

|      |                |
|------|----------------|
| 申請日期 | 88 年 12 月 15 日 |
| 案 號  | 88122041       |
| 類 別  | H01M4/40       |

(以上各欄由本局填註)

434934

A4  
C4

公告本

# 發明專利說明書

|             |               |                                                                  |
|-------------|---------------|------------------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱  | 中 文           | 正電極材料及使用該材料之二次電池                                                 |
|             | 英 文           | Positive electrode material and secondary battery using the same |
| 二、發明人<br>創作 | 姓 名           | (1) 山浦潔                                                          |
|             | 國 籍           | (1) 日本                                                           |
|             | 住、居所          | (1) 日本國東京都品川區北品川六一七-三五<br>蘇妮股份有限公司內                              |
| 三、申請人       | 姓 名<br>(名稱)   | (1) 蘇妮股份有限公司<br>ソニー株式会社                                          |
|             | 國 籍           | (1) 日本                                                           |
|             | 住、居所<br>(事務所) | (1) 日本國東京都品川區北品川六丁目七番三五號                                         |
|             | 代 表 人<br>姓 名  | (1) 出井伸之                                                         |

裝

訂

線

434934

(由本局填寫)

|           |
|-----------|
| 承辦人代碼：    |
| 大 類：      |
| I P C 分類： |

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本 1998 年 12 月 24 日 10-366260 ☒有主張優先權

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：

#### 1 . 發明領域：

本發明係關於一種含有鋰 ( L i ) 及鎳 ( N i ) 的複合氧化物或是含有鋰、鎳及鈷 ( C o ) 的複合氧化物的正電極材料，及使用該材料之二次電池。

#### 2 . 相關技藝之敘述：

近年來，隨著電子技術的進步，以攝影機 ( camcorder ) ( 錄影機 ) 、行動電話與筆記型電腦 ( laptop ) 為代表的小型攜帶式電子產品正持續研發中。所以，隨著每一項產品皆使用攜帶式電源時，極需要發展具有高能量密度、小而輕的二次電池。

二次電池如鎳－鎘二次電池、鉛蓄電池、鋰離子二次電池、及類似者在過去已相當知名，鋰離子二次電池特別受到注意，其具有高輸出與高能量密度，且近來有些已因積極的研究與發展而商業化。

鋰離子二次電池使用一種非水溶液液態電解質，因為鋰對水有強烈的反應性，電解質係以非水溶液溶劑如碳酸丙烯酯或碳酸二乙酯中溶解如六氟磷酸鋰 ( L i P F <sub>6</sub> ) 的鋰鹽而獲得。鋰離子二次電池在某些情況可以用金屬鋰或鋰合金製成負電極。但近來常使用可包藏及釋出鋰離子的碳質材料，即使重複充電與放電，亦不會生成樹枝石 ( 樹枝狀結晶 ) 。

另一方面，正電極以不含鋰的金屬硫化物或金屬氧化

( 請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁 )

裝

訂

線

## 五、發明說明(2)

物製成，如  $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $NbSe_2$  或  $V_2O_5$ ；然而，近來常用到一種與上述材料相較可達到較高的能量密度的鋰及鎳的複合氧化物，並可用更低的成本製造。

然而，使用鋰及鎳的複合氧化物作為正電極的二次電池會有如下的問題：以放電量對充電量的比值而論，其充電與放電效率低；放電時的能量密度低於理論能量密度 (Solid State Ionics, 109 (1998), p.295; H. Arai et al.)。

### 發明節要：

本發明已考慮這些問題，本發明的目的是提供一種正電極材料，可達到高充電與放電效率，及使用該材料之二次電池。

如本發明之正電極材料含有鋰及鎳的複合氧化物，其具有一項特徵為以鋰金屬電位作為參考時，在電位大於 3.4 V 及小於 3.6 V 的範圍內，以循環式電位測定法測得該複合氧化物在電流－電位曲線中的還原波，不會出現電流尖峰。

如本發明之其他正電極材料含有鋰、鎳及鈷的複合氧化物，鈷對鎳及鈷 ( $Co / (Ni + Co)$ ) 的莫耳比大於零且小於 0.15。該複合氧化物具有一項特徵為以鋰金屬電位作為參考時，在電位大於 3.4 V 及小於 3.6 V 的範圍內，以循環式電位測定法測得該複合的氧化物在電流－電位曲線中的還原波，不會出現電流尖峰。

其他正電極材料仍含有鋰及鎳的複合氧化物，其鎳對

(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 )

鋰 (  $Ni / Li$  ) 的莫耳比大於 1。

如本發明之二次電池含有一正電極與一負電極；及電解質，正電極含有鋰及鎳的複合氧化物。該複合氧化物具有一項特徵為以鋰金屬電位作為參考時；在電位大於 3.4 V 及小於 3.6 V 的範圍內；以循環式電位測定法測得該複合的氧化物在電流－電位曲線中的還原波，不會出現電流尖峰。

如本發明之其他二次電池含有一正電極與一負電極、及電解質，正電極含有鋰、鎳及鈷的複合氧化物；其鈷對鎳及鈷 (  $Co / (Ni + Co)$  ) 的莫耳比大於零且小於 0.15。該複合氧化物具有一項特徵為以鋰金屬電位作為參考時；在電位大於 3.4 V 及小於 3.6 V 的範圍內，以循環式電位測定法測得該複合的氧化物在電流－電位曲線中的還原波，不會出現電流尖峰。

如本發明之其他二次電池含有一正電極與一負電極；及電解質，正電極含有鋰及鎳的複合氧化物，其鎳對鋰 (  $Ni / Li$  ) 的莫耳比大於 1。

如本發明之正電極材料含有鋰鎳複合氧化物，其具有一項特徵為以鋰金屬電位作為參考時；在電位大於 3.4 V 及小於 3.6 V 的範圍內；以循環式電位測定法測得該複合的氧化物在電流－電位曲線中的還原波；不會出現電流尖峰；所以，正電極的充電與放電效率高。

如本發明之其他正電極材料含有鋰、鎳及鈷的複合氧化物，該複合氧化物具有一項特徵為以鋰金屬電位作為參

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(4)

考時，在電位大於 3.4 V 及小於 3.6 V 的範圍內；以循環式電位測定法測得該複合的氧化物在電流－電位曲線中的還原波，不會出現電流尖峰；所以，正電極的充電與放電效率高。

如本發明之其他正電極材料仍含有鋰及鎳的複合氧化物，其鎳對鋰 (Ni / Li) 的莫耳比大於 1；所以，正電極的充電與放電效率高。

如本發明之二次電池充電時，鋰離子由正電極釋出並經由電解質自正電極移向負電極；充電時，則鋰離子經由電解質自負電極移向正電極；並被正電極包藏。因為二次電池的正電極所含有的複合氧化物與本發明的正電極材料相似，故亦具有高效率的充電與放電。

