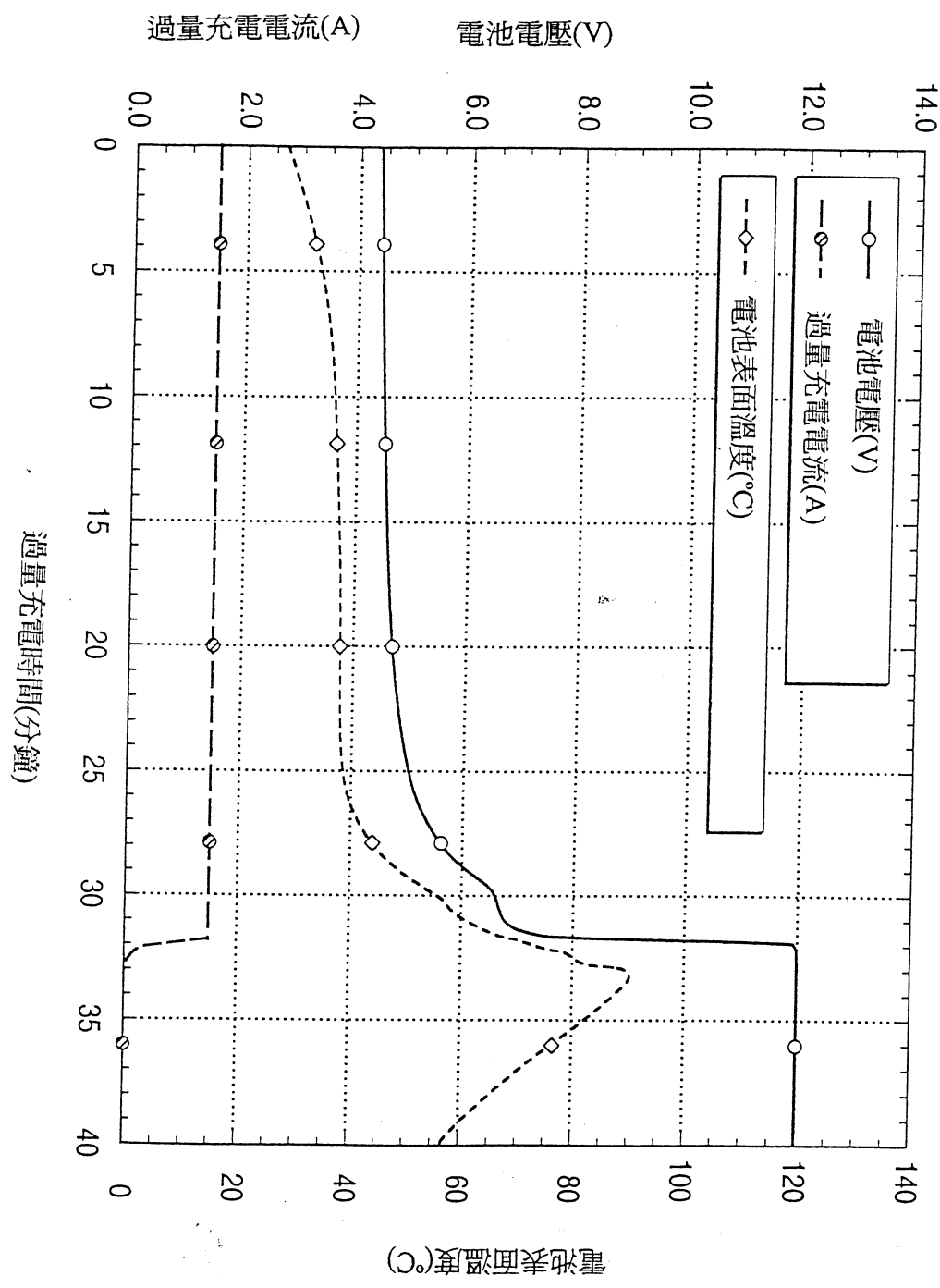
第 1 圖



