

本案已向

國(地區)申請專利

日本 JP

申請日期

2001/03/30 特願2001-100897

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

[發明背景]

[發明範疇]

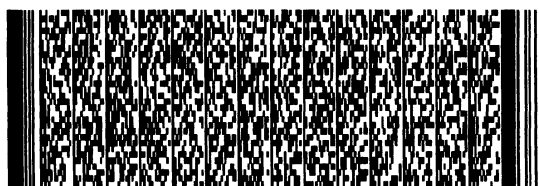
本發明係有關一種無水電解二次電池包含可插入以及解除插入鋰離子之正電極活性材料、可插入及解除插入鋰離子之負電極活性材料、以及無水電解質，以及一種製造該無水電解二次電池之方法。

[相關技藝說明]

用於攜帶型電子及通訊設備例如小型視訊攝影機、行動電話及筆記型個人電腦之電池，晚近，具有合金或碳材料其可插入及解除插入鋰離子做為負電極活性材料以及含鋰過渡金屬氧化物(如鋰鈷氧化物(LiCoO_2)、鋰鎳氧化物(LiNiO_2)或鋰錳氧化物(LiMn_2O_4))做為正電極活性材料之無水電解二次電池已付諸實際使用以做為尺寸小、重量輕、容量高且可進行重複充放電的電池。

因用做為無水電解二次電池之正電極活性材料之含鋰過渡金屬氧化物所含的鋰鎳氧化物(LiNiO_2)具有高容量特色但其缺點為安全性低及過電壓高，故鋰鎳氧化物比鋰鈷氧化物差。此外，鋰錳氧化物(LiMn_2O_4)之來源豐富且價廉，但其缺點為能量密度低，以及錳本身於高溫時溶解。因此，鋰錳氧化物比鋰鈷氧化物差。因此，目前使用鋰鈷氧化物(LiCoO_2)做為含鋰過渡金屬氧化物成為主流。

但，已知鋰鈷氧化物因充放電而劣化。劣化程度與鋰鈷氧化物晶度有關，且於低晶度鋰鈷氧化物時顯著。此外，若鋰鈷氧化物之晶度低，則鋰於充電期間由鋰鈷氧化



五、發明說明 (2)

物被移除，因而形成不穩狀態，氧氣容易由鋰鈷氧化物脫附。因此理由故，會有低晶度之鋰鈷氧化物之熱安定性不足的問題，結果導致安全性差。

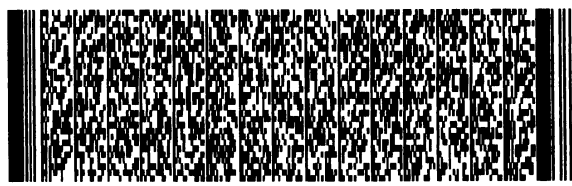
[發明概述]

曾經提議將鋰鈷氧化物原料之氧化鈷物理性質或合成條件如燃燒溫度適當調整以增加鋰鈷氧化物之微晶大小，藉此提高晶度及改良熱安定性。為了免除隨著微晶大小的加大而放電電壓減低問題，進一步提議部份鈷以非同質元素如V、Cr、Fe、Mn、Ni、Al或Ti取代。於鋰鈷氧化物其中部份鈷以非同質元素取代且微晶大小加大，氧於充電期間難以脫附，添加非同質元素，可提升離子傳導性俾提高放電電壓。

當具有大型微晶大小之鋰鈷氧化物用做為活性材料、或經由以非同質元素如V、Cr、Fe、Mn、Ni、Al或Ti取代部份活性材料之鈷而獲得的鋰鈷氧化物用做為活性材料時，出現電池所產生的氣體量於高溫氣氛(於約60℃至100℃)下增加，因而週期性質低劣的問題，此外，因電池維持於充電狀態結果導致電池性質劣化增加。

經由使用未曾用過的正電極活性材料詳細研究具有不良高溫性質之正電極活性材料之物理性質結果，發現分散正電極活性材料於水所得濾液之pH值於高溫週期性質低劣的正電極材料時增高，換言之，正電極活性材料濾液pH值係與高溫性質有交互關聯。

由此實驗結果，發明人了解若可防止正電極活性材料



五、發明說明 (3)

濾液 pH 值升高，則可壓抑氣體的產生，因而可提升高溫週期性質，以及可壓抑充電保存期間的劣化。

基於此等了解而從事本發明之研究，本發明之一目的係提供一種無水電解二次電池，其中此種正電極活性材料不致於提高濾液 pH 值，可抑制電池之氣體產生，因而提升高溫週期性質，以及壓抑充電保存期間的劣化。

為了達成該目的，本發明之無水電解二次電池使用具有於(110)向量方向微晶大小為1000埃或以上，具有鹵素化合物於合成期間藉燃燒加成於其中的六面體系統含鋰鈷複合氧化物做為正電極活性材料。經由將該具有於(110)向量方向微晶大小為1000埃或以上且鹵素化合物係於合成時藉燃燒加成至其中的含鋰鈷複合氧化物分散於水，測量所得濾液 pH 值獲得 9.6 至 10.1 之值。如未添加鹵素，則測量所得濾液 pH 值獲得 10 或 10 以上之 pH 值。發現濾液 pH 值可藉由添加鹵素化合物減低。此外，發現高溫週期性質可藉由含鋰鈷複合氧化物做為正電極活性材料而提升。

高溫週期性質提升的效果細節未明。於重覆充電與放電週期後研究電池結果，證實電池之氣體產量減少。推定於合成時藉燃燒而加成至含鋰鈷複合氧化物之鹵素主要係存在於正電極活性材料表面，換言之，含鋰鈷複合氧化物粒子表面以及鹵素的存在可抑制鋰的溶蝕，俾降低分散於水之濾液 pH 值。此外，可推定含鋰鈷複合氧化物之粒子表面藉合成時加入鹵素而穩定化，因此電解質分解氣體減少，結果導致高溫週期性質提升。



五、發明說明 (4)

此種情況下，若鹵素含量對正電極活性材料質量之比低於0.001%質量比，則正電極活性材料分散於水之濾液pH值升高，故高溫週期性質劣化。此外，若鹵素含量對正電極活性材料質量之比係高於5.0%質量比，則含鋰鈷複合氧化物本身之添加量減少，故容量減低。因此理由故，要求鹵素含量對正電極活性材料質量之比為0.001%質量比至5.0%質量比。此外，希望含有鹵素化合物於合成時藉燃燒加成至其中的六面體系統含鋰鈷複合氧化物需為其中加成鹵素化合物之鋰鈷氧化物。

述及有部份鈷以非同質元素如V、Cr、Fe、Mn、Ni、Al或Ti取代之含鋰鈷複合氧化物，發現含鋰鈷氧化物分散於水之中之濾液之pH值升高。此種鋰鈷複合氧化物含有添加至其中之非同質元素，故可提升離子傳導性質而獲得絕佳放電性質。

如此，當鹵素係於合成時含於鋰鈷氧化物中而用做為正電極活性材料之該鋰鈷氧化物有部份鈷係以至少一種選自V、Cr、Fe、Mn、Ni、Al及Ti之非同質元素取代，且該非同質元素對鈷之莫耳比為0.0001至0.005時，可獲得一種高溫週期性質提升而不會損害優異放電性質的無水電解二次電池。氟適合做為合成時含於含鋰鈷複合氧化物之鹵素。

為了獲得正電極活性材料，較好提供下列步驟：混合具鋰化合物之第一組成份，具鈷化合物之第二組成份以及具鹵素化合物之第三組成份而獲得3-組成份混合物，燃燒



五、發明說明 (5)

該 3-組成份混合物而具有於(110)向量方向之微晶大小為 1000 埃或以上。

另外，較理想者為提供下列步驟：混合鋰化合物，經由以至少一種選自 V、Cr、Fe、Mn、Ni、Al 及 Ti 之非同質元素取代之鈷化合物以及鹵素化合物獲得 3-組成份混合物，燃燒該 3-組成份混合物而具有於(110)向量方向之微晶大小為 1000 埃或以上。

此種情況下，可使用 4 種化合物混合物其中包括鋰化合物、鈷化合物、例如含有至少一種選自 V、Cr、Fe、Mn、Ni、Al 及 Ti 之氧化物之化合物以及鹵素化合物，來替代 3-組成份混合物。

