



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I790197 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：106100158

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 04 日

(51)Int. Cl. : C01G3/00 (2006.01)

C01G17/00 (2006.01)

H01M4/485 (2010.01)

H01M4/131 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2016/01/05 日本

2016-000562

(71)申請人：國立研究開發法人產業技術總合研究所(日本) NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (JP)

日本

(72)發明人：瑪司思 帝特斯 N MASESE, TITUS NYAMWARO (KE)；鹿野昌弘 SHIKANO,
MASAHIRO (JP)；榮部比夏里 SAKAEBE, HIKARI (JP)；妹尾博 SENOH,
HIROSHI (JP)；佐野光 SANO, HIKARU (JP)

(74)代理人：惲軼群；劉法正

(56)參考文獻：

JP 2008-293661A

期刊 Vorgelegt von Diplom-Mineraloge Michael Tovar aus Isselburg-
Anholt, NRW 07.06.2000

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：12 共 38 頁

(54)名稱

鋰銅系複合氧化物

(57)摘要

提供一種有效作為鋰離子二次電池用正極活性物質的新穎化合物。一種含有以下述組成式(1)表示之鋰銅系複合氧化物： $\text{Li}_m\text{Cu}_y\text{X}^1\text{O}_n$ [組成式(1)中， X^1 表示 Si 或 Ge， y 表示 0.8~1.2， m 表示 1.5~2.5， n 表示 3.9~4.1]。



I790197請案號：106100158

公告本

申請日： 106/01/04

IPC分類： 01.04

G01G 3/00 (2006.01)

G01G 17/00 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

鋰銅系複合氧化物

【中文】

提供一種有效作為鋰離子二次電池用正極活性物質的新穎化合物。

一種含有以下述組成式(1)表示之鋰銅系複合氧化物：



[組成式(1)中， X^1 表示Si或Ge， y 表示0.8~1.2， m 表示1.5~2.5， n 表示3.9~4.1]。

【指定代表圖】 (無)

【代表圖之符號簡單說明】
(無)

【特徵化學式】
(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

鋰銅系複合氧化物

【技術領域】

【0001】發明領域

本發明涉及鋰銅系複合氧化物。

【先前技術】

【0002】發明背景

鋰離子二次電池在能量貯存裝置中佔最重要位置，且近年其用途逐漸擴大至插電式混合用汽車電池等。

【0003】關於鋰離子二次電池之正極，現以 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等正極活性物質為主流(非專利文獻1及2)。然而，該等含有正極活性物質之正極材料中含有大量的鈷、鎳等稀有金屬，所以價格高昂，另外助燃性強，所以也是引發發熱事故等之主因之一。

【0004】爰此，目前就能解決這項問題之正極活性物質來說，以鐵系多(氧)陰離子(poly(oxo)anion)材料特別是 LiFePO_4 備受矚目(非專利文獻3)，前述鐵系多(氧)陰離子係利用自然界中富有的元素鐵，以牢固的多價陰離子酸骨架來大幅抑制助燃性。

先前技術文獻

非專利文獻

【0005】非專利文獻1：Solid State Ionics, 3-4, 171-174, 1981

非專利文獻 2：Electrochem. Soc., 151(6),
A914-A921, 2004

非專利文獻 3：Electrochem. Soc., 144(4),
1188-1194, 1997

【發明內容】

【0006】發明概要

發明欲解決之課題

然而，上述 LiFePO_4 等之正極材料在結構中具有無關乎充放電反應之多價陰離子部(polyanion unit)，所以理論容量較 274mAh/g 之 LiCoO_2 等簡單氧化物(simple oxides)系正極材料低，此外在實用化之際會施行微粒子化或與碳之複合化等，所以敲緊密度也勢必會降低。

【0007】本發明係有鑑於此等現況所實施，其目的在於提供一種有效作為鋰離子二次電池用正極活性物質之新穎化合物。

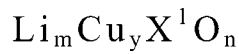
用以解決課題之手段

【0008】本發明人等為了解決上述本發明課題，不斷重複精闢研討。其結果成功合成出一種具有特定組成的鋰銅系複合氧化物。另，吾等發現，該鋰銅系複合氧化物可行鋰離子之插入及脫離，顯現出能作為鋰離子二次電池用正極活性物質使用之高度的理論充放電容量。本發明人等根據該等見解進一步反覆研究乃至完成本發明。

【0009】即，本發明代表上包含以下項目載述之主題。

項1.

一種鋰銅系複合氧化物，以組成式(1)表示：



[組成式(1)中， X^1 表示Si或Ge， y 表示0.8~1.2， m 表示1.5~2.5， n 表示3.9~4.1]。

項2.

如上述項1記載之鋰銅系複合氧化物，其具有單斜晶結構。

項3.

如上述項1或2記載之鋰銅系複合氧化物，其平均粒徑為0.1~100 μm 。

項4.

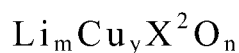
一種如上述項1至3中任一項記載之鋰銅系複合氧化物之製造方法，其包含將混合物加熱之步驟，該混合物含有鋰、銅、矽或鍺及氧。

項5.

如上述項4記載之方法，其加熱溫度為600℃以上。

項6.

一種鋰離子二次電池用正極活性物質，含有以下述組成式(2)表示之鋰銅系複合氧化物：



[組成式(2)中， X^2 表示Si、Ti或Ge， y 表示0.8~1.2， m 表示1.5~2.5， n 表示3.9~4.1]。

項7.

一種鋰離子二次電池用正極，含有如上述項6記載之鋰離子二次電池用正極活性物質。

項8.

如上述項7記載之鋰離子二次電池用正極，其更含有導電助劑。

項9.

一種鋰離子二次電池，含有如上述項7或8記載之鋰離子二次電池用正極。

發明效果

【0010】本發明之鋰銅系複合氧化物能插入及脫離鋰離子，所以可作為鋰離子二次電池用正極活性物質使用。尤其，藉由使用本發明之鋰銅系複合氧化物作為正極活性物質，可作出能發揮高充放電容量的鋰離子二次電池。

【圖式簡單說明】

【0011】圖1係顯示實施例1中所得 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 之X射線繞射圖案之圖。

圖2係顯示下列圖案的比較結果圖：實施例1中燒成溫度設為 900°C 時所得 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 之X射線繞射圖案與 Li_2SiO_3 之X射線繞射圖案，該 Li_2SiO_3 係由原料化合物之 CuO 以及原料化合物之 Li_2CO_3 及 SiO_2 生成。

圖3係顯示以掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察實施例1中燒成溫度設為 900°C 時所得 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 的結果圖。

圖4係顯示實施例2中所得 $\text{Li}_2\text{CuGeO}_4$ 之X射線繞射圖

案之圖。

圖5係顯示以掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察實施例2中燒成溫度設為900℃時所得 $\text{Li}_2\text{CuGeO}_4$ 的結果圖。

圖6係實施例3及4中所用試驗用電池的截面圖。

圖7係顯示實施例3中進行之測定開路電位的結果圖。

圖8係顯示實施例3中進行之充放電特性的測定結果(C/20充放電率)圖。

圖9係顯示實施例3中進行之充放電特性的測定結果(C/50充放電率)圖。

圖10係顯示僅碳與PVdF的充放電結果圖。

圖11係顯示實施例4中進行之開路電位的測定結果圖。

圖12係顯示實施例4中進行之充放電特性的測定結果(C/50充放電率)圖。

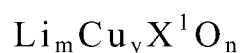
【實施方式】

【0012】用以實施發明之形態

以下詳細說明本發明。而，本說明書中顯示數值範圍時，該數值範圍均包含兩端數值。

【0013】1. 鋰銅系複合氧化物

本發明之鋰銅系複合氧化物係以下述組成式(1)所示化合物：



[組成式(1)中， X^1 表示Si或Ge， y 表示0.8~1.2， m 表示1.5~2.5， n 表示3.9~4.1]。

另，以下有時會將該化合物記述為「組成式(1)所示化合物」。

【0014】上述組成式(1)中， X^1 為矽(Si)或鍺(Ge)。

【0015】上述組成式(1)中 y 為0.8~1.2，若從高容量化之觀點來看以0.8~1.0為宜。

【0016】上述組成式(1)中 m 為1.5~2.5，若從鋰離子之插入及脫離易性以及容量及電位的觀點來看以1.75~2.25為宜。又，上述組成式(1)中 n 為3.9~4.1，若從鋰離子之插入及脫離易性以及容量及電位的觀點來看以3.95~4.05為宜。

【0017】上述組成式(1)所示化合物具體上可列舉 Li_2CuSiO_4 、 Li_2CuGeO_4 等。其中，在作為後述鋰離子二次電池用正極活性物質使用時，從性能(特別是容量提升)觀點來看，又以 Li_2CuSiO_4 為佳。

【0018】上述組成式(1)所示化合物之結晶結構宜為單斜晶結構。特別是上述組成式(1)所示化合物以單斜晶結構為主相為佳。上述組成式(1)所示化合物中，主相之結晶結構的存在量無特別限定，以上述組成式(1)所示化合物整體為基準宜為80mol%以上，90mol%以上較佳。所以，上述組成式(1)所示化合物可以做成由單相結晶結構所構成的材料，也可以在不損及本發明效果之範圍內做成具有其他結晶結構的材料。另，上述組成式(1)所示化合物之結晶結構可藉由X射線繞射測定確認。