下述將更完整地表達本發明其他的與進一步的目的、特色、及優點。

圖形之簡要敘述：

圖 1 為使用本發明實施例的正電極材料的二次電池結構的縱剖面。

圖 2 為如本發明實施例 1 的二次電池的循環電流電位圖 (voltamgram)。

圖 3 為如本發明比較性實施例 1 的二次電池的循環電流電位圖。

圖 4 為如本發明比較性實施例 2 的二次電池的循環電流電位圖。

(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 )

圖 5 為如本發明實施例 2 的二次電池的循環電流電位圖。

圖 6 為如本發明比較性實施例 3 的二次電池的循環電流電位圖。

### 主要元件對照表

|     |       |
|-----|-------|
| 1 1 | 護殼杯   |
| 1 2 | 正電極   |
| 1 3 | 護殼罐   |
| 1 4 | 負電極   |
| 1 5 | 分離器   |
| 1 6 | 液態電解質 |
| 1 7 | 絕緣墊片  |

較佳具體實施例之詳細敘述：

後述將參照圖形詳述實施例。

### 第一實施例

如本發明第一實施例所用之正電極材料：例如二次電池的正電極，該材料主要含有鋰與鎳的複合氧化物（以下稱為鋰鎳複合氧化物）：該複合氧化物具有一項特徵為以鋰金屬電位作為參考時：在電位大於 3 . 4 V 及小於

3 . 6 V 的範圍內：以循環式電位測定法測得該複合氧化物在電流－電位曲線中的還原波：不會出現電流尖峰。獲得電流－電位曲線（即循環式電流電位圖）的方式為以鋰

（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 )

金屬電位作為參考、掃描速度  $0.01 \text{ mV} / \text{sec}$ ，氧化鋰鎳複合氧化物直到電位成為  $4.5 \text{ V}$ ；然後再以鋰金屬電位作為參考、掃描速度  $0.01 \text{ mV} / \text{sec}$ ，將其還原至  $3.0 \text{ V}$ 。

通常，鋰鎳複合氧化物的計量組成與如下所示的化學式 ( 1 ) 相當：



在鋰鎳複合氧化物中，鎳對鋰的莫耳比 (  $\text{Ni} / \text{Li}$  ) ( 以下表示成莫耳比  $\text{Ni} / \text{Li}$  ) 以大於 1 作為計量組成，亦即，鋰鎳複合氧化物對於鎳對鋰的莫耳比是非計量的，於是有缺陷。

當作為二次電池的正電極時，鋰鎳複合氧化物以如此的組成能夠增加充電與放電的效率；(其理由如下：如以鋰鎳複合氧化物的鎳對鋰的莫耳比接近 1；作為二次電池正電極的計量組成時，結晶系統在充電／放電過程 ( 即氧化／還原程序 ) 會改變；且一些結構相的轉換會發生。因為轉換伴隨著晶格體積不連續的變化；鋰鎳複合氧化物的晶體內會發生裂縫或失去作用的區域；結果，在最後的放電階段，鋰離子擴散因畸變而受干擾；產生極大的極化；而無法獲得高效率的充電與放電。

相反地，鋰鎳複合氧化物的鎳對鋰的莫耳比大於 1，所引致的缺陷會以“楔形”對結構相轉換作用；結果在充電與放電程序中，轉換不容易發生；特別是，由六方晶系轉換至單斜晶系會減少；因此，即使在放電的最後階段，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(7)

極化現象並不大；亦即，可獲致高效率的充電與放電。

$Ni/Li$  的莫耳比理想上不宜太大，否則岩鹽結構會變得穩定；容量便降低；特別是： $Ni/Li$  的莫耳比以小於  $1.1/0.9$  較佳。

正電極材料可用具有例如以鋰化合物及鎳化合物的組成製造；特別是：對鋰化合物及鎳化合物定重量；如此可獲得預期的鋰對鎳的莫耳比。化合物充分混合；加熱及在溫度  $600$  至  $1000^{\circ}C$ 、含氧下燒結；以獲得正電極材料。所用的鋰化合物為碳酸鹽、硫酸鹽、硝酸鹽、氧化物、氫氧化物；或鹵化鋰；所用的鎳化合物亦類似；為碳酸鹽、硫酸鹽、硝酸鹽、氧化物、氫氧化物；或鹵化鎳。氫氧化鋰的水合物 ( $LiO \cdot H_2O$ ) 可作為鋰化合物的特殊例子；氧化鎳 ( $NiO$ ) 可作為鎳化合物的特殊例子。

以上述物質所製造的正電極材料；如二次電池的正電極材料說明如下。

圖 1 顯示二次電池結構的縱剖面；具有以本發明實施例的正電極材料所製成的正電極。該二次電池為幣型，係以包覆在護殼杯 11 內的碟形正電極 12；包覆在護殼罐 13 內的碟形負電極 14 及在碟形正電極 12 與碟形負電極 14 之間的分離器 15 所堆疊而成。護殼杯 11 及護殼罐 13 填充液態電解質 16 作為液態電解液；護殼杯 11 與護殼罐 13 的周邊部份以絕緣墊片 17 填塞；然後熔接密封。

每一護殼杯 11 與護殼罐 13 係以金屬如不鏽鋼或鋁

(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 )

所製成，護殼杯 1 1 功能為正電極 1 2 的收集器；護殼罐 1 3 則為負電極 1 4 的收集器。

正電極 1 2 含有如依實施例作為正電極活性材料的正電極材料，其係以正電極材料、導電劑如碳黑或石墨、及如聚偏二氟乙烯的黏結劑所製成，即正電極 1 2 含有具上述組成的鋰鎳複合氧化物；正電極 1 2 係以如複合正電極材料、導電劑、黏結劑製備成正電極混合物；然後再將其壓縮塑成幣狀；正電極 1 2 的製造也可以將溶劑如甲醯胺或氮-甲基吡咯烷酮添加至正電極材料、導電劑及黏結劑中，然後將此混合物乾燥，再將其壓縮塑形。使用該正電極材料時，可以是原狀態或是已乾燥狀態，較理想的是在足夠乾燥的狀態下使用；因為當正電極材料與水接觸時，會和水起反應，並喪失作為正電極材料的功能。

(負電極 1 4 含有例如可以包藏及釋出鋰金屬；鋰合金或鋰的物質；可以包藏及釋出鋰的物質有例如導電聚合物及碳質材料；碳質材料是較理想的；因為其每單位能量密度較高。聚乙烯、聚吡咯或類似者皆可作為導電聚合物。可作為碳質材料的則有熱解碳材料；焦炭如瀝青焦炭、針焦炭、及原油焦炭；人工石墨材料；天然石墨材料、碳黑如乙炔黑、玻化碳材料、鍛燒有機高分子；碳纖維及類似者；鍛燒有機高分子係在適當的 500℃ 或更高溫度下，在頓性氣流或真空中燃燒有機高分子材料如酚樹脂或呋喃樹脂。)