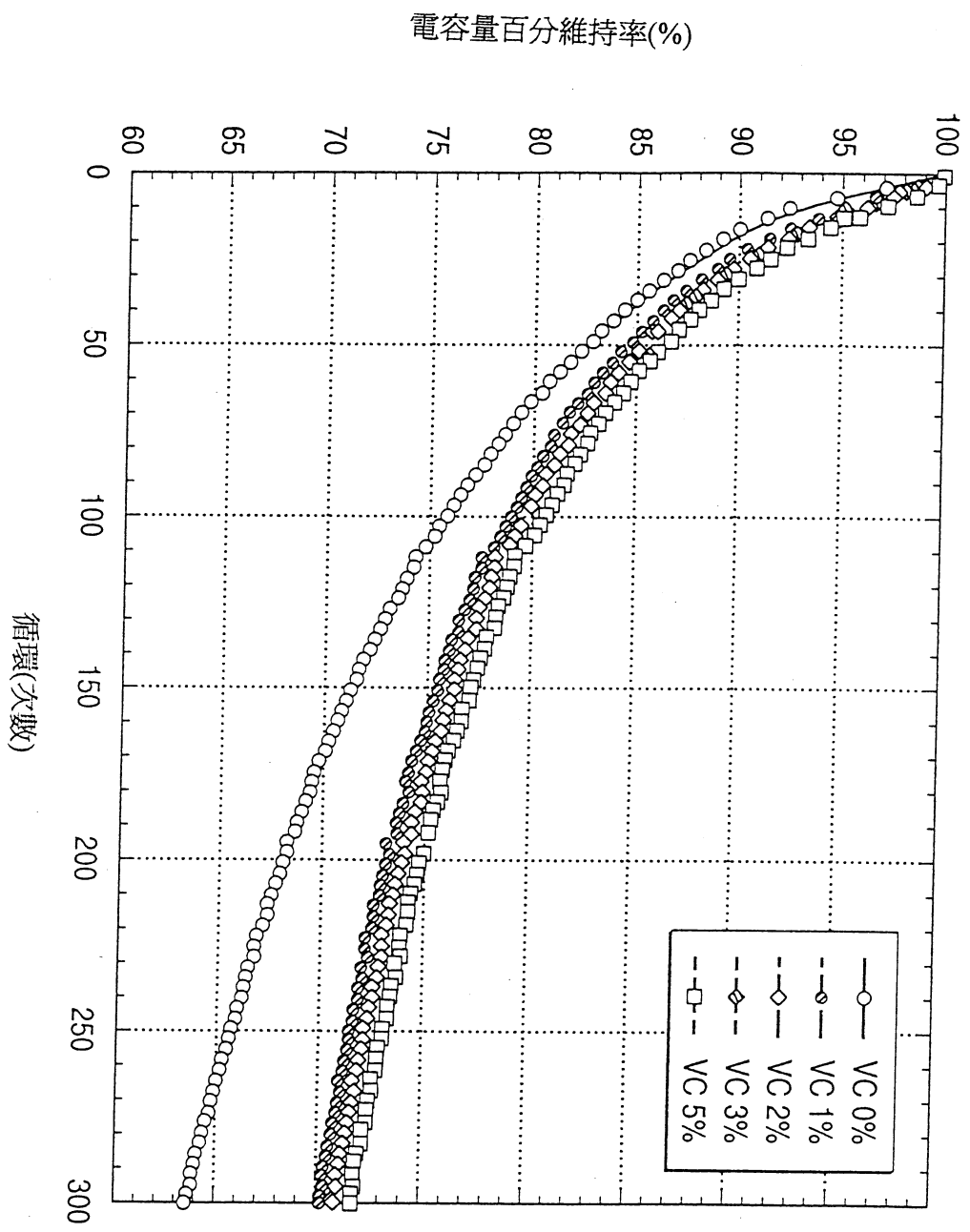
第 2 圖