【0019】上述組成式(1)所示化合物在利用CuK α 線

之X射線繞射圖中於各種位置具有峰值。

【0020】譬如， $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 宜於下列繞射角 2θ 具有峰值： $18.3\sim 19.3^\circ$ 、 $26.3\sim 27.0^\circ$ 、 $27.1\sim 28.0^\circ$ 、 $28.8\sim 29.6^\circ$ 、 $29.9\sim 30.5^\circ$ 、 $32.3\sim 32.9^\circ$ 、 $35.5\sim 36.7^\circ$ 、 $38.6\sim 39.9^\circ$ 、 $40.8\sim 42.0^\circ$ 、 $43.6\sim 45.2^\circ$ 、 $45.7\sim 46.8^\circ$ 、 $47.1\sim 48.3^\circ$ 、 $48.5\sim 49.8^\circ$ 、 $50.8\sim 52.7^\circ$ 、 $53.7\sim 55.2^\circ$ 、 $55.6\sim 58.2^\circ$ 、 $62.3\sim 63.4^\circ$ 、 $63.8\sim 65.1^\circ$ 及 $68.6\sim 71.0^\circ$ 等。

【0021】又譬如， $\text{Li}_2\text{CuGeO}_4$ 宜於下列繞射角 2θ 具有峰值： $17.9\sim 19.2^\circ$ 、 $24.9\sim 27.0^\circ$ 、 $31.6\sim 33.4^\circ$ 、 $35.0\sim 39.2^\circ$ 、 $41.2\sim 43.4^\circ$ 、 $49.2\sim 51.5^\circ$ 、 $53.2\sim 55.4^\circ$ 、 $56.9\sim 58.7^\circ$ 、 $60.1\sim 62.7^\circ$ 、 $63.7\sim 65.2^\circ$ 、 $66.5\sim 68.5^\circ$ 、 $69.9\sim 71.7^\circ$ 、 $72.7\sim 75.5^\circ$ 及 $76.9\sim 78.4^\circ$ 等。

【0022】上述組成式(1)所示化合物之平均粒徑無特別限定，若從 Li^+ 擴散路徑之短縮化觀點來看宜為 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ ， $0.1\sim 50\mu\text{m}$ 較佳。另，上述組成式(1)所示化合物之平均粒徑可藉由掃描型電子顯微鏡(SEM)確認。

【0023】2.鋰銅系複合氧化物之製造方法

上述組成式(1)所示化合物之製造方法中，就用以獲得含有鋰、銅、矽或鍺及氧之混合物的原料化合物來說只要最終混合物中以預定比率含有鋰、銅、矽或鍺及氧即可，譬如可使用含鋰化合物、含銅化合物、含矽化合物或含鍺化合物、含氧化合物等。

【0024】關於含鋰化合物、含銅化合物、含矽化合

物、含鍺化合物、含氧化合物等各化合物之種類並無特別限定，既可將各含有1種鋰、銅、矽或鍺及氧各元素之4種或其以上種類的化合物混合使用，或可將同時含有鋰、銅、矽或鍺及氧中之2種或其以上元素的化合物當作一部分原料使用而混合使用少於4種的化合物。

【0025】該等原料化合物宜為不含鋰、銅、矽或鍺及氧以外之金屬元素(特別是稀有金屬元素)的化合物。又，原料化合物中所含鋰、銅、矽或鍺及氧之各元素以外的元素宜可藉由後述加熱處理脫附或揮發。

【0026】這種原料化合物的具體例可列舉以下化合物。

【0027】含鋰化合物可舉如：金屬鋰(Li)；溴化鋰(LiBr)；草酸鋰(Li₂C₂O₄)；氟化鋰(LiF)；碘化鋰(LiI)；硫酸鋰(Li₂SO₄)；甲氧鋰(LiOCH₃)；乙氧鋰(LiOC₂H₅)；氫氧化鋰(LiOH)；硝酸鋰(LiNO₃)；氯化鋰(LiCl)；碳酸鋰(Li₂CO₃)等。

【0028】含銅化合物可舉如：金屬銅(Cu)；氧化銅(CuO)；氫氧化銅(Cu(OH)₂)；碳酸銅(CuCO₃)；草酸銅(CuC₂O₄)；硫酸銅(CuSO₄)；氯化銅(CuCl₂)；碘化銅(CuI)；醋酸銅(Cu(CH₃COO)₂)等。

【0029】含矽化合物可舉如：矽(Si)；氧化矽(SiO₂)；四乙氧矽烷(SiOC₂H₅)；四甲氧矽烷(SiOCH₃)；四溴化矽(SiBr₄)；四氯化矽(SiCl₄)等。

【0030】鍺化合物可舉如：鍺(Ge)；氧化鍺

(GeO_2)；四氯化鍺(GeCl_4)；四溴化鍺(GeBr_4)；四碘化鍺(GeI_4)；四氟化鍺(GeF_4)；二硫化鍺(GeS_2)等。

【0031】含氧化合物可舉如：氫氧化鋰(LiOH)；碳酸鋰(Li_2CO_3)；氧化銅(CuO)；氫氧化銅($\text{Cu}(\text{OH})_2$)；碳酸銅(CuCO_3)；草酸銅(CuC_2O_4)；氧化矽(SiO_2)；氧化鍺(GeO_2)等。

【0032】另，該等原料化合物亦可使用水合物。

【0033】又，本發明之製造方法中使用的原料化合物既可採用市售品，亦可適當合成使用。合成各原料化合物時，合成方法並無特別限定，可按公知方法進行。

【0034】該等原料化合物之形狀並無特別限制。基於易處置性等觀點，以粉末狀為宜。又，從反應性觀點來看，粒子宜微細，且以平均粒徑為 $1\ \mu\text{m}$ 以下(宜為 $10\sim 500\text{nm}$ 左右，尤宜為 $60\sim 80\text{nm}$ 左右)之粉末狀較佳。另，原料化合物之平均粒徑可藉由掃描型電子顯微鏡(SEM)測定。

【0035】藉由將上述原料化合物中的必要材料混合，可獲得含有鋰、銅、矽或鍺及氧的混合物。

【0036】各原料化合物之混合比率並無特別限定，宜以成為最終生成物之上述組成式(1)所示化合物具有之組成的方式予以混合。原料化合物之混合比率以令原料化合物中所含各元素比率與生成之上述組成式(1)所示化合物中之各元素比率相同為宜。

【0037】調製含有鋰、銅、矽或鍺及氧之混合物的

方法並無特別限定，可採用能將各原料化合物均勻混合的方法。譬如可採用：乳钵混合、機械式研磨處理、共沉澱法、使各原料化合物分散於溶劑中後予以混合之方法、使各原料化合物在溶劑中一同分散混合之方法等。該等中又以採用乳钵混合可以較簡便的方法獲得混合物，另以採用共沉澱法可獲得較均勻的混合物。

【0038】另，進行機械式研磨處理作為混合手段時，機械式研磨裝置譬如可使用球磨機、振動研磨機、渦輪磨機、盤式磨機等，其中又以球磨機為宜。又，進行機械式研磨處理時，混合及加熱宜同時進行。

【0039】混合時及加熱時的氣體環境並無特別限定，譬如可採用氬、氮等惰性氣體環境、氫氣環境等。另，亦可在真空等減壓下進行混合及加熱。

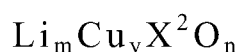
【0040】含有鋰、銅、矽或鍺及氧之混合物在加熱時，加熱溫度並無特別限定，若從進一步提升所得上述組成式(1)所示化合物之結晶性及電極特性(容量及電位)的觀點來看，宜設為 600°C 以上，設為 700°C 以上較佳，設為 800°C 以上更佳，設為 900°C 以上尤佳。另，加熱溫度之上限無特別限定，可輕易製造上述組成式(1)所示化合物之程度的溫度(譬如 1500°C 左右)即可。換言之，加熱溫度宜設為 $600\sim 1500^{\circ}\text{C}$ ，設為 $700\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 較佳，設為 $800\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 更佳，設為 $900\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 尤佳。

【0041】3. 鋰離子二次電池用正極活性物質

上述組成式(1)所示化合物具有上述組成及結晶結

構，所以可插入及脫離鋰離子，故而可作為鋰離子二次電池用正極活性物質使用。因此，本發明包含含有上述組成式(1)所示化合物之鋰離子二次電池用正極活性物質。

【0042】又，不僅組成式(1)所示化合物，以下述組成式(2)所示鋰銅系複合氧化物也可插入及脫離鋰離子，故而可作為鋰離子二次電池用正極活性物質使用。



[組成式(2)中， X^2 表示Si、Ti或Ge， y 表示0.8~1.2， m 表示1.5~2.5， n 表示3.9~4.1]。

另，以下有時會將上述組成式(2)所示鋰銅系複合氧化物記述為「上述組成式(2)所示化合物」。因此，本發明包含含有上述組成式(2)所示化合物之鋰離子二次電池用正極活性物質。