負電極 1 4 含有碳質材料時；負電極 1 4 係以碳質材

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(9)

料及黏結劑如聚偏二氟乙烯所製成，該負電極 14 的製造例如將碳質材料及黏結劑混合，以製備負電極混合物，然後將此混合物壓縮塑成幣形。負電極 14 的製造也可為將溶劑如甲醯胺或氮-甲基吡咯烷酮添加至碳質材料及黏結劑中，以製備負電極混合物，然後將此混合物乾燥，再將其壓縮塑形。

分離器 15 將正電極 12 及負電極 14 彼此隔開，使鋰離子經過，但避免因正、負電極接觸而使電流短路。分離器 15 的形式為例如以聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯或類似者、陶瓷膜或多孔膜所製成的不織布。

液態電解質 16 係將鋰鹽溶於有機溶劑中製成；當鋰鹽離子化後，液態電解質 16 展現離子導電度： $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  及類似者皆適合作為鋰鹽，亦可使用其二種或多種的混合物。

就有機溶劑而言，碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸仲乙烯酯、 $\gamma$ -丁內酯、環丁礪、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、2-甲基四氫呋喃、3-甲基-1,3-二氧丙酸、丙酸甲酯(propionic acid methyl)、丁酸甲酯(butyric acid methyl)、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、及類似者皆適合，亦可使用其二種或多種的混合物。在這些溶劑中，環狀碳酸酯如碳酸丙烯酯或碳酸仲乙烯酯；及鏈狀碳酸酯如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯；或碳酸二丙酯皆具有電化學穩定性，所

## 五、發明說明 ( 10 )

以是較佳的有機溶劑。

二次電池具有如下的結構。

當二次電池充電後，鋰離子自正電極 1 2 的鋰鎳複合氧化物中釋出；鋰離子透過液態電解質 1 6 經過分離器 1 5，並被負電極 1 4 所包藏。之後，當二次電池放電後，例如對於使用碳質材料作為負電極 1 4 而言；鋰離子會自負電極 1 4 釋出。鋰離子透過液態電解質 1 6 經過分離器 1 5，並回到正電極 1 2；而被鋰鎳複合氧化物所包藏。以循環式電位測定法測得該形成正電極 1 2 的複合氧化物在電流－電位曲線中的還原波；以鋰金屬電位作為參考時，在電位大於 3 . 4 V 及小於 3 . 6 V 的範圍內；不會出現電流尖峰；且鋰鎳複合氧化物  $Ni / Li$  的莫耳比大於 1。即使是在最後的放電階段，正電極 1 2 不會嚴重極化，但具有與充電容量相當的放電容量；表現高效率的放電與充電。

如上所述，本實施例的正電極材料所含的鋰鎳複合氧化物，具有一項特徵為以鋰金屬電位作為參考時；在電位大於 3 . 4 V 及小於 3 . 6 V 的範圍內；以循環式電位測定法測得該複合氧化物在電流－電位曲線中的還原波，不會出現電流尖峰；使用此正電極材料作為二次電池的正電極時，二次電池可獲得高效率的放電與充電。

本實施例的正電極材料所含的鋰鎳複合氧化物；其  $Ni / Li$  的莫耳比大於 1，使用此正電極材料作為二次電池的正電極時，二次電池可獲得高效率的放電與充電。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 11 )

再者，使用含有鋰鎳複合氧化物的正電極材料其  $Ni / Li$  的莫耳比小於  $1.1 / 0.9$ ，可增進正電極的容量。

### 第二實施例

如本發明第二實施例所用之正電極材料，主要含有鋰、鎳與鈷的複合氧化物（以下稱為鋰鎳鈷複合氧化物），此正電極材料用在如二次電池的正電極，其方式與第一實施例相似。鋰鎳鈷複合氧化物一般具有的計量組成與如下所示的化學式（2）相當：



此複合氧化物較理想是所含的鈷對鎳與鈷（ $Co / (Ni + Co)$ ）的莫耳比（以下稱為（ $Co / (Ni + Co)$ ）的莫耳比）大於零且小於  $0.15$ ；即化學式（2）中的  $y$  宜大於零且小於  $0.15$ ；因為當以複合氧化物作為二次電池的正電極時；二次電池的充電／放電容量會隨複合氧化物的鈷含量增加而降低；換言之，複合氧化物的鈷含量宜較小，二次電池方可獲得更大的充電與放電容量。更理想的是，複合氧化物所含的鈷使（ $Co / (Ni + Co)$ ）的莫耳比為  $0.1$  或更低。

鋰鎳複合氧化物，具有一項特徵為以鋰金屬電位作為參考時，在電位大於  $3.4V$  及小於  $3.6V$  的範圍內，以循環式電位測定法測得該複合的氧化物在電流－電位曲線中的還原波，不會出現電流尖峰。此電流－電位曲線是

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )

在例如與第一實施例相似的條件下測得的。所以鋰鎳鈷複合氧化物作為二次電池的正電極時；具有能夠增進充電與放電效率的特徵。

其理由如下。鋰鎳鈷複合氧化物一般不像鋰鎳複合氧化物具有計量組成，即使是在最後的放電階段；隨著複合氧化物的鈷含量增加，以此複合氧化物作為二次電池的正電極，不會表現明顯的極化；當鈷含量在  $(Co / (Ni + Co))$  的莫耳比為 0.15 或更大時；此特徵會特別明顯，因為三價鎳離子會因 Jahn-Teller 效應而導致畸變，三價鎳離子的密度會因鈷離子無 Jahn-Teller 效應而隨著鈷含量增加而降低，所以畸變在最後的放電階段會減弱；所以鋰離子的擴散不受此畸變干擾；即使是在最後的放電階段；也不會嚴重的極化。然而，當鈷含量在  $(Co / (Ni + Co))$  的莫耳比小於 0.15 時，便不足以獲致此特徵。

另一方面，如果此複合氧化物具有一項特徵為以鋰金屬電位作為參考時，在電位大於 3.4 V 及小於 3.6 V 的範圍內，以循環式電位測定法測得該複合氧化物在電流－電位曲線中的還原波，不會出現電流尖峰，則即使鋰鎳鈷複合氧化物的  $(Co / (Ni + Co))$  莫耳比小於 0.15，仍會引致一些缺陷。如第一實施例；畸變的發生會受此缺陷而壓抑；在鋰、鎳及鈷的莫耳比是非計量時，雖有此缺陷；但在程度上並不構成缺陷。所以，即使是在最後的放電階段，也不會嚴重的極化；仍可獲得高效率

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 13 )