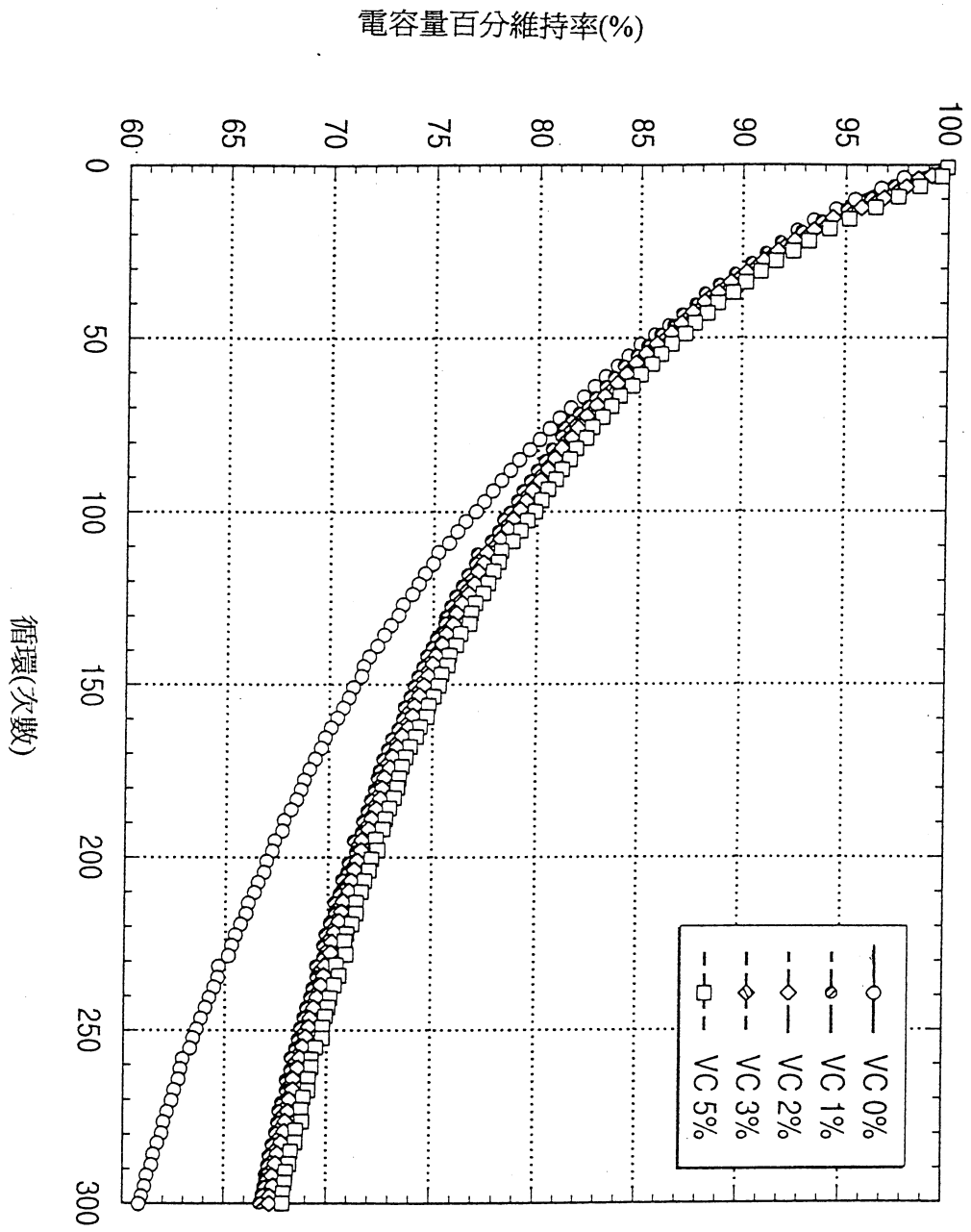
第3圖



