公告本

I230482

申請日期：	P1 5、30	案號：	P111151
類別：	H01M 4/58, 4/40, 4/50, 4/52		

（以上各欄由本局填註）

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	非水性電解二次電池
	英文	NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY
二、發明人	姓名（中文）	1. 井町直希 2. 中根育朗
	姓名（英文）	1. NAOKI IMACHI 2. IKURO NAKANE
	國籍	1. 日本 2. 日本
	住、居所	1. 日本國兵庫縣洲本市大野754-1-302　754-1-302, Ohno, Sumoto-shi, Hyogo, Japan 2. 日本國兵庫縣洲本市下內膳788-23　788-23, Shimonaizen, Sumoto-shi, Hyogo, Japan
三、申請人	姓名（名稱）（中文）	1. 三洋電機股份有限公司
	姓名（名稱）（英文）	1. SANYO ELECTRIC CO., LTD.
	國籍	1. 日本
	住、居所（事務所）	1. 日本國大阪府守口市京阪本通2丁目5番5號　5-5, Keihan-Hondori 2-Chome, Moriguchi-Shi, Osaka, Japan
	代表人姓名（中文）	1. 桑野幸德
	代表人姓名（英文）	1. YUKINORI KUWANO

申請日期：	案號：
類別：	

（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	姓 名（中文）	3. 生川訓
	姓 名（英文）	3. SATOSHI NARUKAWA
	國 籍	3. 日本
	住、居所	3. 日本國兵庫縣洲本市上物部500-4　500-4, Kamimonobe, Sumoto-shi, Hyogo, Japan
三、申請人	姓 名（名稱）（中文）	
	姓 名（名稱）（英文）	
	國 籍	
	住、居所（事務所）	
	代表人姓 名（中文）	
	代表人姓 名（英文）	

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	2001/05/31	特願2001-164728	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]

1.發明領域

本發明係有關一種非水性電解二次電池，包括一正電極，該正電極含有一能夠插入/脫插入(intercalating/deintercalating)鋰離子的正電極活性材料；一負電極，其含有一能夠插入/脫插入鋰離子的負電極活性材料；一分隔物，其係介於該正電極與負電極之間；及一非水性電解液。

2.相關技藝說明

最近，對於用於可攜帶的電子及通訊設備，例如小尺寸的視訊攝影機、行動電話及筆記型個人電腦等之中的電池，已經有一種非水性電解二次電池付諸實用而為一種小型、重量輕且高容量又能夠實行充電和放電的電池，該非水性電解二次電池可由鋰離子電池代表，含有能夠插入/脫插入鋰離子的合金或碳材料作為負電極活性材料，且含有含鋰複合氧化物，例如，氧化鈷鋰($LiCoO_2$)、氧化鎳鋰($LiNiO_2$)、或氧化錳鋰($LiMn_2O_4$)作為正電極活性材料。

由於要用為非水性電解電池之正電極材料的含鋰複合氧化物中之氧化鎳鋰($LiNiO_2$)具有高容量、不良安全性缺點及低放電操作電壓等特點，因此出現該氧化鎳鋰比氧化鈷鋰($LiCoO_2$)較為差之問題。此外，氧化錳鋰($LiMn_2O_4$)有豐富的來源且價錢低廉並具有優良的安全性，但具有低能量密度且錳本身會在高溫下溶解之缺陷。因此，產生氧化錳鋰比氧化鈷鋰($LiCoO_2$)較為差之問題。根據前述，於目

五、發明說明 (2)

前，使用氧化鈷鋰($LiCoO_2$)來作為含鋰複合氧化物已成為主流。

最近，一種新穎的正電極活性材料，例如，橄欖石類型的$LiMPO_4$(M=Fe，Co)或5V類的$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$業經研究到，且有注意到該等材料作為下一代非水性電解二次電池的正電極活性材料之可能性。然而，該正電極活性材料具有4V至5V的高放電操作電壓，此值已超出非水性電解二次電池所用的有基電解質的耐受電位(分解電位(decomposition potential))。基於此理由，循環的惡化會隨著充電與放電而增加。因此，有必要將電池的其他成份，例如，有機電解液最佳化，因而出現需要長時間來達到實際使用之問題。

另一方面，已有提出具有3V類層狀結構的鋰-錳複合氧化物。但其中有一項問題存在，亦即該具有層狀結構的鋰-錳複合氧化物具有大的放電電容，同時其放電操作電壓傾向於分成4V區及3V區兩個階段使得循環大幅惡化。再者，其放電主要是在3V區進行。如此一來，即出現難於直接以該複合氧化物取代用於目前付諸實用的擁有利用4V區的氧化鈷鋰作為正電極活性材料之非水性電解二次電池之中的問題。

在此等情勢之下，已有人提出具有層狀結構的鋰-鎳-錳複合氧化物($LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$)。該具有層狀結構的鋰-鎳-錳複合氧化物($LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$)包括在4V區內的一背脊且具有比較高的每單位質量放電電容，亦即，140到150 mAh/

五、發明說明 (3)

g，因而具有作為新穎正電極活性材料之優良特性且由是業經認為有希望成為新穎非水性電解二次電池所用正電極活性材料之一。

然而，該正電極活性材料($LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$)大為超越主要含有鎳的含鋰複合氧化物所具特性之處在於具有低起始充電/放電效率，亦即80到90%，具有稍微低的放電操作電壓如在氧化鎳鋰中者一般，以及其循環特性比氧化鈷鋰所具者較為差，因此出現需要更大幅地改良其特性之問題。

另一方面，JP-A-2001-23617提出一種鋰二次電池，其中將一部份具有3V類層狀結構的鋰-錳複合氧化物($LiMnO_2$)中的$LiMnO_2$進行Al、Fe、Co、Ni、Mg、或Cr取代而得到$Li_XMn_YM_{1-Y}O_2$($0 \leqq X \leqq 1.1$，$0.5 \leqq Y \leqq 1.0$)使得其高溫特性得以改良。於JP-A-2001-23617中所提出的鋰二次電池中，因為要用為正電極活性材料的$Li_XMn_YM_{1-Y}O_2$具有低放電電壓，而出現難以將該複合氧化物直接取代用於利用4V區的氧化鈷鋰作為正電極活性材料之鋰二次電池之中的問題。

[發明概述]

本發明即為解決上文所述問題而做出且其目的為提出一正電極活性材料，該材料具有在4V區內幾乎等於氧化鈷鋰的背脊電位且具有大放電電容，以得到一具有優良電池特性例如循環特性或高溫特性之非水性電解二次電池。

為了達到上述目的，本發明提出一種非水性電解二次電池，包括一含有一正電極活性材料的正電極，該正電極

五、發明說明 (5)

再者，於該正電極活性材料的合成階段之狀態中，於電池製作中，鋰源僅包含該正電極活性材料。所以，考慮正性材料時，要求該x值應該調定在至少0.9。於此方面，宜於進行該合成以獲得$0.9 \leqq x \leqq 1.1$之x值。

業經發現者，將異質元素(M= Al、Mg、Sn、Ti、Zr)加到鋰-錳-鈷(Li-Mn-Co)複合氧化物之中，使該異質元素(M= Al、Mg、Sn、Ti、Zr)取代一部份複合氧化物而得到$Li_xMn_aCo_bM_cO_2$(M= Al、Mg、Sn、Ti、Zr)，可以在高溫保存之後增強其電容保持率。其原因在於將該異質元素(M)例如Al、Mg、Sn、Ti和Zr取代一部份以Li-Mn-Co為基的複合氧化物可以使層狀構造的結晶性獲得穩定化之故。

於此情況中，當該異質元素例如Al、Mg、Sn、Ti或Zr的組成比例(取代量)超過0.05($c=0.05$)之時，其晶體構造會傾向於具有兩相或更多相。若該異質元素的取代量太大時，會難以保持晶體構造致使在高溫保存之中的電容保持率和起始充電/放電效率都會為之減低。其後果為需要將該異質元素例如Al、Mg、Sn、Ti或Zr的組成比例(取代量)調定到成為0.05或更低者($0<c \leqq 0.05$)。雖然其他元素例如Ni、Ca和Fe都有經過研究作為異質元素，但對於此等其他元素在高溫保存之中都沒有觀測到電容保持率增進效用。

從此觀點看來，可以合成由通式$Li_xMn_aCo_bM_cO_2$所表之正電極活性材料以獲得$0.90 \leqq x \leqq 1.10$，$0.45 \leqq a \leqq 0.55$，$0.45 \leqq b \leqq 0.55$和$0<c \leqq 0.05$之值且該異質元素(M)為選自

五、發明說明 (6)

