

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： 92107523

※申請日期： 92.04.02

※IPC 分類：H01M 4/8, 4/6, 1/40

壹、發明名稱：(中文/英文)

用於非水性電解質二次電池之正極活性材料及其製法

POSITIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS
ELECTROLYTE SECONDARY CELL AND PROCESS FOR
PREPARING THE SAME

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商馬克專利公司

MERCK PATENT GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 夏特勒

SCHUTTLER

2. 依爾門

EIERMANN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國達斯達特市法蘭克福路 250 號

FRANKFURTER STRASSE 250, 64293 DARMSTADT, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

參、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1.路迪格 歐斯登

RUEDIGER OESTEN

2.鈴木 龍太

RYUTA SUZUKI

3.新田 勝久

KATSUHISA NITTA

住居所地址：(中文/英文)

1.德國艾斯貝克市豪奇街 38 號

HOCHSTRASSE 38, 65665 ALSBACH, GERMANY

2.日本國福島縣岩城市天津湯 2-12-7 笠-山邊 A202

A202 KASA-YAMANOBÉ, 2-12-7 IZUMIAMATSUYU IWAKI-SHI,
FUKUSHIMA-PREF, JAPAN

3.日本國福島縣岩城市緒南代 1-3-2

1-3-2 SHONANDAI, IWAKI-SHI 971-8152, FUKUSHIMA-PREF,
JAPAN

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY

2.3. 均日本 JAPAN

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 2002 年 04 月 05 日 特願 2002-103764

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 2002 年 04 月 05 日 特願 2002-103764

2.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

3.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種用於非水性電解質二次電池之正極活性材料，其具有良好放電特性及改良之週期特性，同時保持操作安全性，且提供其製備方法。

【先前技術】

一般為鋰離子二次電池之非水性電解質二次電池之特色為與鎳鎘二次電池比較之下，具有較大之電動勢及較輕之重量，及其類者，且廣泛使用於筆記型電腦、攝影機等。就鋰離子電池組而言，需要有高容量、改良之安全性、及較低之製造成本，且就未來電動交通工具之應用而言，對於安全性及成本之要求特別高。

大部分目前市售之鋰離子二次電池中，採用包括鈷之材料作為正極活性材料。採用主要包含鈷之正極的二次電池具有優越之放電量；然而，其具有安全性之問題，當其接受較強刺激諸如高溫、高壓、過度充電、斷線及指甲刺穿時，可能發生漏液，更糟的情況是可能發生爆炸。其亦具有原料成本高昂之問題。最有可能解決此等問題之以錳為主的正極活性材料已獲得許多注意力，而採用該材料之鋰離子二次電池已市場化。然而，雖然採用以錳為主之正極活性材料之鋰離子二次電池具有優越之安全特性，但其週期特性較採用以鈷為主之正極活性材料的電池差，因此無法變成主流。其週期性退化在高溫下更為明顯。

一種藉由開發將外來元素摻雜於該正極活性材料內以改

善電池性質之技術係揭示於例如JP-A-H03-219571中；然而，雖其具有部分程度之改良，但尚未達到令人滿意之性能。已揭示另一種技術，其中於該正極活性材料表面上施加塗層，以改善電池性質。該種技術係揭示於例如JP-A-H09-171813、JP-A-H08-236114、JP-A-H08-222219、JP-A-H08-102332、JP-A-H07-288127、JP-A-H09-035715、JP-A-H11-185758、JP-A-2001-313034、WO97-49136、Electrochem. solid-state lett. (1999) p607等，但此項技術尚未達到令人滿意之性能。

本發明將解決之問題

是故，本發明之目的係提供一種使用於非水性電解質二次電池之正極活性材料，其具有改良之收電特性及良好之週期特性，同時保持安全性，且提供其製備方法。

解決問題之方式

本發明人為解決前述問題而積極進行研究，在研究期間，針對了一項重點，假設部分正極活性材料溶解於該電解質中，且於負極沉澱析出，以於重複充電/放電週期中改變電勢，且發現藉著於該正極活性材料上施加含有特定成份之塗層，以防止該正極活性材料溶解，會大幅改善該正極活性材料之安定性，因此可解決前述問題，最後完成了本發明。

