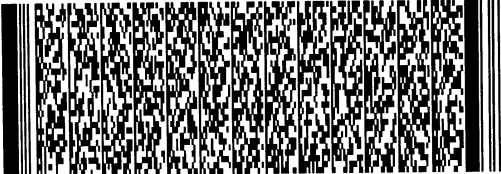


申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

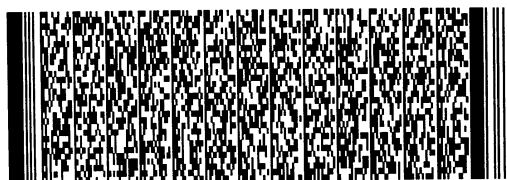
一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共6人)	姓 名 (中文)	3. 柳德鉉 4. 鄭俊溶
	姓 名 (英文)	3. Duk Hyun RYU 4. Jun Yong JEONG
	國 籍 (中英文)	3. 韓國 KR 4. 韓國 KR
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	
	名稱或 姓 名 (英文)	
	國 籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	
		

申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(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6人)	姓 名 (中文)	5. 李漢浩 6. 安諄昊
	姓 名 (英文)	5. Han Ho LEE 6. Soon Ho AHN
	國 籍 (中英文)	5. 韓國 KR 6. 韓國 KR
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)	



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十七條第一項國際優先權

韓國 KR

2003/04/09

10-2003-0022429

有

二、☐主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：四、☐有關生物材料已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關生物材料已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐不須寄存生物材料者：所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、發明說明 (1)

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於過放電後不會發生容量大幅減少且過放電後之容量恢復性十分優良之鋰二次電池，更具體而言，和含有以改善過放電性能為目的之正極添加劑之層狀構造之鋰錳氧化物 ($\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$) 之正極活性物質、及含有其之鋰二次電池相關。

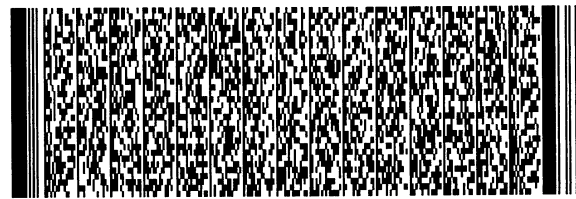
【先前技術】

隨著最近之行動通信及資訊電子產業之發達，對高容量且輕量之鋰二次電池之需要更為增加。然而，鋰二次電池在過充電或短路時，可能因為激烈發熱而起火或爆炸，正常電壓範圍以下之過放電時，會有容量急速減少而成為無法持續使用之狀態之問題。

基於上述理由，鋰二次電池自開發以來至最近為止，電池之使用上，都會設保護電路及 PTC 等安全裝置。然而，因為此種保護電路及 PTC 等十分昂貴且佔據較大體積，故會導致電池價格上揚且電池整體之體積及重量都會增大。因此，要求開發無需此種保護電路及 PTC 等而可降低生產成本並進一步增加電池容量之電池。

傳統上，為了確保電池在過充電或短路時之電池安全性，係採取在非水電解液中添加有機或無機添加劑、或變更電池之外部構造之對策。然而，電池在適當電壓以下之過放電時，即使再度進行充電，亦會有容量急速縮小之問題，甚至有不易實施充/放電之問題。

迄今為止開發之一般鋰二次電池之構造上，在過放電



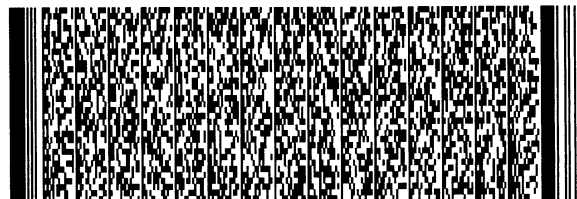
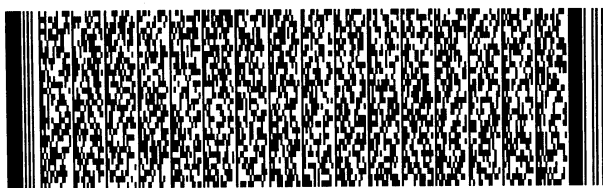
五、發明說明 (2)

時會限制負極之放電並結束放電。具體而言，非水系鋰二次電池在最初之充電時，負極之表面會形成固狀電解質界面 (solid electrolyte interface: SEI) 膜，此時，會大量使用正極放出之鋰離子，而減少供充 / 放電使用之鋰 (Li) 量。如此，鋰量減少之狀態下實施過放電時，因為位於正極之活性化鋰離子無法完全使用，而出現正極電壓無法降至一定電壓以下之現象。結果，放電會因為負極而結束 (參照第 7 圖)。

另一方面，過放電後容量急速減少之理由如下所示。電池之電壓係以正極及負極之電壓差來進行定義，然而，電池在降至一般使用電壓以下後仍以低電流繼續放電時，因為正極電壓不會因為負極之 Li 消耗而進一步降低，故正極電壓會緩慢下降，相對的，負極電壓則會急速上昇，結果，當做負極之集電體使用之銅箔會氧化而達到 3.6V。此時，銅箔會以銅離子狀態溶出而污染電解質，其後，再充電時，會附著於負極表面而使負極活性物質無法使用。如此，發生銅箔之氧化反應，在過放電後容量會急速減少而導致電池無法使用。

因此，為了在過放電後不會使電池容量減少太多，故必須開發利用正極來限制放電之電池，而為製造此種正極限制之電池，則必須開發新的方法。

另一方面，正極活性物質使用鋰錳氧化物時，傳統上，為了提升正極之熱安定性，大多會採用尖晶石構造之鋰錳氧化物，此時，雖然有便宜且容易合成之優點，相反的



五、發明說明 (3)

，卻有容量較小且因為副反應而導致壽命特性降低、以及高溫特性較差且傳導性較低之缺點。為了解決前述問題，亦有不少人嘗試採用部份置換成其他金屬之尖晶石構造之鋰錳氧化物。韓國公開特許第 2002-65191 號即記載著熱安定性十分優良之尖晶石構造之鋰錳氧化物，然而，其仍有容量較低之問題，而且，亦未能改善防止過放電之性能。