【0043】另，以下有時會將含有上述組成式(1)所示化合物之鋰離子二次電池用正極活性物質及含有上述組成式(2)所示化合物之鋰離子二次電池用正極活性物質整合記述為「本發明之鋰離子二次電池用正極活性物質」。

【0044】上述組成式(2)中， X^2 為矽(Si)、鈦(Ti)或鍺(Ge)。

【0045】上述組成式(2)中 y 為0.8~1.2，若從高容量化之觀點來看以0.8~1.0為宜。

【0046】上述組成式(2)中 m 為1.5~2.5，若從鋰離子之插入及脫離之容易性以及容量及電位的觀點來看以1.75~2.25為宜。 n 為3.9~4.1，若從鋰離子之插入及脫離

易性以及容量及電位的觀點來看以3.95~4.05為宜。

【0047】上述組成式(2)所示化合物具體上可列舉 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CuTiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CuGeO}_4$ 等。其中，在作為鋰離子二次電池用正極活性物質使用時，從性能(特別是容量提升)觀點來看，又以 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 為佳。

【0048】上述組成式(2)所示化合物之結晶結構宜為單斜晶結構。特別是上述組成式(2)所示化合物以單斜晶結構為主相為佳。上述組成式(2)所示化合物中，主相之結晶結構的存在量無特別限定，以上述組成式(2)所示化合物整體為基準宜為80mol%以上，90mol%以上較佳。所以，上述組成式(2)所示化合物可以做成由單相之結晶結構所構成的材料，也可以在不損及本發明效果之範圍內做成具有其他結晶結構的材料。另，上述組成式(2)所示化合物之結晶結構可藉由X射線繞射測定確認。

【0049】上述組成式(2)所示化合物在利用 $\text{CuK}\alpha$ 線之X射線繞射圖中於各種位置具有峰值。

【0050】譬如， $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 宜於下列繞射角 2θ 具有峰值： $18.3\sim 19.3^\circ$ 、 $26.3\sim 27.0^\circ$ 、 $27.1\sim 28.0^\circ$ 、 $28.8\sim 29.6^\circ$ 、 $29.9\sim 30.5^\circ$ 、 $32.3\sim 32.9^\circ$ 、 $35.5\sim 36.7^\circ$ 、 $38.6\sim 39.9^\circ$ 、 $40.8\sim 42.0^\circ$ 、 $43.6\sim 45.2^\circ$ 、 $45.7\sim 46.8^\circ$ 、 $47.1\sim 48.3^\circ$ 、 $48.5\sim 49.8^\circ$ 、 $50.8\sim 52.7^\circ$ 、 $53.7\sim 55.2^\circ$ 、 $55.6\sim 58.2^\circ$ 、 $62.3\sim 63.4^\circ$ 、 $63.8\sim 65.1^\circ$ 及 $68.6\sim 71.0^\circ$ 等。

【0051】又譬如， $\text{Li}_2\text{CuGeO}_4$ 宜於下列繞射角 2θ 具

有 峰 值：17.9~19.2°、24.9~27.0°、31.6~33.4°、35.0~39.2°、41.2~43.4°、49.2~51.5°、53.2~55.4°、56.9~58.7°、60.1~62.7°、63.7~65.2°、66.5~68.5°、69.9~71.7°、72.7~75.5°及76.9~78.4°等。

【0052】上述組成式(2)所示化合物之平均粒徑無特別限定，若從 Li^+ 擴散路徑之短縮化觀點來看宜為0.1~100 μm ，0.1~50 μm 較佳。另，上述組成式(2)所示化合物之平均粒徑可藉由掃描型電子顯微鏡(SEM)確認。

【0053】上述組成式(2)所示化合物之製造方法包含將含有鋰、銅、上述 X^2 及氧之混合物加熱的步驟。

【0054】關於含鋰化合物、含銅化合物、含 X^2 化合物、含氧化合物等各化合物之種類並無特別限定，既可將各含有1種鋰、銅、 X^2 及氧各元素之4種或其以上種類的化合物混合使用，或可將同時含有鋰、銅、 X^2 及氧中之2種或其以上元素的化合物當作一部分原料使用而混合使用少於4種的化合物。

【0055】該等原料化合物宜為不含鋰、銅、 X^2 及氧以外之金屬元素(特別是稀有金屬元素)的化合物。又，原料化合物中所含鋰、銅、 X^2 及氧之各元素以外的元素宜可藉由後述加熱處理脫附或揮發。

【0056】這種原料化合物的具體例可列舉以下化合物。

【0057】含鋰化合物可舉如：草酸鋰($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$)；氫氧化鋰(LiOH)；硝酸鋰(LiNO_3)；氯化鋰(LiCl)；碳酸鋰

(Li_2CO_3)等。

【0058】含銅化合物可舉如：金屬銅(Cu)；氧化銅(CuO)；氫氧化銅($\text{Cu}(\text{OH})_2$)；碳酸銅(CuCO_3)；草酸銅(CuC_2O_4)；氯化銅(II)(CuCl_2)；硫酸銅(II)(CuSO_4)；硝酸銅(II)($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)；硫酸銅(II)(CuSO_4)等。

【0059】含鈦化合物可舉如：四氯化鈦(TiCl_4)；氫氧化鈦($\text{Ti}(\text{OH})_2$)等。含矽化合物可舉如：矽(Si)；氧化矽(SiO_2)等。

【0060】鍺化合物可舉如：鍺(Ge)；氧化鍺(GeO_2)等。

【0061】含氧化合物可舉如：氫氧化鋰(LiOH)；碳酸鋰(Li_2CO_3)；氧化銅(CuO)；氫氧化銅($\text{Cu}(\text{OH})_2$)；碳酸銅(CuCO_3)；草酸銅(CuC_2O_4)；氧化矽(SiO_2)；氧化鈦(TiO_2)；氫氧化鈦($\text{Ti}(\text{OH})_2$)；氧化鍺(GeO_2)等。

【0062】另，該等原料化合物亦可使用水合物。

【0063】又，上述組成式(2)所示化合物之製造方法中使用的原料化合物既可採用市售品，亦可適當合成使用。合成各原料化合物時，合成方法並無特別限定，可按公知方法進行。

【0064】該等原料化合物之形狀並無特別限制。基於易處置性等觀點，以粉末狀為宜。又，從反應性觀點來看，粒子宜微細，且以平均粒徑為 $1\ \mu\text{m}$ 以下(宜為 $10\sim 100\text{nm}$ 左右，尤宜為 $60\sim 80\text{nm}$ 左右)之粉末狀較佳。另，原料化合物之平均粒徑可藉由掃描型電子顯微鏡

(SEM)測定。

【0065】藉由將上述原料化合物中的必要材料混合，可獲得含有鋰、銅、 X^2 及氧的混合物。

【0066】各原料化合物之混合比率並無特別限定，宜以成為最終生成物之上述組成式(2)所示化合物具有之組成的方式予以混合。原料化合物之混合比率以令原料化合物中所含各元素比率與生成之上述組成式(2)所示化合物中之各元素比率相同為宜。

【0067】調製含有鋰、銅、 X^2 及氧之混合物的方法並無特別限定，可採用能將各原料化合物均勻混合的方法。譬如可採用：乳鉢混合、機械式研磨處理、共沉澱法、使各原料化合物分散於溶劑中後予以混合之方法、使各原料化合物在溶劑中一同分散混合之方法等。該等中又以採用乳鉢混合可以較簡便的方法獲得混合物，另以採用共沉澱法可獲得較均勻的混合物。

【0068】另，進行機械式研磨處理作為混合手段時，機械式研磨裝置譬如可使用球磨機、振動研磨機、渦輪磨機、盤式磨機等，其中又以球磨機為宜。又，進行機械式研磨處理時，混合及加熱宜同時進行。

【0069】混合時及加熱時的氣體環境並無特別限定，譬如可採用氬、氮等惰性氣體環境、氫氣環境等。另，亦可在真空等減壓下進行混合及加熱。

【0070】含有鋰、銅、 X^2 及氧之混合物在加熱時，加熱溫度並無特別限定，若從進一步提升所得上述組成式

(2)所示化合物之結晶性及電極特性(容量及電位)的觀點來看，宜設 600°C 以上，設 700°C 以上較佳，設 800°C 以上更佳，設 900°C 以上尤佳。另，加熱溫度之上限無特別限定，可輕易製造上述組成式(2)所示化合物之程度的溫度(譬如 1500°C 左右)即可。換言之，加熱溫度宜設為 $600\sim 1500^{\circ}\text{C}$ ，設為 $700\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 較佳，設為 $800\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 更佳，設為 $900\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 尤佳。

【0071】本發明之鋰離子二次電池用正極活性物質亦可以上述組成式(1)所示化合物或組成式(2)所示化合物與碳材料(譬如乙炔黑等碳黑等之材料)形成複合體。藉此，燒成時碳材料可抑制粒子成長，所以可獲得電極特性優異的微粒子之鋰離子二次電池用正極活性物質。此時，碳材料之含量在本發明之鋰離子二次電池用正極活性物質中宜為 $1\sim 30$ 質量%，較宜為 $3\sim 20$ 質量%，尤宜為 $5\sim 15$ 質量%。