Al、Mg、Sn、Ti和Zr之中者。

再者，業經發現者，若由通式$Li_xMn_aCo_bM_cO_2$所表之正電極活性材料所具(a+b+c)值為0.9到1.1之時，可以保持住其層狀晶體結構。相反地，若該(a+b+c)值超過0.9到1.1的範圍之時，在X-射線繞射光譜中會出現$LiCoO_2$和Li_2MnO_3的譜峰而得到具有兩相或更多相的晶體構造之混合物。從此觀點看來，有需要將由通式$Li_xMn_aCo_bM_cO_2$所表之正電極活性材料製備成使其所具(a+b+c)值為$0.9<a+b+c\leqq 1.1$。若a和b的組成比例係在$0.90<a/b<1.1$範圍內，可以增進放電電容。所以，宜於進行該合成以獲得在$0.90<a/b<1.1$範圍內之組成比例。

[較佳具體實例之說明]

隨後，要在下文中說明本發明一具體實例且本發明不受限於該具體實例但可在不改變本發明目的之下恰當地進行。

1.正電極活性材料之製備

(1)實施例1到5

在將氫氧化鋰、氧化錳和氧化鈷分別溶解在苛性鈉溶液中之後，將彼等混合成根據氫氧化物轉化率而具有預定的莫耳比例以得到一混合溶液。隨後，加入氧化鈦並與該混合溶液混合而具有0.01莫耳%的氫氧化鈷對氫氧化錳莫耳比例，且於其後將混合物置於500℃的低溫之下短暫地烘烤。其後，將該混合物置於800到1000℃的溫度下在一氣圍中烘烤以得到根據實施例1到5的個別正電極活性材料

五、發明說明（7）

($LiMn_aCo_bTi_{0.01}O_2$)。於該混合溶液中，將經製備成根據氫氧化物轉化率而具有1：0.45(a=0.45)：0.55(b=0.55)的氫氧化鋰，氧化錳和氧化鈷莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.45}Co_{0.55}Ti_{0.01}O_2$)根據實施例1設定為正電極活性材料$\alpha 1$。

類似地，將經製備成具有1：0.475(a=0.475)：0.525(b=0.525)的莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.475}Co_{0.525}Ti_{0.01}O_2$)根據實施例2設定為正電極活性材料$\alpha 2$，將經製備成具有1：0.50(a=0.50)：0.50(b=0.50)的莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.50}Co_{0.50}Ti_{0.01}O_2$)根據實施例3設定為正電極活性材料$\alpha 3$，將經製備成具有1：0.525 (a=0.525)：0.475(b=0.475)的莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.525}Co_{0.475}Ti_{0.01}O_2$)根據實施例4設定為正電極活性材料$\alpha 4$，且將經製備成具有1：0.55(a=0.55)：0.45 (b=0.45)的莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.55}Co_{0.45}Ti_{0.01}O_2$)根據實施例5設定為正電極活性材料$\alpha 5$。

於取得各正電極活性材料$\alpha 1$至$\alpha 5$的X-射線繞射圖樣之時，都沒有觀測到$LiCoO_2$和Li_2MnO_3的譜峰且測得α-$NaFeO_2$型晶體構造(具有單一相的層狀晶體構造)。

(2)實施例6到10

將氧化鋁添加到實施例1到5的個別相同混合溶液中並與該混合溶液混合使具有0.01莫耳%的氫氧化鈷對氫氧化鋁莫耳比例，且將該混合物按照實施例1到5的相同方式予以烘烤以得到根據實施例6到10的個別正電極活性材料

五、發明說明 (8)

($LiMn_aCo_bAl_{0.01}O_2$)。將經製備成根據氫氧化物轉化率而具有1：0.45(a=0.45)：0.55(b=0.55)的氫氧化鋰，氧化錳和氧化鈷莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.45}Co_{0.55}Ti_{0.01}O_2$)根據實施例6設定為正電極活性材料β1。

類似地，將經製備成具有1：0.475(a=0.475)：0.525(b=0.525)的莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.475}Co_{0.525}Al_{0.01}O_2$)根據實施例7設定為正電極活性材料β2，將經製備成具有1：0.50(a=0.50)：0.50(b=0.50)的莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.50}Co_{0.50}Al_{0.01}O_2$)根據實施例8設定為正電極活性材料β3，將經製備成具有1：0.525 (a=0.525)：0.475(b=0.475)的莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.525}Co_{0.475}Al_{0.01}O_2$)根據實施例9設定為正電極活性材料β4，且將經製備成具有1：0.55(a=0.55)：0.45(b=0.45)的莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.55}Co_{0.45}Al_{0.01}O_2$)根據實施例10設定為正電極活性材料β5。

於取得各正電極活性材料β1至β5的X-射線繞射圖樣之時，都沒有觀測到$LiCoO_2$和Li_2MnO_3的譜峰且測得α-$NaFeO_2$型晶體構造(具有單一相的層狀晶體構造)。

(3)實施例11到15

將氧化鎂添加到實施例1到5的個別相同混合溶液中並與其混合使其具有0.01莫耳%的氫氧化鈷對氫氧化鎂莫耳比例，且將該混合物按照實施例1到5的相同方式予以烘烤以得到根據實施例11到15的個別正電極活性材料($LiMn_aCo_bMg_{0.01}O_2$)。將經製備成根據氫氧化物轉化率而具有1：0.45

五、發明說明 (9)

(a=0.45)：0.55(b=0.55)的氫氧化鋰，氧化錳和氧化鈷莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.45}Co_{0.55}Ti_{0.01}O_2$)根據實施例15設定為正電極活性材料γ1。

類似地，將經製備成具有1：0.475(a=0.475)：0.525(b=0.525)的莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.475}Co_{0.525}Mg_{0.01}O_2$)根據實施例12設定為正電極活性材料γ2，將經製備成具有1：0.50(a=0.50)：0.50(b=0.50)的莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.50}Co_{0.50}Mg_{0.01}O_2$)根據實施例13設定為正電極活性材料γ3，將經製備成具有1：0.525 (a=0.525)：0.475(b=0.475)的莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.525}Co_{0.475}Mg_{0.01}O_2$)根據實施例14設定為正電極活性材料γ4，且將經製備成具有1：0.55(a=0.55)：0.45 (b=0.45)的莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.55}Co_{0.45}Mg_{0.01}O_2$)根據實施例15設定為正電極活性材料γ5。

於取得各正電極活性材料γ1至γ5的X-射線繞射圖樣之時，都沒有觀測到$LiCoO_2$和Li_2MnO_3的譜峰且測得α-$NaFeO_2$型晶體構造(具有單一相的層狀晶體構造)。

(4)比較實施例1到7

在將氫氧化鋰、氧化錳和氧化鈷分別溶解在苛性鈉溶液中之後，將彼等混合製備成根據氫氧化物轉化率而具有預定的莫耳比例。隨後，將該混合物置於500℃的低溫之下短暫地烘烤且於其後，置於800到1000℃的溫度下在一氣圍中烘烤以得到根據比較實施例1到7的個別正電極活性材料($LiMn_aCo_bO_2$)。將經製備成根據氫氧化物轉化率而具

五、發明說明 (11)

將氧化鈦添加到實施例1到5的個別相同混合溶液中並與其混合使其具有0.01莫耳%的氫氧化鈷對氫氧化錳莫耳比例，且將該混合物按照實施例1到5的相同方式予以烘烤以得到根據比較實施例8和9的個別正電極活性材料($LiMn_aCo_bTi_{0.01}O_2$)。將經製備成根據氫氧化物轉化率而具有1：0.40(a=0.40)：0.60(b=0.60)的氫氧化鋰，氧化錳和氧化鈷莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.40}Co_{0.60}Ti_{0.01}O_2$)根據比較實施例8設定為正電極活性材料χ8，並將經製備成具有1：0.60(a=0.60)：0.40(b=0.40)莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.60}Co_{0.40}Ti_{0.01}O_2$)根據比較實施例9設定為正電極活性材料χ9。於取得各正電極活性材料χ8和χ9的X-射線繞射圖樣之時，觀測到$LiCoO_2$和Li_2MnO_3的譜峰且測得具有三相的晶體構造之混合物。

(6)比較實施例10和11

將氧化鋁添加到實施例1到5的個別相同混合溶液中並與其混合使其具有0.01莫耳%的氫氧化鈷對氫氧化錳莫耳比例，且將該混合物按照實施例1到5的相同方式予以烘烤以得到根據比較實施例10和11的個別正電極活性材料($LiMn_aCo_bAl_{0.01}O_2$)。將經製備成根據氫氧化物轉化率而具有1：0.40(a=0.40)：0.60(b=0.60)的氫氧化鋰，氧化錳和氧化鈷莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.40}Co_{0.60}Al_{0.01}O_2$)根據比較實施例10設定為正電極活性材料χ10，並將經製備成具有1：0.60(a=0.60)：0.40(b=0.40)莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.60}Co_{0.40}Al_{0.01}O_2$)根據比較實施例11設定

五、發明說明 (12)

為正電極活性材料χ11。於取得各正電極活性材料χ10和χ11的X-射線繞射圖樣之時，觀測到$LiCoO_2$和Li_2MnO_3的譜峰且測得具有三相的晶體構造之混合物。