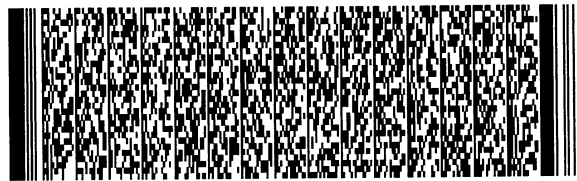
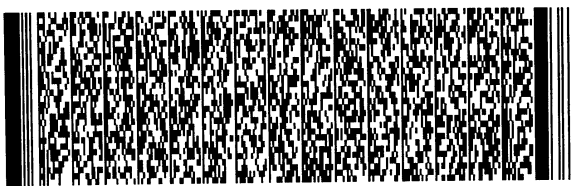
為了解決尖晶石之低容量問題並確保錳系活性物質之優良熱安定性，亦有不少人嘗試使用層狀構造之鋰錳氧化物。此時，因為構造不安定，在充/放電時會發生相轉變，而使容量急速減少進而降低壽命特性。為了解決前述問題，亦嘗試以摻雜或置換成其他金屬之構造來確保安定性。尤其是，韓國公開特許第 2002-24520 號即使用熱安定性十分優良之正極活性物質，正極之活性物質使用層狀構造之鋰錳氧化物可在充/放電時不會發生相轉變，而可改善壽命特性。然而，此時亦未能改善過放電時之性能降低。

【發明內容】

本發明者為了在過放電後亦不會使電池容量減少太多，開發出利用層狀構造之鋰錳氧化物而以正極來限制放電之電池。

本發明者將層狀構造之鋰錳氧化物當做正極活性物質添加劑並將其使用於正極活性物質時，使鋰錳氧化物之構造從層狀構造相轉變為尖晶石構造，用以調節正極及負極之非可逆反應，而確認過放電後電池容量不會減少。

本發明之目的即在依據前述理論提供含有當做正極添



五、發明說明 (7)

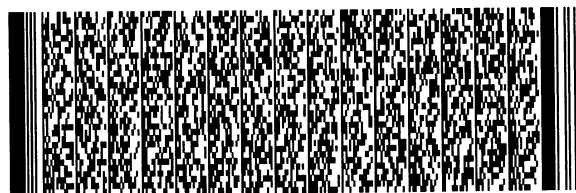
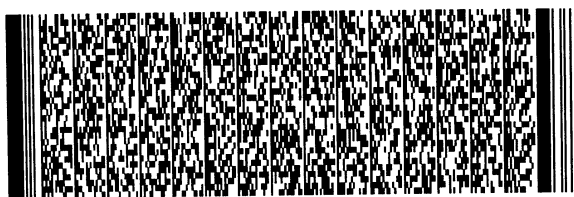
最佳之化學式 1 之鋰錳氧化物實例如 $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ 。

前述化學式 1 之鋰錳氧化物 ($\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$)，相對於轉變金屬氧化物 100 當量應添加 1 至 50 當量。前述化學式 1 之鋰錳氧化物之含量若為前述 1 當量以下，則無法獲得解決銅離子溶解之負極問題之添加效果。又，超過 50 當量時，實施過放電試驗，正極之電壓會先下降而在正極表面發生電解液之還原反應，幾乎不會出現電池容量變小之問題。因此，為了同時解決之正極之問題及負極之問題，電池之電壓為 0V 時，正極之電位範圍應為 2~3.6V、負極之電位範圍應為 3.6V 以下。

如此，依據本發明，在含有非可逆容量為 30% 以下之負極活性物質之電池正極，添加前述化學式 1 之化合物（最好為 $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ ）當做正極活性物質添加劑，在過放電試驗後亦可實現 90% 以上之容量恢復，而不會出現電池容量減少。負極活性物質之非可逆容量為 30% 以上時，不但電池容量會變小，尚需在正極添加 50 重量 % 以上之前述化學式 1 之化合物當做正極活性物質，然而，添加過量化學式 1 之化合物時，會有其他副反應之問題、以及壽命特性降低及容量降低等問題。

又，依據本發明，以可補償負極之非可逆容量之程度對正極添加前述化學式 1 之化合物，在沒有近年來相關業界要求之保護電路之情形下實施 SCF (safety circuit free) 電池之過放電試驗中亦可獲得極優良之性能。

本發明所使用之正極活性物質方面，只要為正極活性



五、發明說明 (9)

本發明之鋰二次電池之製造上係採用通常之方法，使正極及負極之間存在多孔性分離膜並注入電解液。

本發明之鋰二次電池之外形應為由罐體所構成之圓筒形、角形、或袋形(Pouch)。

以下，依據實施例及比較例針對本發明進行更具體之說明。又，實施例只是本發明之一個實例，實施例並非用以限制本發明者。

[實施例 1]

以通常之方法製造袋形之 383562 尺寸之聚合物電池。

此時，正極活性物質係使用 LiCoO_2 ，相對於前述正極活性物質 100 當量，添加 8 當量之 $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ 。

此處， $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ 之製造上，係實施碳酸鋰、錳氧化物、及鉻氧化物之固狀混合後，在實施 1000°C 、氬環境、12 小時之熱處理後進行粉碎，再度實施 1100°C 、氬環境、12 小時之二次熱處理。

又，導電體係使用 super-p，黏結劑係使用 PVDF 高分子，將前述物質添加於溶劑之 NMP 製成正極混合物漿後，將其覆蓋於 Al 集電體上製成正極。又，陰極活性物質係使用人造石墨，負極之集電體則使用銅，電解液方面，1M 之 LiPF_6 係使用 EC/PC/DEC 系溶液，以通常之方法製造電池。

[比較例 1]

係採用和前述實施例 1 相同之方法，但製造之電池在正極上而使用正極活性物質添加劑 ($\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$)。

[實驗例 1]



五、發明說明 (10)

第 3圖係利用 X線繞射法對實施例 1之當做正極活性物質之添加劑使用之化學式 1之鋰錳氧化物之 LiCr [實驗例 1]