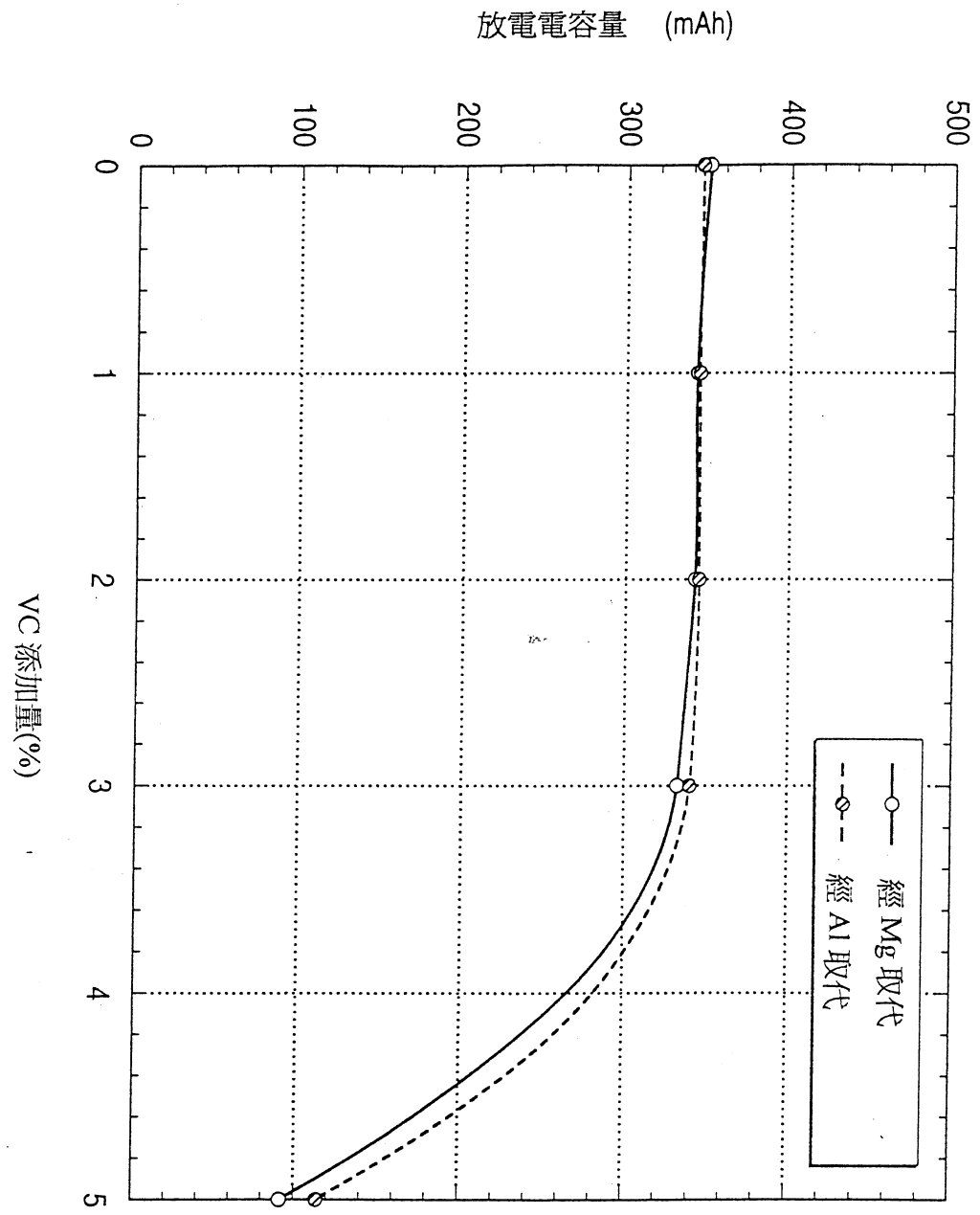
第4圖



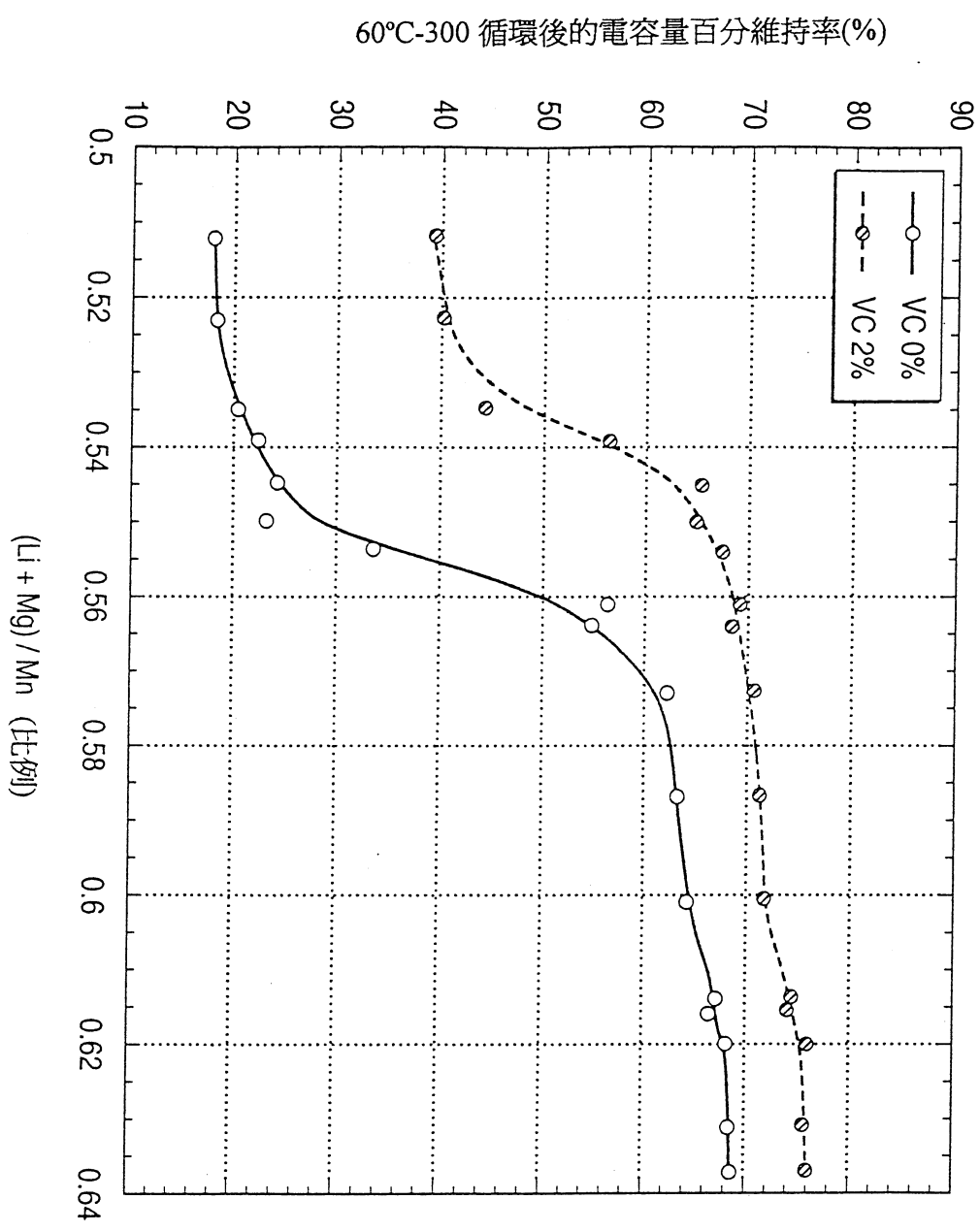
