



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201212351 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100122321

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 24 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/13 (2010.01)

H01M4/139 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

H01M10/562 (2010.01)

H01M10/563 (2010.01)

H01M10/0566(2010.01)

(30)優先權：2010/06/24 歐洲專利局

10167230.1

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：利特尼 克勞斯 LEITNER, KLAUS (AT)；舒爾茨 德布里克 馬丁 SCHULZ-DOBRICK, MARTIN (DE)；葛德 柯林 GOD, COLIN (AT)；摩斯爾 奧莉維雅 MOSER, OLIVIA (AT)；拜耳 科妮莉亞 BAYER, CORNELIA (AT)；科勒 斯特凡 KOLLER, STEFAN (AU)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 29 頁

(54)名稱

熱電產生器

THERMOELECTRIC GENERATOR

(57)摘要

本發明係關於用於鋰離子蓄電池之陰極(A)，其包含(a1)至少一個電流收集器，(a2)至少一個包含至少一種儲存/釋放鋰離子之陰極活性材料之層，層(a2)之至少一部分已經壓縮及/或層(a2)面向陽極之側面具有至少一個層(a3)，其包含至少一種傳導鋰離子之固體電解質，該固體電解質係選自由無機固體電解質及其混合物組成之群且不溶於用於該鋰離子蓄電池中之電解質系統(B)；係關於包含該陰極(A)之鋰離子蓄電池且係關於產生該陰極(A)之方法。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201212351 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100122321

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 24 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/13 (2010.01)

H01M4/139 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

H01M10/562 (2010.01)

H01M10/563 (2010.01)

H01M10/0566(2010.01)

(30)優先權：2010/06/24

歐洲專利局

10167230.1

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：利特尼 克勞斯 LEITNER, KLAUS (AT)；舒爾茨 德布里克 馬丁 SCHULZ-DOBRICK, MARTIN (DE)；葛德 柯林 GOD, COLIN (AT)；摩斯爾 奧莉維雅 MOSER, OLIVIA (AT)；拜耳 科妮莉亞 BAYER, CORNELIA (AT)；科勒 斯特凡 KOLLER, STEFAN (AU)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 29 頁

(54)名稱

熱電產生器

THERMOELECTRIC GENERATOR

(57)摘要

本發明係關於用於鋰離子蓄電池之陰極(A)，其包含(a1)至少一個電流收集器，(a2)至少一個包含至少一種儲存/釋放鋰離子之陰極活性材料之層，層(a2)之至少一部分已經壓縮及/或層(a2)面向陽極之側面具有至少一個層(a3)，其包含至少一種傳導鋰離子之固體電解質，該固體電解質係選自由無機固體電解質及其混合物組成之群且不溶於用於該鋰離子蓄電池中之電解質系統(B)；係關於包含該陰極(A)之鋰離子蓄電池且係關於產生該陰極(A)之方法。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具有改良循環穩定性之用於鋰離子蓄電池之陰極，且係關於包含此陰極之鋰離子蓄電池。本發明陰極可用於達成具有高電池電壓之長壽命鋰離子蓄電池。

【先前技術】

業內極其需要在便攜式器件(例如數位照相機及筆記型電腦)中作為電源之電池及蓄電池。出於此目的，電池及蓄電池應具有最大能量密度及最大壽命。蓄電池之一額外因素係其應能通過最大數目之充電/放電循環而其容量不發生任何降低。

在所有化學元素中，鋰具有最高負電位之一。因此，具有鋰基陽極之電池及蓄電池具有極高電池電壓及極高理論容量。在鋰基蓄電池內，鋰離子蓄電池具有特定優點，此乃因其不包含任何可與存在於蓄電池中之電解質反應並由此導致安全性問題之金屬鋰。鋰離子蓄電池中之電池電壓係藉由鋰離子移動產生。

用於鋰離子蓄電池之陽極材料通常為可儲存並釋放鋰離子之化合物，例如石墨。

常用陰極活性材料係鋰金屬氧化物，例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及 LiMn_2O_4 。該等材料之電化學反應通常在約 3 V 至 4 V 之電位下進行。一種提高鋰離子蓄電池性能之方式係使用在較高電位下進行電化學反應之陰極活性材料。此一陰極活性材料之一個實例係在 4.5 V 至 4.9 V 之電壓窗內進

行電化學反應之 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。使用此等陰極活性材料之問題係通常用於鋰離子蓄電池中之已知有機電解質系統在高於4.5 V之電壓下受到氧化破壞。此會不可逆地破壞電解質組份，且所形成氣體產生顯著壓力上升，從而可危害鋰離子蓄電池之安全性，此乃因蓄電池可因某一壓力而爆炸。

倘若鋰離子蓄電池在陰極活性材料中包含作為導電鹽之 LiPF_6 及四價錳，則另外發生之又一問題係陰極活性層之部分溶解。當電解質包含痕量水時，水與導電鹽反應形成氫氟酸，從而使錳以二價錳形式自活性層浸出並沈積於陽極上。