(7)比較實施例12和13

將氧化鎂添加到實施例1到5的個別相同混合溶液中並與其混合使其具有0.01莫耳%的氫氧化鈷對氫氧化錳莫耳比例，且將該混合物按照實施例1到5的相同方式予以烘烤以得到根據比較實施例10和11的個別正電極活性材料($LiMn_aCo_bMg_{0.01}O_2$)。將經製備成根據氫氧化物轉化率而具有1：0.40(a=0.40)：0.60(b=0.60)的氫氧化鋰，氧化錳和氧化鈷莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.40}Co_{0.60}Mg_{0.01}O_2$)根據比較實施例12設定為正電極活性材料χ12，並將經製備成具有1：0.60(a=0.60)：0.40(b=0.40)莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.60}Co_{0.40}Mg_{0.01}O_2$)根據比較實施例13設定為正電極活性材料χ13。於取得各正電極活性材料χ12和χ13的X-射線繞射圖樣之時，觀測到$LiCoO_2$和Li_2MnO_3的譜峰且測得具有三相的晶體構造之混合物。

2.正電極之形成

經由使用按照上文所述分別製成的正電極活性材料α1到α5、β1到β5、γ1到γ5、與χ1到χ13，將碳導電劑與以氟樹脂為基的黏合劑與該等正電極活性材料α1到α5、β1到β5、γ1到γ5、與χ1到χ13以固定的比例(例如，92：5：3的質量比例)而得正電極混合物。然後，將該等正電極混合物施塗到用鋁箔所形成的正電極之兩個

五、發明說明 (13)

表面上且於其後予以乾燥，並於隨後，將其輾軋成具有預定的厚度而分別製作成正電極a1到a5、b1到b5、c1到c5和x1到x13。

3.單電極檢驗

使用按照上文所述製作成的正電極a1到a5、b1到b5、c1到c5和x1到x13並分別容納到一開放型電池瓶內，使用鋰金屬板作為彼等的對抗電極與參考電極，並將具有溶解在碳酸伸乙基酯和碳酸二乙基酯的3：7體積比混合溶劑內的$LiPF_6$之電解液注射到電池瓶內而製作成一開放型單電池。隨後，將經如此製作成的單電池在室溫下充電到使對抗電極達到4.3V且接著放電到使對抗電極達到2.85V而從放電時間得到放電電容。

再者，測量在放電過程中放電時間的放電電壓以得到放電曲線和放電操作電壓。於試驗之後，計算每一種正電極a1到a5、b1到b5、c1到c5和x1到x13的1克活性材料所具放電電容(mAh/g)而得到第3圖中所示結果。此外，根據以下的方程式(1)而獲得起始充電/放電效率，俾得到如第3圖所示之結果。

起始充電/放電效率(%)

=(放電電容/充電電容) X 100 ……(1)

於第3圖中，a、b、c和M指示出a值、b值、c值和異質元素M，其中該正電極活性材料係由通式$Li_xMn_aCo_bM_cO_2$所表者。

從第3圖的結果可以明顯看出下面所述者。更特定言

五、發明說明 (14)

之，當由通式$Li_xMn_aCo_bM_cO_2$所表正電極活性材料的a值和b值係在0.45到0.55範圍之內時，可得到大的放電電容、放電操作電壓和起始充電/放電效率，且再者，可以得到呈層狀晶體構造的α-$NaFeO_2$型晶體構造(單斜晶系構造)且沒有觀測到$LiCoO_2$和Li_2MnO_3的譜峰且得到一單一相。其結果為得到一平直的放電曲線。

另一方面，當a值和b值超出0.45到0.55的範圍之時，放電電容、放電操作電壓和起始充電/放電效率都會減低，且再者，會產生$LiCoO_2$和Li_2MnO_3的譜峰且形成具有三相晶體構造的化合物。所以，可以假設其放電曲線也傾向於在放電結束時分成兩階段且其晶體形狀會改變成為斜方晶系。基於此原因，可以推得該放電電容、放電操作電壓和起始充電/放電效率都會減低。

綜上所述，有需要進行合成使得a值和b值分別調定在$0.45 \leqq a \leqq 0.55$和$0.45 \leqq b \leqq 0.55$。於此情況中，具有此種層狀晶體構造的化合物不會具有許多如同在尖晶石型氧化錳鋰中一般可讓鋰離子嵌入與脫吸出之部位以讓鋰離子在複數層中嵌入與脫吸出。為此原因之故，由通式$Li_xMn_aCo_bM_cO_2$所表之正電極活性材料之x值最大到1.1。再者，於該正電極活性材料的合成階段之狀態中，於電池製作中，鋰源僅包含該正電極活性材料。所以，在考慮該正電極活性材料時，要求應該將x值調定在至少0.9。於此方面，宜於將該合成進行到獲得$0.9 \leqq x \leqq 1.1$之x值。

第1圖顯示出一使用根據實施例3的正電極活性材料α

五、發明說明 (15)

3($LiMn_{0.50}Co_{0.50}Ti_{0.01}O_2$)之正電極，一使用典型正電極活性材料的含鋰錳-鎳複合氧化物($LiMn_{0.50}Ni_{0.50}O_2$)之正電極，一使用尖晶石型氧化錳鋰($LiMn_2O_4$)的正電極與一使用氧化鈷鋰($LiCoO_2$)的正電極所得到的放電曲線(單位活性材料電容(mAh/g)與放電電壓(鋰對抗電極的電位)之間的關係)。從第1圖中的結果明顯可知，使用根據實施例3的正電極活性材料α3($LiMn_{0.50}Co_{0.50}Ti_{0.01}O_2$)之正電極具有一等於使用尖晶石型氧化錳鋰($LiMn_2O_4$)的正電極與一使用氧化鈷鋰($LiCoO_2$)的正電極各別具有之高放電操作電壓，且具有在一4V區內的背脊電位(平直電位)。

另一方面，也發現使用含鋰之錳-鎳複合氧化物($LiMn_{0.50}Ni_{0.50}O_2$)的正電極具有一在4V區內的背脊電位，一Ni系統特具的低放電操作電壓，與大約85%的低起始充電/放電效率。與此相異者，使用根據實施例3正電極活性材料α3($LiMn_{0.50}Co_{0.50}Ti_{0.01}O_2$)之正電極具有96.2%的起始充電/放電效率，其幾乎等於使用尖晶石型氧化錳鋰($LiMn_2O_4$)的正電極與一使用氧化鈷鋰($LiCoO_2$)的正電極各別具有之起始充電/放電效率。從此觀點看來，顯然地，以Li-Mn-Co為基的正電極活性材料可以比以Li-Mn-Ni為基的正電極活性材料在電位和電容等方面具有較大的優勢。

於上述結果的通盤考慮之中，有需要進行合成使得由通式$Li_xMn_aCo_bM_cO_2$所表之正電極活性材料之x值調定到$0.9 \leqq x \leqq 1.1$且使得a值和b值分別調定在$0.45 \leqq a \leqq 0.55$和$0.45 \leqq b \leqq 0.55$。再者，所欲為具有極小之電容下降的正

五、發明說明 (16)

電極活性材料α2到α4、β2到β4、γ2到γ4與χ3到χ5之組成，且所欲為該合成應該進行以獲得0.90<a/b<1.1範圍的a對b組成比例。

4.異質元素(M)的探討

(1)實施例16到20的正電極

在將氫氧化鋰、氧化錳和氧化鈷分別溶解在苛性鈉溶液中之後，將彼等混合成根據氫氧化物轉化率而具有1：0.49(a=0.49)：0.49(b=0.49)的氫氧化鋰，氧化錳和氧化鈷莫耳比例以得到一混合溶液。隨後，加入含有異質元素(M)的氧化物並與該混合溶液混合而具有0.02莫耳%的氫氧化鈷對氫氧化錳莫耳比例，且於其後將混合物置於約500℃的低溫之下短暫地烘烤。其後，將該混合物置於800到1000℃的溫度下在一氣圍中烘烤以得到根據實施例16到20的正電極活性材料($LiMn_{0.49}Co_{0.49}M_{0.02}O_2$)δ1到δ5。

接著，將碳導電劑與以氟樹脂為基的黏合劑與該等正電極活性材料δ1到δ5以固定的比例(例如，92：5：3的質量比例)混合而得正電極混合物。然後，將該等正電極混合物施塗到用鋁箔所形成的正電極之兩個表面上且於其後予以乾燥，並於隨後，將其輾軋成具有預定的厚度而製作成根據實施例16到20的正電極d1到d5。根據實施例16的正電極活性材料δ1($LiMn_{0.49}Co_{0.49}Al_{0.02}O_2$)係使用鋁(Al)作為異質元素，根據實施例17的正電極活性材料δ2($LiMn_{0.49}Co_{0.49}Mg_{0.02}O_2$)係使用鎂(Mg)作為異質元素，根據實施例18的正電極活性材料δ3($LiMn_{0.49}Co_{0.49}Sn_{0.02}O_2$)係使用