【發明內容】

是故，本發明係關於一種正極活性材料，其包含一基質及一或多層用於塗覆該基質之料層，其中該料層中至少一

層係為一塗層，其包含一或多種金屬成份及一或多種選自由硫、硒、及碲所組成之群的成份。

本發明亦關於前述正極活性材料，其特徵為該塗層係含有兩種以上之金屬成份。

本發明另外關於前述正極活性材料，其特徵為該塗層中所含之金屬成份係為一或多種選自由鋰、鎂、鋁、矽、鉻、鐵、鋅、銻、銻、鎢、及銻所組成之群的成份。

本發明亦關於前述正極活性材料，其特徵為該基質係含有錳成份。

本發明另外關於前述正極活性材料，其特徵為該基質係具有尖晶石結構。

本發明亦關於前述正極活性材料，其特徵為該塗層係含有硫成份。

本發明亦關於一種非水性電解質二次電池，其係採用前述正極活性材料。

本發明另外關於一種製備正極活性材料之方法，包括：

- 將一基質分散於水中；
- 使用含有一或多種金屬成份及一或多種選自由硫、硒及碲所組成之群的成份之原料，作為塗覆原料；
- 在控制pH下，藉沉澱方法將該塗覆原料添加於該分散液中，以形成一塗層；及
- 在形成塗層之後，過濾該分散液，之後乾燥。

本發明亦關於前述用以製備正極活性材料之方法，其特徵為使用一含有錳成份之基質。

本發明另外關於前述製備正極活性材料之方法，其特徵為使用具有尖晶石結構之基質。

本發明亦關於前述製備正極活性材料之方法，其特徵為使用一金屬成份，其含有一或多種選自由鋰、鎂、鋁、矽、鉻、鐵、鋯、鈮、鈦、鎢及銻所組成之群的成份。

本發明另外關於前述製備正極活性材料之方法，其特徵為使用含硫材料作為塗覆原料。

本發明亦關於前述製備正極活性材料之方法，其特徵為含有一或多種金屬成份之原料與含有一或多種選自由硫、硒、及碲所組成之群的成份之原料同時添加或於其之前預先添加。

本發明正極活性材料係與含有金屬成份及特定成份之塗層一起施加，以改善其化學安定性及週期特性。因為本發明正極活性材料具有塗層，故高電位正極活性材料與電解質之間的接觸機率低，因此，使用此種材料之電池組於特別情況諸如過度充電及指甲刺穿之情況下具有高度安全性。使用錳基質作為正極活性材料時，在先前技術中成為問題之週期特性退化得到改善，甚至於高溫下亦保持良好之週期特性，因此，得到具有良好週期特性及高度安全性之正極活性材料。而且，本發明正極活性材料具有優越之製造適合性諸如過濾性，因此可輕易製造具有經確認之化學安定性的前述正極活性材料。

【實施方式】

本發明中，活性材料意指與充電/放電操作有關之成份，

於構成電池之元件中作為生成電位之主要成份，且包括活性材料及負極活性材料。本發明中，正極活性材料係意指整體正極活性材料，包括塗層，而基質係意指用於正極活性材料之塗覆前基材。而且，本發明中，正極係包括正極活性材料，除此之外，包括成份諸如導電劑、黏合劑及添加劑，其係進行充電/放電所需之成份。

本發明塗層中所含之金屬成份係包括鹼金屬、鹼土金屬、過渡金屬、半金屬諸如Pb及In，更佳金屬成份係為Li、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、W、及Ce。可選擇此等成份中之任何一種，以同時包括兩種以上之成份為佳。特佳成份係為Li、Mg、Al、Si、Cr、Fe、Zr、Nb、In、W、Ce，包括兩種以上之此等成份更佳。