S. Patoux等人，J. of Power Sources 189 (2009)，第344-352頁闡述此問題之解決方案，其中據說添加至液體電解質中之添加劑可保護陰極與電解質之間之介面並抑制自放電。添加劑在陰極與電解質之間形成保護層。然而，以此方式可用作保護層之材料的選擇有限。

Y. Fan等人，Electrochimica Acta 52 (2007)，第3870-3875頁且H. M. Wu等人，J. of Power Sources 195 (2010)，第2909-2913頁揭示用 SiO_2 、 ZrO_2 或 ZrP_2O_7 塗佈陰極活性材料之奈米粒子，並使用該等經塗佈粒子作為陰極活性材料。經塗佈粒子之產生在原則上相當複雜；另外，個別粒子藉由在每一情形下所施加之塗層與彼此隔開，從而導致陰極內內部電阻增加。

【發明內容】

本發明之目標係提供用於鋰離子蓄電池之陰極及鋰離子蓄電池，其具有長壽命及高數目之充電/放電循環且容量降低相當小。更具體而言，本發明陰極應使得可產生具有至少4 V、尤其至少4.5 V之電池電壓且同樣具有長壽命之鋰離子電池。

此目標係根據本發明藉由用於鋰離子蓄電池之陰極(A)且藉由包含上述陰極(A)之鋰離子蓄電池來達成，該陰極包含

(a1)至少一個電流收集器，

(a2)至少一個包含至少一種儲存/釋放鋰離子之陰極活性材料之層，

層(a2)之至少一部分已經壓縮及/或層(a2)面向陽極之側面具有至少一個層(a3)，其包含至少一種傳導鋰離子之固體電解質，該固體電解質選自由無機固體電解質及其混合物組成之群且不溶於用於鋰離子蓄電池中之電解質系統(B)。

在用於鋰離子蓄電池之本發明陰極中，存在於陰極中之陰極活性材料與電解質系統間之接觸顯著減少，且由此接觸造成之老化現象(例如顯著容量減小或壓力上升)減少。當存在於層(a2)中之至少一些陰極活性材料係呈壓縮形式時，壓縮層具有較低孔隙率且受液體電解質攻擊之區域較小。在第二備選形式中，包含陰極活性材料之層之表面經固體電解質層保護，並使陰極活性材料與液體電解質系統完全不會直接接觸。與不傳導鋰離子之保護層相比，本發

明保護層對鋰傳導性固體電解質具有高鋰離子傳導性，以使液體電解質系統與陰極活性材料之間之層可變得較厚且較密，即孔較少，且對鋰離子流之阻力具有同等增加。因此，對電解質分解之抑制顯著較佳。將兩種備選形式組合在一起尤其有利，在此情形下，當首先將包含至少一種鋰離子傳導性固體電解質之層(a3)施加至至少一個(尚未壓縮)層(a2)，隨後藉由(例如)厚度減小藉助壓延將層(a2)與(a3)壓縮在一起，且隨後施加包含至少一種鋰離子傳導性固體電解質之又一層時，獲得具有尤佳性質之陰極。

在使用本發明陰極之情形下，用於鋰離子蓄電池中之液體電解質系統僅需要與陽極匹配。在電位介於3 V與4 V間之習用陽極活性材料之情形下，原則上在本發明陰極中可使用所有電位高於4.5 V之陰極活性材料，此乃因該等材料與液體電解質系統間之直接接觸顯著減少。因此，儘管已闡述在電解質系統之氧化穩定性方面之問題，亦可將習知可用之電解質系統與電位為4.5 V或更高之陰極活性材料一起使用。包含本發明陰極之鋰離子蓄電池在長期測試中具有更穩定之容量。另外，本發明鋰離子蓄電池對溫度增加更穩定。

【實施方式】

下文詳細地闡釋本發明。

在本發明上下文中，「蓄電池」意指可再充電之電化學電池，亦稱作二次電池。

在本發明上下文中，「陽極」係指電化學電池之帶負電

電極。在負電極處，在蓄電池充電過程中發生還原；在鋰離子蓄電池中，在充電作業過程中，鋰離子儲存於陽極處。在放電過程中，在負電極處發生氧化；在鋰離子蓄電池中，同時釋放所儲存之鋰離子。反電極稱為「陰極」。

在本發明上下文中，術語「陽極活性材料」或「陰極活性材料」係指可在鋰離子蓄電池之陽極或陰極中用作電化學活性材料/化合物/物質之材料、化合物及/或物質，尤其係儲存/釋放鋰離子之材料/化合物/物質。其可為個別化合物、材料或物質，但亦可藉此涵蓋不同材料/化合物/物質之混合物。

本發明鋰離子蓄電池之電極通常包含有助於特定電極與外部電路間電子流動之電流收集器。電流收集器通常亦用作基板，在上面已施加至少一個包含至少一種陽極活性或陰極活性材料之層。在本發明陰極(A)之情形下，至少一個包含至少一種陰極活性材料之層(a2)已施加於視情況存在之電流收集器上。電流收集器通常由金屬構成，例如呈金屬箔或金屬柵格之形式。所用金屬較佳為鎳、鋁、不銹鋼、銅及諸如此類。對於陰極而言，根據本發明較佳者係鋁電流收集器；對於陽極而言，較佳以銅作為電流收集器之材料。