【0072】本發明之鋰離子二次電池用正極活性物質含有上述組成式(1)所示化合物或組成式(2)所示化合物。本發明之鋰離子二次電池用正極活性物質可僅由上述組成式(1)所示化合物或組成式(2)所示化合物構成，或者亦可除含有上述組成式(1)所示化合物或組成式(2)所示化合物以外還含有無法避免的不純物。此種無法避免的不純物可舉如上述原料化合物等。無法避免的不純物含量在不損及本發明效果之範圍內為 $10\text{mol}\%$ 以下，宜為 $5\text{mol}\%$ 以下，較宜為 $2\text{mol}\%$ 以下。

【0073】4. 鋰離子二次電池用正極及鋰離子二次電池

本發明之鋰離子二次電池用正極質及鋰離子二次電池除了使用上述組成式(1)所示化合物或組成式(2)所示化合物作為正極活性物質以外，基本結構可採用與公知的非水電解液(非水系)鋰離子二次電池用正極及非水電解液(非水系)鋰離子二次電池相同的構成。譬如，可以正極及負極透過分離件而彼此隔離的方式將該正極、負極及分離件配置於電池容器內。然後，藉由將非水電解液充填至該電池容器內後再將該電池容器密封等來製造本發明之鋰離子二次電池。另，本發明之鋰離子二次電池亦可為鋰二次電池。本說明書中，「鋰離子二次電池」係以鋰離子作為載體離子的二次電池，「鋰二次電池」則係使用鋰金屬或鋰合金作為負極活性物質的二次電池。

【0074】 本發明之鋰離子二次電池用正極可採用以正極集電體載持含有上述組成式(1)所示化合物或組成式(2)所示化合物之正極活性物質的結構。譬如，可將含有上述組成式(1)所示化合物或組成式(2)所示化合物、導電助劑及應需求之黏結劑的正極材料塗佈於正極集電體來製造。

【0075】 導電助劑譬如可使用乙炔黑、科琴碳黑、碳奈米管、氣相法碳纖維、碳奈米纖維、黑鉛、焦炭類等碳材料。導電助劑之形狀無特別限定，譬如可採用粉末狀等。

【0076】 黏結劑譬如可使用聚二氟亞乙烯樹脂、聚

四氟乙烯等氟樹脂。

【0077】正極材料中之各種成分含量並無特別限定，可由廣範圍內適宜決定。譬如，宜含有50~95體積%(尤其是70~90體積%)之上述組成式(1)所示化合物或組成式(2)所示化合物，2.5~25體積%(尤其是5~15體積%)之導電助劑及2.5~25體積%(尤其是5~15體積%)之黏結劑。

【0078】構成正極集電體之材料可舉如鋁、鉑、鈾、不鏽鋼等。正極集電體之形狀可舉如多孔質體、箔、板、纖維所構成之網目等。

【0079】另，對正極集電體的正極材料之塗佈量並無特別限定，宜應鋰離子二次電池用途等適宜決定。

【0080】構成負極之負極活性物質可舉如：鋰金屬；矽；含矽之晶籠(Cathrate)化合物；鋰合金； $M^1M^2_2O_4$ (M^1 ：Co、Ni、Mn、Sn等、 M^2 ：Mn、Fe、Zn等)所示三元或四元氧化物； $M^3_3O_4$ (M^3 ：Fe、Co、Ni、Mn等)、 $M^4_2O_3$ (M^4 ：Fe、Co、Ni、Mn等)、 MnV_2O_6 、 M^5O_2 (M^5 ：Sn、Ti等)、 M^6O (M^6 ：Fe、Co、Ni、Mn、Sn、Cu等)等所示金屬氧化物；黑鉛、硬碳、軟碳、石墨烯；上述碳材料； $Li_2C_6H_4O_4$ 、 $Li_2C_8H_4O_4$ 、 $Li_2C_{16}H_8O_4$ 等有機系化合物等。

【0081】鋰合金可舉如：含有鋰及鋁作為構成元素之合金、含有鋰及鋅作為構成元素之合金、含有鋰及鉛作為構成元素之合金、含有鋰及錳作為構成元素之合金、含

有鋰及鈹作為構成成分之合金、含有鋰及鎳作為構成元素之合金、含有鋰及銻作為構成元素之合金、含有鋰及錫作為構成元素之合金、含有鋰及銦作為構成元素之合金；含有金屬(鈦、鈦、鈮、鉻、鎳、鈮、鉬、鉛、鉭等)及碳作為構成元素之MXene系合金、 $M^7_xBC_3$ 系合金(M^7 : Sc、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta等)等四元系層狀碳化化合物或氮化合物等。

【0082】負極可由負極活性物質構成，另可採用於負極集電體上載持負極材料的構成，該負極材料含有負極活性物質、導電助劑及應需求之黏結劑。採用負極集電體上載持負極材料的構成時，可將含有負極活性物質、導電助劑及應需求之黏結劑的負極混合劑塗佈於負極集電體來製造。

【0083】負極由負極活性物質構成時，則可將上述負極活性物質成形為符合電極之形狀(板狀等)而獲得。

【0084】又，採用負極集電體上載持負極材料的構成時，導電助劑及黏結劑之種類以及負極活性物質、導電助劑及黏結劑含量可適用上述正極所述。構成負極集電體之材料可舉如鋁、銅、鎳、不鏽鋼等。前述負極集電體之形狀可舉如多孔質體、箔、板、纖維所構成之網目等。另，對負極集電體的負極材料之塗佈量宜應鋰離子二次電池用途等適宜決定。

【0085】分離件只要是由可在電池中隔離正極與負極且保持電解液、確保正極與負極間之離子導電性的材料

構成，即無限制。譬如可由聚乙烯、聚丙烯、聚醯亞胺、聚乙烯醇、末端胺基化聚環氧乙烷等聚烯烴樹脂；聚四氟乙烯等氟樹脂；丙烯酸樹脂；尼龍；芳香族芳醯胺；無機玻璃；陶瓷等材質構成，使用多孔質膜、不織布、織布等形態之材料。

【0086】非水電解液以含鋰離子之電解液為宜。這種電解液可舉如鋰鹽溶液、以含鋰之無機材料構成的離子液體等。

【0087】鋰鹽可舉如：氯化鋰、溴化鋰、碘化鋰等鹵素化鋰；過氯酸鋰、四氟硼酸鋰、六氟磷酸鋰、六氟砷酸鋰等無機鋰鹽化合物；雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺鋰、雙(全氟乙烷磺醯基)醯亞胺鋰、安息香酸鋰、水楊酸鋰、酞酸鋰、醋酸鋰、丙酸鋰、格任亞試劑等有機鋰鹽化合物等。

【0088】另，溶劑可舉如：碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯、乙基甲基碳酸酯、碳酸二乙酯等碳酸酯化合物； γ -丁內酯、 γ -戊內酯等內酯化合物；四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、二乙基醚、二異丙基醚、二丁基醚、甲氧甲烷、乙二醇二甲基醚(glyme)、二甲氧乙烷、二甲氧甲烷、二乙氧甲烷、二乙氧乙烷、丙二醇二甲基醚等醚化合物；乙腈；N,N-二甲基甲醯胺；N-丙基-N-甲基吡咯烷鎂雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺等。

【0089】另，亦可使用固體電解質來替代上述非水電解液。固體電解質可舉如： $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$ 等鋰離子導體等。

【0090】這種本發明之鋰離子二次電池因為使用組成式(1)所示化合物或組成式(2)所示化合物，所以在氧化還原反應(充放電反應)時可確保較高的電位及能量密度，而且安全性(多價陰離子骨架)及實用性良好。故而，本發明之鋰離子二次電池適合用於譬如追求小型化及高性能化的設備等。

實施例

【0091】以下，列舉實施例進一步詳細說明本發明，惟本發明不受下述示例限定。

【0092】實施例1：合成 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$

原料粉體使用了 Li_2CO_3 (RARE METALLIC Co., Ltd.製；99.9%(3N))、 CuO (高純度化學研究所公司製；99.99%(4N))及沉降性非晶質 SiO_2 (關東化學公司製；3N)。秤量 Li_2CO_3 、 CuO 及 SiO_2 以令鋰：銅：矽(莫耳比)成為2：1：1，與氧化鋯球(15mm Φ ×10個)一起放入鉻鋼製容器內，添加丙酮以行星球磨機(Fritsch公司製、商品名：P-6)以400rpm粉碎混合24小時。然後，在減壓下除去丙酮後，將回收的粉末以手搓方式予以顆粒成型，在氬氣氣流下於600℃、700℃、800℃、900℃或1000℃下燒成1小時。此時，昇溫速度係設為400℃/h。又，冷卻速度在300℃為止係設為100℃/h，之後利用自然冷卻放冷至室溫。利用粉末X射線繞射(XRD)確認所得之各生成物($\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$)。結果顯示於圖1。

【0093】於圖2顯示燒成溫度設為900℃時所得 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 與 Li_2SiO_3 之X射線繞射圖案的比較結果，該 Li_2SiO_3 係由原料化合物之 CuO 以及原料化合物之 Li_2CO_3 及 SiO_2 生成者。