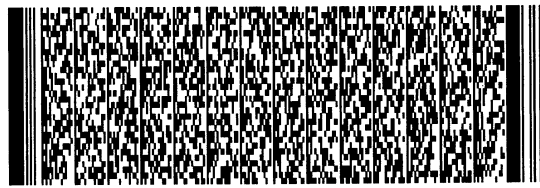
第 3圖係利用 X線繞射法對實施例 1之當做正極活性物質之添加劑使用之化學式 1之鋰錳氧化物之 $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}$ 實施構造分析之結果圖。由第 3圖可知，化學式 1之鋰錳氧化物係具有層狀構造之化合物。

另一方面，由第 4圖可知，使用層狀構造之鋰錳氧化物之 $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}$ 做為正極活性物質之添加劑製造之硬幣型電池，在經過初期充電及放電後，該層狀構造化合物會構造變化成尖晶石構造化合物。

另一方面，將具有層狀構造之化學式 1之鋰錳氧化物當做正極活性物質之添加劑使用之電池，會呈現極低之最初充/放電效率，此點可由第 5圖之硬幣型電池之最初充/放電容量可知。此鋰錳氧化物在第一次充/放電時雖然會呈現極低之效率，然而，其後之充/放電時，效率幾乎可達到 100%，而可實現鋰之嵌入/反嵌入之可逆，此點可由第 6圖之初期 50次充/放電容量可得知。

[實驗例 2]

針對前述實施例 1及比較例 1製造之袋形之 383562尺寸之聚合物電池，以通常之方法檢測過放電前後之充電容量及放電容量，第 8圖係過放電試驗之結果。數 ? 係相對於過放電前之 0.2C、1C 之放電容量之過放電後之 0.2C、1C 之放電容量之恢復率。由第 8圖可知，本發明之實施例 1時，過放電試驗後具有 90%以上之容量恢復率，而具有優於比較



五、發明說明 (11)

例 1 之過放電防止效果。

[實驗例 3]

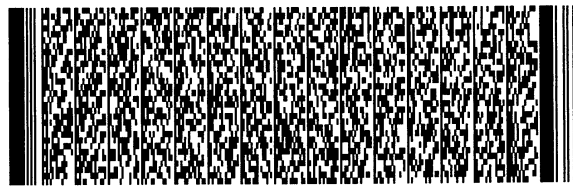
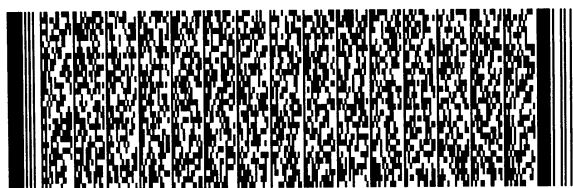
針對前述實施例 1 及比較例 1 實施 3 電極實驗，可確認過放電時之正極活性物質添加劑之機能。對前述實施例 1 及比較例 1 製造之袋形 383562 尺寸之聚合物電池插入由鋁金屬所構成之基準電極（參考電極）。此時，分別檢測基準電極、及正極和負極之電位差，調查充/放電時相對於實際電池內之基準電極之正極及負極之電位所呈現之動態。

比較例 1 時，由第 9 圖可知，過放電試驗時，負極之電壓會上昇，並存在銅離子會溶出之平坦區間（plateau）。相對於此，由第 10 圖可知，實施例 1 時不會存在銅離子會溶出之平坦區間。

因此，依據本發明，添加第一周期之非可逆容量較大之 $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ 適度調節正極及負極之非可逆容量，可抑制過放電試驗時之負極之電壓上昇，並得知過放電試驗後容量亦不會明顯降低。

如上面之說明所示，本發明係對正極注入前述化學式 1 之化合物（最好為 $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ ）當做過放電性能改善用之正極活性物質添加劑，故前述正極活性物質添加劑可提供足以補償負極之非可逆之程度之鋰離子、或該程度以上之鋰離子，尤其是，可抑制過放電試驗時之負極之電壓增加，而具有試驗後達到 90% 以上之容量恢復之優良效果。

以上，利用本發明之詳細說明針對良好實施形態進行說明，然而，在不背離本發明之範疇內，當然可實施各種



五、發明說明 (12)

變形。又，本發明之範圍並未受限於前面說明之實施形態，因此，本發明之範圍不但包含後述之專利求請範圍，尚包括和後述專利申請範圍等效者在內。



圖式簡單說明

第 1 圖係以化學式 1 表示之正極活性物質添加劑之充電前之構造之層狀構造圖。

第 2 圖係以化學式 2 表示之正極活性物質添加劑之初期充 / 放電後之構造之尖晶石構造圖。

第 3 圖係利用 X 線繞射法對以化學式 1 表示之正極活性物質添加劑實施構造分析之結果圖。

第 4 圖係在硬幣型電池採用以化學式 1 表示之層狀構造之鋰錳氧化物當做正極活性物質添加劑，並以 X 線繞射法實施電池之充電前及充電後之構造分析之結果圖。

第 5 圖係本發明之正極活性物質添加劑之充 / 放電之電流及電壓之曲線圖。

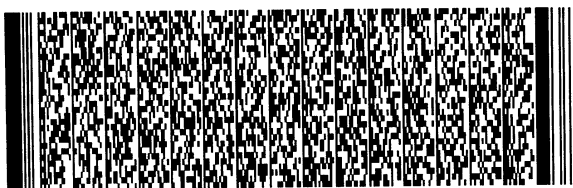
第 6 圖係在硬幣型電池採用以化學式 1 表示之層狀構造之鋰錳氧化物當做正極活性物質添加劑，並實施初期 50 次充 / 放電容量之試驗之結果圖。