根據本發明，原則上可在至少一個層(a2)中使用所有熟習此項者已知具有陰極活性之材料。其包括吸收及釋放鋰之金屬氧化物組合物。舉例而言，可使用 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_2 、 LiMnO_4 、 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 型尖晶石(其中

M係選自由Cr、Ni、Co、Cu及/或Fe組成之群，其中 $0 \leq x \leq 1$ ）、包含鋰之混合氧化物(其具有Ni、Mn及/或Co與選自以下之其他金屬：Mg、Zn、Al、Ga、W、Zr、Ti、Ca、Ce、Y及/或Nb)及 LiFePO_4 及其混合物，較佳者係電化學反應在至少3 V下、較佳在至少4.2 V下且更佳在至少4.5 V下進行之陰極活性材料。本發明尤佳者係使用 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 型尖晶石，其中M係選自由Cr、Ni、Co、Cu及/或Fe及其混合物組成之群，其中 $0 \leq x \leq 1$ 。

除至少一種陰極活性材料外，至少一個層(a2)亦可包含黏結劑，例如聚二氟亞乙烯、聚氧化乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯酸酯、乙烯-丙烯-二烯單體共聚物(EPDM)及其混合物及共聚物。若層(a2)包含黏結劑，則其通常以至少一個層(a2)之總重量計，以1重量%至20重量%之濃度、較佳以2重量%至15重量%之濃度存在。

另外，至少一個層(a2)可包含一或多種導電材料，例如石墨、碳黑、碳纖維(包括石墨纖維)或碳奈米管、金屬粉末(例如銀粉末)、金屬纖維(例如不銹鋼纖維)及諸如此類及其混合物。若陰極包含一或多種此類導電材料，則其通常以至少一個層(a2)之總重量計，以1重量%至25重量%、較佳2重量%至15重量%之濃度存在。導電材料與陰極活性材料不同。

若陰極具有扁平電流收集器(a1)，則其可在一個側面或兩個側面上具有一或多個層(a2)。

在本發明陰極(A)之一種備選形式中，至少一個層(a2)之

至少一部分呈壓縮形式。在本發明上下文中，「經壓縮」意指密度已因作用外力而增加，以使至少一個層(a2)之壓縮部分與外力作用前相比具有更高密度；較佳地，整個至少一個層(a2)呈壓縮形式。

較佳地，根據本發明，以外力作用前之密度計，壓縮使密度增加至少10%、更佳至少30%、甚至更佳至少50%且尤佳至少60%。可藉由(例如)壓製、輥壓及/或壓延施加造成壓縮之外力。通常，至少一部分或整個層(a2)及視情況存在之層(a3)之壓縮伴隨厚度減小；以至少一個層(a2)及視情況存在之層(a3)在外力作用前之總厚度計，本發明較佳者係至少一個層(a2)及視情況存在之層(a3)之厚度減小至少10%、更佳至少30%、甚至更佳至少50%且尤佳至少60%。壓縮降低層(a2)之孔隙率；有害電解質較不易獲取存在於至少一個層(a2)內之陰極活性材料。與包含陰極活性材料之層呈非壓縮形式之鋰蓄電池相比，至少一個層(a2)呈壓縮形式之鋰離子蓄電池展現容量之降低減小。在壓縮過程中，陰極通常呈乾燥狀態；所報告密度或厚度減小之百分比值同樣係關於呈乾燥狀態之陰極。「乾燥狀態」意指已去除用於施加層(a2)及視情況(a3)之任何溶劑及/或揮發性助劑。

在本發明之第二備選形式中，陰極具有至少一個已施加至(a2)之層且包含至少一種鋰離子傳導性固體電解質。已根據本發明施加至少一個層(a3)，以保護至少一種存在於陰極中之陰極活性材料免於與液體電解質系統接觸；層

(a3)隔開至少一種存在於(a2)中之陰極活性材料與存在於鋰離子蓄電池中之鋰離子傳導性液體電解質系統並保護前者免受後者影響。已在層(a2)面向陽極或陽極與陰極之間之液體電解質系統之側面上施加至少一個層(a3)。若陰極在每一側面上具有至少一個層(a2)，且每一個層(a2)皆面向陽極或陽極與陰極之間之液體電解質系統(例如當鋰離子蓄電池呈捲繞形式時)，則各層(a2)可提供有層(a3)。

根據本發明，至少一種鋰離子傳導性固體電解質選自無機固體電解質及其混合物。在無機固體電解質中首先為金屬及半金屬之氧化物，其本身已知作為非導體，但當氧化物層足夠薄時可傳導鋰離子，此意味著根據本發明該等層具有1 nm至50微米之厚度，該厚度較佳為10 nm至4微米。可以此方式使用之金屬及半金屬之氧化物包括(例如)Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂及TiO₂。