用於導入金屬成份之原料可使用任何含有所需金屬成份之材料，包括金屬醇鹽、氟化物、氯化物、氯氧化物、溴化物、碘化物、氧化物、硫化物、硒化物、碲化物、氫氧化物、硝酸鹽、硫酸鹽、乙酸鹽、有機酸之鹽、金屬錯合物、及其類者。

除了金屬成份之外，本發明正極活性材料之塗層中所含成份係包括氧、硫、硒、碲、及特別是使用至少一種或多種選自硫、硒及碲之成份。特別是，氧及硫是較佳的。

用於導入除金屬成份以外之成份的原料可包括硫、氯化物、氯化物、溴化物、碘化物、氧化物、硫化物、硒化物、碲化物、氫氧化物、硝酸鹽、連二硫酸鹽、亞硫酸氫鹽、

亞硫酸鹽、焦硫酸鹽、硫酸鹽、硒酸鹽、碲酸鹽、乙酸鹽、及其他有機酸鹽類。此等原料可含有金屬成份，此情況下，可為與導入金屬成份所用原料相同之材料。較佳原料係包括硫化物、硒酸鹽、碲酸鹽、連二硫酸鹽、亞硫酸氫鹽、亞硫酸鹽、焦硫酸鹽、硫酸鹽、硒酸鹽、及碲酸鹽。

本發明正極活性材料若包括前述塗層，則可具有許多層；該最外表層以由含有前述成份之塗層構成為佳。

形成本發明塗層之方法可包括例如藉由加熱烘烤於前述材料表面上、電化學沉澱析出於該表面上、藉PVD、CVD等進行表面沉積、藉機械能諸如強力混合進行表面沉積、及於該表面上進行化學沉澱析出，其中，以於表面上進行化學沉澱析出為佳。

就於表面上進行化學沉澱析出之方法而言，可使用醇鹽方法、沉澱析出方法及其類者。該醇鹽方法可藉添加金屬醇鹽原料、水、及供其他必要成份使用之原料於一液體(由分散於分散媒質諸如醇中之基質所形成)中，以進行水解而進行。

該沉澱析出方法之實例有(1)添加該基質於溶解有含金屬成份之原料及其他必要原料之液體中，且視需要調整pH之方法，及(2)添加含有金屬成份之原料及含有其他必要成份之原料於一液體中，且視需要調整pH之方法，該液體係由分散於分散媒質諸如水中之基質所形成。

較佳係於添加含有金屬成份之原料及其他原料的同時進行pH調整為佳。控制pH以保持所需之值亦佳。所需值並非

必要為定值，其係於整體反應過程中經最佳化地設定。用於控制pH之材料可為水合物、氨、乙酸、鹽酸等之水溶液，此等材料之添加速率不需為定值，可變化以控制pH。氫氧化鋰或氨之水溶液係為使用於pH控制之較佳原料。控制pH之方法係包括以來自pH探針之迴饋為主之電控方法、及以添加高容量緩衝成份為主之化學控制方法。

設定pH值之範圍係視構成該基質之活性材料的種類及欲添加之原料而定。當使用例如 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$ 作為基質時，當含金屬之原料係為三氯化鐵時，較佳pH係為7.5至9.0，而硝酸鋅係為7.2至8.5，而氯氧化鋁係為1.5至6.0。此外，使用 LiMn_2O_4 作為基質時，當含金屬之原料係為氯化銻時，較佳pH係為3.0至6.0，而氯化鋁係為4.0至6.0，且鋁酸鈉係為8.0至12.0。

本發明塗層之較佳用量以用於基質之正極活性材料計係為0.1至10重量%，以0.2至5%較佳，而0.8至3%更佳。塗層之成份的分析可依各種方式進行。實例係包括使用原子吸收光譜之分析或藉由溶解試樣進行之ICP、及藉ESCA、SIMS等進行之分析。