五、發明說明 (17)

錫(Sn)作為異質元素，根據實施例19的正電極活性材料δ4($LiMn_{0.49}Co_{0.49}Ti_{0.02}O_2$)係使用鈦(Ti)作為異質元素，而根據實施例20的正電極活性材料δ5 ($LiMn_{0.49}Co_{0.49}Zr_{0.02}O_2$)係使用鋯(Zr)作為異質元素。

(2)非水性電解二次電池之製作

首先，將能夠插入且脫插入鋰離子的負電極活性材料與以苯乙烯為基的黏合劑以固定的比例(例如，98：2的質量比例)混合並加入水且將彼等混合而得負電極混合物。然後，將該等負電極混合物施加到用銅箔所形成的負電極之兩個表面上並將彼等輾軋成負電極。有關負電極活性材料，適當者為能夠插入且脫插入鋰離子的以碳為基之材料，例如，石墨、碳黑、焦炭、玻璃狀碳、碳纖維或彼等的烘烤產物。另外，也可以使用能夠插入且脫插入鋰離子的氧化物，例如氧化錫或氧化鈦。

隨後，對按照上文所述製作成的各正電極d1到d5和按照上文比較實施例4所述製作成的正電極x4(使用$LiMn_{0.50}Co_{0.50}O_2$作為正電極活性材料)接著上一導線且對按照上文所述製作成的負電極接著上一導線，並將正電極與負電極以螺旋形式纏繞過由聚苯乙烯所形成的分隔物而分別得到螺旋電極元件。將每一種螺旋電極元件插置於電池鎧裝罐之內並於其後將每一導線連接到正電極端或負電極端。將具有溶解在碳酸伸乙基酯和碳酸二乙基酯3：7體積比混合溶劑內的$LiPF_6$之電解液注射到外鎧裝罐之內並將該外鎧裝罐密封而製作成分別具有550mAh電容的非水性電解二次

五、發明說明（18）

電池D1到D5和X4。該電池可具有任何形狀，例如，可為薄型，方形或圓筒型且該電池尺寸沒有特別限制。

將經由使用正電極d1到d5製作成的該等非水性電解二次電池設定為電池D1到D5且將使用正電極x4製作成的該非水性電解二次電池設定為電池X4。電解質不限於上文所述例子，不過對於鋰鹽（一種電解質鹽）而言宜於使用例如，$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$或$LiPF_{6-X}(C_nF_{2n+1})_X$（$1 \leqq X \leqq 6$，$n=1$，2）且可以將一或多種彼等混合使用。對於該電解質鹽的濃度沒有特別限制不過適宜者為每升電解液含0.2到1.5莫耳（0.2到1.5莫耳／升）之電解質鹽。

此外，碳酸伸丙基酯、碳酸伸乙基酯、碳酸伸丁基酯、碳酸二甲基酯、碳酸二乙基酯、碳酸甲基酯乙基酯或γ-丁內酯都適宜作為溶劑，且可以將一或多種彼等混合使用。較佳者為以碳酸酯為基的溶劑且較佳者為應該將環狀碳酸酯與非環狀碳酸酯混合使用。碳酸伸丙基酯或碳酸伸乙基酯為較佳的環狀碳酸酯而碳酸二甲基酯、碳酸二乙基酯或碳酸甲基酯乙基酯為較佳的非環狀碳酸酯。

5.檢驗

（1）電容保持率之測量

重複下述循環：於一循環中包括4.2V-500mA固定電流-固定電壓充電和500mA固定電流放電，其中對按照上文所述製作成的電池D1到D5和X4使用500mA（1It）充電電流在室溫（約25℃）大氣中充電到4.2V且在達到4.2V之後，於

五、發明說明 (19)

4.2V固定電壓下充電到達到25mA或更低的充電電流為止，停止充電10分鐘，然後將彼等以500mA (1It)放電電流放電而得到2.75V最後放電電壓。於每一循環之後得到一放電電容以計算每一循環的電容保持率(電容保持率(%)=(每一循環後的放電電容/一循環後的放電電容) X 100%)。其結果，得到第2圖中所顯示的結果。再者，於500循環之後計算電容保持率，得到第4圖所示結果。

從第2圖和弟4圖中所顯示的結果明顯可知，將異質元素(M=Al、Mg、Sn、Ti、Zr)加到以Li-Mn-Co為基的正電極活性材料且使該異質元素(M= Al、Mg、Sn、Ti、Zr)取代彼等中的一部份一正電極活性材料$LiMn_{0.49}Co_{0.49}Al_{0.02}O_2$、一正電極活性材料$LiMn_{0.49}Co_{0.49}Mg_{0.02}O_2$、一正電極活性材料$LiMn_{0.49}Co_{0.49}Sn_{0.02}O_2$、一正電極活性材料$LiMn_{0.49}Co_{0.49}Ti_{0.02}O_2$、和一正電極活性材料$LiMn_{0.49}Co_{0.49}Zr_{0.02}O_2$。如此，顯然地可以增進其電容保持率。其原因在於將該異質元素(M)例如Al、Mg、Sn、Ti或Zr取代一部份以Li-Mn-Co為基的正電極活性材料可以使層狀構造的結晶性獲得穩定化之故。

雖然其他元素例如Ni、Ca和Fe都有經過研究作為異質元素，但都不能觀測到電容保持率增進效用。其原因在於取代之後的晶體形狀和晶體尺寸都有問題之故。於此等方面，有需要進行合成使得由通式$Li_xMn_aCo_bM_cO_2$所表之正電極活性材料之x值調定到$0.9 \leqq x \leqq 1.1$且使得a值和b值分別調定在$0.45 \leqq a \leqq 0.55$和$0.45 \leqq b \leqq 0.55$並從Al、Mg、Sn、

五、發明說明 (20)

Ti和Zr選用該異質元素(M)。

(2)充電之後的高溫保持特性

另外，對按照上文所述製作成的電池D1到D5和X4使用500mA (1It)充電電流在室溫大氣中充電到4.2V且在達到4.2V之後，於4.2V固定電壓下充電到達到25mA或更低的充電電流為止，然後於60℃大氣下保存20天。將保存之後的電池D1到D5和X4使用500mA (1It)放電電流予以放電到2.75V的最後放電電壓而從放電時間得到保存後放電電容(after-preservation discharge capacity)，並取得相對於保存前放電電容的比例以計算電容保持率(%)。如此，得到第5圖中所顯示的結果。另外，將彼等再度放電而從放電時間得到回復放電電容和相對於保存前放電電容的比例，由是計算出電容回復率(%)。如此，得到第5圖中所顯示的結果。再者，從每一電池D1到D5和X4在保存之後的厚度增加率計算電池膨脹率(最大值)(各電池保存之前的厚度經該保存之後的厚度增率)。如此，得到第5圖中所顯示的結果。

(3)放電後的高溫保持特性

對按照上文所述製作成的電池D1到D5和X4使用500mA (1It)充電電流在室溫大氣中充電到4.2V且在達到4.2V之後，於4.2V固定電壓下充電到達到25mA或更低的充電電流為止，然後將彼等以500mA (1It)放電電流放電而得到2.75V電池電壓，且於其後於60℃大氣下保存20天。將保存後的電池D1到D5和X4再度充電和放電而從其放電時間得

五、發明說明 (21)

到回復放電電容和相對於保存前放電電容的比例，由是計算出電容保持率(%)。如此，得到第5圖中所顯示的結果。再者，從每一電池D1到D5和X4在保存之後的厚度增加率計算電池膨脹率(最大值)(各電池保存之前的厚度經保存之後的厚度增率)。如此，得到第5圖中所顯示的結果。於第5圖中，保持率指的是電容保持率而回復率指的是電容回復率。

從第5圖中所顯示的結果明顯可知，於保存之後在4.2V的最後充電之下，電池D1到D5在電容保持率和電容回復率上的改良較電池X4更為大且前者的膨脹率也比電池X4的膨脹率較為低使壓制氣體產生的效果得以增進。此外，於保存之後在2.75V的最後放電之下，每一電池D1到D5在電容回復率上的改良較電池X4更為大且前者的膨脹率也比電池X4的膨脹率較為低使壓制氣體產生的效果得以增進。於目前，其詳細原因尚不清楚，不過可以推測者為除了經由異質元素取代對晶體構造所產生的穩定化作用之外，尚有在正電極的表面上形成一覆蓋層而壓制住與電解質的反應性。