另外，可根據本發明使用之無機固體電解質係陶瓷、玻璃樣及玻璃-陶瓷固體電解質，熟習此項技術者已知其通常傳導鋰離子。該等陶瓷、玻璃樣及玻璃-陶瓷固體電解質較佳選自氧化物、硫化物、磷酸鹽及其混合物。其亦包括稱作LISICON(鋰超離子導體)及硫代-LISICON之鋰離子導體。陶瓷、玻璃樣及玻璃-陶瓷固體電解質包括選自由以下組成之群： $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{4.2}\text{Ge}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{2.2}\text{Zn}_{0.1}\text{Zr}_{1.9}\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 Li_3PO_4 -

$\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $(\text{La},\text{Li})\text{TiO}_3$ (例如 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$)、
 $\text{Li}_{2-x}\text{Mg}_{2x}\text{TiO}_{3+x}$ 、 $\text{Li}_{2x}\text{Zn}_{2-3x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、
 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{CaTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{CaNb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_2\text{O}_{12}$ 、
 $\text{Li}_2\text{Nd}_3\text{TeSbO}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$ 、 $\text{Li}_9\text{SiAlO}_8$ 、 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ 、
 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{Si}_y$
 $(\text{PO}_4)_{3-y}$ 、 $\text{LiTi}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_x\text{AlZr}[\text{PO}_4]_3$ 及 Li_3Fe_2
 $(\text{PO}_4)_3$ 。

較佳地，根據本發明，至少一種鋰離子傳導性固體電解質選自由以下組成之群：層厚度為 1 nm 至 50 微米、較佳 10 nm 至 4 微米之氧化物 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 及 TiO_2 ；及陶瓷、玻璃樣或玻璃-陶瓷固體電解質 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{4.2}\text{Ge}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{2.2}\text{Zn}_{0.1}\text{Zr}_{1.9}\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $(\text{La},\text{Li})\text{TiO}_3$ (例如 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$)、 $\text{Li}_{2-x}\text{Mg}_{2x}\text{TiO}_{3+x}$ 、 $\text{Li}_{2x}\text{Zn}_{2-3x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{CaTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{CaNb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Nd}_3\text{TeSbO}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$ 、 $\text{Li}_9\text{SiAlO}_8$ 、 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{Si}_y(\text{PO}_4)_{3-y}$ 、 $\text{LiTi}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_x\text{AlZr}[\text{PO}_4]_3$ 及 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

至少一個層(a2)可包含一種固體電解質或一種以上固體電解質及/或各自包含一或多種固體電解質之一個、兩個或多個層。

用於鋰離子電池之無機鋰離子傳導性固體電解質之概述可參見J.W. Fergus, J. of Power Sources 195 (2010), 第4554-4569頁。

除陰極及陽極外，鋰離子蓄電池亦包含至少一種鋰離子傳導性電解質系統(極通常為液體電解質系統(B))。電解質系統佈置於陽極與陰極之間並用於在陽極與陰極之間傳輸鋰離子。根據本發明，至少一種存在於(a3)中之鋰離子傳導性固體電解質不溶於用於鋰離子蓄電池之液體電解質系統(B)。以此方式，包含固體電解質之保護層(a3)不會受到液體電解質系統攻擊並保護陰極活性材料免於與液體電解質系統接觸。根據本發明，「不溶」意指以溶解固體電解質及未溶解固體電解質之總重量計，至少1重量%、較佳至少50重量%、更佳至少90重量%且尤佳至少99重量%之至少一種鋰離子傳導性固體電解質不溶於液體電解質系統(B)。

相反，至少一個包含固體電解質之層(a3)應吸收最低量之存在於液體電解質系統中之溶劑；在與液體電解質系統接觸前，層(a3)較佳應自液體電解質系統吸收以層(a3)之總重量計不超過99重量%、更佳不超過50重量%、尤佳不超過10重量%且尤其不超過1重量%之溶劑。因此，層(a3)應對液體電解質系統及存在於其中之溶劑盡可能為惰性，此意味著其既不應被液體電解質系統部分溶解或甚至溶解，層(a3)亦不應藉由(例如)溶脹及/或擴散來吸收存在於液體電解質系統中之溶劑並將其傳遞至陰極活性材料上。

在本發明陰極(A)之此第三備選形式中，至少一個層(a2)之至少一部分、較佳全部呈壓縮形式，且至少一個層(a2)面向陽極或液體電解質系統之側面具有至少一個層(3)，其包含至少一種傳導鋰離子之固體電解質，該固體電解質選自由無機及聚合物固體電解質及其混合物組成之群且不溶於用於鋰離子蓄電池中之電解質系統(B)。尤佳地，當已將至少一個層(a3)施加至未壓縮層(a2)，以使一部分存在於層(a3)之Li傳導性固體電解質滲入可能存在於層(a2)之孔中時，當已將層(a2)及(a3)壓縮在一起且隨後已施加又一層(a3)時。該等陰極在長期測試中展現尤佳穩定性。

本發明之又一較佳實施例係關於用於鋰離子蓄電池之陰極(A)，其包含

(a1)至少一個電流收集器，

(a2)至少一個包含至少一種儲存/釋放鋰離子之陰極活性材料之層，

層(a2)之至少一部分已經壓縮及/或層(a2)面向陽極之側面視情況具有至少一個層(a3)，其包含至少一種傳導鋰離子之固體電解質，該固體電解質選自由無機固體電解質及其混合物組成之群且不溶於用於鋰離子蓄電池中之電解質系統(B)。存在之整個層(a2)較佳呈壓縮形式；更佳地，在視情況存在之層(a3)存在下，在陰極產生中壓縮該兩個層。陰極(A)可視情況在先前層(a3)上具有又一層(a3)，其通常在壓縮(a2)及(a3)後施加。