本發明提供一種無水電解二次電池其中熱安定性絕佳且安全性高，於高溫週期性質提升，充電保存期間之劣化受壓抑，其特色在於使用特定正電極活性材料。至於負電極材料、分隔件材料、無水電解質材料及黏結劑材料可使用眾所周知的材料。

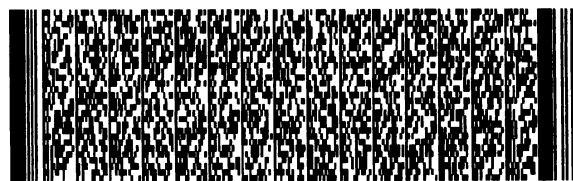
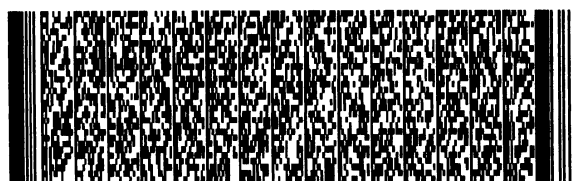
[較佳具體實施例之說明]

其次，說明本發明之具體實施例如後。

1. 正電極活性材料之形成

(1) 實例 1

首先，製備碳酸鋰(Li_2CO_3)做為鋰來源原料，製備具比表面積 8.3 平方米/克之四氧化三鈷(Co_3O_4)做為鈷來源原料，其經稱重讓鋰對鈷之莫耳比為 1:1；此外，添加氟化鋰(LiF)且混合做為鹵素來源原料。隨後，於此所得混合



五、發明說明 (6)

物於空氣中烤乾[本例中，燃燒溫度(如 980°C)及燃燒時間(如24小時)調節成如此所得烤乾產物於(110)向量方向之微晶大小為1000埃或以上]。如此，合成得含氟鋰鈷氧化物(LiCoO_2)烤乾產品。

然後，如此合成的烤乾產品經研磨而具有平均粒子大小10微米，獲得根據實例1之正電極活性材料a1。如此獲得的正電極活性材料a1藉離子層析術分析，讓氟含量對正電極活性材料質量之比為0.05%質量比。如此所得含氟正電極活性材料a1藉XRD(X-光繞射)測量，發現為六面體系統鋰鈷氧化物(LiCoO_2)。經由使用謝勒表示式計算微晶大小，得知於(110)向量方向之微晶大小為1045埃。

(2)實例2

含氟正電極活性材料係以實例1之相同方式製成，但使用氟化鋰(LiF)做為鹵素來源原料，其添加量為使相對於正電極活性材料質量之氟含量為0.0007%質量比。如此，獲得根據實例2之正電極活性材料b1。如此所得含氟正電極活性材料b1為六面體系統鋰鈷氧化物(LiCoO_2)，於(110)向量方向之微晶大小為1030埃。

(3)實例3

含氟正電極活性材料係以實例1之相同方式製成，但使用氟化鋰(LiF)做為鹵素來源原料，其添加量為使相對於正電極活性材料質量之氟含量為0.001%質量比。如此，獲得根據實例3之正電極活性材料c1。如此所得含氟正電極活性材料c1為六面體系統鋰鈷氧化物(LiCoO_2)，於



五、發明說明 (7)

(110)向量方向之微晶大小為1050埃。

(4)實例 4

含氟正電極活性材料係以實例1之相同方式製成，但使用氟化鋰(LiF)做為鹵素來源原料，其添加量為使相對於正電極活性材料質量之氟含量為5.0%質量比。如此，獲得根據實例4之正電極活性材料d1。如此所得含氟正電極活性材料d1為六面體系統鋰鈷氧化物(LiCoO_2)，於(110)向量方向之微晶大小為1048埃。

(5)實例 5

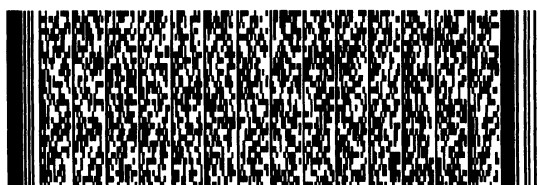
含氟正電極活性材料係以實例1之相同方式製成，但使用氟化鋰(LiF)做為鹵素來源原料，其添加量為使相對於正電極活性材料質量之氟含量為7.0%質量比。如此，獲得根據實例5之正電極活性材料e1。如此所得含氟正電極活性材料e1為六面體系統鋰鈷氧化物(LiCoO_2)，於(110)向量方向之微晶大小為1053埃。

(6)實例 6

含氟正電極活性材料係以實例1之相同方式製成，但使用氟化鋰(LiF)做為鹵素來源原料，其添加量為使相對於正電極活性材料質量之氟含量為0.01%質量比。如此，獲得根據實例6之正電極活性材料f1。如此所得含氟正電極活性材料f1為六面體系統鋰鈷氧化物(LiCoO_2)，於(110)向量方向之微晶大小為1045埃。

(7)實例 7

含氟正電極活性材料係以實例1之相同方式製成，但



五、發明說明 (8)

使用氟化鋰(LiF)做為鹵素來源原料，其添加量為使相對於正電極活性材料質量之氟含量為0.3%質量比。如此，獲得根據實例7之正電極活性材料g1。如此所得含氟正電極活性材料g1為六面體系統鋰鈷氧化物(LiCoO_2)，於(110)向量方向之微晶大小為1050埃。

(8)實例8

含氟正電極活性材料係以實例1之相同方式製成，但使用氟化鋰(LiF)做為鹵素來源原料，其添加量為使相對於正電極活性材料質量之氟含量為0.5%質量比。如此，獲得根據實例8之正電極活性材料h1。如此所得含氟正電極活性材料h1為六面體系統鋰鈷氧化物(LiCoO_2)，於(110)向量方向之微晶大小為1052埃。

(9)比較例1

正電極活性材料係以實例1之相同方式形成，但未使用鹵素化合物。如此，獲得根據比較例1之正電極活性材料s1。如此所得正電極活性材料s1為六面體系統鋰鈷氧化物(LiCoO_2)及於(110)向量方向之微晶大小為1042埃。

(10)比較例2

含氟正電極活性材料係以實例1之相同方式製成，但使用具有比表面積0.9平方米/克之四氧化三鈷(Co_3O_4)做為鈷來源原料。如此，獲得根據比較例2之正電極活性材料t1。如此所得含氟正電極活性材料t1為六面體系統鋰鈷氧化物(LiCoO_2)，於(110)向量方向之微晶大小為700埃。

(11)參考例1



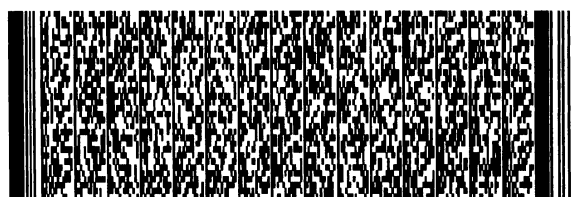
五、發明說明 (9)

首先，製備碳酸鋰(Li_2CO_3)做為鋰來源起始物料，以及製備具有比表面積0.9平方米/克之四氧化三鈷(Co_3O_4)做為鈷來源原料，然後稱重及混合，讓碳酸鋰(Li_2CO_3)之鋰(Li)組成份對四氧化三鈷(Co_3O_4)之鈷(Co)組成份之莫耳比(Li/Co)為1。如此所得混合物以實例1之相同方式烤乾，合成得 LiCoO_2 烤乾製品。如此合成之烤乾製品經研磨成具有平均粒子大小10微米，獲得根據參考例1之正電極活性材料u1。如此所得正電極活性材料u1為六面體系統鈷複合物氧化物(LiCoO_2)，及於(110)向量方向之微晶大小為690埃。

2. 正電極活性材料之pH值之測量

然後，如前述製成的正電極活性材料a1、b1、c1、d1、e1、f1、g1、h1、s1、t1及u1各別準備2克重量，置於填裝有150毫升離子交換水之200毫升燒杯中。隨後，攪拌棒置於燒杯中，燒杯以薄膜密封，然後攪拌30分鐘。接著，如此攪拌後之溶液經抽取且經過濾膜(PTFE製造，具有孔隙大小0.1微米)過濾，然後濾液藉包含ISFET(離子選擇性場效電晶體：一種包含對電解質中某種離子具靈敏度的閘極之場效電晶體)之pH計測量。結果，獲得如下第1圖所示結果。