第5圖



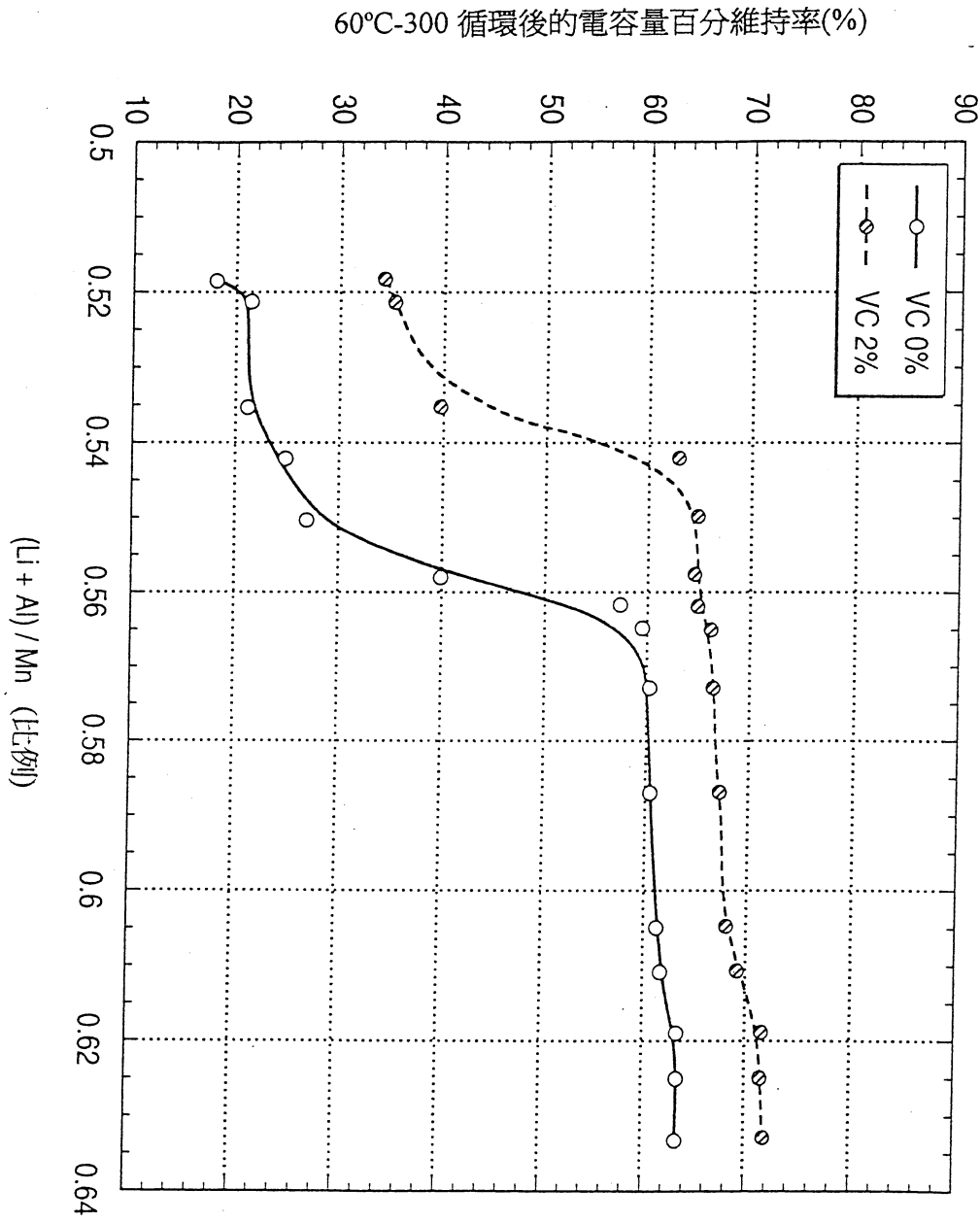