6.異質元素(M)取代量的探討

接著，要探討異質元素的添加量。

(1)根據實施例21到24和比較實施例14的正電極活性材料

在將氫氧化鋰、氧化錳和氧化鈷分別溶解在苛性鈉溶液中之後，將彼等混合成具有預定的氫氧化鋰、氧化錳和氧化鈷莫耳比例以得到一混合溶液。隨後，加入氧化鈦並

五、發明說明（22）

與該混合溶液混合而具有預定的氫氧化鈷對氫氧化錳莫耳比例，且於其後將混合物置於500℃的低溫之下短暫地烘烤。其後，將該混合物置於800到1000℃的溫度下在一氣圍中烘烤以得到根據實施例21到24的個別正電極活性材料。將經製備成具有x：a：b：c=1：0.495：0.495：0.01(a+b+c=1.00)的正電極活性材料($LiMn_aCo_bTi_cO_2$)根據實施例21設定為正電極活性材料（$LiMn_{0.495}Co_{0.495}Ti_{0.01}O_2$）ε1。

類似地，將經製備成具有x：a：b：c=1：0.490：0.490：0.02(a+b+c=1.00)之正電極活性材料根據實施例22設定為正電極活性材料($LiMn_{0.490}Co_{0.490}Ti_{0.02}O_2$)ε2，將經製備成具有x：a：b：c=1：0.485：0.485：0.03(a+b+c=1.00)之正電極活性材料根據實施例23設定為正電極活性材料($LiMn_{0.485}Co_{0.485}Ti_{0.03}O_2$)ε3，將經製備成具有x：a：b：c=1：0.475：0.475：0.05(a+b+c=1.00)之正電極活性材料根據實施例24設定為正電極活性材料($LiMn_{0.475}Co_{0.475}Ti_{0.05}O_2$)ε4，且將經製備成具有x：a：b：c=1：0.450：0.450：0.10(a+b+c=1.00)之正電極活性材料根據比較實施例14設定為正電極活性材料($LiMn_{0.450}Co_{0.450}Ti_{0.10}O_2$)χ14。

(2)根據實施例25到28和比較實施例15的正電極活性材料

另外，在將氫氧化鋰、氧化錳和氧化鈷分別溶解在苛性鈉溶液中之後，將彼等混合成具有預定的氫氧化鋰、氧化錳和氧化鈷莫耳比例以得到一混合溶液。隨後，加入氧化鋁並與該混合溶液混合而具有預定的氫氧化鈷對氫氧化

五、發明說明（23）

錳莫耳比例，且於其後將混合物置於500℃的低溫之下短暫地烘烤。其後，將該混合物置於800到1000℃的溫度下在一氣圍中烘烤以得到根據實施例25到28的個別正電極活性材料。將經製備成具有x：a：b：c=1：0.495：0.495：0.01(a+b+c=1.00)的正電極活性材料($LiMn_aCo_bAl_cO_2$)根據實施例25設定為正電極活性材料($LiMn_{0.495}Co_{0.495}Al_{0.01}O_2$)ζ1。

類似地，將經製備成具有x：a：b：c=1：0.490：0.490：0.02(a+b+c=1.00)之正電極活性材料根據實施例26設定為正電極活性材料($LiMn_{0.490}Co_{0.490}Al_{0.02}O_2$)ζ2，將經製備成具有x：a：b：c=1：0.485：0.485：0.03(a+b+c=1.00)之正電極活性材料根據實施例27設定為正電極活性材料($LiMn_{0.485}Co_{0.485}Al_{0.03}O_2$)ζ3，將經製備成具有x：a：b：c=1：0.475：0.475：0.05(a+b+c=1.00)之正電極活性材料根據實施例28設定為正電極活性材料($LiMn_{0.475}Co_{0.475}Al_{0.05}O_2$)ζ4。另外，將經製備成具有x：a：b：c=1：0.450：0.450：0.10(a+b+c=1.00)之正電極活性材料根據比較實施例15設定為正電極活性材料($LiMn_{0.450}Co_{0.450}Al_{0.10}O_2$)χ15。

(3)根據實施例29到32和比較實施例16的正電極活性材料

另外，在將氫氧化鋰、氧化錳和氧化鈷分別溶解在苛性鈉溶液中之後，將彼等混合成具有預定的氫氧化鋰、氧化錳和氧化鈷莫耳比例以得到一混合溶液。隨後，加入氧化鎂並與該混合溶液混合而具有預定的氫氧化鈷對氫氧化

五、發明說明 (24)

錳莫耳比例，且於其後將混合物置於500℃的低溫之下短暫地烘烤。其後，將該混合物置於800到1000℃的溫度下在一氣圍中烘烤以得到根據實施例29到32的個別正電極活性材料。將經製備成具有x：a：b：c=1：0.495：0.495：0.01(a+b+c=1.00)的正電極活性材料($LiMn_aCo_bMg_cO_2$)根據實施例29設定為正電極活性材料($LiMn_{0.495}Co_{0.495}Al_{0.01}O_2$)$\eta$1。

類似地，將經製備成具有x：a：b：c=1：0.490：0.490：0.02(a+b+c=1.00)之正電極活性材料根據實施例30設定為正電極活性材料($LiMn_{0.490}Co_{0.490}Mg_{0.02}O_2$)$\eta$2，將經製備成具有x：a：b：c=1：0.485：0.485：0.03(a+b+c=1.00)之正電極活性材料根據實施例31設定為正電極活性材料($LiMn_{0.485}Co_{0.485}Mg_{0.03}O_2$)$\eta$3，將經製備成具有x：a：b：c=1：0.475：0.475：0.05(a+b+c=1.00)之正電極活性材料根據實施例32設定為正電極活性材料($LiMn_{0.475}Co_{0.475}Mg_{0.05}O_2$)$\eta$4。另外，將經製備成具有x：a：b：c=1：0.450：0.450：0.10(a+b+c=1.00)之正電極活性材料根據比較實施例16設定為正電極活性材料($LiMn_{0.450}Co_{0.450}Mg_{0.10}O_2$)$\chi$16。

於取得根據諸實施例的正電極活性材料ε1至ε5、ζ1至ζ4和η1到η4的X-射線繞射圖樣之時，都沒有觀測到$LiCoO_2$和Li_2MnO_3的譜峰且測得α-$NaFeO_2$型晶體構造(具有單一相的層狀晶體構造)。另外，於取得正電極活性材料χ14和χ16的X-射線繞射圖樣之時，觀測到$LiCoO_2$和

五、發明說明（25）

Li_2MnO_3的譜峰且測得具有三相的晶體構造之混合物。

隨後，按照上文所述相同方式使用正電極活性材料ε1至ε4、ζ1至ζ4、η1到η4和χ14到χ16製作正電極e1到e4、f1到f4、g1到g4和x14到x16並按照上文所述相同方式使用負電極製作成非水性電解二次電池E1到E4、F1到F4、G1到G4和X14到X16。對如此製作成的電池E1到E4、F1到F4、G1到G4和X14到X16使用500mA（1It）充電電流在室溫（約25℃）大氣中充電到4.2V且在達到4.2V之後，於4.2V固定電壓下充電到達到25mA或更低的充電電流為止，停止充電10分鐘，然後將彼等以500mA（1It）放電電流放電而得到2.75V最後放電電壓。其後，根據方程式(1)計算充電/放電效率而得到第6圖中所顯示的結果。

另外，重複循環檢驗，於一循環中包括4.2V-500mA固定電流-固定電壓充電和500mA固定電流放電，其中對按照上文所述製作成的電池E1到E4、F1到F4、G1到G4和X14到X16使用500mA（1It）充電電流在室溫（約25℃）大氣中充電到4.2V且在達到4.2V之後，於4.2V固定電壓下充電到達到25mA或更低的充電電流為止，停止充電10分鐘，然後將彼等以500mA（1It）放電電流放電而得到2.75V最後放電電壓。在計算500次循環後的電容保持率（500循環後的放電電容/一循環後的放電電容）X 100%）之時，得到第6圖中所顯示的結果。於第6圖中，根據比較實施例4的正電極活性材料亦表示該電池X4使用x4。

從第6圖中所顯示的結果明顯可知，使用根據比較實

五、發明說明 (26)

施例14到16的正電極活性材料x14到x16之電池X14到X16，其中異質元素例如Ti、Al或Mg的取代量為0.10莫耳%者，分別得到減低的電容保持率和起始充電/放電效率。其原因如下所述。當異質元素例如Ti、Al或Mg的取代量超過0.05莫耳%之時，其晶體構造傾向於具有兩相或更多相。所以，當異質元素例如Ti、Al或Mg的取代量太過於增加之時，難以維持住其晶體構造。如此一來，有需要將異質元素例如Ti、Al或Mg的取代量設定為0.05莫耳%(c=0.05)或更低者。

7.(a+b+c)值與晶體形狀之間的關係

接著，要探討由通式$Li_xMn_aCo_bM_cO_2$所表正電極活性材料的(a+b+c)值與晶體形狀之間的關係。

首先，將氫氧化鋰、氧化錳、氧化鈷和氧化鈦摻合得到如第7圖所示組成物(x=1.0，a/b=1，a≧0.45，b≦0.55，0.0<c≦0.05)並以上文所述的相同方式烘烤而得到根據實施例33到37的正電極活性材料θ1到θ5和根據比較實施例17的正電極活性材料χ17。