由第1圖結果顯然易知如後：經由比較根據參考例1具有微晶大小690埃之正電極活性材料u1與根據比較例1具有微晶大小1042埃之正電極活性材料s1，顯然根據參考例1之正電極活性材料之pH值較低。如此暗示當鋰鈷氧化物



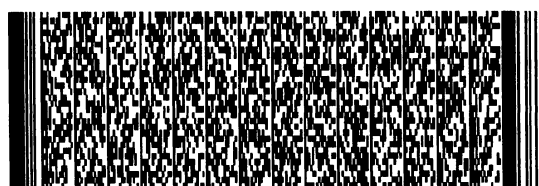
五、發明說明 (10)

(LiCoO_2)之微晶大小加大時pH值升高。經由比較根據各實例具有微晶大小1000埃或以上之正電極活性材料a1、b1、c1、d1、e1、f1、g1及h1與根據比較例1之正電極活性材料s1，顯然根據各實例之正電極活性材料a1、b1、c1、d1、e1、f1、g1及h1之pH值較低。如此暗示當鋰鈷氧化物(LiCoO_2)燃燒時添加氟可減低pH值。

3. 正電極之製造

隨後，使用如前述製成之正電極活性材料a1、b1、c1、d1、e1、f1、g1、h1、s1、t1及u1，將85份質量比之各正電極活性材料、10份質量比之做為導電劑碳粉及5份質量比之做為黏結劑之聚氟亞乙烯(PVdF)粉末混合而製備正電極混合物。然後如此所得正電極混合物與N-甲基吡咯啉酮(NMP)混合而製備正電極料漿。隨後，正電極料漿藉刮刀方法施用至正電極集電器二表面上，厚20微米(鋁箔或鋁合金箔)，如此形成活性材料層於正電極集電器二面上。活性材料層經乾燥，然後使用加壓輥輥軋成預定厚度(如170微米)，切割成預定維度(例如寬55毫米，長500毫米)。如此，分別製造正電極a、b、c、d、e、f、g、h、s、t及u。

正電極活性材料a1用於形成正電極a，正電極活性材料b1用於形成正電極b，正電極活性材料c1用於形成正電極c，正電極活性材料d1用於形成正電極d，正電極活性材料e1用於形成正電極e，正電極活性材料f1用於形成正電極f，正電極活性材料g1用於形成正電極g，正電極活性材



五、發明說明 (11)

料 h1 用於形成正電極 h，正電極活性材料 s1 用於形成正電極 s，正電極活性材料 t1 用於形成正電極 t，以及正電極活性材料 u1 用於形成正電極 u。

4. 負電極之製造

95份質量比之天然石墨粉及5份質量比之做為黏結劑之聚亞乙烯氟(PVdF)粉經混合，然後與N-甲基吡咯啉酮(NMP)混合而製備負電極料漿。隨後，如此所得負電極料漿藉刮刀方法施用厚18微米之負電極集電器(銅箔)表面上，如此形成活性材料層於負電極集電器二面上。活性材料層經乾燥，然後使用加壓輥輥軋成預定厚度(例如155微米)，切割成具有預定維度(例如寬57毫米及長550毫米)。如此，製造負電極。

5. 無水電解二次電池之製造

隨後，分別使用如前述製造之正電極 a、b、c、d、e、f、g、h、s、t 及 u 以及如前述製造之負電極，並於其間插置一分隔件，該分隔件包含聚丙稀製成的精細多孔膜，然後螺形捲繞而形成螺旋電極組。其分別插入筒形殼體內，自各集電器伸出之收集片予以熔接至各端子，含 1 莫耳/升 LiPE_6 溶解於其中之無水電解質注入碳酸伸乙基酯(EC)與碳酸二乙酯(DEC)之等容混合溶劑。

然後，正電極蓋附著於安莫芮(armoring)罐開口，該開口可被密封，因而製造典型容量為 1500 mAh 之無水電解質二次電池。正電極 a 用於製成電池 A，正電極 b 用於製成電池 B，正電極 c 用於製成電池 C，正電極 d 用於製成電池



五、發明說明 (12)

D，正電極 e 用於製成電池 E，正電極 f 用於製成電池 F，正電極 g 用於製成電池 G，以及正電極 h 用於製成電池 H。此外，正電極 s 用於形成電池 S，正電極 t 用於形成電池 T 以及正電極 u 用於形成電池 U。

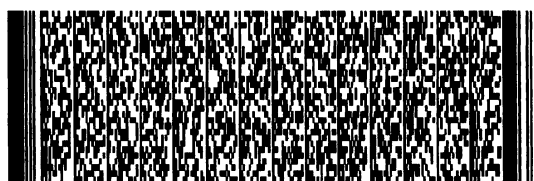
6. 高溫週期性質之測量

隨後，電池 A 至 H 及 S 至 U 於 60°C 以 1500 毫安培恆定充電電流進行充電 [1It: It 為以典型容量 (毫安培) / 1 小時 (時間) 表示的數值]，直至獲得電池電壓 4.2 伏特；以及使用 4.2 伏特恆定電池電壓進行充電至獲得終電流 30 毫安培為止。隨後，進行充放電一次，進行放電而獲得電池電壓 2.75 伏特，放電電流為 1500 毫安培 (1It)，如此計算由解除插入時間開始經一週期後之放電能力 (初始能力)。同時，獲得如下第 2 圖所示結果。

此外，此種充放電週期循環 300 次，300 週期後獲得放電容量。接著，300 週期後所得放電容量相對於 1 週期後之放電容量之比求出以做為容量保持率 [容量保持率 (%) = (300 週期後放電容量 / 1 週期後放電容量) × 100]，獲得如下第 2 圖所示結果。此外，獲得第一週期之平均放電電量，如下第 2 圖顯示。

7. 充電後正電極熱分析

隨後，電池 A 至 H 及 S 至 U 以 25°C 以恆定充電電流 1500 毫安培 (1It) 充電，獲得電池電壓 4.2 伏特，然後以恆定電池電壓 4.2 伏特充電而獲得終電流 30 毫安培。隨後，各電池於乾燥箱內分解而取出正電極，正電極以碳酸二甲酯洗滌



五、發明說明 (13)

及真空乾燥，獲得試驗件。試驗件置於熱重量分析(TG)裝置，將溫度以 5°C /分鐘之升高速率由室溫(約 25°C)升高至 300°C ，溫度升高前之各試驗件之質量及溫度升高後之各試驗件質量經測量，由測量結果獲得質量減低速率(TG質量減低速率(%))。如此，獲得如下第2圖所示結果。

質量減少起因為隨著溫度的升高正電極活性材料之氧由正電極活性材料脫附。於氧脫附量(質量減少量)大時，熱安定性低。於正電極活性材料用做為電池活性材料之例，充電態之熱試驗安全度劣化。

由第2圖結果顯然易知，可獲得絕佳高溫週期性質，其中電池S(使用未添加氟化鋰之正電極活性材料)經300週期後之高溫容量保持率降至63%，而使用添加氟化鋰之正電極活性材料之電池A、B、C、D、E、F、G及H之高溫容量保持率超過80%。於週期性質試驗後研究電池結果，發現電池S產生大量氣體。

經由比較電池T(使用正電極活性材料具有於(110)向量方向微晶大小約700埃)與電池U，發現300週期後高溫保持率低，例如分別為76%或75%而與添加氟化鋰無關，同時電池T及U之氣體產生量小。

經由比較電池T(使用正電極活性材料具有氟含量等於0.05%質量比及(110)向量方向微晶大小為700埃)與電池A(使用正電極活性材料具有於(110)向量方向微晶大小為1045埃)，顯然電池A之高溫容量保持率較高。

此外，顯然電池A、B、C、D、E、F、G、H及S(使用正



五、發明說明 (14)