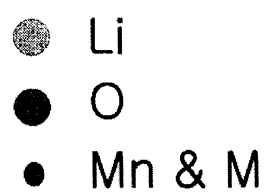
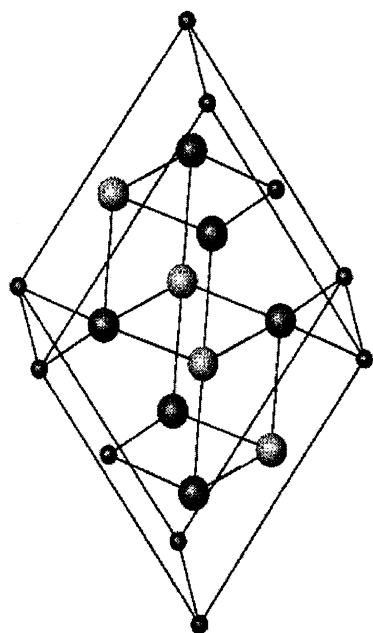
第 7 圖係使用本發明之正極活性物質添加劑之前及之後之正極及負極之電位圖。

第 8 圖係實施例 1 及比較例 1 之過放電試驗之結果圖。

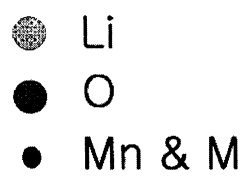
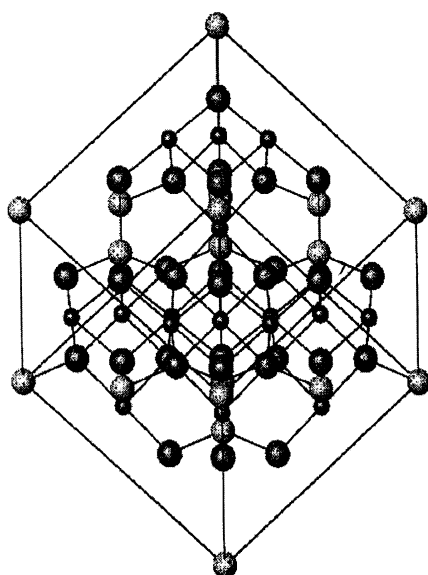
第 9 圖係比較例 1 之過放電試驗時之電壓圖。