【0094】另外，於粉末X射線繞射(XRD)測定係使用X射線繞射測定裝置(Rigaku Corporation製、商品名：RINT2200)，X射線源則採用經單色器單色化的 $\text{CuK}\alpha$ 。測定條件係設為管電壓5kV、管電流300mA來執行數據收集。此時，設定掃描速度以令強度成約10000計數。又，使用於測定的試料已充分粉碎好令粒子均勻。結構解析係進行裏特沃爾德解析(Rietveld analysis)，解析軟體則使用JANA-2006。

【0095】由圖1確認，燒成溫度為800℃以上時，至少在 2θ 值15~70°可見多數個主要峰值。另知曉，於 2θ 值15~70°所見峰值在燒成溫度愈高時峰值愈強，所以燒成溫度宜高。

【0096】由圖1於 2θ 值15~70°確認之多數個主要峰值與單相之 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 相對應可知，就生成物有獲得單相之 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 。另外，由圖2未確認源自由原料化合物 CuO 以及原料化合物 Li_2CO_3 及 SiO_2 生成之 Li_2SiO_3 的峰值，由此點亦可知有獲得單相之 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 。

【0097】又，由圖1可知，令燒成溫度設為900℃時所得 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 結晶在利用粉末X射線繞射所得X射線繞射圖案中，於下列 2θ 所示繞射角度具有峰值：

18.31~19.24° 、 26.39~26.96° 、 27.22~27.39° 、
 28.90~29.59° 、 38.65~39.82° 、 40.88~41.92° 、
 43.63~45.12° 、 45.72~46.70° 、 47.21~48.23° 、
 48.56~49.71° 、 50.87~52.69° 、 53.81~55.14° 、
 55.66~58.17° 、 62.40~63.33° 、 63.88~65.04° 及
 68.67~70.90°。由該結果得知，所得 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 結晶係具
 有單斜晶結構（空間群 $C2/m$ ）、晶格常數為
 $a=6.457\sim6.484\text{Å}$ 、 $b=3.340\sim3.345\text{Å}$ 、
 $c=9.504\sim11.183\text{Å}$ 、 $\beta =93.65\sim121.78^\circ$ 且單位晶格體積
 (V)為 $205.1\sim206.0\text{Å}^3$ 之結晶。

【0098】此外，以掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察燒
 成溫度設為 900°C 時所得 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 。結果顯示於圖3。
 另，圖3中的標尺棒(scale bar)表示 $11.7\mu\text{m}$ 。由圖3可知
 有獲得粒徑約 $3\sim10\mu\text{m}$ 之 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 。

【0099】另，利用 ICP-AES 法（測定裝置：
 iCAP6500、Thermo Fisher Scientific Inc.製）來測定燒
 成溫度 900°C 時所得生成物之化學組成，結果得
 $\text{Li}_{2.08}\text{Cu}_{1.05}\text{Si}_{1.00}\text{O}_4$ 。

【0100】實施例2：合成 $\text{Li}_2\text{CuGeO}_4$

原料粉體使用了 Li_2CO_3 (RARE METALLIC Co.,
 Ltd.製；99.9%(3N))、 CuO (高純度化學研究所公司製；
 99.99%(4N))及 GeO_2 (關東化學公司製；99.99%(4N))。
 秤量 Li_2CO_3 、 CuO 及 GeO_2 以令鋰：銅：鍺(莫耳比)成為2：
 1：1，與氧化鋯球($15\text{mm}\Phi\times 10$ 個)一起放入鉻鋼製容器

內，添加丙酮以行星磨機(Fritsch公司製、商品名：P-6)以400rpm粉碎混合24小時。然後，在減壓下除去丙酮後，將回收的粉末以手搓方式予以顆粒成型，在氬氣氣流下於700℃、800℃或900℃下燒成1小時。此時，昇溫速度係設為400℃/h。又，冷卻速度在300℃為止係設為100℃/h，之後利用自然冷卻放冷至室溫。以與實施例1同樣的方式利用粉末X射線繞射(XRD)確認所得各生成物($\text{Li}_2\text{CuGeO}_4$)。結果顯示於圖4。

【0101】由圖4確認，燒成溫度為700℃以上時，至少在2 θ 值15~80°可見多數個主要峰值。該等峰值與單相之 $\text{Li}_2\text{CuGeO}_4$ 相對應，由此可知就生成物有獲得單相之 $\text{Li}_2\text{CuGeO}_4$ 。另知曉，於2 θ 值15~80°所見峰值在燒成溫度愈高時峰值愈強，所以燒成溫度以高者為宜。

【0102】又，由圖4可知，燒成溫度設為700℃時所得 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 結晶在利用粉末X射線繞射所得X射線繞射圖案中，於下列2 θ 所示繞射角度具有峰值：17.94~19.15°、24.96~26.91°、31.65~33.32°、35.07~39.17°、41.30~43.39°、49.29~51.44°、53.24~55.30°、56.92~58.63°、60.16~62.63°、63.79~65.19°、66.57~68.44°、69.92~71.64°、72.80~75.41°及76.94~78.33°。由該結果得知，所得 $\text{Li}_2\text{CuGeO}_4$ 結晶係具有單斜晶結構(空間群C2/m)、晶格常數為 $a=5.491\sim5.552\text{\AA}$ 、 $b=9.645\sim9.691\text{\AA}$ 、 $c=5.491\sim5.552\text{\AA}$ 、 $\beta=119.69\sim120.75^\circ$ 且單位晶格體積

(V)為 $256.1\sim 256.6\text{\AA}^3$ 之結晶。

【0103】此外，以掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察燒成溫度設為 900°C 時所得 $\text{Li}_2\text{CuGeO}_4$ 。結果顯示於圖5。另，圖5中的標尺棒表示 $27.0\mu\text{ m}$ 。由圖5可知有獲得粒徑約 $1\sim 50\mu\text{ m}$ 之 $\text{Li}_2\text{CuGeO}_4$ 。

【0104】又得知，利用EDX法(測定裝置：JSM-7800F、日本電子股份有限公司製)測定燒成溫度 900°C 時所得生成物之化學組成，Cu與Ge之質量比為1：0.956。

【0105】實施例3：測定 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 之充放電特性

為了進行充放電測定，將上述實施例1於燒成溫度 900°C 所得之 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 、聚二氟亞乙烯(PVDF)及乙炔黑(AB)以體積比85：7.5：7.5利用瑪瑙乳鉢混合後，將所得漿料塗佈於正極集電體之鋁箔(厚 $20\mu\text{ m}$)上，將之打孔成直徑8mm之圓形，做成正極。又，為了不讓試料從正極集電體剝離，以30~40mPa予以壓接。

【0106】於負極使用經 $14\text{mm}\phi$ 打孔之金屬鋰，分離件則使用2枚經 $18\text{mm}\phi$ 打孔之多孔質膜(商品名：celgard 2500)。電解液係使用：將碳酸仲乙酯(EC)及碳酸二乙酯(DEC)以體積比1：2混合成溶劑，並於該溶劑中以 $1\text{mol}/\text{dm}^3$ 濃度溶解有 LiPF_6 作為支持電解質而成的電解液(岸田化學公司製)。基於使用金屬鋰，及在電池製作上若電解液中混入水分會成為電阻增量增加的主因等理由，因此係在氬氣環境下之手套箱內製作電池。電池係使用圖

6所示CR2032型硬幣型電池。進入充放電試驗之前，先測定未對電極施加電流之狀態的電位(即，開路電位)。定電流充放電測定係使用電壓切換器，設定為C/20充放電率或C/50充放電率、電流10mA/g、上限電壓4.8V、下限電壓1.5V，從充電開始。又，充放電測定係在電池置於55℃恆溫槽內之狀態下進行。開路電位的測定結果顯示於圖7，C/20充放電率下之充放電特性的測定結果(各循環與放電容量的關係)顯示於圖8，C/50充放電率下之充放電特性的測定結果則顯示於圖9。另，充放電率(C-rate)意指從電極活性物質進行1小時之理論容量份之充放電所需的電流密度。

【0107】由圖7可知， $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 之開路電位約3.0V。又，從圖8可知，在C/20充放電率下抽出之初始充電容量約110mAh/g。另，理論容量為316mAh/g， $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 之初次充放電容量相當於約3分之1的理論容量。又如圖8所示，充電曲線與放電曲線之交叉點的電壓(平均運轉電壓)約3.3V，由此可知 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 可有效作為高電位及高容量的正極材料。

【0108】另，由圖9確認 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 之初次充電容量在C/50充放電率下為220mAh/g(相當於約70%之理論容量的容量)。由此點也可期待 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 用作高容量材料。

【0109】又，除了未使用 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 以外，以與上述同樣的方式製作正極，並以與上述相同條件在C/20充放

電率下實施充放電試驗。結果顯示於圖10。

【0110】由圖10確認，在未使用 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 之電極中無法獲得充放電容量。比較圖8及圖10可知，圖8中所示的高充放電容量係源自 $\text{Li}_2\text{CuSiO}_4$ 。