電極活性材料具有於(110)向量方向微晶大小為1000埃或以上)之TG質量減低比電池T及U(使用正電極活性材料具有(110)向量方向微晶大小約700埃)更小。

綜上所述，較好使用具有於(110)向量方向之微晶大小為1000埃或以上且有氟化鋰添加於其中之正電極活性材料，此種材料可獲得具有絕佳高溫容量保持率，TG質量減少小，及熱安定性高的電池。

研究使用具有於(110)向量方向之微晶大小為1000埃或以上且其中添加氟化鋰之正電極活性材料之電池的氟含量。顯然使用添加氟化鋰讓氟含量為0.0007%質量比(例如電池B)之正電極活性材料可降低高溫容量保持率。其原因為因氟含量的減低造成pH值減少的程度減低，結果導致高溫週期性質的劣化增加。

它方面，當使用其中添加氟化鋰使如電池E中之氟含量為7.0%質量比之正電極活性材料時，初容量及高溫容量保持率減低。推定若氟含量升高，則鋰鈷氧化物用於充放電之次數相對減少。

相反地，使用其中經由於合成時藉燒製而添加氟化鋰於其中讓如電池A、C、D、F、G及H中之氟含量為0.001至5.0%質量比之正電極活性材料，顯然初容量及高溫容量保持率較為提升。

由前文說明，較好氟化鋰添加至鋰鈷氧化物因而具有氟含量為0.001至5.0%質量比，且因烤乾而具有於(110)向量方向之微晶大小為1000埃或以上。顯然，更好經由添



五、發明說明 (15)

加氟化鋰而具有氟含量為0.01至0.3%質量比，以及燃燒而具有於(110)向量方向之微晶大小為1000埃或以上，可進一步提升平均放電電壓及高溫週期容量保持率。

8. 以非均質元素取代之鋰鈷氧化物之研究

隨後，對下述案例之高溫週期性質做研究，該案例中非同質元素添加至鋰鈷氧化物，部份鈷以非同質元素取代。

(1) 實例 9

首先，製備碳酸鋰(Li_2CO_3)做為鋰來源原料，以及製備經非同質元素鈦(Ti)取代之(四氧化三鈷($\text{Co}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}$) $_3\text{O}_4$ 鈦含量為鈷對鈦之莫耳比為0.999:0.001)做為鈷來源原料，此外，製備氟化鋰(LiF)做為鹵素來源原料。經鈦(Ti)取代之四氧化三鈷($\text{Co}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}$) $_3\text{O}_4$ 係經由呈鈷及鈦複合氫氧化物之沉澱而獲得，該複合氫氧化物溶解於酸溶液且於300°C煅燒。

然後，進行稱重及混合，獲得碳酸鋰(Li_2CO_3)之鋰(Li)組成份對四氧化三鈷($\text{Co}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}$) $_3\text{O}_4$ (部份鈷以鈦(Ti)取代)之鈷組成份及鈦組成份之和($\text{Co}+\text{Ti}$)之莫耳比($\text{Li}/\text{Co}+\text{Ti}$)為1；加入氟化鋰(LiF)，混合，讓氟含量相對於正電極活性材料質量為0.05%質量比。

隨後，如此所得混合物以實例1之相同方式烤乾(本例中，燃燒溫度及燃燒時間經調整，讓如此獲得烤乾產物於(110)向量方向之微晶大小為1000埃或以上)，其經研磨成具有平均粒子大小10微米，獲得根據實例9之正電極活性



五、發明說明 (16)

材料 i1。如此所得含氟正電極活性材料 i1 為六面體系統鋰鈷氧化物 ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) 具有部份鈷以鈦取代以及具有於 (110) 向量方向之微晶大小為 1050 埃。

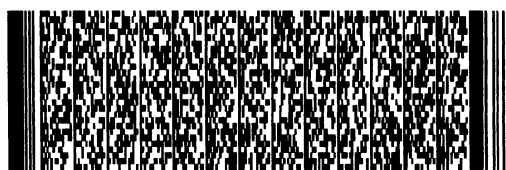
(2) 實例 10

混合物係以實例 9 之相同方式獲得，但使用氯化鋰 (LiCl) 做為鹵素來源原料而具有氟含量為 0.05% 質量比，然後以實例 9 之相同方式烤乾俾合成含氟且有部份鈷以鈦取代之鋰鈷氧化物 ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)。混合物經研磨成平均粒子大小 10 微米，故獲得根據實例 10 之正電極活性材料 j1。如此所得含氟正電極活性材料 j1 為六面體系統鋰鈷氧化物 ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) 具有部份鈷以鈦取代以及具有於 (110) 向量方向之微晶大小為 1047 埃。

(3) 實例 11

混合物係以實例 9 之相同方式獲得，但使用經鈦取代之四氧化三鈷 ($(\text{Co}_{0.995}\text{Ti}_{0.005})_3\text{O}_4$) 做為鈷來源原料而具有鈷對鈦莫耳比為 0.995 : 0.005 之鈦含量，以及氟化鋰 (LiF) 做為鹵素來源原料而具有氟含量為 0.05% 質量比，然後以實例 9 之相同方式烤乾俾合成含氟且有部份鈷以鈦取代之鋰鈷氧化物 ($\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$)。混合物研磨成平均粒子大小 10 微米，故獲得根據實例 11 之正電極活性材料 k1。如此所得含氟正電極活性材料 k1 為六面體系統鋰鈷氧化物 ($\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$) 具有部份鈷以鈦取代以及具有於 (110) 向量方向之微晶大小為 1032 埃。

(4) 實例 12



五、發明說明 (17)

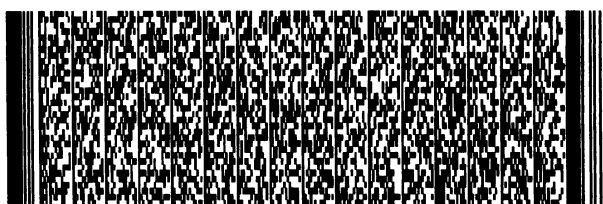
混合物係以實例9之相同方式獲得，但使用氟化鋰(LiF)做為鹵素來源原料而具有氟含量為0.0007%質量比，然後以實例9之相同方式烤乾俾合成含氟且有部份鈷以鈦取代之鋰鈷氧化物($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)。混合物經研磨成平均粒子大小10微米，故獲得根據實例12之正電極活性材料11。如此所得含氟正電極活性材料11為六面體系統鋰鈷氧化物($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)其有部份鈷以鈦取代以及具有於(110)向量方向之微晶大小為1052埃。

(5)實例13

混合物係以實例9之相同方式獲得，但使用氟化鋰(LiF)做為鹵素來源原料而具有氟含量為0.001%質量比，然後以實例9之相同方式烤乾俾合成含氟且有部份鈷以鈦取代之鋰鈷氧化物($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)。混合物經研磨成平均粒子大小10微米，故獲得根據實例13之正電極活性材料m1。如此所得含氟正電極活性材料m1為六面體系統鋰鈷氧化物($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)其有部份鈷以鈦取代以及具有於(110)向量方向之微晶大小為1051埃。

(6)實例14

混合物係以實例9之相同方式獲得，但使用氟化鋰(LiF)做為鹵素來源原料而具有氟含量為5.0%質量比，然後以實例9之相同方式烤乾俾合成含氟且有部份鈷以鈦取代之鋰鈷氧化物($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)。混合物經研磨成平均粒子大小10微米，故獲得根據實例14之正電極活性材料n1。如此所得含氟正電極活性材料n1為六面體系統鋰鈷氧



五、發明說明 (18)

化物 ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) 其有部份鈷以鈦取代以及具有於 (110) 向量方向之微晶大小為 1040 埃。

(7) 實例 15

混合物係以實例 9 之相同方式獲得，但使用氟化鋰 (LiF) 做為鹵素來源原料而具有氟含量為 7.0% 質量比，然後以實例 9 之相同方式烤乾俾合成含氟且有部份鈷以鈦取代之鋰鈷氧化物 ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)。混合物經研磨成平均粒子大小 10 微米，故獲得根據實例 15 之正電極活性材料 o1。如此所得含氟正電極活性材料 o1 為六面體系統鋰鈷氧化物 ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) 其有部份鈷以鈦取代以及具有於 (110) 向量方向之微晶大小為 1042 埃。