用於表面塗覆之反應以於高溫下進行為佳；以不低於30℃且不高於95℃為佳，而不低於40℃且不高於80℃更佳。反應以於攪拌下進行亦佳。

較佳係於完成塗覆反應之後進行過濾為佳。因為在藉前述反應所得之塗覆試樣中，幾乎所有所添加之塗覆原料皆於塗覆時耗盡，故達到良好之過濾性。因此，前述反應之

製造適用性佳。經過濾之塗覆試樣可視需要進行加熱處理。熱處理之溫度以不低於 100°C 且不高於 750°C 為佳，而不低於 200°C 且不高於 500°C 更佳。

本發明中，各種正極活性材料皆可作為用以塗覆之基質。視欲構成之非水性電解質二次電池的種類而定，該基質可使用金屬氧化物等形成。例如，欲形成鋰離子非水性電解質二次電池時，可使用含有金屬成份諸如Co、Ni、Mn等之材料，尤其可提及 LiCoO_2 ， LiNiO_2 ， $\text{Li}_v\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0.4 \leq v \leq 1.05$ ， $0 \leq x \leq 0.20$ ， $0 \leq y \leq 0.50$ ， $0.40 \leq z \leq 2.10$)，且以 $\text{Li}_v\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0.4 \leq v \leq 1.05$ ， $0 \leq x \leq 0.20$ ， $0 \leq y \leq 0.50$ ， $0.40 \leq z \leq 2.10$)為佳。就安全性而言，以含有Mn之材料為佳，而具有尖晶石結構之材料亦佳。

可使用於本發明之負極活性材料係包括鹼金屬諸如鋰、鹼金屬合金、碳材料、及可包藏且釋出鹼金屬之氧化物。

可使用於本發明之非水性電解質溶液係包括例如丙二醇碳酸酯、乙二醇碳酸酯、碳酸二乙酯、碳酸甲酯乙酯、1,2-二甲氧乙烷、1,2-二乙氧乙烷、 γ -丁內酯、四氫呋喃、1,3-二噁烷、碳酸二丙酯、二乙醚、環丁砜、甲基環丁砜、乙腈、丙腈、苯甲醚、乙酸酯、丙酸酯等，亦可使用選自此等者之任何兩種以上的組合物。

就欲溶解於該非水性電解質溶液中之電解質而言，可使用鹼金屬諸如鋰及鈉之鹽類，視該非水性電解質溶液電池之種類而選擇適當之材料。例如，若為鋰離子二次電池，則可使用 LiClO_4 ， LiAsF_6 ， LiPF_6 ， LiBF_4 ， LiCF_3SO_3 ，

$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ 等，亦可混合此等材料中之任一種。

雖然對於包括本發明正極活性材料之非水性電解質二次電池的形狀無限制，但該形狀之實例係包括例如圓柱形、正方形、硬幣形、鈕扣形、紙片形等。

該非水性電解質二次電池之應用亦無限制，其可使用於筆記型電腦、行動電話、攝影機、數位相機、攜帶式MD、攜帶式遊戲機、攜帶式CD播放機、備用電源、汽車、大型儲存電池組及其類者。

實施例

參照實施例進一步詳述本發明，但此等實施例不限制本發明。

實施例1

500克水於攪拌下添加於100克具有尖晶石結構而作為該正極活性材料之基質的 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中。混合物溫度調於60℃，添加藉著將4.66克氯化鈷六水合物及0.40克亞硫酸鈉溶解於50克水中所製備之液體，在此同時藉由適當地添加1%氫氧化鋰水溶液，將pH調整於8.5。完成添加時，該混合物再攪拌一小時，之後過濾。所濾出之試樣分散於500克水中，再次過濾，在重複此程序兩次之後，進行乾燥。該試樣隨之於450℃下熱處理30分鐘，以得到實施例1之試樣S1。該塗層含有鈷、氧及硫。