第 6 圖



第 7 圖

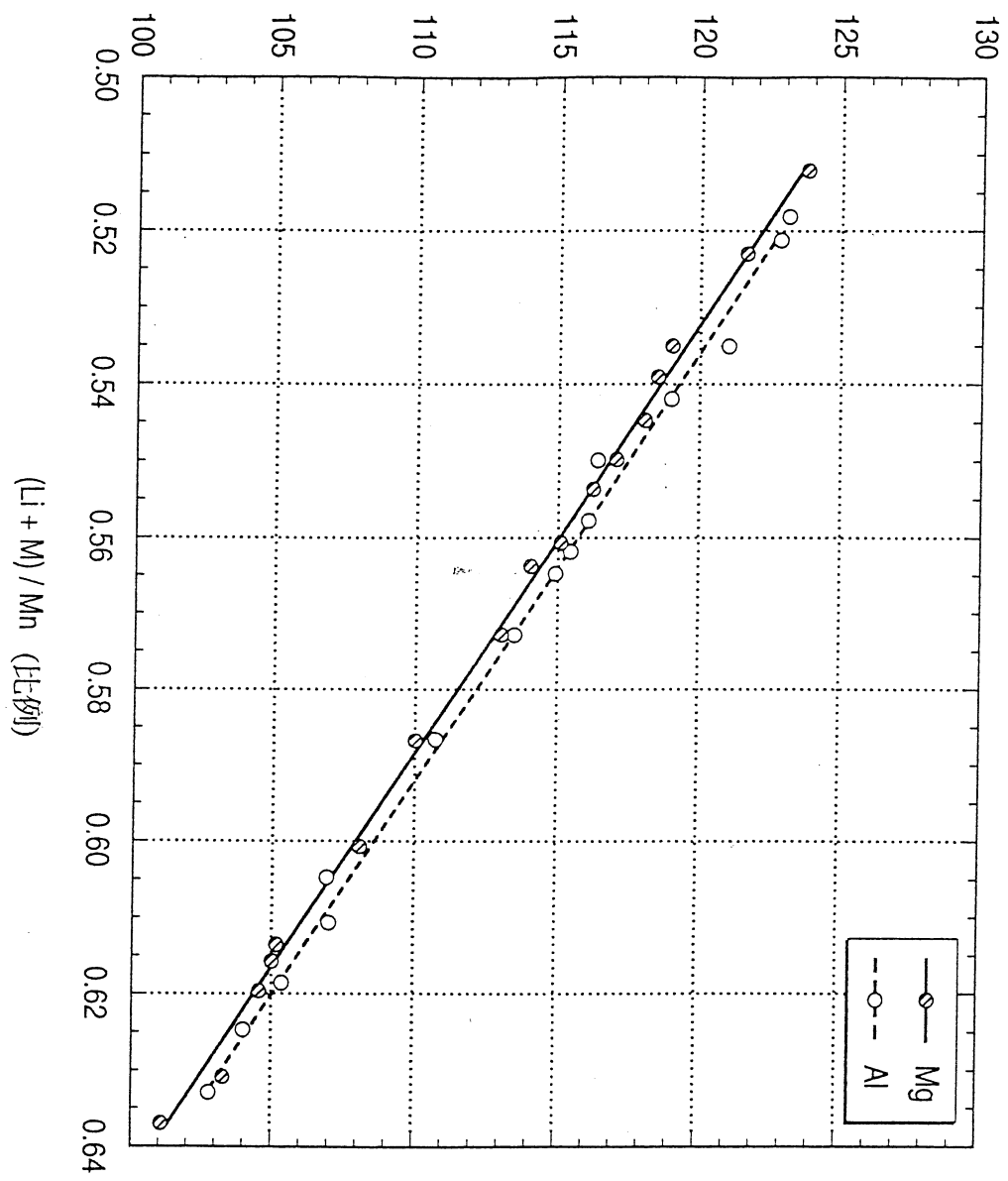


第 8 圖



第9圖

正電極活性材料的比較電容量(mAh/g)



第10圖