的放電與充電。

製造具有此類組成的正電極材料；其方式與第一實施例相似，可用例如鋰化合物、鎳化合物、及鈷化合物。所用的鈷化合物可為碳酸鹽、硫酸鹽、硝酸鹽、氧化物、氫氧化物、鹵化物、或其類似者；氧化鈷 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) 可作為鈷化合物的特殊例子。

特別而言，如上所述的正電極材料作為二次電池的正電極材料的製造方式與第一實施例相似（參照圖 1）。除了如第二實施例所用的正電極材料外；該二次電池的結構與第一實施例相同；因此；省略對圖 1 的詳細描述。

二次電池的作用方式與第一實施例相似：特別是當二次電池充電時；鋰離子自正電極 1 2 的鋰鎳鈷複合氧化物中釋出；並移向負電極 1 4；當二次電池放電後，鋰離子自負電極 1 4 釋出而移向正電極 1 2，並被形成正電極 1 2 的鋰鎳鈷複合氧化物所包藏、形成正電極 1 2 的鋰鎳鈷複合氧化物具有一項特徵；以循環式電位測定法測量電流－電位曲線中的還原波；以鋰金屬電位作為參考時；在電位大於 3.4 V 及小於 3.6 V 的範圍內；不會出現電流尖峰。即使是在最後的放電階段；正電極 1 2 不會嚴重極化；表現高效率的放電與充電。

如上所述，實施例中的正電極材料所含的鋰鎳鈷複合氧化物，其莫耳比  $\text{Co} / (\text{Ni} + \text{Co})$  小於 0.15。此外，該複合氧化物具有一項特徵為以鋰金屬電位作為參考時，在電位大於 3.4 V 及小於 3.6 V 的範圍內；以

（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)

循環式電位測定法測得該複合氧化物在電流－電位曲線中的還原波，不會出現電流尖峰；使用此正電極材料作為二次電池的正電極時；具有高充電與放電容量；可獲得高效率的放電與充電；所以；能量密度降低的現象會減少。

### 實例

詳細描述本發明的特殊實例。

#### 實例 1

混合純度大於 99.0% 的氫氧化鋰水合物及純度大於 99.5% 的氧化鎳；使鋰對鎳的莫耳比為  $Li : Ni = 1.0 : 1.0$ ；在 800℃ 下；體積百分比為 5% 氬氣 (Ar) 及 95% 氧氣 ( $O_2$ ) 的混合氣流下；加熱此混合物 6 小時；經由此操作，可得主要含有鋰鎳複合氧化物的黑色粉末，作為正電極材料。

以粉末 X 光繞射分析此鋰鎳複合氧化物的組成；以程式 RIETAN-97 中的 Rietveld 分析法計算其組成；結果如表 1 所示。由表 1 可知；鋰鎳複合氧化物中鋰對鎳的莫耳比為  $Li : Ni = 0.96 : 1.04$ ；鋰鎳複合氧化物對於鋰對鎳的莫耳比是非計量的；且其  $Ni : Li$  的莫耳比之計量組成為大於 1.0 及小於 1.1 / 0.9；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 15 )

表 1

|         | 鋰對鎳的莫耳比<br>Li : Ni | 充電與放電<br>的效率 (%) | 放電能量密度<br>(mWh/g) |
|---------|--------------------|------------------|-------------------|
| 實例 1    | 0.96 : 1.04        | 94               | 790               |
| 比較性實例 1 | 1.00 : 1.00        | 81               | 740               |
| 比較性實例 2 | 0.89 : 1.11        | 92               | 456               |

然後，以所得的正電極材料製造二次電池的正電極。特別是，其成份為重量 90 % 正電極材料；重量 7 % 石墨作為導電劑、及添加重量 3 % 聚偏二氟乙烯作為黏結劑，再加溶劑二乙基甲醯胺混合，即製得正電極混合物。之後，俟二乙基甲醯胺完全揮發後，正電極混合物已足夠乾燥，秤取約 60 mg 正電極混合物，在碟狀模型中壓塑成表面積約 2 平方公分，便製得一個正電極。

製得正電極後，利用正電極、將鋰金屬壓入碟狀模型中而得的負電極，在碳酸丙烯酯中溶解六氟磷酸鋰 ( $\text{LiPF}_6$ ) 所得的液態電解質；及以聚丙烯多孔膜製成之分離器，即製得與圖 1 所示相似的幣形二次電池。本實例中鋰的用量可調整至百倍於正電極的最大充電容量；而不需調節正電極的電化成效。

如上述所製的二次電池經充電與放電後：可獲得充電與放電效率及放電能量密度。以具有固定的電流密度  $0.52 \text{ mA} / \text{cm}^2$  的電流進行充電；直到電池電位達  $4.2 \text{ V}$ ；以具有固定的電流密度  $0.52 \text{ mA} / \text{cm}^2$  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 ( 16 )

電流進行放電，直到電池電位達  $3.0\text{ V}$ 。充電與放電於室溫 ( $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 下進行。由充電與放電結果計算其容量，並由容量計算充電與放電效率 (放電容量對充電容量的比率)。放電容量密度係以放電曲線推算；雖然未示出；方法為利用充電與放電結果，以電位為縱軸、放電容量為橫軸，積分此放電曲線，結果如表 1 所示。由表 1 可知，二次電池達  $94\%$  的高充電與放電效率，及高放電能量密度  $790\text{ mWh/g}$ 。

測量製得的二次電池的循環式電流電位圖；測量中的掃描速度為  $0.01\text{ mV/sec}$ ，對二次電池充電直到電池電位為  $4.5\text{ V}$ ；然後以相同的掃描速度  $0.01\text{ mV/sec}$ ，正電極被放電直到電位為  $3.0\text{ V}$ 。即以掃描速度  $0.01\text{ mV/sec}$ 、以鋰金屬電位作為參考，正電極被氧化直到電位為  $4.5\text{ V}$ ；然後以相同的掃描速度  $0.01\text{ mV/sec}$ ，正電極被還原直到電位為  $3.0\text{ V}$ 。在室溫下 ( $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 進行測量；圖 2 顯示所得的循環式電流電位圖；由圖 2 可知，以鋰金屬電位作為參考時，在電位大於  $3.4\text{ V}$  及小於  $3.6\text{ V}$  之範圍內，未發現還原波的電流尖峰。

關於實例 1 的比較性實例 1；除了氫氧化鋰水合物及氧化鎳的在純氧下、以  $720\text{ }^{\circ}\text{C}$  加熱外；其他製備主要含有鋰鎳複合氧化物的正電極材料的參數與實例 1 相同。以粉末 X 光繞射分析此鋰鎳複合氧化物方式與實例 1 相似。結果如表 1 所示；由表 1 可知，鋰對鎳的莫耳比為  $\text{Li}$ ：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 17 )