第 10 圖係實施例 1 之過放電實施時之電壓圖。

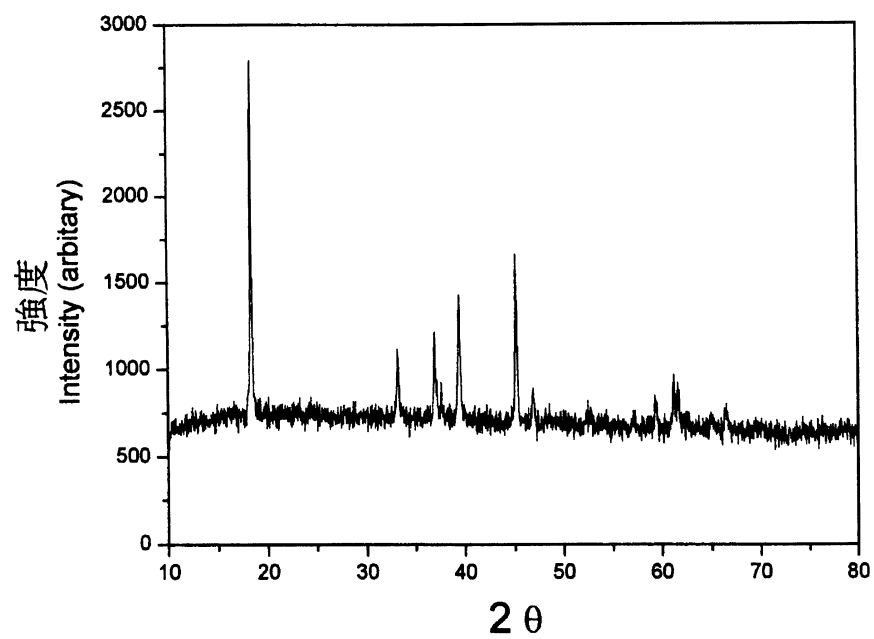




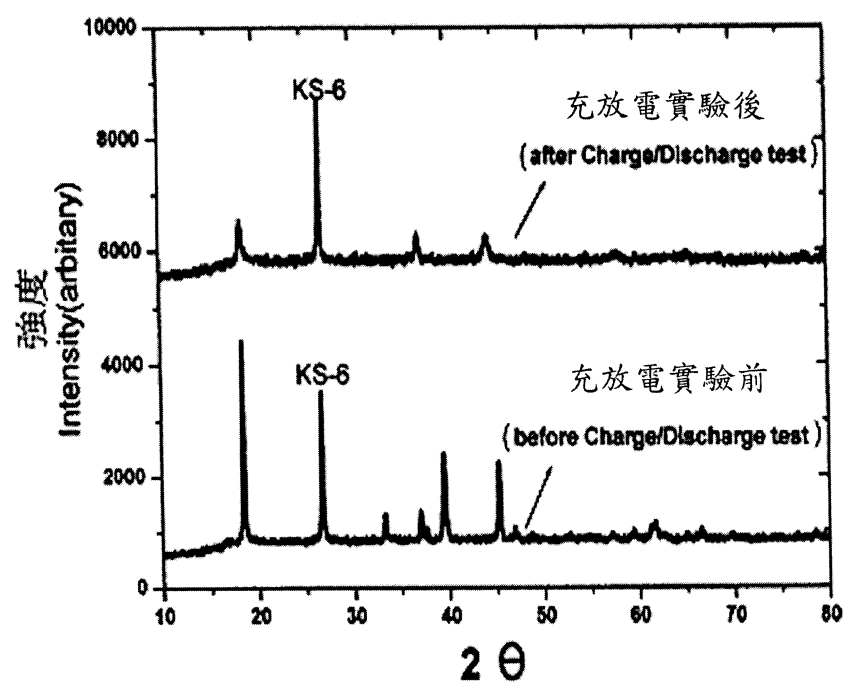
第 1 圖



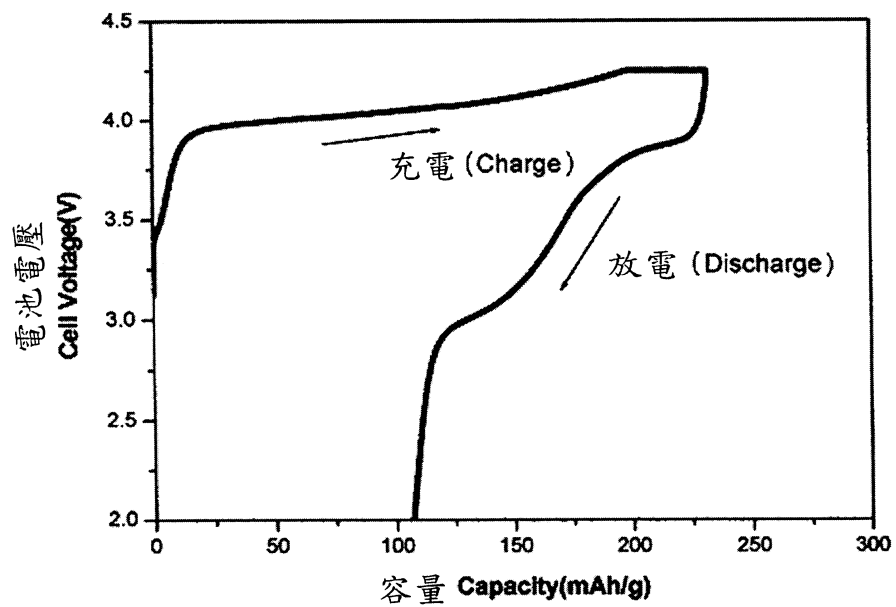
第 2 圖



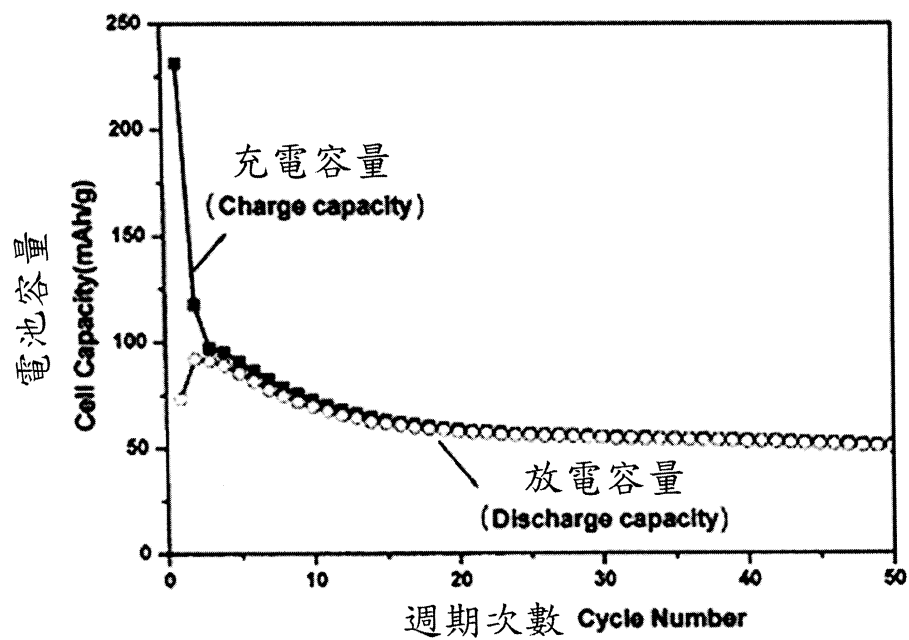
第 3 圖



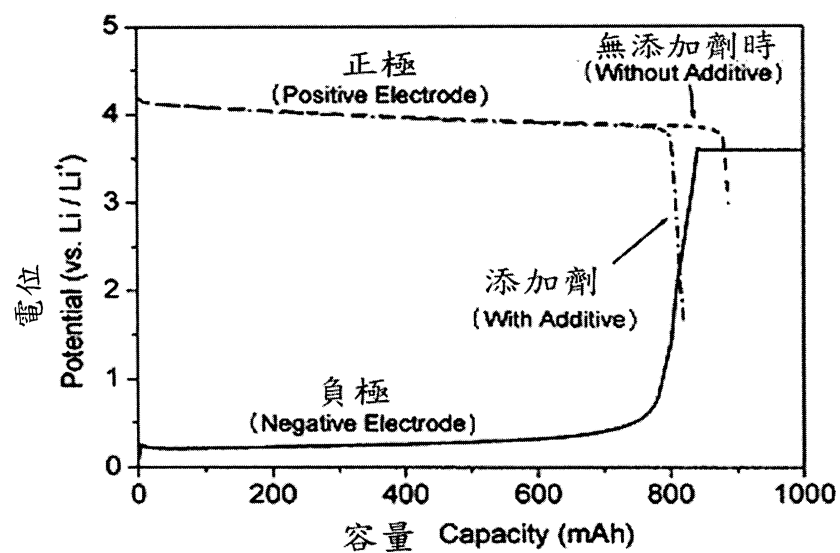
第 4 圖



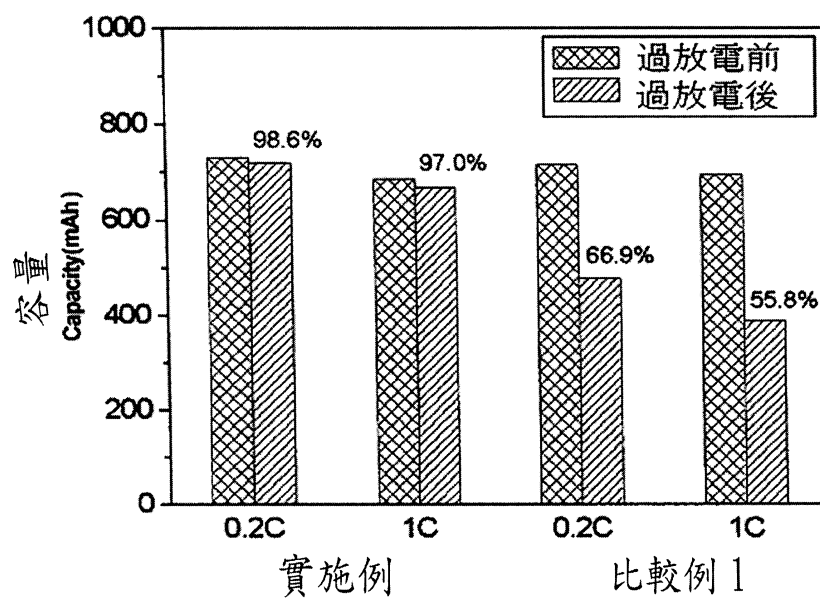
第 5 圖



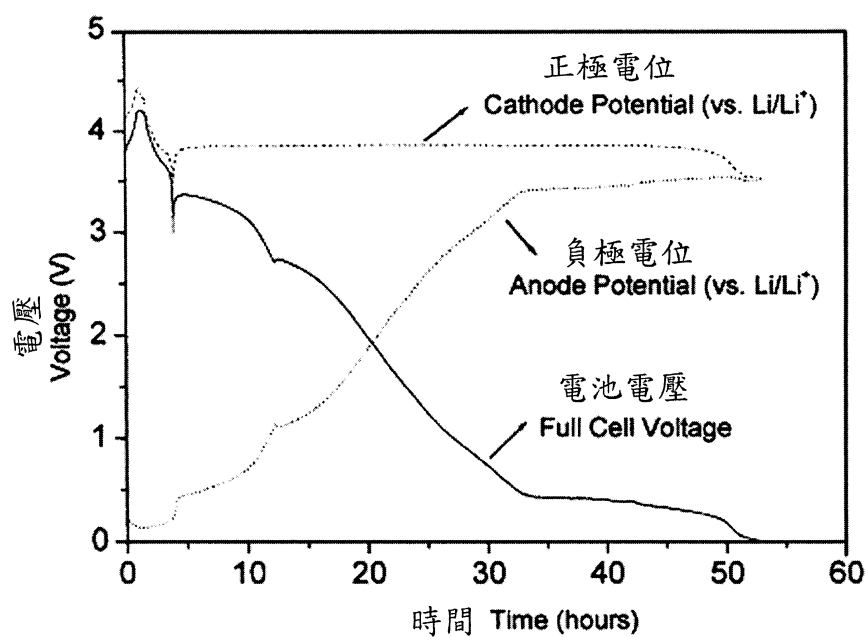
第 6 圖



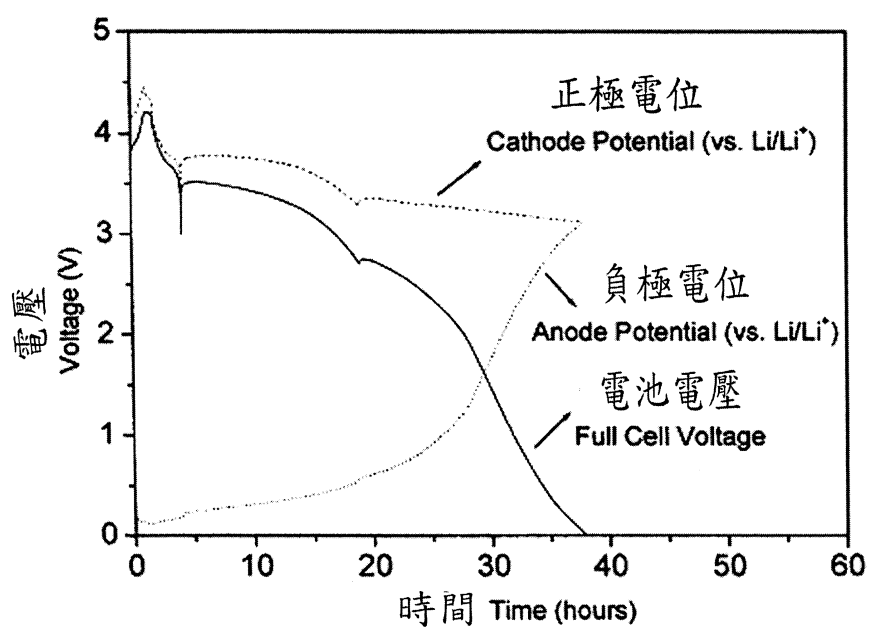
第 7 圖



第 8 圖



第 9 圖



第 10 圖

六、指定代表圖

(一)、本案代表圖為：無

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：無

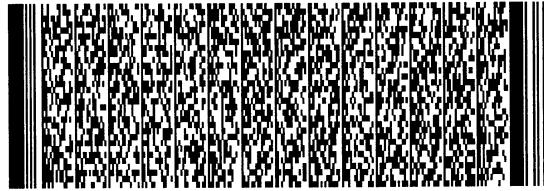
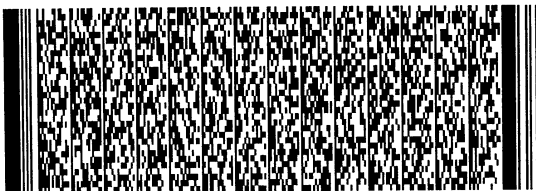


申請日期：93.4.6	IPC分類
申請案號：93109421	H01M10/40

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	含有過放電性能改善用添加劑之正極活性物質及利用其之鋰二次電池
	英文	CATHODE ACTIVE MATERIAL COMPRISING ADDITIVE FOR IMPROVING OVERDISCHARGE-PERFORMANCE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE SAME
二、 發明人 (共6人)	姓名 (中文)	1. 李在憲 2. 張民哲
	姓名 (英文)	1. Jae Hyun LEE 2. Min Chul JANG
	國籍 (中英文)	1. 韓國 KR 2. 韓國 KR
三、 申請人 (共1人)	名稱或姓名 (中文)	1. LG化學股份有限公司
	名稱或姓名 (英文)	1. LG CHEM, LTD.
	國籍 (中英文)	1. 韓國 KR
	住居所 (營業所) (中文)	1. 大韓民國漢城市永登浦區汝矣島洞20番地LG雙子大樓 (本地址與前向貴局申請者不同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. LG Twin Tower 20, Yoido-dong, Yongdungpo-gu, Seoul, 150-721 Republic of Korea
	代表人 (中文)	1. 盧岐鎬
	代表人 (英文)	1. Ki Ho NO

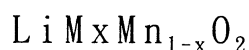


五、發明說明 (4)