本發明之又一較佳實施例係關於用於鋰離子蓄電池之陰

極(A)，其包含

(a1)至少一個電流收集器，

(a2)至少一個包含至少一種儲存/釋放鋰離子之陰極活性材料之層，

層(a2)面向陽極之側面具有至少一個層(a3)，其包含至少一種傳導鋰離子之固體電解質，該固體電解質選自由無機固體電解質及其混合物組成之群且不溶於用於鋰離子蓄電池中之電解質系統(B)，且視情況層(a2)之至少一部分已經壓縮。較佳地，整個層(a2)係以壓縮形式存在；更佳地，在陰極產生中壓縮(a2)及視情況(a3)。陰極(A)可視情況在先前層(a3)上具有又一層(a3)，其通常在壓縮(a2)及(a3)後施加。

本發明進一步提供用於產生上述陰極(A)之方法，其包含以下步驟

(i) 提供至少一個包含至少一種陰極活性材料之層(a2)及至少一個電流收集器，

(ii) 視情況將至少一個包含至少一種固體電解質之層(a3)施加至層(a2)，

(iii) 視情況壓縮層(a2)及視情況存在之層(a3)及

(iv) 視情況將至少一個包含至少一種固體電解質之層(a3)施加至層(a2)，

其中實施步驟(ii)至(iv)中之至少一者，且陰極(A)可藉由此方法產生。

根據欲產生之陰極(A)之備選形式或實施例，該方法僅

包含三個步驟(ii)至(iv)中之一者、三個步驟中之二者或所有三個步驟。可重複個別或者所有步驟。

步驟(i)原則上為彼等熟習此項技術者所熟知。舉例而言，至少一種陰極活性材料與視情況黏結劑及其他導電助劑之混合物可經一或多種溶劑混合處理以產生分散液，將該分散液施加至電流收集器(例如鋁箔)之一或兩個表面，並隨後乾燥。

在步驟(ii)中，視情況將至少一個包含至少一種固體電解質之層(a3)施加至所製備陰極，其包含至少一個包含至少一種陰極活性材料之層(a2)。出於此目的，通常產生固體電解質存於分散液介質中之分散液，且將後者施加至至少一個層(a2)。此可藉由(例如)大氣壓離子沈積、噴墨印刷或藉由氣動手段(例如藉由噴霧)來實現。此可使用有機溶劑作為分散劑(例如乙醇或碳酸丙二酯)來達成。

大氣壓離子沈積(APID)係基於經由毛細管抽吸欲處理之材料溶液之原理，其中向該毛細管施加相對於其環境較高之靜電電位。從而導致靜電噴霧該溶液且藉由電噴霧離子化機制形成該材料之離子。在大氣壓下形成之假分子離子隨後以受控方式沈積至基板上。

相對於施加薄層之其他相關方法(例如噴墨印刷)，顯著差異在於APID中之離子符合目標「乾燥」，即無分散劑。此優點在於無溶劑到達擬塗佈之表面。若衝擊時仍存在溶劑，則此可部分地溶解至此時業已形成之層並對其造成破壞。可在(例如)旋轉塗佈中觀察此等過程。

上文業已闡述步驟(iii)。此涉及壓縮層(a2)之至少一部分、較佳整個層(a2)。若已預先實施步驟(ii)，則較佳在步驟(iii)中壓縮層(a2)與(a3)二者。

以與步驟(ii)類似之方式實施步驟(iv)。

所述方法亦可用於產生具有若干層(a2)及(a3)序列之陰極，其中實施至少一個其他步驟(v)，其中再施加至少一個包含至少一種陰極活性材料之層(a2)。此後，根據期望結果，可重複步驟(ii)至(iv)亦及視情況(v)。

本發明進一步提供鋰離子蓄電池，其包含

(A) 上述陰極，

(B) 鋰離子傳導性液體電解質系統及

(C) 陽極。

液體鋰離子傳導性電解質系統較佳包含

(b1) 至少一種非水性溶劑及

(b2) 至少一種鋰離子傳導性電解質鹽。

至少一種非水性溶劑可選自彼等此等熟習此項技術者已知在鋰離子電池中作為電解質系統之溶劑之常用溶劑，例如N-甲基乙醯胺、乙腈、碳酸酯、環丁砜、砜、N-經取代之吡咯啉酮、無環醚、環醚、二甲苯、聚醚及矽氧烷。碳酸酯包括碳酸甲酯、碳酸乙酯及碳酸丙酯；聚醚包括(例如)乙二醇二甲醚(包含二乙二醇二甲醚(diglyme)、三乙二醇二甲醚(triglyme)、四乙二醇二甲醚(tetraglyme)及更高碳乙二醇二甲醚)亦及乙二醇二乙基醚、二乙二醇二乙基醚、三乙二醇二乙基醚、二丙二醇二甲醚及丁二醇