$Ni = 1.00 : 1.00$  ; 而鋰鎳複合氧化物對於鋰對鎳的莫耳比是非計量的 , 且以  $Ni / Li$  的莫耳比之計量組成爲  $1.0$  。

使用所得的正電極材料製備二次電池 ; 其方式與實例 1 相似 ; 充電與放電效率及放電能量密度的計算方式與實例 1 相似 ; 亦測量循環式電流電位圖。所得的充電與放電效率及放電能量密度如表 1 所示 ; 循環式電流電位圖如圖 3 所示。由表 1 可知 , 充電與放電效率爲  $81\%$  ; 放電能量密度爲  $740 \text{ mWh} / \text{g}$  , 二者皆低於實例 1 的值。放電能量密度低於實例 1 的理由主要爲充電與放電效率低。如圖 3 箭號所示 , 以鋰金屬電位作爲參考時 , 靠近電位  $3.5 \text{ V}$  處出現還原波的電流尖峰。

再者 , 關於實例 1 的比較性實例 2 : 除了氫氧化鋰水合物及氧化鎳的在純氧氣流下 ; 以  $850^\circ\text{C}$  加熱外 ; 其他製備鋰鎳複合氧化物的正電極材料的參數與實例 1 相同。以粉末 X 光繞射分析此鋰鎳複合氧化物方式與實例 1 相似。結果如表 1 所示。由表 1 可知 ; 鋰對鎳的莫耳比爲  $Li : Ni = 0.89 : 1.11$  ; 而鋰鎳複合氧化物的鋰對鎳莫耳比是非計量的 , 且以  $Ni / Li$  的莫耳比之計量組成等於或大於  $1.1 / 0.9$  ;

使用所得的正電極材料製備二次電池 ; 其方式與實例 1 相似。充電與放電效率及放電能量密度的計算方式與實例 1 相似 ; 亦測量循環式電流電位圖。所得的充電與放電效率及放電能量密度如表 1 所示 ; 循環式電流電位圖如圖

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 18 )

4 所示。由表 1 可知，雖然充電與放電效率已夠高，為 92%，放電能量密度則低至 456 mWh/g；以鋰金屬電位作為參考時，在電位大於 3.4 V 及小於 3.6 V 之範圍內，未發現還原波的電流尖峰；

由上述結果可發現，使用含有鋰鎳複合氧化物的正電極，可增進二次電池的充電與放電效率，該複合氧化物具有一項特徵，以循環式電位測定法測量電流－電位曲線中的還原波，以鋰金屬電位作為參考時；在電位大於 3.4 V 及小於 3.6 的範圍內，不會出現電流尖峰；亦可發現鋰鎳複合氧化物中，Ni/Li 的莫耳比大於 1 可增進充電與放電效率。此外，也發現使用含鋰鎳複合氧化物的正電極，其 Ni/Li 的莫耳比小於 1.1/0.9，可提高二次電池的放電能量密度。

### 實例 2

混合純度大於 99.0% 的氫氧化鋰水合物；純度大於 99.5% 的氧化鎳，及純度大於 99.0% 的氧化鈷，使鋰、鎳、鈷的莫耳比為 Li: Ni: Co = 1.0: 0.9: 0.1，在 900℃ 下，與實例 1 相同的混合氣流下，加熱此混合物；經由此操作，可得主要含有鋰鎳鈷複合氧化物的黑色粉末，作為正電極材料。

以粉末 X 光繞射分析此鋰鎳鈷複合氧化物，方式與實例 1 相似，結果如表 2 所示。由表 2 可知，鋰、鎳、鈷的莫耳比為 Li: Ni: Co = 1.00: 0.90: 0.

(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 )

1 0 , 鋰鎳鈷複合氧化物中 ; 鋰對鎳及鈷的莫耳比  $Li : (Ni + Co)$  是非計量的 :

使用所得的正電極材料製備二次電池 ; 其方式與實例 1 相似 , 充電與放電效率及放電能量密度的計算方式與實例 1 相似 ; 亦測量循環式電流電位圖 , 所得的充電與放電效率及放電能量密度如表 2 所示 ; 循環式電流電位圖如圖 5 所示。由表 2 可知 ; 二次電池具有 93 % 的高充電與放電效率 , 及高放電能量密度  $770 \text{ mWh/g}$ 。由於鈷的固體溶液使總容量將低 , 所以放電能量密度比實例 1 低。以鋰金屬電位作為參考時 , 在電位大於 3.4 V 及小於 3.6 V 之範圍內 ; 未發現還原波的電流尖峰。

關於實例 2 的比較性實例 3 ; 除了氫氧化鋰水合物、氧化鎳、及氧化鈷加熱溫度為  $750^\circ\text{C}$  外 ; 其他製備鋰鎳鈷複合氧化物的正電極材料的參數與實例 2 相同。以粉末 X 光繞射分析此鋰鎳鈷複合氧化物的組成 , 方式與實例 2 相似 , 結果如表 2 所示。鋰、鎳、鈷的莫耳比為  $Li : Ni : Co = 1.00 : 0.90 : 0.10$  , 與實例 2 相似 , 在鋰鎳鈷複合氧化物中 ; 鋰對鎳及鈷的莫耳比  $Li : (Ni + Co)$  是非計量的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(20)

表 2

|         | 鋰、鎳及鈷的<br>莫耳比<br>Li : Ni : Co | 充電與放電的<br>效率 (%) | 放電能量密度<br>(mWh/g) |
|---------|-------------------------------|------------------|-------------------|
| 實例 2    | 1.00:0.90:0.10                | 93               | 770               |
| 比較性實例 3 | 1.00:0.90:0.10                | 88               | 720               |

使用所得的正電極材料製備二次電池，其方式與實例 1 相似。充電與放電效率及放電能量密度的計算方式與實例 2 相似；亦測量循環式電流電位圖。所得的充電與放電效率及放電能量密度如表 2 所示；循環式電流電位圖如圖 6 所示。由表 2 可知；充電與放電效率為 88%，放電能量密度為 720 mWh/g；二者皆低於實例 2 的值。放電能量密度低於實例 2 的理由主要為充電與放電效率低。如圖 6 箭號所示，以鋰金屬電位作為參考時；靠近電位 3.5 V 處出現還原波的電流尖峰。

由上述結果可發現；使用含有鋰鎳鈷複合氧化物的正電極，其鎳及鈷的莫耳比為 Ni : Co = 0.9 : 0.1，可增進二次電池的充電與放電效率，且提高放電能量密度。該複合氧化物具有一項特徵，以循環式電位測定法測量電流－電位曲線中的還原波，以鋰金屬電位作為參考時，在電位大於 3.4 V 及小於 3.6 V 的範圍內；不會出現電流尖峰。

雖然以上述實施例說明本發明，本發明並不限於這

(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 )