加劑之層狀構造之鋰錳氧化物之鋰二次電池用正極活性物質、及含有其之鋰二次電池。

本發明係提供一種鋰二次電池用正極活性物質、及含有其之鋰二次電池，其特徵為，在含有用以嵌入/反嵌入鋰離子之鋰轉變金屬氧化物之鋰二次電池用正極活性物質中，進一步含有當做添加劑之以下述化學式1表示之層狀構造之鋰錳氧化物。

[式1]



其中， x 為 $0.05 \leq x < 0.5$ ， M 係由鉻 (Cr)、鋁 (Al)、鎳 (Ni)、錳 (Mn) 及鈷 (Co) 所構成之群組中所選取之至少其中一種金屬。

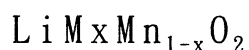
本發明之鋰二次電池含有：a) 含有前述本發明之正極活性物質之正極、b) 負極、c) 分離膜、以及 d) 含有鋰鹽及電解液化合物之非水電解液。

【實施方式】

以下，針對本發明進行詳細說明。

本發明中，當做正極活性物質之添加劑使用之鋰錳氧化物，係以下述化學式1表示之化合物，具有層狀構造。

【式1】



其中， x 為 $0.05 \leq x < 0.5$ ， M 係由 Cr、Al、Ni、Mn、及 Co 所構成之群組中所選取之至少其中一種金屬。

前述化學式1之鋰錳氧化物 ($\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$) 係具有層狀構

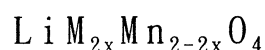


五、發明說明 (5)

造之單斜晶系(monoclinic)、斜方晶系(orthorhombic)、或六方晶系(hexagonal)之構造者，可將碳酸鋰(Li_2CO_3)、錳氧化物(Mn_2O_3)、及金屬氧化物實施固狀混合後，在氬環境實施高溫熱處理而製成。

前述化學式1之鋰錳氧化物具有正極活性物質之作用，最初之充/放電時會產生構造變化而成為下述化學式2之尖晶石構造。

【式2】



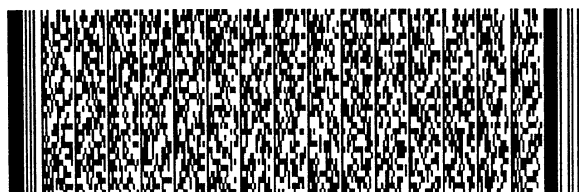
(前述式中， x 為 $0.05 \leq x < 0.5$ ， M 係由Cr、Al、Ni、Mn、及Co所構成之群組中所選取之至少其中一種金屬。)

第1圖係具有層狀構造之化學式1之鋰錳氧化物，第2圖係具有尖晶石構造之化學式2之鋰錳氧化物。

具有層狀構造之化學式1之鋰錳氧化物在第一次充電時，每2氧原子會放出1莫耳之鋰，然而，第一次充/放電後構造變化成尖晶石構造，會成為每2氧原子只可嵌入及反嵌入0.5莫耳之鋰物質。

因此，將化學式1之鋰錳氧化物當做正極活性物質添加劑使用於正極時，本發明之正極活性物質之組成物之初期充電容量及放電容量會有很大的差異，因為此方式之非可逆容量，在最初之充電時，負極表面上會形成SEI膜而提供可補償負極之非可逆鋰消耗反應程度、或其以上之鋰離子，故可補償第一周期之負極之較大非可逆容量。

又，含有嵌入/反嵌入鋰離子之鋰轉變金屬氧化物、及



五、發明說明 (6)

以化學式1表示之層狀構造之鋰錳氧化物之本發明之正極活性物質組成物，利用鋰二次電池之最初之充/放電時之化學式1之鋰錳化合物之非可逆，而可抑制過放電時之容量減少，第7圖係其動作原理。

電池之電壓係以正極及負極之電位差來計算，過放電時之過放電會持續至電池之電壓成為0V為止，電池之電壓為0V時，即為正極之電位及負極之電位為相同時。

如前面所述，傳統上，發生過放電時，非可逆容量較大之負極之電壓會先上昇，銅會以離子狀態從集電體溶出，而有完全無法實施充/放電之問題。為了抑制過放電時之負極電壓上昇，只要增加正極之非可逆使正極電壓先下降即可，然而，本發明為了解決上述問題，選擇在正極添加非可逆容量較大之物質來增加正極之非可逆容量之方法。

前述化學式1中， x 應為 $0.05 \leq x < 0.5$ ，最好為 $0.05 \leq x < 0.2$ 。因為 x 為0.05以下時，很可能發生錳離子溶解之副反應， x 為0.5以上時，即使實施充/放電，構造亦不會從層狀構造相轉變成尖晶石構造，而無法具有提高過放電特性之效果。

化學式1中， M 係Cr、Al、Ni、Mn、或Co，具有構造安定劑(structure stabilizer)之機能。前述化學式1中， M 最好為Cr或Al。因為，前述 M 為Cr或Al時，前述化學式1之構造會更為安定化，且具有較優之高溫壽命及高溫保存特性。



五、發明說明 (8)

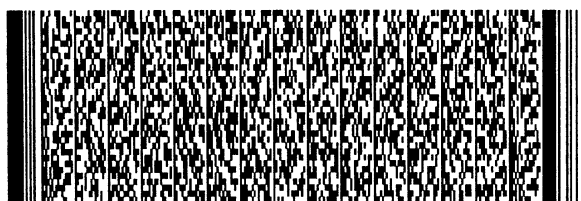
物質即可，然而，最好使用鋰轉變金屬氧化物，例如，可使用從 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a+b+c=1$)、 $\text{LiNi}_{1-d}\text{Co}_d\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$ ($0 \leq d < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_4$ ($0 < x < 2$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 2$ 、 $x+y+z=2$)、 $\text{LiMn}_{2-n}\text{Ni}_n\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-n}\text{Co}_n\text{O}_4$ ($0 < n < 2$)、 LiCoPO_4 、以及 LiFePO_4 等選取之至少其中一種，最好使用 LiCoO_2 。