(8) 實例 16

混合物係以實例 9 之相同方式獲得，但使用氟化鋰 (LiF) 做為鹵素來源原料而具有氟含量為 0.01% 質量比，然後以實例 9 之相同方式烤乾俾合成含氟且有部份鈷以鈦取代之鋰鈷氧化物 ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)。混合物經研磨成平均粒子大小 10 微米，故獲得根據實例 16 之正電極活性材料 p1。如此所得含氟正電極活性材料 p1 為六面體系統鋰鈷氧化物 ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) 其有部份鈷以鈦取代以及具有於 (110) 向量方向之微晶大小為 1048 埃。

(9) 實例 17

混合物係以實例 9 之相同方式獲得，但使用氟化鋰 (LiF) 做為鹵素來源原料而具有氟含量為 0.3% 質量比，然後以實例 9 之相同方式烤乾俾合成含氟且有部份鈷以鈦取



五、發明說明 (19)

代之鋰鈷氧化物($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)。混合物經研磨成平均粒子大小10微米，故獲得根據實例17之正電極活性材料q1。如此所得含氟正電極活性材料q1為六面體系統鋰鈷氧化物($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)其有部份鈷以鈦取代以及具有於(110)向量方向之微晶大小為1047埃。

(10)實例18

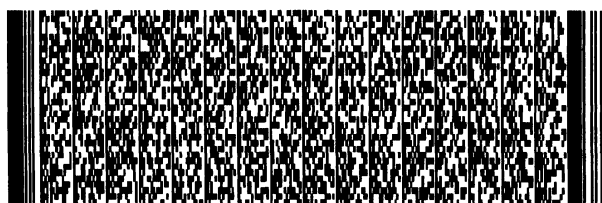
混合物係以實例9之相同方式獲得，但使用氟化鋰(LiF)做為鹵素來源原料而具有氟含量為0.5%質量比，然後以實例9之相同方式烤乾俾合成含氟且有部份鈷以鈦取代之鋰鈷氧化物($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)。混合物經研磨成平均粒子大小10微米，故獲得根據實例18之正電極活性材料r1。如此所得含氟正電極活性材料r1為六面體系統鋰鈷氧化物($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)其有部份鈷以鈦取代以及具有於(110)向量方向之微晶大小為1043埃。

(11)比較例3

混合物係以實例9之相同方式獲得，但未使用鹵素化合物，然後以實例9之相同方式烤乾俾合成有部份鈷以鈦取代之鋰鈷氧化物($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)。混合物經研磨成平均粒子大小10微米，故獲得根據比較例3之正電極活性材料v1。如此所得正電極活性材料v1為六面體系統鈷複合氧化物($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)其有部份鈷以鈦取代以及具有於(110)向量方向之微晶大小為1030埃。

(12)比較例4

混合物係以實例9之相同方式獲得，但使用經鈦取代



五、發明說明 (20)

之四氧化三鈷($\text{Co}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}$) $_3\text{O}_4$ 做為鈷來源原料而具有鈷對鈦莫耳比為0.995:0.005之鈦含量，以及未使用鹵素化合物，然後以實例9之相同方式烤乾俾合成且有部份鈷以鈦取代之鋰鈷氧化物($\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$)。混合物研磨成平均粒子大小10微米，故獲得根據比較例4之正電極活性材料w1。如此所得正電極活性材料w1為六面體系統鋰鈷氧化物($\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$)其有部份鈷以鈦取代以及具有於(110)向量方向之微晶大小為1010埃。

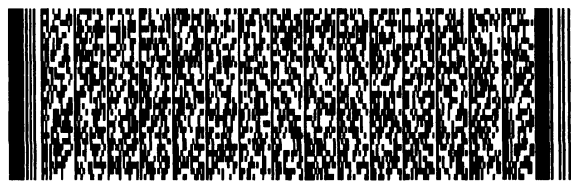
(13)比較例5

分別製備碳酸鋰(Li_2CO_3)做為鋰來源原料，二氧化錳(MnO_2)做為錳來源原料及氧化鉻(Cr_2O_3)做為鉻來源，然後稱重及混合獲得鋰:錳:鉻之莫耳比為1.04:1.86:0.1，此外，添加氟化鋰(LiF)及混合而具有氟含量為0.05%質量比。

隨後，如此所得混合物於800°C於空氣中烤乾20小時而合成 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.86}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ 烤乾產物。然後，如此合成的烤乾產物經研磨成平均粒子大小為10微米。結果，獲得根據比較例5之正電極活性材料x1。如此所得含氟正電極活性材料x1為具有尖晶石結構的錳複合氧化物。

(14)比較例6

混合物係以實例9之相同方式獲得，但未使用鹵素化合物，然後以實例9之相同方式烤乾俾合成有部份鈷經以鈦取代之鋰鈷氧化物烤乾產物($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)。隨後，5.0%質量比之氟化鋰(LiF)添加至如此合成的烤乾產物然



五、發明說明 (21)

後於 350℃ 處理 5 小時，讓 $\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$ 含氟且經研磨成平均粒子大小 10 微米，獲得根據比較例 6 之正電極活性材料 y1。如此所得含氟正電極活性材料 y1 為六面體系統鈷複合氧化物 ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)，有部份鈷以鈦取代以及具有於 (110) 向量方向之微晶大小為 1040 埃。

(15) 參考例 2

$\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.86}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ 烤乾產物係以比較例 5 之相同方式合成，但合成時未添加氟化鋰。然後，如此合成的烤乾產物經研磨成具有平均粒子大小 10 微米，故獲得參考例 2 之正電極活性材料 z1。如此所得正電極活性材料 z1 為具有尖晶石結構之錳複合氧化物。

使用如前述製造之正電極活性材料 i1 至 r1 及 v1 至 z1，以前述相同方式測量正電極活性材料 pH 值。結果，獲得如下第 3 圖所示結果。

由第 3 圖結果顯然易知如後。特定言之，顯然根據比較例 3 及 4 之正電極活性材料 v1 及 w1 (有部份鈷經非同質元素鈦取代) 之 pH 值比比較例 1 之正電極活性材料 s1 之 pH 值更高 (參考第 1 圖)。如此暗示若鋰鈷氧化物 (LiCoO_2) 之部份鈷經非同質元素取代，則 pH 值增高。

經由比較根據比較例 6 之正電極活性材料 y1 [其中於經非同質元素鈦取代之鋰鈷氧化物 ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) 合成後添加氟] 與根據實例 9 之正電極活性材料 i1 [其於合成時含有氟]，則顯然正電極活性材料 i1 之 pH 值較低。其原因為於合成後添加氟使氟的存在狀態改變。如此暗示部份鈷經



五、發明說明 (22)

鈦取代之鋰鈷氧化物($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)合成時添加氟，比部份鈷經鈦取代之鋰鈷氧化物($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)合成後添加氟，pH值較低。

顯然根據比較例5之正電極活性材料x1，其係經由添加氟化鋰至尖晶石型鋰錳氧化物($\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.86}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$)(其經非同質元素鉻取代)獲得，正電極活性材料x1之pH值係等於根據參考例2其中未添加氟之正電極活性材料z1，即使於添加氟後pH值也未見減低。如此，推定尖晶石型鋰錳氧化物與鋰鈷氧化物具有不同含氟效果。

經由使用正電極活性材料，以前述相同方式分別製造正電極i(使用正電極活性材料i1)、正電極j(使用正電極活性材料j1)、正電極k(使用正電極活性材料k1)、正電極l(使用正電極活性材料l1)、正電極mi(使用正電極活性材料m1)、正電極n(使用正電極活性材料n1)、正電極o(使用正電極活性材料o1)、正電極p(使用正電極活性材料p1)、正電極q(使用正電極活性材料q1)以及正電極r(使用正電極活性材料r1)。此外，分別製造正電極v(使用正電極活性材料v1)、正電極w(使用正電極活性材料w1)、正電極x(使用正電極活性材料x1)、正電極y(使用正電極活性材料y1)以及正電極z(使用正電極活性材料z1)。

經由使用正電極，隨後以前述相同方式分別製造無水電解二次電池I(使用正電極i)、J(使用正電極j)、K(使用正電極k)、L(使用正電極l)、M(使用正電極m)、N(使用正電極n)、O(使用正電極o)、P(使用正電極p)、Q(使用正電極q)。