些實施例，而可作不同的變化。例如：除了實施例中的鋰鎳複合氧化物及鋰鎳鈷複合氧化物外，本發明的正電極材料可含有在製造時不會完全反應的少量的雜質。

在實例中，本發明的正電極材料的加熱溫度與比較性實例的不同，然而，本發明的正電極材料並不受限於製造方法。即使本發明的正電極材料以其他的方法製造，只要正電極含有如實例中的鋰鎳複合氧化物及鋰鎳鈷複合氧化物，仍可獲得如本發明的效果。

雖然在實例中已說明使用本發明的正電極材料的幣形二次電池，本發明亦可用於其他形狀的二次電池，如扣狀、紙狀、方形，及具有螺旋結構的圓柱形。至於製造方形或圓柱形的二次電池，其正電極製造方法如下：例如，將溶劑如甲醯胺或氮-甲基吡咯烷酮添加至本發明的正電極材料、導電劑及黏結劑中，以製得糊狀的正電極混合物，再置入正電極收集器後並乾燥。負電極製法與正電極相似，方式如下，將溶劑加至碳質材料及黏結劑中，以製得糊狀的負電極混合物，再置入負電極收集器後並乾燥。

此外，雖然在實施例中已說明二次電池使用液態電解質，亦可以用溶入鋰鹽的固態電解質或凝膠電解質代替液態電解質。在離子導電性聚合物中溶解或分散鋰鹽，可製得一種固態電解質；以聚合物吸持液態電解質，可製得一種凝膠電解質；只要電解質具有與鋰離子相似的離子導電度，亦可使用其他組成的電解質。

再者，雖然如第一或第二實施例中所使用的正電極材

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 22 )

料製造正電極，以作為正電極活性材料；也可以使用第一及第二實施例二者的正電極材料製造正電極；亦可以使用本發明的正電極材料及鋰化合物作為其他正電極活性材料。

此外，雖然在實施例中已說明二次電池使用本發明的正電極材料，本發明亦可以相似方式應用於如一次電池等其他電池。

如上所述；如本發明含有鋰鎳複合氧化物的正電極材料，該複合氧化物具有一項特徵，以循環式電位測定法測量電流－電位曲線中的還原波，以鋰金屬電位作為參考時，在電位大於 3 . 4 V 及小於 3 . 6 V 的範圍內；不會出現電流尖峰。使用此正電極材料製造二次電池的正電極，可獲得具有充電與放電效率高的二次電池。

如本發明含有鋰鎳鈷複合氧化物的正電極材料，其  $C o / ( N i + C o )$  的莫耳比小於 0 . 1 5，該複合氧化物具有一項特徵，以循環式電位測定法測量電流－電位曲線中的還原波，以鋰金屬電位作為參考時；在電位大於 3 . 4 V 及小於 3 . 6 V 的範圍內，不會出現電流尖峰。使用此正電極材料製造二次電池的正電極，可獲得具有充電與放電容量高及充電與放電效率高的二次電池。

再者，如本發明含有鋰鎳複合氧化物的正電極材料，其  $N i / L i$  的莫耳比大於 1 . 0，使用此正電極材料製造二次電池的正電極，可獲得具有充電與放電效率高的二次電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 23 )

如本發明的一種面向、含有鋰鎳複合氧化物的正電極材料，其  $Ni / Li$  的莫耳比小於  $1.1 / 0.9$ ；因此，可增進正電極的容量。

此外，如本發明的二次電池；正電極含有與本發明正電極材料相似的複合氧化物。因此，可獲得高效率的放電與充電。

本發明許多的變化與改變很明顯都可以當作上述的教材，所以必須瞭解的是；在所附的申請專利範圍的範疇內，本發明也能執行特別描述以外的內容。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：正電極材料及使用該材料之二次電池)

一種可以達到高效率的充電與放電的正電極材料，及使用該材料之二次電池，該正電極材料含有  $\text{Li} \cdot \text{Ni}$  複合氧化物或  $\text{Li} \cdot \text{Ni} \cdot \text{Co}$  複合氧化物；每一種複合氧化物皆具有一項特徵；以循環式電位測定法測量電流－電位曲線中的還原波，以鋰金屬電位作為參考時，在電位大於 3.4 V 及小於 3.6 V 的範圍內，不會出現電流尖峰。 $\text{Li} \cdot \text{Ni}$  複合氧化物的鎳對鋰 ( $\text{Ni} / \text{Li}$ ) 莫耳比大於 1.0；因此為非計量；所以，以該正電極材料製成的正電極，在充電與放電過程中所發生的畸變會受到壓抑，即使是在最後的放電階段，也不會嚴重的極化；可獲得高效率的充電與放電。

英文發明摘要 (發明之名稱：Positive electrode material and secondary battery using the same)

A positive electrode material capable of achieving high charge and discharge efficiency and a secondary battery using the positive electrode material. The positive electrode material contains a  $\text{Li} \cdot \text{Ni}$  composite oxide or a  $\text{Li} \cdot \text{Ni} \cdot \text{Co}$  composite oxide. Each of the composite oxides has a characteristic that a reduction wave in a current-potential curve obtained by cyclic voltammetry does not have a current peak in a range where the potential is larger than 3.4V and smaller than 3.6V with a Li metal potential used as a reference. The  $\text{Li} \cdot \text{Ni}$  composite oxide has a mole ratio of Ni to Li ( $\text{Ni}/\text{Li}$ ) larger than 1.0 and is therefore non-stoichiometric. Thus, in the positive electrode made of the positive electrode material, occurrence of a distortion in a charging and discharging process is suppressed, polarization does not become large even at the last stage of the discharge, and a high charge and discharge efficiency can be achieved.

## 六、申請專利範圍

1. 一種正電極材料，包含一種鋰 (Li) 與鎳 (Ni) 的複合氧化物，其中該複合氧化物具有一項特徵：以循環式電位測定法測量電流－電位曲線中的還原波：以鋰金屬電位作為參考時，在電位大於 3.4 V 及小於 3.6 V 的範圍內，不會出現電流尖峰。

2. 如申請專利範圍第 1 項之正電極材料，其中該複合氧化物鎳對鋰 (Ni / Li) 的莫耳比大於 1.0。

3. 如申請專利範圍第 2 項之正電極材料，其中該複合氧化物鎳對鋰 (Ni / Li) 的莫耳比小於 1.1 / 0.9。

4. 一種正電極材料，包含一種鋰 (Li)；鎳 (Ni) 與鈷 (Co) 的複合氧化物，該複合氧化物鈷對鎳及鈷 (Co / (Ni + Co)) 的莫耳比大於 0.0 且小於 0.15，其中該複合氧化物具有一項特徵：以循環式電位測定法測量電流－電位曲線中的還原波：以鋰金屬電位作為參考時，在電位大於 3.4 V 及小於 3.6 V 的範圍內，不會出現電流尖峰。