【0111】實施例4：測定 $\text{Li}_2\text{CuGeO}_4$ 之充放電特性

為了進行充放電測定，將上述實施例2於燒成溫度 900°C 所得之 $\text{Li}_2\text{CuGeO}_4$ 、聚二氟亞乙烯(PVDF)及乙炔黑(AB)以體積比85：7.5：7.5利用瑪瑙乳鉢混合後，將所得漿料塗佈於正極集電體之鋁箔(厚 $20\mu\text{m}$)上，將之打孔成直徑8mm之圓形，做成正極。又，為了不讓試料從正極集電體剝離，以30~40mPa予以壓接。

【0112】於負極使用經14mm ϕ 打孔之金屬鋰，分離件則使用2枚經18mm ϕ 打孔之多孔質膜(商品名：celgard 2500)。電解液係使用：將碳酸仲乙酯(EC)及碳酸二乙酯(DEC)以體積比1：2混合成溶劑，並於該溶劑中以 1mol/dm^3 濃度溶解有 LiPF_6 作為支持電解質而成的電解液(岸田化學公司製)。因為下述理由，在氬氣環境下之手套箱內製作電池：基於使用金屬鋰，及在電池製作上若電解液中混入水分會成為電阻增量增加的主因等理由，因此係在氬氣環境下之手套箱內製作電池。電池係使用圖6所示CR2032型硬幣型電池。進入充放電試驗之前，先測定未對電極施加電流之狀態的電位(即，開路電位)。定電流充放電測定係使用電壓切換器，設定為C/50充放電率、電流10mA/g、上限電壓4.8V、下限電壓1.5V，從充電開

始。又，充放電測定係在電池置於55℃恆溫槽內之狀態下進行。開路電位之測定結果顯示於圖11，充放電特性之測定結果(各循環與放電容量的關係)則顯示於圖12。

【0113】由圖11可知， $\text{Li}_2\text{CuGeO}_4$ 之開路電位約2.7V。又，從圖12可知，抽出初始容量約120mAh/g。另，理論容量為250mAh/g， $\text{Li}_2\text{CuGeO}_4$ 之初次充放電容量相當於約2分之1的理論容量。由以上結果可知， $\text{Li}_2\text{CuGeO}_4$ 可有效作為高電位及高容量的正極材料。

【符號說明】

【0114】1…鋰離子二次電池

2…負極端子

3…負極

4…浸潤有電解液之分離件

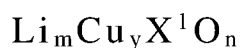
5…絕緣墊

6…正極

7…正極罐

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種鋰銅系複合氧化物，其具有單斜晶結構，該單斜晶結構為主相，且其以組成式(1)表示：



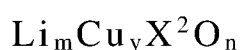
[組成式(1)中， X^1 表示Si或Ge， y 表示0.8~1.2， m 表示1.5~2.5， n 表示3.9~4.1]。

【第2項】 如請求項1之鋰銅系複合氧化物，其平均粒徑為0.1~100 μm 。

【第3項】 一種鋰銅系複合氧化物之製造方法，係製造如請求項1或2之鋰銅系複合氧化物，該方法包含將混合物加熱之步驟，該混合物含有鋰、銅、矽或鍺、氧。

【第4項】 如請求項3之方法，其加熱溫度為600℃以上。

【第5項】 一種鋰離子二次電池用正極活性物質，含有以下述組成式(2)表示之鋰銅系複合氧化物：



[組成式(2)中， X^2 表示Si、Ti或Ge， y 表示0.8~1.2， m 表示1.5~2.5， n 表示3.9~4.1]；

且該鋰銅系複合氧化物具有單斜晶結構，該單斜晶結構為主相。

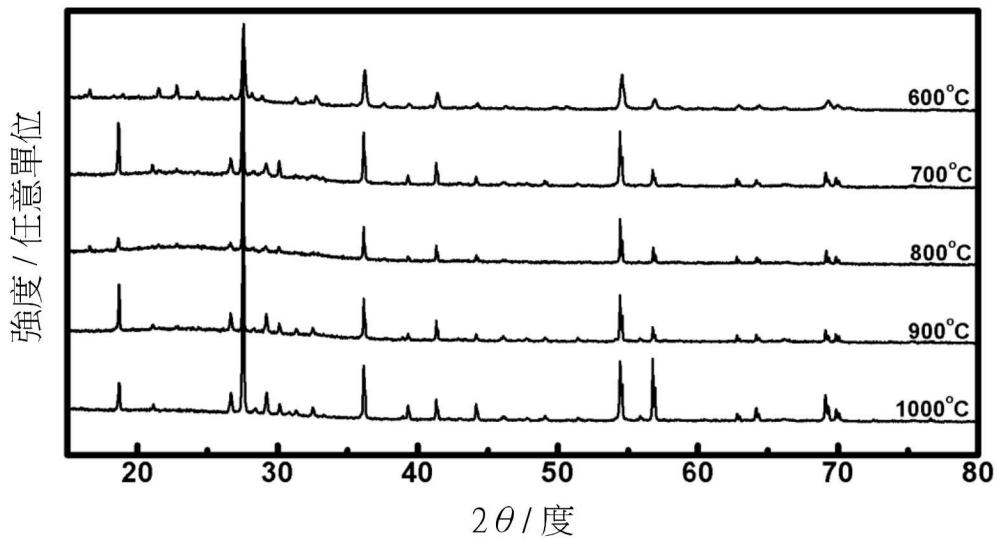
【第6項】 一種鋰離子二次電池用正極，含有如請求項5之鋰離子二次電池用正極活性物質。

【第7項】 如請求項6之鋰離子二次電池用正極，其更含有導電助劑。

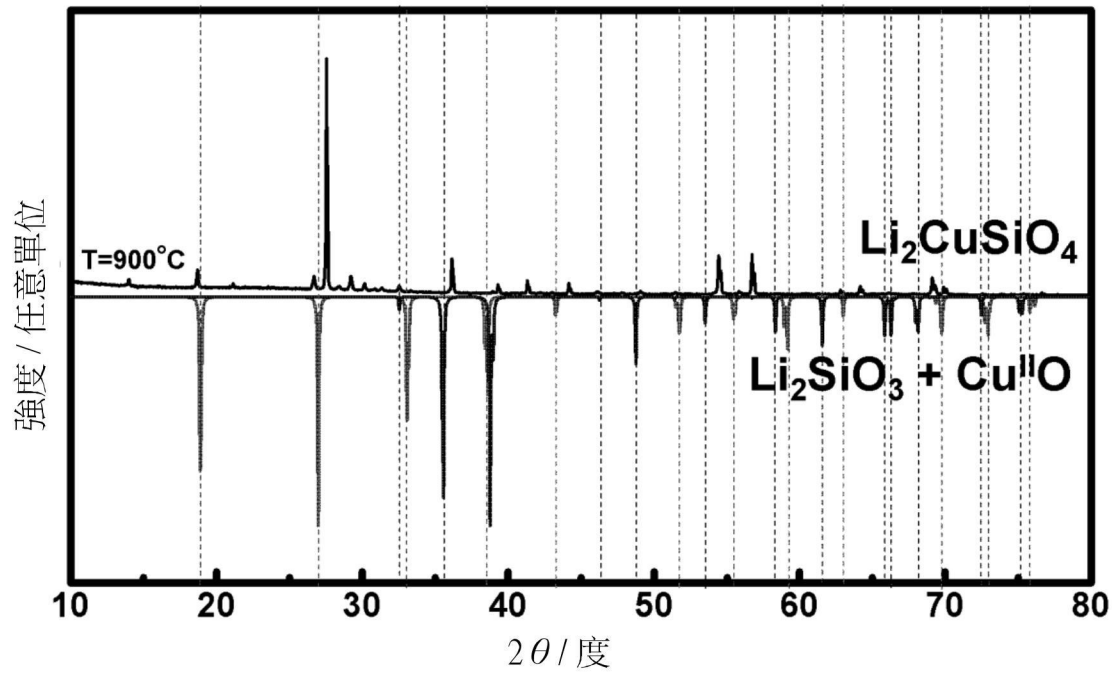
第 106100158 號專利申請案申請專利範圍替換本 修正日期：110 年 11 月 18 日