五、發明說明 (23)

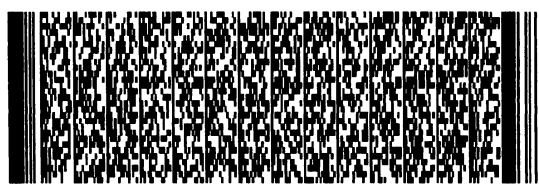
極 q)、R(使用正電極 r)、V(使用正電極 v)、W(使用正電極 w)、X(使用正電極 x)、Y(使用正電極 y)以及 Z(使用正電極 z)。隨後經由使用電池 I 至 R 及 V 至 Z，以前述相同方式計算一週期後放電容量(初容量)、300週期後容量維持率、第一週期平均放電電壓及 TG 質量減低速率，獲得如下第 4 圖所示結果。

由第 4 圖結果顯然易知，獲得絕佳高溫週期性質，其中使用有部份鈷經非同質元素鈦取代之且未添加氟化鋰於其中之正電極活性材料的電池 V、W、X 及 Z，其經 300 週期後之高溫容量維持率大減至 50%；而使用有部份經非同質元素鈦取代之鈷且添加氟化鋰或氟化鋰於其中之正電極活性材料的電池 I、J、K、L、M、N、O、P、Q 及 R 之高溫容量保持率高於 80%。

此外，顯然使用有部份鈷經非同質元素鈦取代之正電極活性材料的電池 I、J、K、L、M、N、O、P、Q 及 R 比使用未經非同質元素取代之正電極活性材料之電池 A、B、C、D、E、F、G 及 H 之平均放電電壓更高(參考第 2 圖)。其理由為部份鈷經非同質元素取代，結果導致正電極活性材料之離子傳導性質提升。

部份鈷經非同質元素取代且添加鹵素化合物如氟化鋰或氟化鋰。如此，可獲得平均放電電壓絕佳及容量保持率絕佳的無水電解二次電池。

將對有部份鈷經非同質元素取代之正電極活性材料之鹵素添加量做研究。顯然經由使用正電極活性材料其中添



五、發明說明 (24)

加氟化鋰而氟含量為0.0007%質量比，例如電池L之高溫容量維持率減低。原因在於若氟含量減少，則pH值之降低程度減少，高溫週期性質劣化增加。

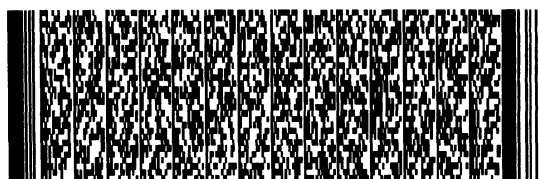
它方面，顯然經由使用正電極活性材料其中添加氟化鋰而氟含量為7.0%質量比，例如電池O之初容量及高溫容量維持率減低。原因在於若氟含量過高，則可用於充電與放電之鋰鈷氧化物相對減少。

相反地，顯然經由使用正電極活性材料其中添加氟化鋰或氯化鋰，讓氟含量為0.001至5.0%質量比，例如電池I、J、K、M、N、P、Q及R之初容量及高溫容量維持率比電池L及O更為提升。

由前文說明可知，較好添加氟化鋰或氯化鋰至有部份鈷經非同質元素取代之鋰鈷氧化物，讓氟含量為0.001至5.0%質量比，且因經烤乾而具有於(110)向量方向之微晶大小為1000埃或以上。此外，更好氟化鋰添加獲得氟含量為0.001至0.3%質量比，且因經烤乾而具有於(110)向量方向之微晶大小為1000埃或以上，結果獲得平均放電電壓及高溫週期容量維持率的提升。

此外，對鹵素類型差異做研究。經由比較電池I及J其中包括部份鈷經非同質元素鈦取代之鋰鈷氧化物($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)含有等含量鹵素，經由比較電池I及J之初容量及高溫容量維持率，顯然含氟電池J應可維持大的初容量及高的高溫容量維持率，但略低於含氟電池I。

結果，較好包括部份鈷經非同質元素取代之鋰鈷氧化



五、發明說明 (25)

物 ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) 含有鹵素但與鹵素的類別無關。即使除了氟及氯之外，使用其它鹵素如溴 (Br)、碘 (I) 或砹 (At)，仍可獲得相同效果。

電池 X 使用根據比較例 5 之正電極活性材料，其中氟化鋰添加至有部份錳經非同質元素鉻取代之尖晶石型鋰錳氧化物 ($\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.86}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$)，經由比較電池 X 與使用參考例 2 之正電極活性材料其中未添加氟之電池 Z，顯然高溫週期性質並未提升，300 週期後之容量維持率為 50%。如此，顯然尖晶石型鋰錳氧化物與鋰鈷氧化物彼此具有不同效果，即使尖晶石型鋰錳氧化物含氟，容量維持率仍然無法提升。

如前文說明，本發明中，合成條件為最理想化，鹵素化合物係於 (110) 向量方向具有微晶大小為 1000 埃之六面體系統含鋰鈷氧化物合成時添加。因此，可獲得一種無水電解二次電池其高溫週期性質及容量之劣化極小。

雖然於具體實施例已經描述鈦 (Ti) 用做為取代六面體系統含鋰鈷氧化物之部份鈷的非同質元素，但取代六面體系統含鋰鈷氧化物之部份鈷的非同質元素可選自釩 (V)、鉻 (Cr)、鐵 (Fe)、錳 (Mn)、鎳 (Ni) 以及鋁 (Al)。

雖然具體實施例中描述 3-組成份式混合物，係混合第一組成份包含鋰化合物、第二組成份包含有部份鈷經非同質元素鈦取代之鈷複合氧化物、以及第三種組成份包含鹵素化合物，而該 3-組成份式混合物經烤乾而形成具有部份鈷經非同質元素取代之六面體系統含鋰鈷氧化物，但經由



五、發明說明 (26)

燃燒 4-化合物混合物也可製成有部份鈷經非同質元素取代之六面體系統含鋰鈷氧化物，該 4-化合物混合物係混合第一組成份包含鋰化合物、第二組成份包含鈷化合物如氧化鈷、第三組成份包含例如含有至少一種選自 V、Cr、Fe、Mn、Ni、Al 及 Ti 元素氧化物之化合物、以及第四組成份包含鹵素化合物。

用於負電極活性材料，除了天然石墨外，也可使用可插入以及解除插入鋰離子之以碳為主的材料，例如碳黑、焦炭、玻璃狀碳、碳纖或其烤乾產物；或使用金屬氧化物，其中金屬鋰、鋰合金如鋰-鋁合金、鋰-鉛合金或鋰-錫合金、 SnO_2 、 SnO 、 TiO_2 或 Nb_2O_3 之電位係低於正電極活性材料電位。

此外，用做為混合溶劑，除了經由混合碳酸二乙酯 (DEC) 與碳酸伸乙酯 (EC) 所得混合物外，也可使用不會供應氫離子之質子惰性溶劑；以及使用有機溶劑如碳酸伸丙酯 (PC)、碳酸伸乙烯酯 (VC) 或碳酸伸丁烯酯 (BC)，以及使用經由混合該等溶劑與低沸點溶劑所得之混合溶劑，該低沸點溶劑例如碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸乙酯甲酯 (EMC)、1, 2-二乙氧乙烷 (DEE)、1, 2-二甲氧乙烷 (DME) 或乙氧甲氧乙烷 (EME)。至於欲溶解於此等溶劑的溶質，除了 LiPF_6 之外，也可使用 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及 $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3$ 。此外，可在未悖離本發明之範圍下使用例如聚合物電解質經由將無水電解質浸漬於聚合物所得之仿凝膠電解質或固體電解質等電解質。



圖式簡單說明

[圖式之簡單說明]