5. 如申請專利範圍第 4 項之正電極材料，其中該複合氧化物鈷對鎳及鈷 (Co / (Ni + Co)) 的莫耳比為 0.1。

6. 一種正電極材料，包含一種鋰 (Li) 與鎳 (Ni) 的複合氧化物，其中該複合氧化物鎳對鋰 (Ni / Li) 的莫耳比大於 1.0。

7. 如申請專利範圍第 6 項之正電極材料，其中該複

## 六、申請專利範圍

合氧化物鎳對鋰 (Ni / Li) 的莫耳比小於 1 . 1 / 0 . 9 。

8 . 一種二次電池；含有一個正電極與負電極、電解質、及含有鋰 (Li) 與鎳 (Ni) 的複合氧化物的正電極；其中該複合氧化物具有一項特徵，以循環式電位測定法測量電流－電位曲線中的還原波；以鋰金屬電位作為參考時；在電位大於 3 . 4 V 及小於 3 . 6 V 的範圍內，不會出現電流尖峰。

9 . 一種二次電池，含有一個正電極與負電極、電解質、及含有鋰 (Li)、鎳 (Ni) 與鈷 (Co) 的複合氧化物的正電極，其中該複合氧化物鈷對鎳及鈷 (Co / (Ni + Co)) 的莫耳比大於 0 . 0 且小於 0 . 15，該複合氧化物具有一項特徵；以循環式電位測定法測量電流－電位曲線中的還原波，以鋰金屬電位作為參考時；在電位大於 3 . 4 V 及小於 3 . 6 V 的範圍內，不會出現電流尖峰。

10 . 一種二次電池；含有一個正電極與負電極、電解質、及含有鋰 (Li) 與鎳 (Ni) 的複合氧化物的正電極，其中該複合氧化物鎳對鋰 (Ni / Li) 的莫耳比大於 1 . 0 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