【第8項】 一種鋰離子二次電池，含有如請求項6或7之鋰離子二次電池用正極。

【發明圖式】



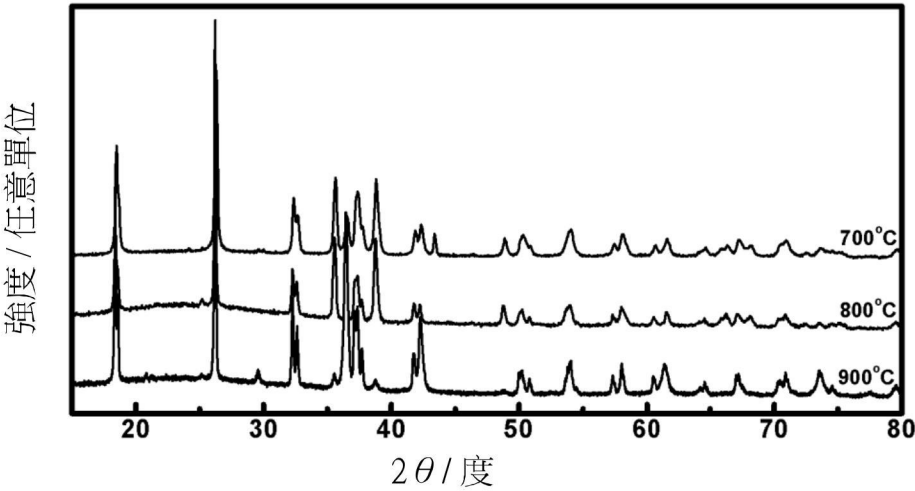
【圖1】



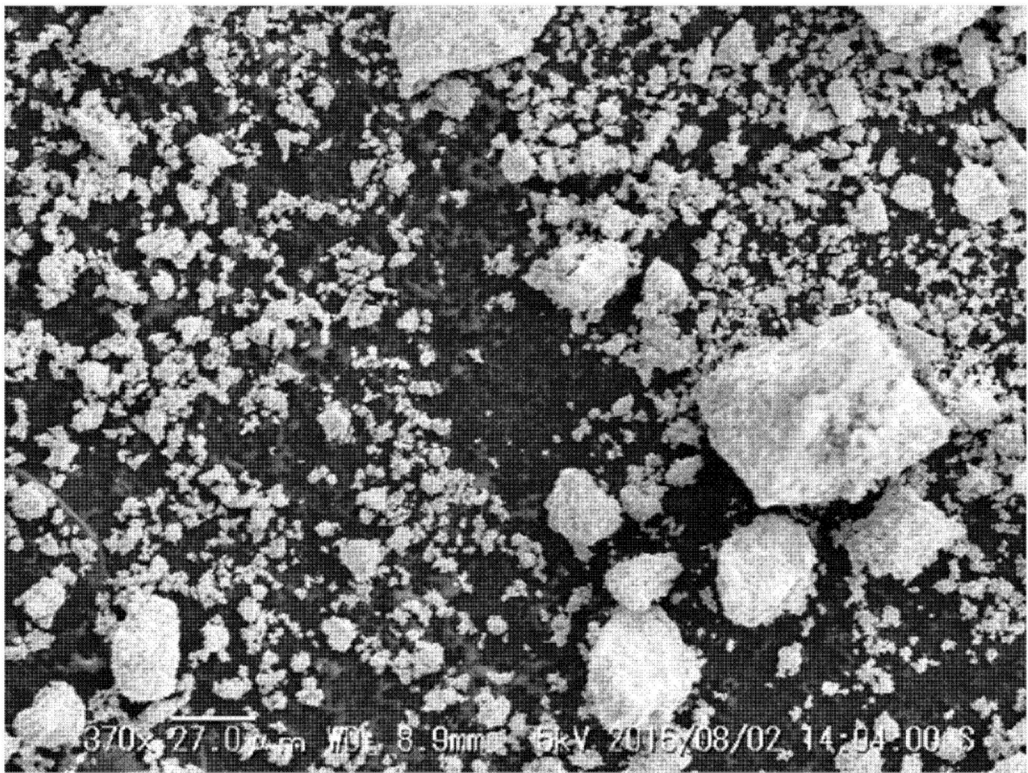
【圖2】



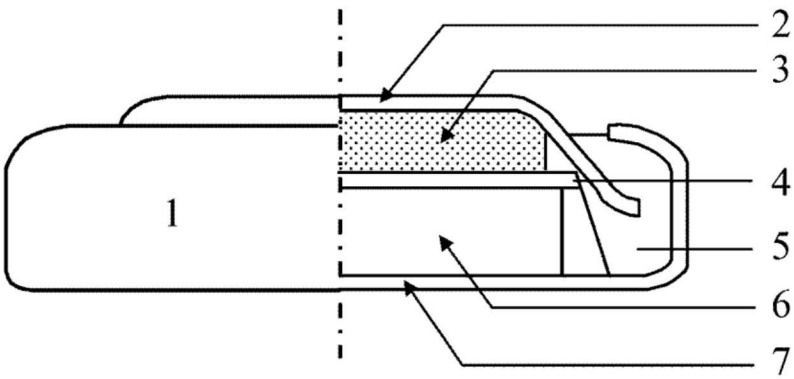
【圖3】



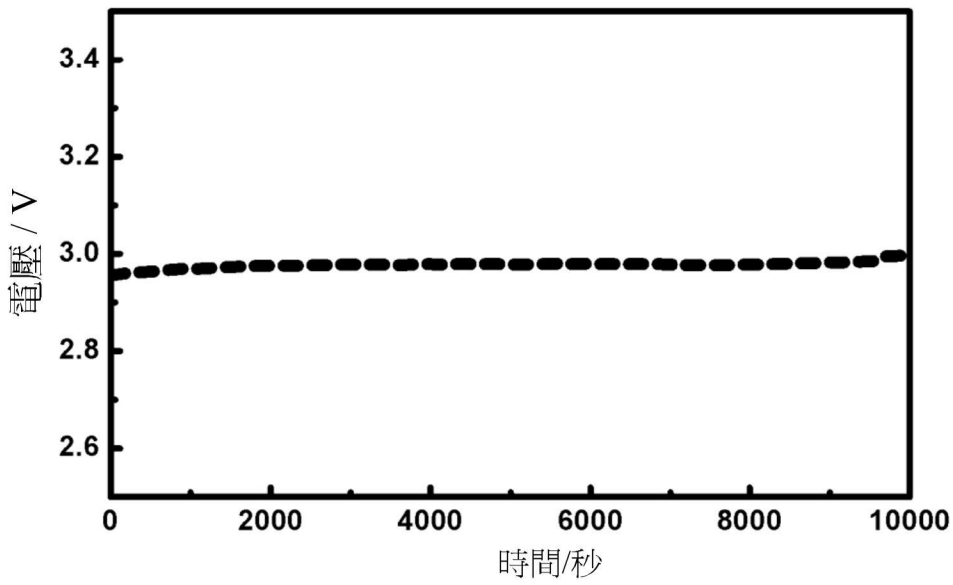
【圖4】