醚。

無環醚包含(例如)二甲醚、二丙醚、二丁醚、二甲氧基甲烷、三甲氧基甲烷、二甲氧基乙烷、三乙氧基甲烷、1,2-二甲氧基丙烷及1,3-二甲氧基丙烷。

環醚包含四氫呋喃、四氫吡喃、2-甲基四氫呋喃、1,4-二噁烷、三噁烷及二氧戊環。

較佳地，根據本發明，用於電解質系統之非水性溶劑係碳酸乙二酯、碳酸丙二酯及其混合物。所用包含鋰離子之電解質鹽可係彼等熟習此項技術者已知用於鋰電池及鋰蓄電池中之常用電解質鹽。舉例而言，至少一種包含鋰離子之電解質鹽(b2)可選自由以下組成之群中：LiPF₆、LiBF₄、LiB(C₆H₅)₄、LiSbF₆、LiAsF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、Li(CF₃SO₂)₂N、LiC₄F₉SO₃、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)、LiSCN、LiCl、LiBr及LiI及其混合物。

另外，本發明鋰離子蓄電池包含陽極(C)。可使用通常可用於鋰離子蓄電池中之任何陽極。通常，陽極包含至少一種能儲存並釋放鋰離子之陽極活性材料。適於此目的者尤其為基於結晶及/或非晶形碳、Si、SnO₂及Li₄Ti₅O₁₂之鋰插層化合物。碳基化合物係(例如)石墨、石墨烯、碳奈米管及乙炔黑。

另外，可使用Si、Al、Sn、Sb及WO₂作為用於陽極之鋰離子插層化合物之主體化合物。

本發明鋰離子蓄電池可進一步包含隔開陽極空間與陰極

空間之隔開物。通常，隔開物係多孔導電或絕緣材料，其將陽極區與陰極區彼此隔開或絕緣，並允許離子經過電池之陽極空間與陰極空間之間之隔開物傳輸。隔開物通常選自由多孔玻璃、多孔陶瓷及多孔聚合物組成之群。

下文參照實例進一步闡釋本發明。

在所引述所有實例中，所用陽極皆為基於鈦酸鋰之商用陽極，其作為活性材料。鈦酸鋰源自 Südchemie；電極係由 88 重量% 活性材料、7 重量% 「Kynar 761」PVdF(聚二氟亞乙烯)及 5 重量% Super-P(導電黑)構成。所有實例中所用陰極活性材料皆為位於作為電流收集器之鋁箔上之 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 來自 BASF；電極組成係 88 重量% 活性材料、7 重量% 「Kynar 761」PVdF(黏結劑)及 5 重量% Super-P(導電黑)。在每一情形下，液體電解質系統由碳酸乙二酯/碳酸丙二酯(1:1, V:V)與作為導電鹽之 LiPF_6 在一莫耳溶液中之混合物組成。此等電池之電化學反應在 4.5 V 與 4.9 V 之間發生。

在 3.5 V 與 4.9 V 之間確定實例 1 至 8 之陰極在恆定電流循環中之比放電容量，其中截止電壓為 4.9 V(相對於 Li/Li^+)。在每一情形下，充電及放電速率係 1 C，且在每一情形下實施 0.25 小時維持充電。在實例 1 至 6 中，使溫度保持恆定。結果展示於表 1 中；展示在每一情形下，標準化至第一循環之比放電容量之絕對值及比放電容量(以%計)。在實例 7 及 8 中，在原本相同之測試條件下，在 80 小時分析時間後，溫度自 25°C 增至 40°C，且在 120 小時分析

時間後再降至25℃。在實例7及8之所有分析期間，量測電池中之壓力，其用作可能出現電解質氧化破壞之指標。該等量測亦給出關於陰極熱穩定性之資訊。結果可參見表2。

實例1(比較)：

陰極僅具有一個未壓縮陽之極活性材料層。既不存在包含鋰離子傳導性固體電解質之層(a3)，亦不存在呈壓縮形式之層(a2)。

實例2(本發明)：

藉由在兩個鋼輥之間重複壓延來壓縮陰極。經由壓延機反覆牽拉電極直至獲得期望壓縮程度為止。經壓延陰極之總層厚度係40.75微米；活性材料(a2)之層厚度係11.25微米。壓延使層(a2)之厚度減小47.1%。

實例3(本發明)：

藉助APID將薄SiO₂保護層(層(a3))施加至實例2之經壓延陰極。出於此目的，使精細SiO₂分散於乙醇中且隨後藉助APID製程施加。在自所施加量計算後，SiO₂層之層厚度係1微米。因壓延而減小之厚度係47.1%；陰極活性層(a2)之係11.25微米。

實例4(本發明)：

藉由壓延顯著壓縮陰極，如實例2中所述。經壓延陰極之總層厚度係37微米；活性材料(a2)之層厚度係7.5微米。壓延使層(a2)之厚度減少68.6%。

實例5(本發明)：

顯著壓延陰極。在自所施加量計算後， SiO_2 層之層厚度係1微米。活性材料(a2)之層厚度係7.5微米。壓延使層(a2)之厚度減少68.6%。

實例6(本發明)：

首先，藉助APID將薄 SiO_2 保護層(a3)之層施加至未壓延陰極。隨後，對陰極(層(a2)及(a3))實施壓延，且最後藉助APID施加又一薄 SiO_2 保護層(又一層(a3))。