434934

8812204/

1/4

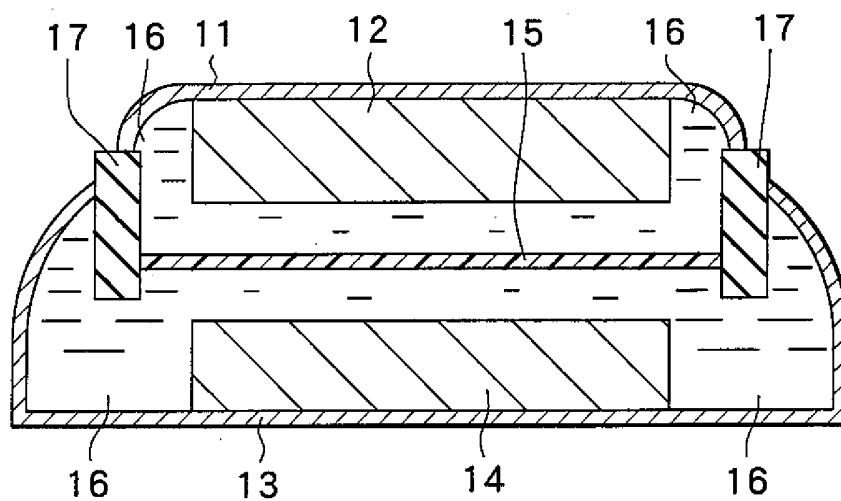


圖 1

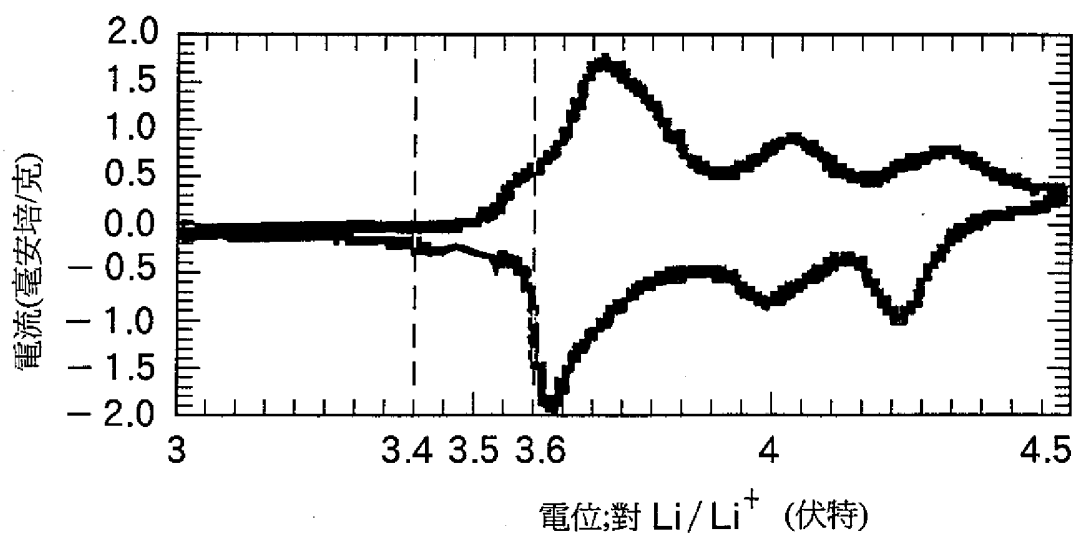


圖 2

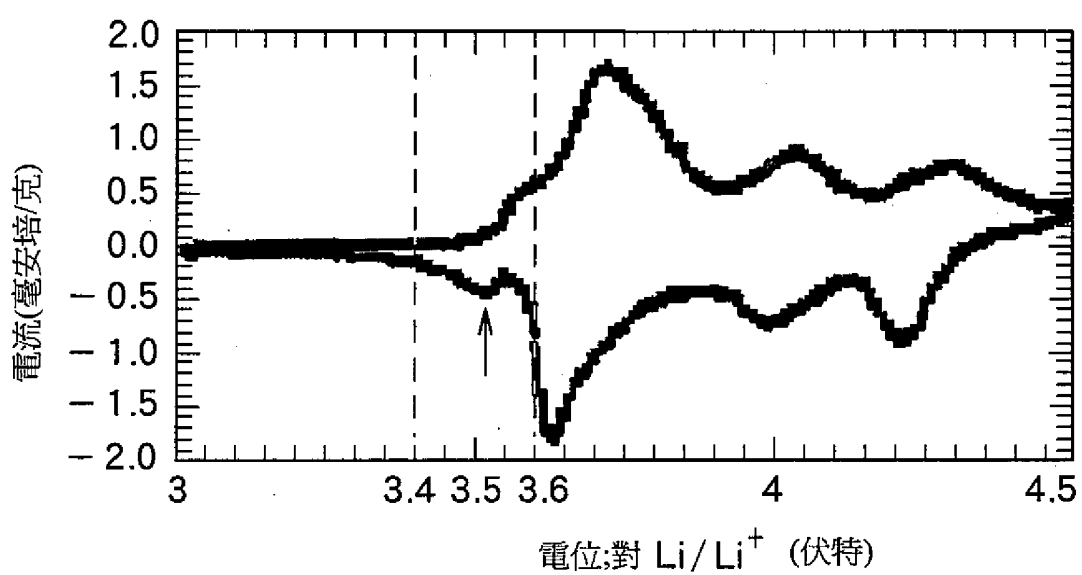


圖 3

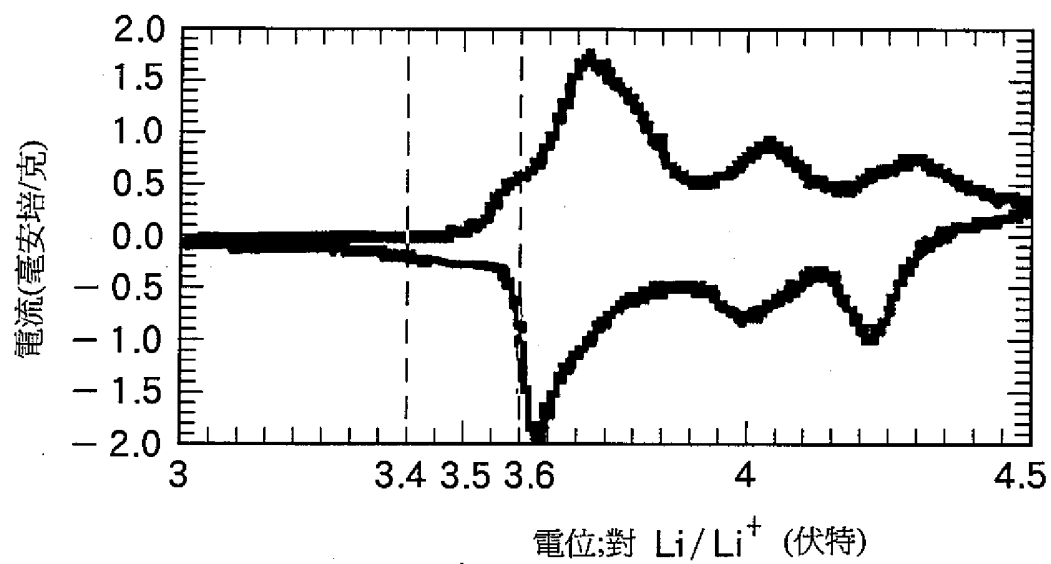


圖 4

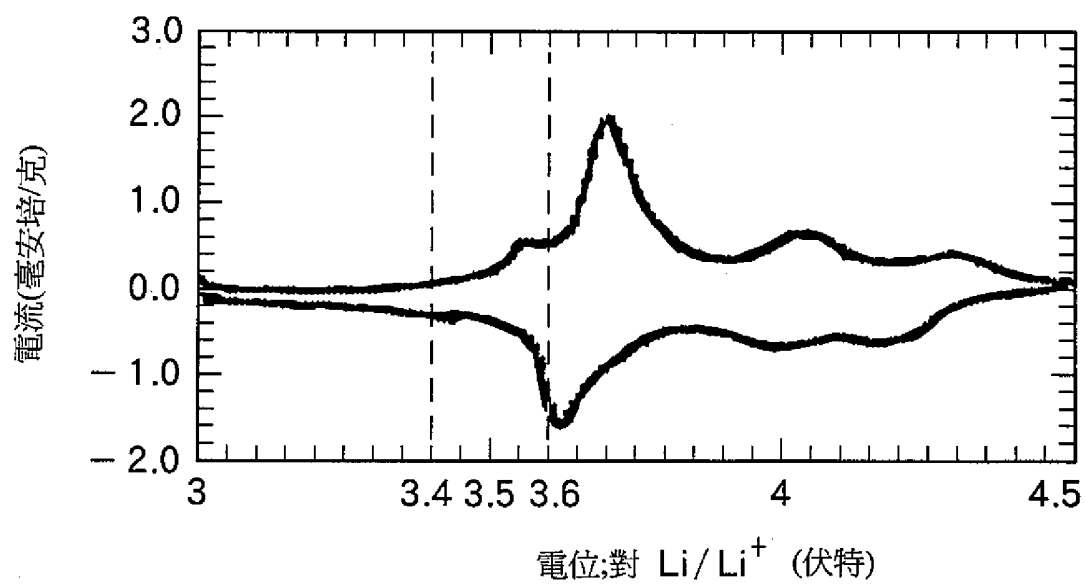


圖 5

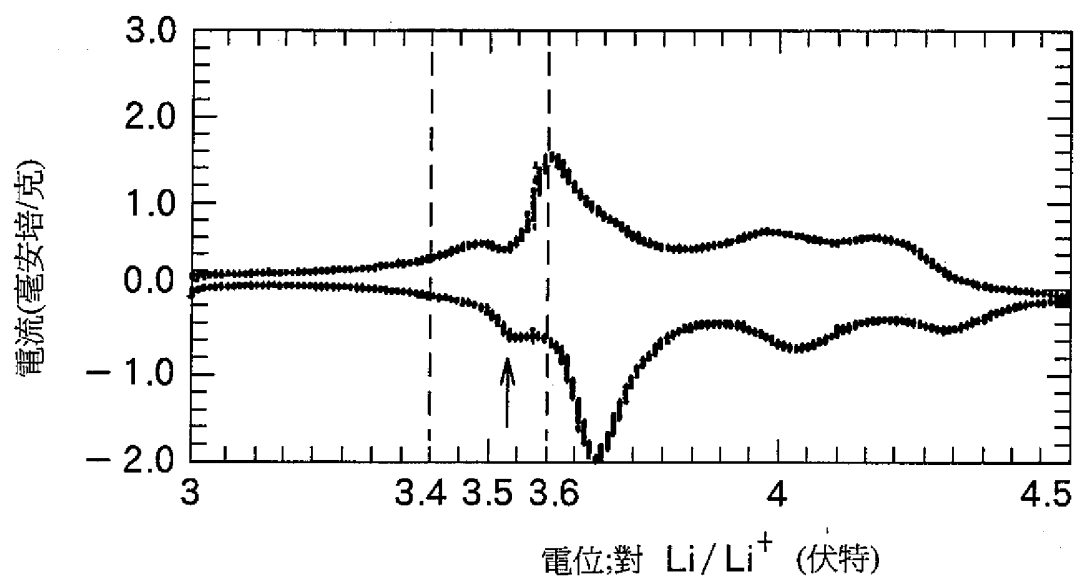


圖 6