實施例2

500克水於攪拌下添加於100克具有尖晶石結構而作為該

正極活性材料之基質的 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中。混合物溫度調於 45°C ，添加1%乙酸水溶液，直至pH到達5.4。之後，添加藉著將4.73克氯化鋁六水合物及0.56克硫酸鋰單水合物溶解於50克水中所製備之液體，在此同時藉由適當地添加1%氫氧化鋰水溶液，將pH調整於5.4。完成添加時，該混合物再攪拌10小時，之後過濾。所濾出之試樣分散於500克水中，再次過濾，在重複此程序兩次之後，進行乾燥。該試樣隨之於 290°C 下熱處理30分鐘，以得到實施例2之試樣S2。該塗層含有鋁、氧及硫。

實施例3

500克水於攪拌下添加於100克具有尖晶石結構而作為該正極活性材料之基質的 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ 中。混合物溫度調於 75°C ，添加藉著將3.92克氯化鐵四水合物及0.20克亞硫酸鈉溶解於50克水中所製備之液體，在此同時藉由適當地添加1%氨水溶液，將pH調整於8.3。完成添加時，該混合物再攪拌一小時，之後過濾。所濾出之試樣分散於500克水中，再次過濾，在重複此程序兩次之後，進行乾燥。該試樣隨之於 450°C 下熱處理20分鐘，以得到實施例3之試樣S3。該塗層含有鐵、氧及硫。

實施例4

500克水於攪拌下添加於100克具有尖晶石結構而作為該正極活性材料之基質的 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ 中。混合物溫度調於 60°C ，添加藉著將2.67克氯化鋅及0.20克亞硫酸鈉溶解於50克水中所製備之液體，在此同時藉由適當地添加1%氨

水溶液，將pH調整於7.5。完成添加時，該混合物再攪拌3小時，之後過濾。所濾出之試樣分散於500克水中，再次過濾，進行乾燥。該試樣隨之於480°C下熱處理20分鐘，以得到實施例4之試樣S4。該塗層含有鋅、氧及硫。

實施例5

500克水於攪拌下添加於100克具有尖晶石結構而作為該正極活性材料之基質的 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及1.10克乙酸酐鋰中。混合物溫度調於60°C，添加藉著將4.66克氯化鋁六水合物及0.40克亞硫酸鈉溶解於50克水中所製備之液體，在此同時藉由適當地添加1%氫氧化鋰水溶液，將pH調整於8.5。完成添加時，該混合物再攪拌一小時，之後過濾。所濾出之試樣分散於500克水中，再次過濾，在重複此程序兩次之後，進行乾燥。該試樣隨之於450°C下熱處理30分鐘，以得到實施例5之試樣S5。該塗層含有鈷、鋰、氧及硫。

實施例6

500克水於攪拌下添加於100克具有尖晶石結構而作為該正極活性材料之基質的 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中。混合物溫度調於45°C，添加藉著將1.10克乙酸鋰溶解於50克1.5%乙酸水溶液中所製備之液體，在此同時藉由適當地添加1%氫氧化鋰水溶液，將pH調整於5.4。完成添加時，該混合物再攪拌10小時，之後過濾。所濾出之試樣分散於500克水中，再次過濾，在重複此程序兩次之後，進行乾燥。該試樣隨之於290°C下熱處理30分鐘，以得到實施例6之試樣S6。該塗層含有鋁、鋰、氧及硫。

實施例 7

500克水於攪拌下添加於100克具有尖晶石結構而作為該正極活性材料之基質的 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中。混合物溫度調於45℃，添加1%乙酸水溶液，直至pH到達5.3。之後，添加藉著將4.26克氯化鋁六水合物、0.58克氯化銻六水合物及0.21克硫酸鋰單水合物溶解於50克水中所製備之液體，在此同時藉由適當地添加1%氫氧化鋰水溶液，將pH調整於5.3。完成添加時，該混合物再攪拌10小時，之後過濾。所濾出之試樣分散於500克水中，再次過濾，在重複此程序兩次之後，進行乾燥。該試樣隨之於290℃下熱處理30分鐘，以得到實施例7之試樣S7。該塗層含有鋁、銻、氧及硫。