表 1：

實例	循環	1	2	10	50	70	100
1 (比較)	放電容量 [mAhg ⁻¹]	518.58	520.07	482.22	251.13	186.34	168.65
	[%]	100	100.29	92.99	48.43	35.93	32.52
2 (本發明)	放電容量 [mAhg ⁻¹]	537.64	536.39	520.6	485.21	465.13	451.18
	[%]	100	99.77	96.83	90.25	86.51	83.92
3 (本發明)	放電容量 [mAhg ⁻¹]	512.35	519.56	506.88	483.39	466.98	432.07
	[%]	100	101.41	98.93	94.35	91.14	84.33
4 (本發明)	放電容量 [mAhg ⁻¹]	580.37	587.09	570.44	509.9	475.02	464.22
	[%]	100	101.16	98.29	87.86	81.85	79.99
5 (本發明)	放電容量 [mAhg ⁻¹]	538.79	536.66	534.83	486.76	475.71	460.55
	[%]	100	99.6	99.27	90.34	88.29	85.48
6 (本發明)	放電容量 [mAhg ⁻¹]	604.17	626.96	641.9	610.19	597.91	583.65
	[%]	100	103.77	106.24	101	98.96	96.6

層(a2)之壓縮與無機鋰離子傳導性固體電解質層(a3)之施加二者皆可顯著改良本發明陰極之穩定性。當層(a2)呈

壓縮形式且陰極另外包含無機鋰離子傳導性固體電解質層(a3)時，達成進一步改良。最佳結果由陰極展現，其中將層(a3)施加至未壓縮層(a2)，將該兩個層壓縮在一起並施加又一層(a3)。此陰極在所測試陰極之容量方面展現最高比容量及最小變化。

實例7(比較)：

在不可滲透鋰離子蓄電池中分析實例1之陰極，並在改變溫度的同時量測存在於電池中之壓力。在25℃下量測80小時後，將溫度極快速地增至40℃，在40℃下保持40小時，且在總共120小時量測時間後極快速地降至25℃，並保持在此值下直至總共240小時後量測結束為止。

實例8(本發明)：

在不可滲透鋰離子蓄電池中分析實例6之陰極，並在改變溫度的同時量測存在於電池中之壓力。在25℃下量測80小時後，將溫度極快速地增至40℃，在40℃下保持40小時，且在總共120小時量測時間後極快速地降至25℃，並保持在此值下直至總共240小時後量測結束為止。

表 2

量測點	量測時間 [小時]	溫度[℃]	實例7 壓力[毫巴]	實例8 壓力[毫巴]
1	0	25	1013.75	981.25
2	80	25	1013.02	984.79
3	80	40	1065.94	1033.33
4	120	40	1085.00	1039.69
5	120	25	1032.08	990.42
6	240	25	1063.85	994.58

實例7之比較陰極在溫度增加前在壓力上不展現任何顯著變化；在溫度上升後，壓力不斷上升，甚至在恢復25℃之最初低溫度後亦如此。在量測點2與3之間，壓力增加1.8%；在量測點5與6之間，壓力增加3.1%；總之，自升高溫度之建立至量測結束，壓力增加5%。對於實例8之本發明陰極而言，該等值係0.6%、0.4%及1%。因此，就壓力而言且因此就電解質之氧化分解而言，實例8之本發明陰極展現熱穩定性之獨特改良。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100/2232/

H01M 4/13 (2010.01)

※申請日：100.6.24

※IPC 分類：

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01M 10/562 (2010.01)

熱電產生器

H01M 10/563 (2010.01)

THERMOELECTRIC GENERATOR

H01M 10/0566 (2010.01)

二、中文發明摘要：

本發明係關於用於鋰離子蓄電池之陰極(A)，其包含

(a1)至少一個電流收集器，

(a2)至少一個包含至少一種儲存/釋放鋰離子之陰極活性材料之層，

層(a2)之至少一部分已經壓縮及/或層(a2)面向陽極之側面具有至少一個層(a3)，其包含至少一種傳導鋰離子之固體電解質，該固體電解質係選自由無機固體電解質及其混合物組成之群且不溶於用於該鋰離子蓄電池中之電解質系統(B)；

係關於包含該陰極(A)之鋰離子蓄電池且係關於產生該陰極(A)之方法。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a cathode (A) for lithium ion accumulators, comprising

(a1) at least one current collector,

(a2) at least one layer comprising at least one cathode-active material which stores/releases lithium ions,

at least part of layer (a2) having been compacted and/or the side of layer (a2) facing the anode having at least one layer (a3) which comprises at least one solid electrolyte which conducts lithium ions, said solid electrolyte being selected from the group consisting of inorganic solid electrolytes and mixtures thereof and being insoluble in the electrolyte system (B) used in the lithium ion accumulator,

to lithium ion accumulators comprising the cathode (A) and to a process for producing the cathode (A).