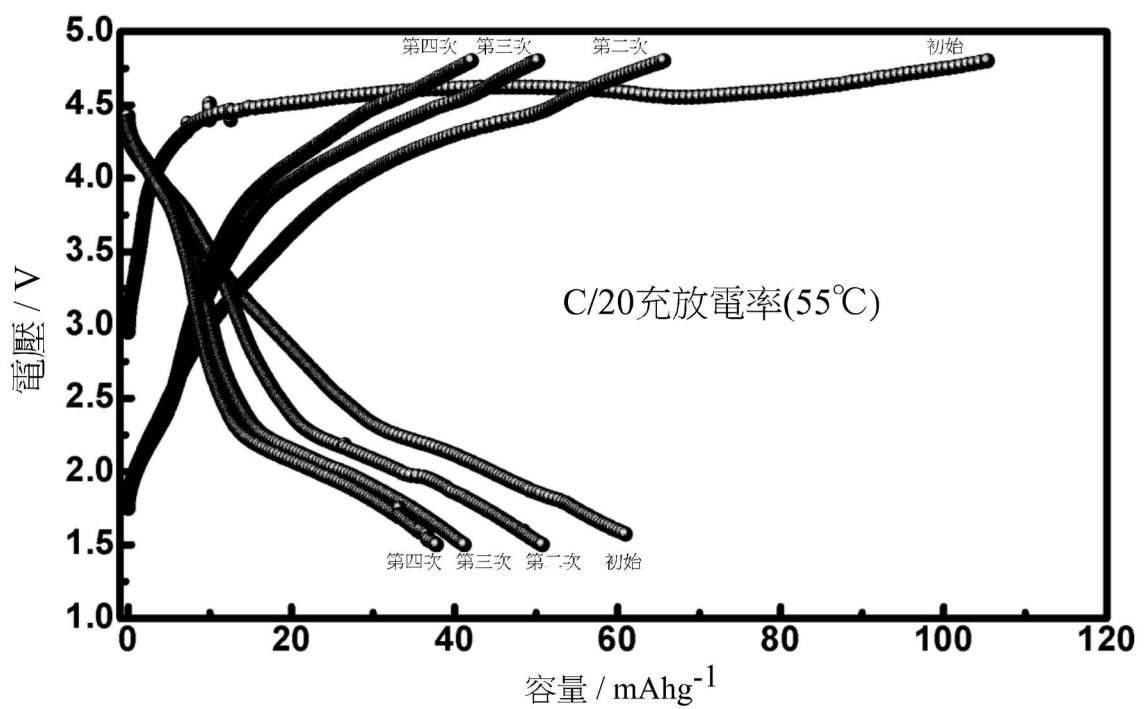
【圖5】



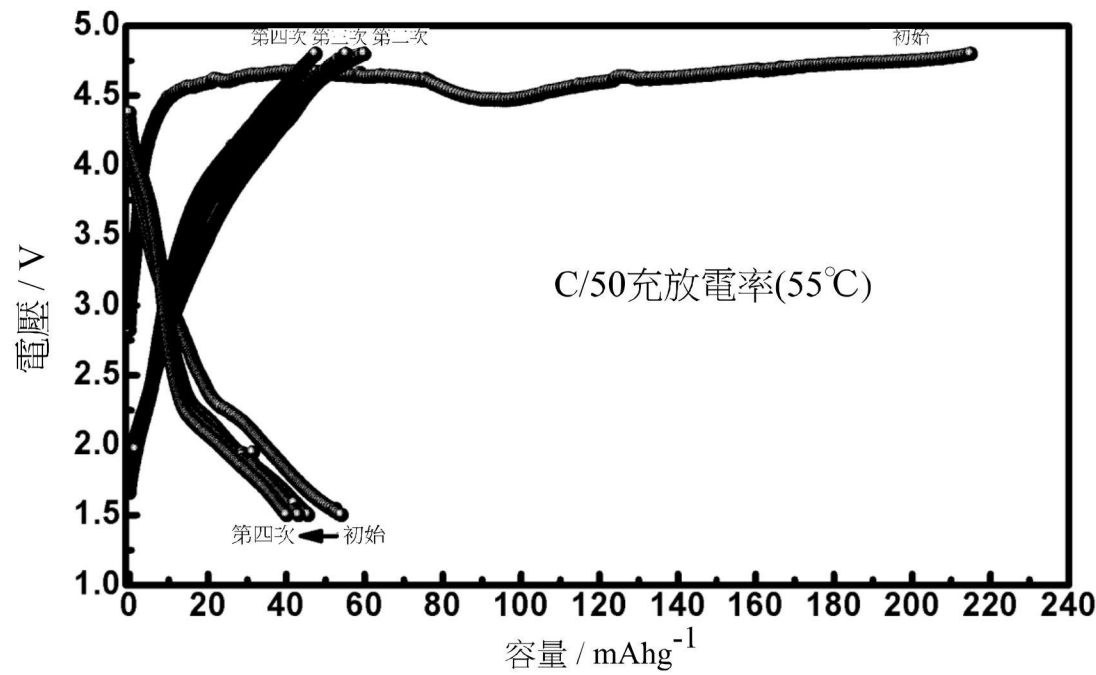
【圖6】



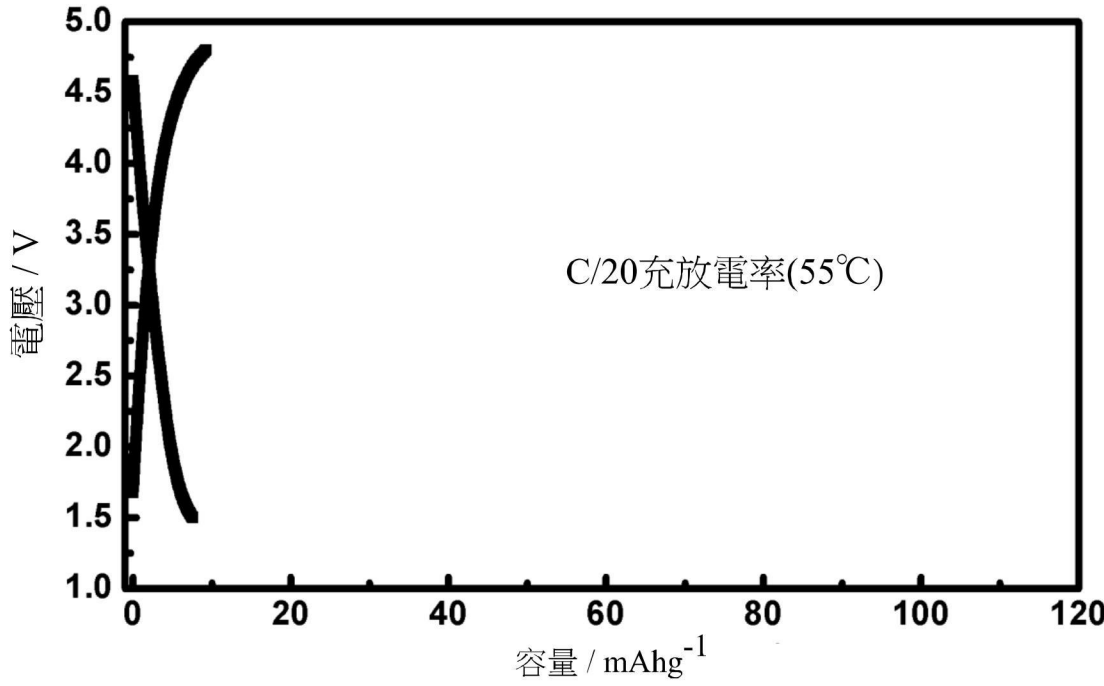
【圖7】



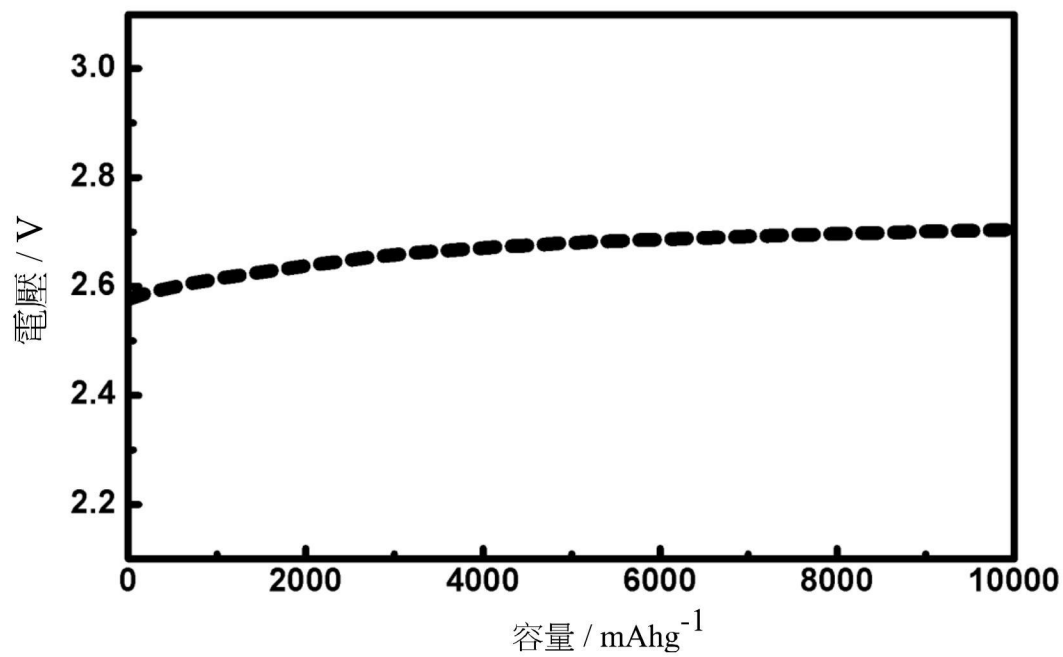
【圖8】



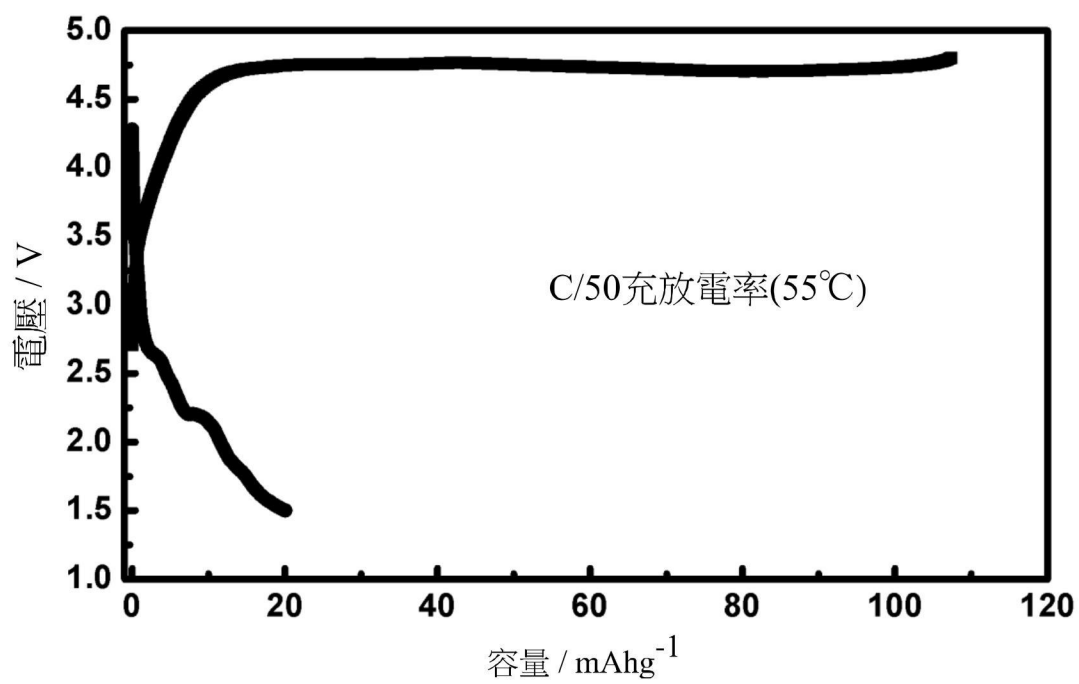
【圖9】



【圖10】



【圖11】



【圖12】