實施例 8

500克水於攪拌下添加於100克具有尖晶石結構而作為該正極活性材料之基質的 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中。混合物溫度調於45℃，添加1%乙酸水溶液，直至pH到達5.8。之後，添加藉著將4.26克氯化鋁六水合物、0.47克氯化鈷六水合物及0.20克亞硫酸鈉溶解於50克水中所製備之液體，在此同時藉由適當地添加1%氫氧化鋰水溶液，將pH調整於5.8。完成添加時，該混合物再添加1%氫氧化鋰水溶液，以將其pH提高至8.5，攪拌3小時，之後過濾。所濾出之試樣分散於500克水中，再次過濾，在重複此程序兩次之後，進行乾燥。該試樣隨之於290℃下熱處理30分鐘，以得到實施例8之試樣S8。該塗層含有鋁、鈷、氧及硫。

實施例 9

實施例9之試樣S9係依實施例8之方式製備，不同處係使用 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$ 作為正極活性材料之基質。該塗層係含有鋁、鈷、氧及硫。

實施例10

實施例10之試樣10係依實施例8之方式製備，不同處係使用 LiCoO_2 作為正極活性材料之基質。該塗層係含有鋁、鈷、氧及硫。

實施例11

500克水於攪拌下添加於100克具有尖晶石結構而作為該正極活性材料之基質的 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中。混合物溫度調於45℃，添加1%乙酸水溶液，直至pH到達5.3。之後，添加藉著將0.52克三氯化鉻六水合物溶解於10克水中所製備之液體，在此同時藉由適當地添加1%氫氧化鋰水溶液，將pH調整於5.3。該混合物中添加1%氫氧化鋰水溶液，直至pH為5.8，之後添加藉著將4.26克氯化鋁六水合物、0.47克氯化鈷六水合物、及0.20克亞硫酸鈉溶解於50克水中所製備之液體，此時藉由適當地添加1%氫氧化鋰水溶液，將pH調至5.8。完成添加時，該混合物再添加1%氫氧化鋰水溶液，以將其pH提高至8.5，攪拌3小時，之後過濾。所濾出之試樣分散於500克水中，再次過濾，在重複此程序兩次之後，進行乾燥。該試樣隨之於290℃下熱處理30分鐘，以得到實施例11之試樣S11。該塗層含有鋁、鈷、鉻、氧及硫。

實施例12

500克水於攪拌下添加於100克具有尖晶石結構而作為該

正極活性材料之基質的 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中。混合物溫度調於 45°C ，添加1%乙酸水溶液，直至pH到達5.3。之後，添加藉著將0.73克三氯化銻七水合物溶解於10克水中所製備之液體，在此同時藉由適當地添加1%氫氧化鋰水溶液，將pH調整於5.3。該混合物中添加1%氫氧化鋰水溶液，直至pH為5.8，之後添加藉著將4.26克氯化鋁六水合物、0.47克氯化鈷六水合物、及0.20克亞硫酸鈉溶解於50克水中所製備之液體，此時藉由適當地添加1%氫氧化鋰水溶液，將pH調至5.8。完成添加時，該混合物再添加1%氫氧化鋰水溶液，以將其pH提高至8.5，攪拌3小時，之後過濾。所濾出之試樣分散於500克水中，再次過濾，在重複此程序兩次之後，進行乾燥。該試樣隨之於 290°C 下熱處理30分鐘，以得到實施例12之試樣S12。該塗層含有鋁、鈷、銻、氧及硫。