負極活性物質可使用可用以嵌入/反嵌入鋰離子之石墨、碳、鋰金屬、合金，最好使用人造石墨。此時，負極可含有黏結劑，例如，應使用PVDF(Polyvinylidene fluoride)或SBR(Styrene Butadiene Rubber)。

分離膜應使用多孔性分離膜，例如，聚丙烯系、聚乙烯系、聚烯系之多孔性分離膜，然而，並未限定為前述物質。

本發明之電解液係非水電解液化合物，可含有環狀碳酸鹽及直鏈狀碳酸鹽。前述環狀碳酸鹽例如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、及 γ -丙烯酸正丁酯(GBL)等。前述直鏈狀碳酸鹽應為從例如碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸乙基甲酯(ethylmethyl carbonate, EMC)、以及碳酸甲基丙酯(methylpropyl carbonate, MPC)所構成之群組所選取之至少其中一種。

又，本發明之電解液含有前述碳酸鹽化合物及鋰鹽，其具體實例如從 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 所構成之群組選取之其中之一。

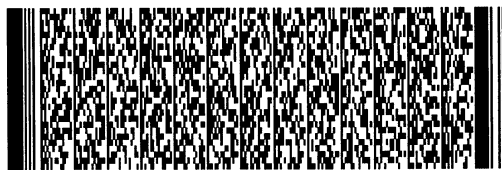
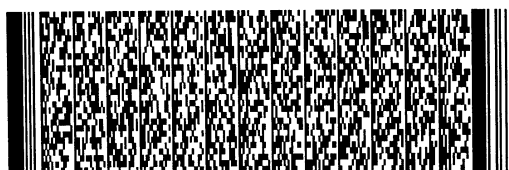


四、中文發明摘要 (發明名稱：含有過放電性能改善用添加劑之正極活性物質及利用其之鋰二次電池)

本發明係關於一種正極活性物質及利用其之鋰二次電池，即使在非正常過放電時，亦不會對電池性能造成影響。更具體而言，係關於含有用以嵌入/反嵌入 (intercalation/deintercalation) 鋰離子之鋰轉變金屬氧化物之鋰二次電池用正極活性物質，其特徵為，進一步含有以下述化學式1表示之層狀構造之鋰錳氧化物做為添加劑。[式1] $\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ (前述式中，x為 $0.05 \leq x < 0.5$ ，M係由鉻、鋁、鎳、錳、及鈷所構成之群組中所選取之至少其中一種金屬。)

本發明，使用前述化學式1之鋰錳氧化物做為鋰二次電池之正極活性物質之添加劑，以非可逆方式提供可以補償負極之鋰離子消耗非可逆反應之程度或該程度以上之鋰離子，而可提供過放電時容量損失較少之優良鋰二次電池。

五、英文發明摘要 (發明名稱：CATHODE ACTIVE MATERIAL COMPRISING ADDITIVE FOR IMPROVING OVERDISCHARGE-PERFORMANCE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE SAME)

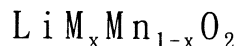


六、申請專利範圍

1. 一種鋰二次電池用正極活性物質，係含有用以嵌入/反嵌入鋰離子之鋰轉變金屬氧化物，其特徵為：

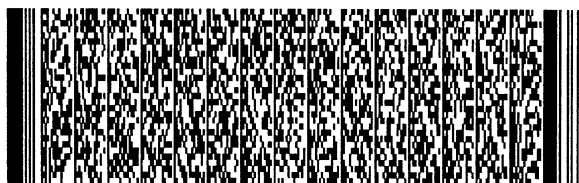
進一步含有當做添加劑之以下述化學式1表示之層狀構造之鋰錳氧化物，且該鋰錳氧化物係具有一較該鋰轉變金屬氧化物為高的非可逆容量能力：

【式1】



其中， x 為 $0.05 \leq x < 0.5$ ， M 係選自鉻、鋁、鎳、錳及鈷所構成之群組中的至少其中一種金屬。

2. 如申請專利範圍第1項之鋰二次電池用正極活性物質，其中前述層狀構造之鋰錳氧化物之含量係相對於該鋰轉變金屬氧化物100當量而為1~50當量。
3. 如申請專利範圍第1項之鋰二次電池用正極活性物質，其中前述層狀構造之鋰錳氧化物係 $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ 。
4. 如申請專利範圍第1項之鋰二次電池用正極活性物質，其中前述鋰轉變金屬氧化物係從 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-d}\text{Co}_d\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-n}\text{Ni}_n\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-n}\text{Co}_n\text{O}_4$ 、 LiCoPO_4 、以及 LiFePO_4 所構成之群組選取之至少其中一種，其中 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$ 、 $0 \leq d < 1$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 2$ 、 $x + y + z = 2$ 、 $0 < n < 2$ 。
5. 一種鋰二次電池，係含有：一正極、一負極、一分離膜以及含有鋰鹽及電解液化合物之非水電解液，其特

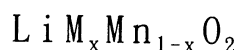


六、申請專利範圍

徵為：

前述正極含有當做添加劑之以下述化學式 1 表示之層狀構造之鋰錳氧化物：

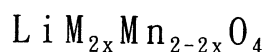
【式 1】



其中， x 為 $0.05 \leq x < 0.5$ ， M 係選自鉻、鋁、鎳、錳及鈷所構成之群組中的至少其中一種金屬。

6. 如申請專利範圍第 5 項之鋰二次電池，其中前述正極活性物質當中之該化學式 1 表示之層狀構造之鋰錳氧化物利用鋰二次電池之最初之充/放電而變成以下述化學式 2 表示之尖晶石構造之鋰錳氧化物：

【式 2】



其中， x 為 $0.05 \leq x < 0.5$ 、 M 係選自鉻、鋁、鎳、錳及鈷所構成之群組的至少其中一種金屬。

7. 如申請專利範圍第 5 項之鋰二次電池，其中前述鋰鹽係選自 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、以及 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 所構成之群組的至少其中一種，且前述電解液化合物係含有由碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、 γ -丙烯酸正丁酯(GBL)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸乙基甲酯(EMC)、以及碳酸甲基丙酯(MPC)所構成之群組中所選取之至少其中一種碳酸鹽。