另外，將氫氧化鋰、氧化錳、氧化鈷和氧化鈦摻合得到如第7圖所示組成物(x=1.0，a≧0.45，b≦0.55，a>b，0.0<c≦0.05)並以上文所述的相同方式烘烤而得到根據實施例38到42的正電極活性材料ι1到ι5和根據比較實施例18的正電極活性材料χ18。再者，將氫氧化鋰、氧化錳、氧化鈷和氧化鈦摻合得到如第7圖所示組成物(x=1.0，a≧0.45，b≦0.55，b>a，0.0<c≦0.05)並以上文

五、發明說明 (28)

化錳等錳化合物。再者，雖然在具體實例中，係以氧化鈷作為鈷源之例子進行說明，不過除了氧化鈷之外，可以使用例如碳酸鈷、氫氧化鈷、或硫酸鈷等鈷化合物。

另外，雖然在具體實例中，係以氫氧化物溶液的狀態將氫氧化鋰、氧化錳、氧化鈷和氧化鈦混合，於其中添加異質元素及接著烘烤之例子來說明，不過，該鋰源、錳源、鈷源和異質元素也可以用固相狀態來烘烤。

再者，雖然在具體實例中，於異質元素例如Ti、Al、Mg、Sn或Zr的添加中係添加Ti、Al、Mg、Sn或Zr的氧化物之例子來說明，不過，不一定都要採用Ti、Al、Mg、Sn或Zr的氧化物，也可以添加Ti、Al、Mg、Sn或Zr的硫化物或Ti、Al、Mg、Sn或Zr的氫氧化物。

另外，雖然在具體實例中，係以將本發明應用於使用有機電解質的非水性電解二次電池之例子來說明，不過，顯然者，本發明不限於有機電解質，而可以應用於使用聚合物固體電解質的非水性電解二次電池。於此種情況中，做為聚合物固體電解質者，較佳者為使用凝膠狀固體電解質，其係經由將以聚碳酸酯為基的固體聚合物，以聚丙烯腈為基的固體聚合物，包括彼等兩者或更多者的共聚物或交聯聚合物及以氟為基的固體聚合物例如聚偏二氟乙烯(PVdF)，鋰鹽與電解質等組合而得者。

圖式簡單說明

[圖式之簡略說明]