實施例13

500克水於攪拌下添加於100克具有尖晶石結構而作為該正極活性材料之基質的 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及0.20克亞硫酸鈉中。混合物溫度調於 45°C ，添加1%乙酸水溶液，直至pH到達5.8。之後，添加藉著將4.26克氯化鋁六水合物及0.47克氯化鈷六水合物溶解於50克水中所製備之液體，此時藉由適當地添加1%氫氧化鋰水溶液，將pH調至5.8。完成添加時，該混合物再添加1%氫氧化鋰水溶液，以將其pH提高至8.5，攪拌3小時，之後過濾。所濾出之試樣分散於500克水中，再次過濾，在重複此程序兩次之後，進行乾燥。該試樣隨之於 290°C 下熱處理30分鐘，以得到實施例13之試樣S13。該塗層含

有鋁、鈷、氧及硫。

對照例 1

對照例 1 之試樣 R1 係依實施例 1 之方式製備，不同處係不添加亞硫酸鈉。該塗層含有鈷及氧。

對照例 2

對照例 2 之試樣 R2 係依實施例 2 之方式製備，不同處係不添加硫酸鋰單水合物。該塗層含有鋁及氧。

對照例 3

對照例 3 之試樣 R3 係依實施例 3 之方式製備，不同處係不添加亞硫酸鈉。該塗層含有鐵及氧。

對照例 4

對照例 4 之試樣 R4 係依實施例 4 之方式製備，不同處係不添加亞硫酸鈉。該塗層含有鋅及氧。

對照例 5

對照例 5 之試樣 R5 係依實施例 5 之方式製備，不同處係不添加亞硫酸鈉。該塗層含有鈷、鋰及氧。

對照例 6

對照例 6 之試樣 R6 係依實施例 6 之方式製備，不同處係不添加硫酸鋰單水合物。該塗層含有鋁、鋰及氧。

對照例 7

對照例 7 之試樣 R7 係依實施例 8 之方式製備，不同處係不添加亞硫酸鈉。該塗層含有鋁、鈷及氧。

對照例 8

對照例 8 之試樣 R8 係依實施例 9 之方式製備，不同處係不

添加亞硫酸鈉。該塗層含有鋁、鈷及氧。

對照例9

對照例9之試樣R9係依實施例10之方式製備，不同處係不添加亞硫酸鈉。該塗層含有鋁、鈷及氧。

化學安定性試驗

安定性試驗係藉著評估錳或鈷溶解於乙酸中之量而進行，此時塗覆試樣係浸漬於1000 ppm水溶液中。計算試樣中錳溶解於乙酸水溶液中之量(S10及R9除外)，試樣S10、R9係藉成份吸收光度法測定鈷之溶解量。化學安定性試驗亦於不具有塗層之基質試樣上進行，各經塗覆試樣之溶解量係以具有塗層之各試樣相對於不具有塗層之基質試樣(參考值100)的相對溶解量表示。此測量中，較小數值表示較高安定性。

製造適合性試驗

根據本發明方法，改善該正極活性材料之塗層的製造適合性。此等特性中，特別是改善過濾性。於製備各塗覆試樣之方法中的第一過濾步驟上進行評估，過濾速度係分5階表示，最快過濾速度係為5，而最慢係1。

表 1

	試樣	基質正極	塗層組合物	化學安定性	過濾速度
本發明	S1	1	Co, S, O	75	3
本發明	S2	1	Al, S, O	65	4
本發明	S3	2	Fe, S, O	65	5
本發明	S4	2	Zn, S, O	70	5
本發明	S5	1	Li, Co, S, O	75	3
本發明	S6	1	Li, Al, S, O	50	4
本發明	S7	1	Al, In, S, O	45	5
本發明	S8	1	Al, Co, S, O	40	5
本發明	S9	3	Al, Co, S, O	70	5
本發明	S10	4	Al, Co, S, O	85	5
本發明	S11	1	Al, Co, Cr, S, O	30	5
本發明	S12	1	Al, Co, Ce, S, O	30	5
本發明	S13	1	Al, Co, S, O	60	5
對照例	R1	1	Co, O	95	1
對照例	R2	1	Al, O	90	1
對照例	R3	2	Fe, O	90	2
對照例	R4	2	Zn, O	95	2
對照例	R5	1	Li, Co, O	95	1
對照例	R6	1	Li, Al, O	90	1
對照例	R7	1	Al, Co, O	90	1
對照例	R8	3	Al, Co, O	90	1
對照例	R9	4	Al, Co, O	95	1