七、申請專利範圍：

1. 一種用於鋰離子蓄電池之陰極(A)，其包含

(a1)至少一個電流收集器，

(a2)至少一個包含至少一種儲存/釋放鋰離子之陰極活性材料之層，

層(a2)之至少一部分已經壓縮及/或層(a2)面向陽極之側面具有至少一個層(a3)，其包含至少一種傳導鋰離子之固體電解質，該固體電解質係選自由無機固體電解質及其混合物組成之群且不溶於用於該鋰離子蓄電池中之電解質系統(B)。

2. 如請求項1之陰極(A)，其中該等傳導鋰離子之無機固體電解質係選自層厚度為1 nm至50微米之金屬及半金屬之氧化物以及陶瓷、玻璃樣及玻璃-陶瓷固體電解質。

3. 如請求項2之陰極(A)，其中該等陶瓷、玻璃樣及玻璃-陶瓷固體電解質係選自氧化物、硫化物、磷酸鹽及其混合物。

4. 如請求項1或2之陰極(A)，其中該至少一種傳導鋰離子之固體電解質係選自由以下組成之群：層厚度為1 nm至50微米之氧化物 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 及 TiO_2 ；及由以下組成之群之陶瓷、玻璃樣或玻璃-陶瓷固體電解質：
 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ 、
 $\text{Li}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{4.2}\text{Ge}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{S}_4$ 、
 $\text{Li}_{2.2}\text{Zn}_{0.1}\text{Zr}_{1.9}\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Al}_2\text{S}_3$ 、
 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、

$\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、諸如 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 之 $(\text{La},\text{Li})\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{2-x}\text{Mg}_{2x}\text{TiO}_{3+x}$ 、 $\text{Li}_{2x}\text{Zn}_{2-3x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{CaTa}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{CaNb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{La}_2\text{SrNb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Nd}_3\text{TeSbO}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$ 、 $\text{Li}_9\text{SiAlO}_8$ 、 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{Si}_y(\text{PO}_4)_{3-y}$ 、 $\text{LiTi}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_x\text{AlZr}[\text{PO}_4]_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 。

5. 如請求項1或2之陰極(A)，其中該至少一種陰極活性材料係選自由以下組成之群： LiCoO_2 ； LiNiO_2 ； LiMn_2O_2 ； LiMnO_2 ；包含Li之混合氧化物，其具有Ni、Mn及/或Co及選自以下之金屬：Mg、Zn、Al、Ga、W、Zr、Ti、Ca、Ce、Y及/或Nb； LiFePO_4 ；及通式 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 之尖晶石，其中M係選自Cr、Ni、Co、Cu及/或Fe，其中 $0 \leq x \leq 1$ 。

6. 一種產生如請求項1之陰極(A)之方法，其包含以下步驟
- (i)提供至少一個包含至少一種陰極活性材料之層(a2)及至少一個電流收集器，
 - (ii)視情況將至少一個包含至少一種固體電解質之層(a3)施加至層(a2)，
 - (iii)視情況壓縮層(a2)及該視情況存在之層(a3)及
 - (iv)視情況將至少一個包含至少一種固體電解質之層(a3)施加至層(a2)，

其中實施步驟(ii)至(iv)中之至少一者。

7. 如請求項6之方法，其中在步驟(iii)中藉由壓製、輥壓及/

或壓延來壓縮層(a2)及該視情況存在之層(a3)。

8. 如請求項7之方法，其中以該層(a2)及該視情況存在之層(a3)在壓縮前之總厚度計，在步驟(iii)中使該層(a2)及該視情況存在之層(a3)之厚度減小至少10%。
9. 如請求項6或7之方法，其中在步驟(ii)及/或(iv)中藉由大氣壓離子沈積、噴墨印刷或藉由氣動手段來施加該至少一種固體電解質。
10. 一種鋰離子蓄電池，其包含
 - (A)如請求項1之陰極，
 - (B)鋰離子傳導性液體電解質系統及
 - (C)陽極。
11. 如請求項10之鋰離子蓄電池，其中陰極與陽極間之電位差係至少3 V。
12. 如請求項10或11之鋰離子蓄電池，其中該陽極包含至少一種選自由以下組成之群之陽極活性材料：基於結晶及/或非晶形碳、Si、Sb、Al、Sn、WO₂、SnO₂及Li₄Ti₅O₁₂之鋰插層化合物。
13. 如請求項10之鋰離子蓄電池，其中該液體鋰離子傳導性電解質系統包含
 - (b1)至少一種非水性溶劑及
 - (b2)至少一種包含鋰離子之電解質鹽。
14. 如請求項13之鋰離子蓄電池，其中該至少一種溶劑(b1)係選自由以下組成之群：N-甲基乙醯胺、乙腈、碳酸酯、砒、N-經取代之吡咯啉酮、無環醚、環醚、二甲

苯、矽氧烷、聚醚及其混合物。

15. 如請求項13或14之鋰離子蓄電池，其中該包含鋰離子之電解質鹽(b2)係選自由以下組成之群： LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiBr 及 LiI 。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)