第1圖為顯示出放電曲線(單位活性材料電容(mAh/g)與放電電壓(鋰對抗電極的電位)之間的關係)之圖解，且

第2圖為顯示出充電/放電循環與電容保持率之間的關係之圖解。

第3圖為顯示出在本發明中1克各種正電極所含活性材料的放電電容(mAh/g)之表。

第4圖為顯示出在本發明中於500循環之後的電容保持率之表。

第5圖為顯示出在本發明中經保存的電池所具回復放電電容與電池膨脹率之表。

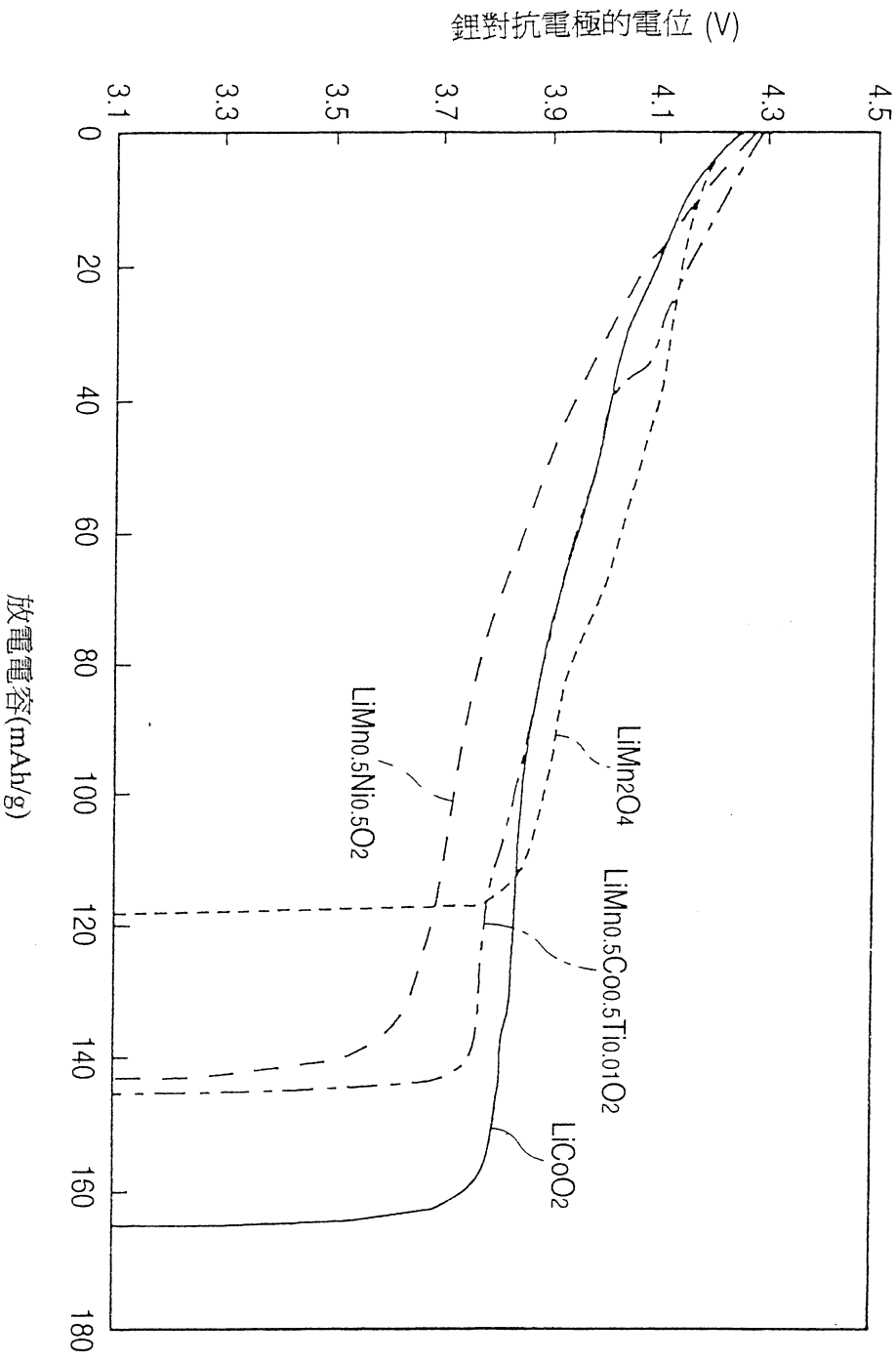
第6圖為顯示出在本發明其他具體實例中於500循環之後的電容保持率之表。

第7圖為顯示出在本發明中於正電極活性材料所具諸值與其晶體構造之間的關係之表。

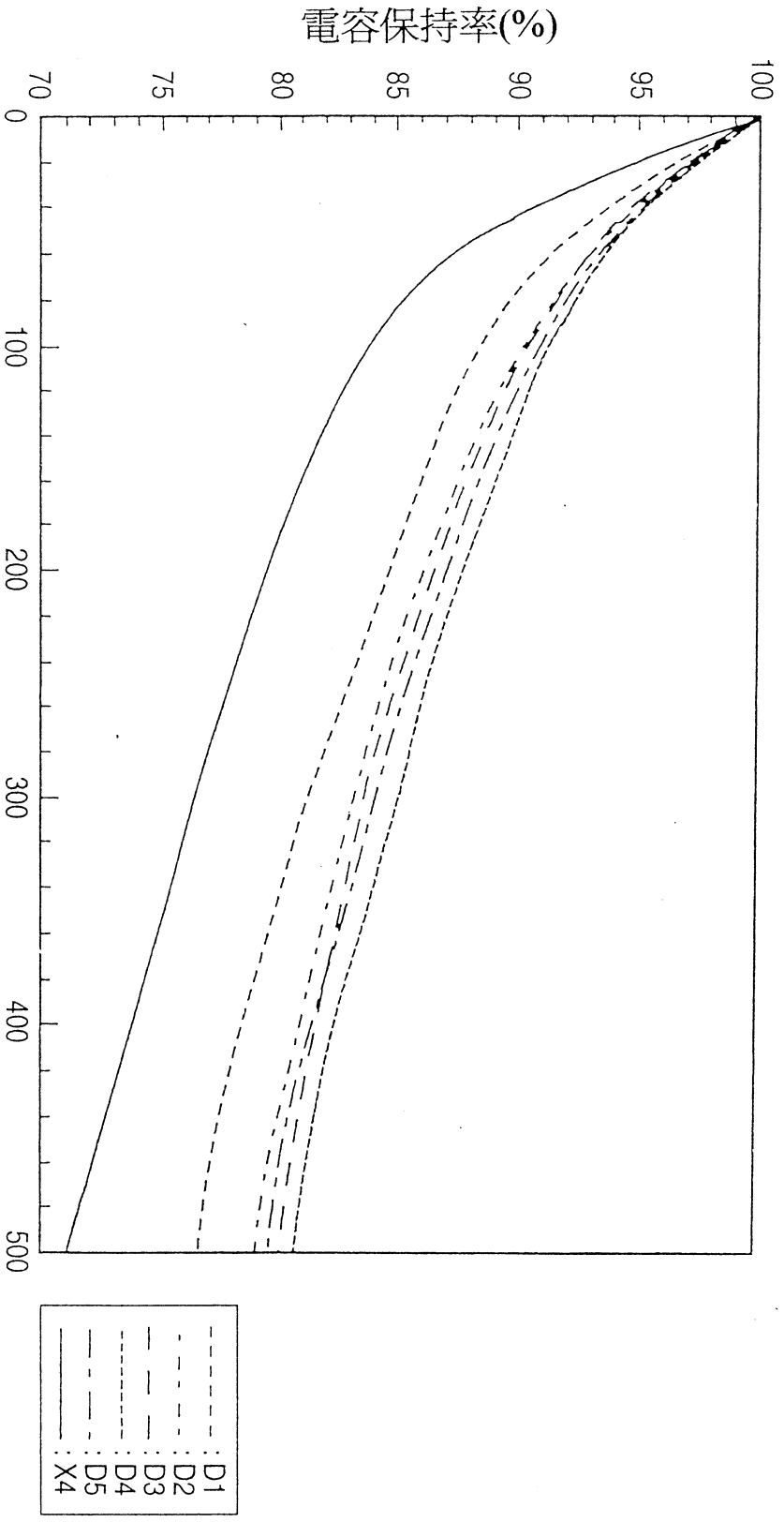
四、中文發明摘要　（發明之名稱：非水性電解二次電池）

英文發明摘要　（發明之名稱：NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY）

material capable of intercalating and deintercalating lithium ion, a separator for separating the positive electrode from the negative electrode, and a nonacqueous electrolyte.


鋰對抗電極的電位 (V)
4.5
4.3
4.1
3.9
3.7
3.5
3.3
3.1
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
放電電容(mAh/g)
LiMn2O4
LiMn0.5Co0.5Ti0.01O2
LiMn0.5Ni0.5O2
LiCoO2

第 1 圖


電容保持率(%)
70
75
80
85
90
95
100
0
100
200
300
400
500
循環次數(次)
: D1
: D2
: D3
: D4
: D5
: X4

第 2 圖

正電極類別	正電極活性材料的晶體結構項目					放電電容 (mAh/g)	操作電壓 (V)	起始充電/放電效率 (%)	放電曲線
	a	b	M	c	晶體形狀				
x 8	0.40	0.60	鈦	0.01	三 相	124.1	3.57	92.4	兩階段
a 1	0.45	0.55	鈦	0.01	單 相	140.3	3.88	96.3	平直
a 2	0.475	0.525	鈦	0.01	單 相	144.2	3.89	96.4	平直
a 3	0.50	0.50	鈦	0.01	單 相	144.9	3.91	96.2	平直
a 4	0.525	0.475	鈦	0.01	單 相	144.5	3.90	96.5	平直
a 5	0.55	0.45	鈦	0.01	單 相	141.0	3.89	96.1	平直
x 9	0.60	0.40	鈦	0.01	三 相	126.2	3.60	92.9	兩階段
x 10	0.40	0.60	鋁	0.01	三 相	124.3	3.60	92.7	兩階段
b 1	0.45	0.55	鋁	0.01	單 相	140.0	3.90	96.4	平直
b 2	0.475	0.525	鋁	0.01	單 相	143.9	3.89	96.1	平直
b 3	0.50	0.50	鋁	0.01	單 相	144.7	3.89	96.5	平直
b 4	0.525	0.475	鋁	0.01	單 相	144.4	3.88	96.6	平直
b 5	0.55	0.45	鋁	0.01	單 相	141.6	3.87	96.3	平直
x 11	0.60	0.40	鋁	0.01	三 相	127.0	3.64	93.4	兩階段
x 12	0.40	0.60	鎂	0.01	三 相	124.3	3.57	93.1	兩階段
c 1	0.45	0.55	鎂	0.01	單 相	140.0	3.87	96.2	平直
c 2	0.475	0.525	鎂	0.01	單 相	143.9	3.90	96.3	平直
c 3	0.50	0.50	鎂	0.01	單 相	144.7	3.88	96.2	平直
c 4	0.525	0.475	鎂	0.01	單 相	144.4	3.91	96.1	平直
c 5	0.55	0.45	鎂	0.01	單 相	141.6	3.90	96.3	平直
x 13	0.60	0.40	鎂	0.01	三 相	127.0	3.61	93.0	兩階段
x 1	0.40	0.60	無		三 相	124.9	3.59	92.8	兩階段
x 2	0.45	0.55	無		單 相	140.6	3.88	96.1	平直
x 3	0.475	0.525	無		單 相	144.9	3.89	96.0	平直
x 4	0.50	0.50	無		單 相	145.2	3.90	96.3	平直
x 5	0.525	0.475	無		單 相	144.8	3.88	96.2	平直
x 6	0.55	0.45	無		單 相	141.3	3.87	95.9	平直
x 7	0.60	0.40	無		三 相	126.5	3.62	93.1	兩階段

I230482

第 3 圖

電池類別	正電極活性材料項目				500循環後 電容保持率 (%)
	a	b	M	c	
D1	0.49	0.49	鋁	0.02	76.6
D2	0.49	0.49	鎂	0.02	79.1
D3	0.49	0.49	錫	0.02	80.1
D4	0.49	0.49	鈦	0.02	80.6
D5	0.49	0.49	鋯	0.02	79.8
X4	0.50	0.50	無		71.0

第4圖

電池類別	正電極活性材料項目				保存後 4.2 伏最後充電(%)			保存後 2.75 伏最後放電(%)	
	a	b	M	c	保持率	回復率	膨脹率	回復率	膨脹率
D 1	0.49	0.49	鋁	0.02	75.6	87.6	10.2	92.7	7.9
D 2	0.49	0.49	鎂	0.02	75.4	87.9	9.9	93.1	8.1
D 3	0.49	0.49	錫	0.02	74.3	85.9	11.3	91.2	10.1
D 4	0.49	0.49	鈦	0.02	74.6	86.7	11.6	91.6	10.4
D 5	0.49	0.49	鋯	0.02	74.2	86.2	11.0	91.1	10.0
X 4	0.50	0.50	無		71.3	80.9	14.6	88.4	11.3

第 5 圖

I230482

電池類別	正電極活性材料的晶體結構					500循環後電容保持率(%)	充電/放電效率(%)
	a	b	M	c	晶體形狀		
E 1	0.495	0.495	鈦	0.01	單相	80.4	96.5
E 2	0.490	0.490	鈦	0.02	單相	80.6	96.7
E 3	0.485	0.485	鈦	0.03	單相	80.3	96.8
E 4	0.475	0.475	鈦	0.05	單相	80.4	96.6
X 14	0.450	0.450	鈦	0.10	三相	68.9	92.1
F 1	0.495	0.495	鋁	0.01	單相	76.4	96.3
F 2	0.490	0.490	鋁	0.02	單相	76.5	96.6
F 3	0.485	0.485	鋁	0.03	單相	76.5	96.5
F 4	0.475	0.475	鋁	0.05	單相	76.3	96.3
X 15	0.450	0.450	鋁	0.10	三相	63.4	91.9
G 1	0.495	0.495	鎂	0.01	單相	79.1	96.2
G 2	0.490	0.490	鎂	0.02	單相	79.3	96.1
G 3	0.485	0.485	鎂	0.03	單相	79.3	96.5
G 4	0.475	0.475	鎂	0.05	單相	79.0	96.4
X 16	0.450	0.450	鎂	0.10	三相	67.9	92.3
X 4	0.50	0.50	無		單相	71.0	96.3

第 6 圖

I230482

電池類別	正電極性材料的晶體結構項目				
	a	b	c	a+b+c	晶體形狀
θ1	0.45	0.45	0.01	0.91	單相
θ2	0.47	0.47	0.01	0.95	單相
θ3	0.49	0.49	0.02	1.00	單相
θ4	0.51	0.51	0.03	1.05	單相
θ5	0.53	0.53	0.04	1.10	單相
χ17	0.55	0.55	0.05	1.15	三相
ι1	0.46	0.45	0.01	0.92	單相
ι2	0.47	0.46	0.02	0.95	單相
ι3	0.49	0.48	0.03	1.00	單相
ι4	0.51	0.50	0.04	1.05	單相
ι5	0.53	0.52	0.05	1.10	單相
χ18	0.55	0.54	0.05	1.14	三相
κ1	0.45	0.46	0.01	0.92	單相
κ2	0.46	0.47	0.02	0.95	單相
κ3	0.48	0.49	0.03	1.00	單相
κ4	0.50	0.51	0.04	1.05	單相
κ5	0.52	0.53	0.05	1.10	單相
χ19	0.54	0.55	0.05	1.14	三相