第1圖顯示本發明之正電極活性材料 pH值測量結果。

第2圖顯示本發明之充電後正電極之熱分析結果。

第3圖顯示研究本發明之經以非同質元素取代之鋰鈷氧化物所得正電極活性材料之 pH值測量結果。

第4圖顯示研究本發明之以非同質元素取代鋰鈷氧化物所得充電後正電極之熱分析結果。



活性材料類型	活性材料組成 (通式)	添加鹵素之時間	鹵素類別 (wt%)	微晶大小 (Å)	pH 值
a 1	LiCoO ₂	合成時	F (0.05)	1045	9.8
b 1	LiCoO ₂	合成時	F (0.0007)	1030	10.1
c 1	LiCoO ₂	合成時	F (0.001)	1050	9.8
d 1	LiCoO ₂	合成時	F (5.0)	1048	9.6
e 1	LiCoO ₂	合成時	F (7.0)	1053	9.6
f 1	LiCoO ₂	合成時	F (0.01)	1045	9.8
g 1	LiCoO ₂	合成時	F (0.3)	1050	9.6
h 1	LiCoO ₂	合成時	F (0.5)	1052	9.6
s 1	LiCoO ₂	無	F (0.05)	1042	10.6
t 1	LiCoO ₂	合成時		700	9.6
u 1	LiCoO ₂	無		690	9.6

第 1 圖

電池類型	正電極活性材料性質			平均放電電壓 (V)	初容量 (mAh)	高溫容量保持率 (%)	TG質量減低 (%)
	微晶大小 (Å)	鹵素類別 (wt%)	pH值				
A	1045	F (0.05)	9.8	3.53	1648	83	8.9
B	1030	F (0.0007)	10.1	3.53	1648	80	8.8
C	1050	F (0.001)	9.8	3.52	1648	82	8.7
D	1048	F (5.0)	9.6	3.52	1650	82	8.7
E	1053	F (7.0)	9.6	3.51	1574	80	8.7
F	1045	F (0.01)	9.8	3.54	1650	83	8.8
G	1050	F (0.3)	9.6	3.53	1650	83	8.8
H	1052	F (0.5)	9.6	3.51	1649	82	8.8
S	1042	無	10.6	3.52	1650	63	8.8
T	700	F (0.05)	9.6	3.58	1643	76	13.8
U	690	無	9.6	3.58	1652	75	13.9

第 2 圖

活性材料類型	活性材料組成 (通式)	添加鹵素之時間	鹵素類別 (wt%)	微晶大小 (Å)	pH值
i 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	F (0.05)	1050	9.8
j 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	C1 (0.05)	1047	9.9
k 1	$\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$	合成時	F (0.05)	1032	9.9
l 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	F (0.0007)	1052	10.3
m 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	F (0.001)	1051	9.9
n 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	F (5.0)	1040	9.8
o 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	F (7.0)	1042	9.8
p 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	F (0.01)	1048	9.8
q 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	F (0.3)	1047	9.8
r 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	F (0.5)	1043	9.8
v 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	無		1030	10.7
w 1	$\text{LiCo}_{0.985}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$	無		1010	10.9
x 1	$\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.86}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	合成時	F (0.05)	未測量	7.3
y 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	F (0.05)	1040	10.6
z 1	$\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.86}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	無		未測量	7.3

第 3 圖

電池類型	正電極活性材料性質			平均放電電壓 (V)	初容量 (mAh)	高溫容量保持率 (%)	TG質量減低 (%)
	微晶大小 (Å)	鹵素類別 (wt%)	pH值				
I	1050	F (0.05)	9.8	3.65	1650	85	8.8
J	1047	C1 (0.05)	9.9	3.65	1641	82	8.8
K	1032	F (0.05)	9.9	3.67	1652	84	8.8
L	1052	F (0.0007)	10.3	3.64	1647	69	8.7
M	1051	F (0.001)	9.9	3.65	1652	84	8.7
N	1041	F (5.0)	9.8	3.63	1642	83	8.8
O	1042	F (7.0)	9.8	3.62	1580	84	8.8
P	1048	F (0.01)	9.8	3.66	1651	85	8.7
Q	1047	F (0.3)	9.8	3.65	1650	85	8.8
R	1043	F (0.5)	9.8	3.63	1646	83	8.7
V	1030	無	10.7	3.65	1648	58	8.8
W	1010	無	10.9	3.67	1644	50	8.9
X	未測量	無	7.3	3.70	1231	55	未測量
Y	1040	F (0.05) 合成時	10.6	3.63	1590	60	8.8
Z	未測量	無	7.3	3.71	1238	53	未測量

第 4 圖

附件全 公告本

97年6月12日 補充

修正

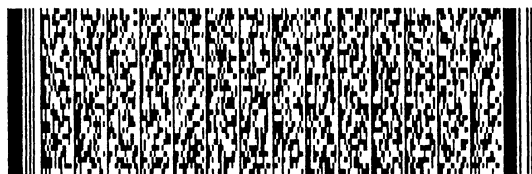
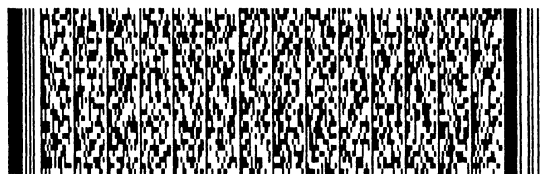
申請日期: 97. 3. 26	IPC分類
申請案號: 91105826	H01M 4/38, H01M 10/40.

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

554562

一、發明名稱	中文	無水電解二次電池及其製造方法
	英文	NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME
二、發明人 (共3人)	姓名 (中文)	1. 西田伸道 2. 宮崎晉也(宮崎晋也)
	姓名 (英文)	1. NOBUMICHI NISHIDA 2. SHINYA MIYAZAKI
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP 2. 日本 JP
	住居所 (中文)	1. 日本國德島縣板野郡松茂町笹木野字山下31-1 3006 2. 日本國德島縣鳴門市撫養町小桑島字前濱180-801
	住居所 (英文)	1. 31-1-3006, Sasakino aza Yamashita, Matsushige-cho, Itano-gun, Tokushima, Japan 2. 180-801, Kokuwazima aza Maehama, Muya-cho, Naruto-shi, Tokushima,
三、申請人 (共1人)	名稱或姓名 (中文)	1. 三洋電機股份有限公司
	名稱或姓名 (英文)	1. SANYO ELECTRIC CO., LTD.
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	1. 日本國大阪府守口市京阪本通2丁目5番5號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. 5-5, Keihan-Hondori, 2-chome, Moriguchi-City, Osaka, Japan
	代表人 (中文)	1. 桑野幸德
	代表人 (英文)	1. YUKINORI KUWANO



313529.pic

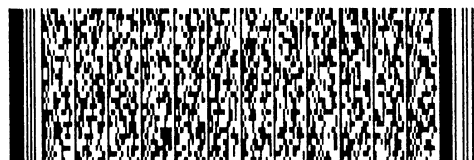
2003.06.11.001

申請日期：	IPC分類
申請案號： 91105826	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共3人)	姓 名 (中文)	3. 高橋昌利
	姓 名 (英文)	3. MASATOSHI TAKAHASHI
	國 籍 (中英文)	3. 日本 JP
	住居所 (中 文)	3. 日本國德島縣板野郡北島町新喜來字南古田77-19
	住居所 (英 文)	3. 77-19, Shinkirai aza Minamikoden, Kitajima-cho, Itano-gun, Tokushima, Japan
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	
	名稱或 姓 名 (英文)	
	國 籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



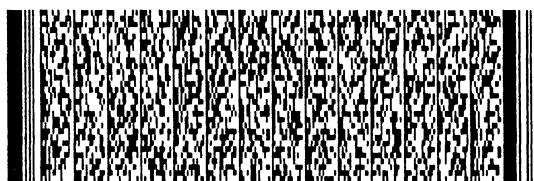
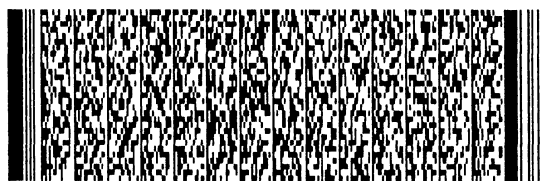
2003.06.11.002

四、中文發明摘要 (發明名稱：無水電解二次電池及其製造方法)