第7圖

五、發明說明 (4)

活性材料包括具有層狀晶體結構且可由通式 $Li_xMn_aCo_bM_cO_2$ ($0.9 \leqq x \leqq 1.1$, $0.45 \leqq a \leqq 0.55$, $0.45 \leqq b \leqq 0.55$, $0 < c \leqq 0.05$且 $0.9 < a+b+c \leqq 1.1$且 M為選自下列之中的一種：Al、Mg、Sn、Ti和 Zr)所表之含鋰複合氧化物；一負電極，其含有一能夠插入且脫插入鋰離子的負電極活性材料；一分隔物，用以分隔該正電極與該負電極；及一非水性電解液。

當該由通式 $Li_xMn_aCo_bM_cO_2$所表之正電極活性材料之 a和 b值在 0.45到 0.55($0.45 \leqq a \leqq 0.55$, $0.45 \leqq b \leqq 0.55$)之間時，該層狀晶體結構亦為 α -$NaFeO_2$型晶體構造(單斜晶系構造)，沒有觀測到 $LiCoO_2$和 Li_2MnO_3的譜峰且彼等具有單一相致使得到一平坦的放電曲線。另一方面，當該 a和 b值超過 0.45到 0.55的範圍之時，會產生 $LiCoO_2$和 Li_2MnO_3的譜峰使得其晶體構造具有二或更多相致使其放電曲線也傾向於從放電結束分成兩階段。再者，出於實驗的結果，當該 a和 b值在 0.45到 0.55的範圍之時，其放電電容、放電操作電壓和起始充電/放電效率都可以獲得增進。

為此之故，需要進行一合成使得由通式 $Li_xMn_aCo_bM_cO_2$所表之正電極活性材料之 a和 b值分別經調定在 $0.45 \leqq a \leqq 0.55$和 $0.45 \leqq b \leqq 0.55$。於此情況中，具有此種層狀晶體構造的化合物不會具有許多如同在尖晶石型氧化錳鋰中一般可讓鋰離子嵌入與脫吸出之部位。為此原因之故，要將鋰離子嵌入到複數層之內及從複數層脫吸出。所以，由通式 $Li_xMn_aCo_bM_cO_2$所表之正電極活性材料之 x值最大到 1.1。

五、發明說明 (10)

有1：0.40(a=0.40)：0.60(b=0.60)的氫氧化鋰，氧化錳和氧化鈷莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.40}Co_{0.60}O_2$)根據比較實施例1設定為正電極活性材料χ 1。

類似地，將經製備成具有1：0.45(a=0.45)：0.55(b=0.55)的莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.45}Co_{0.55}O_2$)根據比較實施例2設定為正電極活性材料χ 2，將經製備成具有1：0.475(a=0.475)：0.525(b=0.525)的莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.475}Co_{0.525}O_2$)根據比較實施例3設定為正電極活性材料χ 3，將經製備成具有1：0.50(a=0.50)：0.50(b=0.50)的莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.50}Co_{0.50}O_2$)根據比較實施例4設定為正電極活性材料χ 4。

再者，將經製備成具有1：0.525(a=0.525)：0.475(b=0.475)的莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.525}Co_{0.475}O_2$)根據比較實施例5設定為正電極活性材料χ 5，將經製備成具有1：0.55(a=0.55)：0.45(b=0.45)的莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.55}Co_{0.45}O_2$)根據比較實施例6設定為正電極活性材料χ 6，且將經製備成具有1：0.60(a=0.60)：0.40(b=0.40)的莫耳比例之正電極活性材料($LiMn_{0.60}Co_{0.40}O_2$)根據比較實施例7設定為正電極活性材料χ 7。

於取得各正電極活性材料χ 1至χ 7的X-射線繞射圖樣之時，都沒有觀測到$LiCoO_2$和Li_2MnO_3的譜峰，然而卻測得在X_1及X_7具有三相的晶體構造，且在X_2至X_6具有單相的層狀晶體構造的混合物。

(5)比較實施例8和9

五、發明說明 (27)

所述的相同方式烘烤而得到根據實施例43到47的正電極活性材料κ 1到κ 5和根據比較實施例19的正電極活性材料χ 19。

從第7圖中所顯示的結果明顯可知，若由通式$Li_xMn_aCo_bM_cO_2$所表正電極活性材料的(a+b+c)值係在0.90到1.10範圍之內時，可以維持大的晶體結構。另一方面，如果(a+b+c)值超出0.90至1.10之範圍時，在X-射線繞射光譜中會出現$LiCoO_2$和Li_2MnO_3的譜峰而得到具有兩相或更多相的晶體構造之混合物。因此，有需要進行製備使得由通式$Li_xMn_aCo_bM_cO_2$所表之正電極活性材料所具(a+b+c)值為$0.9<a+b+c\leqq 1.10$。

如上文所說明者，於本發明中，提出一種含有一包括鋰之正電極活性材料的正電極，該正電極活性材料包括具有層狀晶體結構且可由通式$Li_xMn_aCo_bM_cO_2$($0.9\leqq x\leqq 1.1$，$0.45\leqq a\leqq 0.55$，$0.45\leqq b\leqq 0.55$，$0<c\leqq 0.05$且$0.9<a+b+c\leqq 1.1$且M為選自下列之中的一種：Al、Mg、Sn、Ti和Zr)所表示。如此一來，可以得到具有在4V區內幾乎等於氧化鈷鋰的背脊電位，具有大放電電容，且具有優良電池特性例如循環特性或高溫特性之非水性電解二次電池。

雖然在具體實例中，係以氫氧化鋰作為鋰源之例子進行說明，不過除了氫氧化鋰之外，可以使用例如碳酸鋰、硝酸鋰或硫酸鋰等鋰化合物。另外，雖然在具體實例中，係以氧化錳作為錳源之例子進行說明，不過除了氧化錳之外，可以使用例如氫氧化錳、硫酸錳、碳酸鋰、或氧氫氧

四、中文發明摘要 （發明之名稱：非水性電解二次電池）

根據本發明的一種非水性電解二次電池包括一含有一正電極活性材料的正電極，該正電極活性材料包括具有層狀晶體結構且可由通式 $Li_xMn_aCo_bM_cO_2$(0.9≦ x≦ 1.1，0.45≦ a≦ 0.55，0.45≦ b≦ 0.55，0<c≦ 0.05且 0.9<a+b+c≦ 1.1且 M為選自下列之中的一種：Al、Mg、Sn、Ti和 Zr)所表之含鋰複合氧化物；一負電極，含有一能夠插入且脫插入鋰離子的負電極活性材料；一分隔物，用以分隔該正電極與該負電極；及一非水性電解液。

英文發明摘要 （發明之名稱：NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY）

A nonaqueous electrolyte secondary battery according to the invention comprises a positive electrode containing a positive electrode active material including lithium containing composite oxide having a layer crystal structure represented by a general formula of $Li_xMn_aCo_bM_cO_2$(0.9≦ X ≦ 1.1, 0.45≦ a ≦ 0.55, 0.45≦ b ≦ 0.55, 0< c ≦ 0.05 and 0.9< a+b+c ≦ 1.1 are set and M is one kind selected from Al, Mg, Sn, Ti and Zr), a negative electrode containing a negative electrode active

六、申請專利範圍

1. 一種非水性電解二次電池，包括一含有一正電極活性材料的正電極，該正電極活性材料能夠插入且脫插入鋰離子；一負電極，含有一能夠插入且脫插入鋰離子的負電極活性材料；一分隔物，用以分隔該正電極與該負電極；及一非水性電解液，

其中該正電極活性材料包括具有層狀晶體結構且可由通式 $Li_xMn_aCo_bM_cO_2$（$0.9 \leqq x \leqq 1.1$，$0.45 \leqq a \leqq 0.55$，$0.45 \leqq b \leqq 0.55$，$0 < c \leqq 0.05$且$0.9 < a+b+c \leqq 1.1$且M為選自下列Al、Mg、Sn、Ti和Zr之中之一種）所表之含鋰複合氧化物。

2. 一種非水性電解二次電池，其包括一含有一正電極活性材料的正電極，該正電極活性材料能夠插入且脫插入鋰離子；一負電極，含有一能夠插入且脫插入鋰離子的負電極活性材料；一分隔物，用以分隔該正電極與該負電極；及一非水性電解液，

其中該正電極活性材料包括具有層狀晶體結構且可由通式 $Li_xMn_aCo_bM_cO_2$（$0.9 \leqq x \leqq 1.1$，$0.45 \leqq a \leqq 0.55$，$0.45 \leqq b \leqq 0.55$，$0 < c \leqq 0.05$，$0.9 < a+b+c \leqq 1.1$且$0.9 < a/b < 1.1$且M為選自下列Al、Mg、Sn、Ti和Zr之中之一種）所表之含鋰複合氧化物。