根據本發明之無水電解二次電池及其製造方法，六面體系統含鋰鈷複合氧化物於(110)向量方向之微晶大小為1000埃或以上，並含有鹵素化合物其於合成時藉燃燒加成至該複合氧化物中，該複合氧化物係用做為正電極活性材料。經由將該具有於合成時藉燃燒加成至其上之鹵素化合物以及具有於(110)向量方向之微晶大小為1000埃或以上之含鋰鈷複合氧化物分散於水，測量所得濾液 pH 值獲得 9.6 至 10.1 之值。經由使用含鋰鈷複合氧化物做為正電極活性材料，可提升高溫週期性質。

六、英文發明摘要 (發明名稱：NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME)

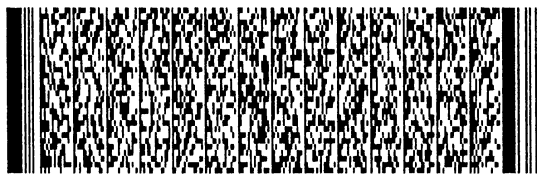
In a nonaqueous electrolytic secondary battery according to the invention, hexagonal system lithium containing cobalt composite oxide having a crystallite size in a (110) vector direction of 1000Å or more and having a halogen compound added thereto by burning at time of synthesis is used as a positive electrode active material. By measuring a pH value of a filtrate obtained by



四、中文發明摘要 (發明名稱：無水電解二次電池及其製造方法)

六、英文發明摘要 (發明名稱：NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME)

dispersing, in water, the lithium containing cobalt composite oxide having the halogen compound added thereto by the burning at time of the synthesis and a crystallite size in the (110) vector direction of 1000Å or more, a value of 9.6 to 10.1 is obtained. By using the lithium containing cobalt composite oxide as a positive electrode active material, a high temperature



四、中文發明摘要 (發明名稱：無水電解二次電池及其製造方法)

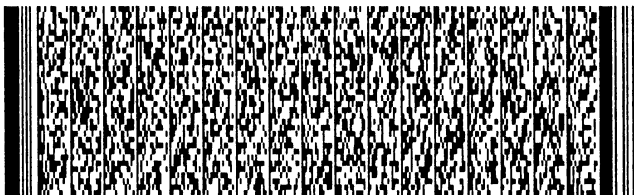
六、英文發明摘要 (發明名稱：NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME)

cycle property can be enhanced.



六、申請專利範圍

1. 一種無水電解二次電池，包含可插入及解除插入鋰離子之正電極活性材料、可插入及解除插入鋰離子之負電極活性材料、以及無水電解質，
其中，該正電極活性材料為六面體系統含鋰鈷複合氧化物，該含鋰鈷複合氧化物於(110)向量方向之微晶大小為1000埃或以上並具有加成至其中之鹵素。
2. 如申請專利範圍第1項之無水電解二次電池，其中，該鹵素之含量相對於正電極活性材料之質量為0.001%質量比至5.0%質量比。
3. 如申請專利範圍第1項之無水電解二次電池，其中，該有鹵素加成至其中之六面體系統含鋰鈷複合氧化物為具有鹵素加成至其中之鋰鈷氧化物。
4. 如申請專利範圍第2項之無水電解二次電池，其中，該有鹵素加成至其中之六面體系統含鋰鈷複合氧化物為具有鹵素加成至其中之鋰鈷氧化物。
5. 如申請專利範圍第1項之無水電解二次電池，其中，該具有鹵素加成至其中之六面體系統含鋰鈷複合氧化物為有鹵素加成至其中之鋰鈷氧化物，具有部份鈷經至少一種選自V、Cr、Fe、Mn、Ni、Al及Ti之非同質元素取代，以及具有非同質元素對鈷之莫耳比為0.0001至0.005。
6. 如申請專利範圍第2項之無水電解二次電池，其中，該具有鹵素加成至其中之六面體系統含鋰鈷複合氧化物為有鹵素加成至其中之鋰鈷氧化物，具有部份鈷經以



六、申請專利範圍

至少一種選自 V、Cr、Fe、Mn、Ni、Al及 Ti之非同質元素取代，以及具有非同質元素對鈷之莫耳比為 0.0001 至 0.005。

7. 如申請專利範圍第 1項之無水電解二次電池，其中，該鹵素為氟。

8. 如申請專利範圍第 4項之無水電解二次電池，其中，該鹵素為氟。

9. 如申請專利範圍第 6項之無水電解二次電池，其中，該鹵素為氟。

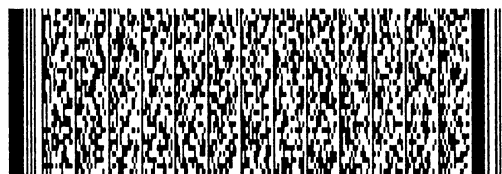
10. 一種無水電解二次電池之製造方法，該電池包括可插入及解除插入鋰離子之正電極活性材料，可插入及解除插入鋰離子之負電極活性材料，以及無水電解質，其特徵在包含下列步驟：

由含有鋰化合物之第一組成份、含有鈷化合物之第二組成份、以及含有鹵素化合物之第三組成份混合而獲得 3-組成份之混合物；以及

燃燒該 3-組成份之混合物而具有於 (110)向量方向之微晶大小 1000埃或以上。

11. 如申請專利範圍第 10項之無水電解二次電池之製造方法，其中，該鹵素化合物之添加量為使鹵素組成份含量對正電極活性材料質量之比為 0.001% 質量比至 5.0 % 質量比。

12. 如申請專利範圍第 10項之無水電解二次電池之製造方法，其中，該鹵素化合物為氟化鋰。



六、申請專利範圍

13.如申請專利範圍第11項之無水電解二次電池之製造方法，其中，該鹵素化合物為氟化鋰。

14.一種無水電解二次電池之製造方法，該電池包括可插入及解除插入鋰離子之正電極活性材料、可插入及解除插入鋰離子之負電極活性材料、以及無水電解質，其特徵在包含下列步驟：

由含有鋰化合物之第一組成份，包括有鈷複合化合物，而其部份鈷經至少一種選自V、Cr、Fe、Mn、Ni、Al及Ti之非同質元素取代之第二組成份，以及含有鹵素化合物之第三組成份混合而獲得3-組成份之混合物；以及

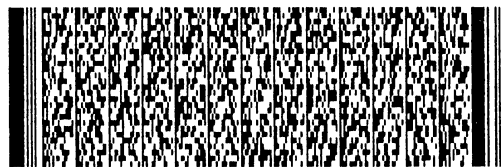
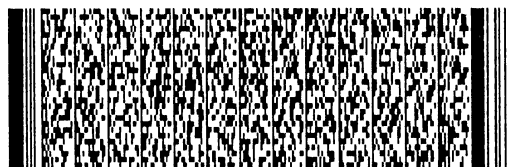
燃燒該3-組成份之混合物而具有於(110)向量方向之微晶大小為1000埃或以上。

15.如申請專利範圍第14項之無水電解二次電池之製造方法，其中，該鹵素化合物之添加量為使鹵素組成份含量對正電極活性材料質量之比為0.001%質量比至5.0%質量比。

16.如申請專利範圍第14項之無水電解二次電池之製造方法，其中，該鹵素化合物為氟化鋰。

17.如申請專利範圍第15項之無水電解二次電池之製造方法，其中，該鹵素化合物為氟化鋰。

18.一種無水電解二次電池之製造方法，該電池包括可插入及解除插入鋰離子之正電極活性材料、可插入及解除插入鋰離子之負電極活性材料、以及無水電解質，



六、申請專利範圍

其特徵在包含下列步驟：

由含有鋰化合物之第一組成份，含有鈷化合物之第二組成份，具備含有至少一種選自 V、Cr、Fe、Mn、Ni、Al 及 Ti 元素之化合物的第三組成份，以及含有鹵素化合物的第四組成份混合而獲得 4-組成份之混合物；以及

燃燒該 4-組成份之混合物而具有於 (110) 向量方向之微晶大小為 1000 埃或以上。

19. 如申請專利範圍第 18 項之無水電解二次電池之製造方法，其中，該鹵素化合物之添加量為使鹵素組成份含量對正電極活性材料之質量為 0.001% 質量比至 5.0% 質量比。
20. 如申請專利範圍第 18 項之無水電解二次電池之製造方法，其中，該鹵素化合物為氟化鋰。
21. 如申請專利範圍第 19 項之無水電解二次電池之製造方法，其中，該鹵素化合物為氟化鋰。