該基質正極係為：1： $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ；2： $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ ；
3： $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$ ；4： LiCoO_2 。

如表1所示，本發明試樣之化學安定性及過濾性較對照例良好。而且，在本發明之試樣中，塗層中含有兩種以上之金屬的試樣S5至S8顯示較試樣S1及S2良好之化學安定性。

試樣S8至S10及試樣R7至R9之間亦進行比較，顯示作為基基之正極活性材料(除了具有尖晶石結構之錳酸鋰之外)具有部分本發明效果，但改良程度相當小。

施有多層塗層之試樣S11及S12在化學安定性之改良效果上顯然大於具有單層塗層之試樣S8。

本發明試樣S13(其中在添加金屬原料之前先添加含硫之原料)的化學安定性顯然低於同時添加含硫原料及金屬原料之試樣S8。

其中硫由硒或碲所置換之試樣顯示相同效果，但改良程度小於包括硫之試樣。

硬幣型電池組試驗

混合91重量%試樣S1、6重量%聚偏二氟乙烯、及3重量%乙炔黑，分散於N-甲基-吡咯烷酮中。之後，將該混合物施加於20微米厚度之鋁箔上且乾燥，經塗覆之薄箔藉輥壓機加壓，之後模衝成直徑13毫米之圓盤，以得到形成於該鋁箔上之正極。此者放置於正極定位器中。混合85重量%石墨粉、12重量%聚偏二氟乙烯、及3重量%乙炔黑，且分散於N-甲基-吡咯烷酮中。該混合物施加於厚度20微米之銅箔上且乾燥，經塗覆之薄箔藉輥壓機加壓，之後模衝成直徑13毫米之圓盤，以得到形成於該銅箔上之負極。此極放置於負極定位器中。藉著將1莫耳/公升濃度之 LiPF_6 溶解於藉

著混合 1/1 體積比之碳酸丙二醇酯及碳酸二乙酯所形成的液體中而形成之液體內，形成電解質。此電解質注射於放置有試樣之正極定位器內，於其上方放置由聚丙烯製得之分隔板。之後，結合正極定位器及負極定位器，使用填隙機密封，以形成硬幣型電池組 CS1。

硬幣型電池組 CS2 至 CS13 係使用試樣 S2 至 S13 取代硬幣型電池組 CS1 中所使用之試樣 S1 而製備。

硬幣型電池組 CR1 至 CR9 係使用試樣 R1 至 R9 取代硬幣型電池組 CS1 中所使用之試樣 S1 而製備。

硬幣型電池組 CB1 至 CB4 係使用基質正極 1 至 4 取代硬幣型電池組 CS1 中所使用之試樣 S1 而製備。

此等硬幣型電池組係於 60°C 溫度、2 毫安充電電流、4.2 伏特終端充電電壓、2 毫安放電電流、及 3.0 伏特終端放電電壓的條件下充電及放電。在 50 個週期之後的放電量相對於第一個週期之比例視為電容量保持比。

表 2

硬幣型電池組	電容量 保持比(%)	硬幣型 電池組	電容量 保持比(%)	硬幣型 電池組	電容量 保持比(%)
	60°C		60°C		60°C
CS1	77	CS10	75	CR6	50
CS2	82	CS11	90	CR7	53
CS3	82	CS12	90	CR8	55
CS4	80	CS13	84	CR9	69
CS5	78	CR1	62	CB1	30

伍、中文發明摘要：

本發明提供一種用於非水性電解質二次電池之正極活性材料，此電池兼具有改良之放電性質及操作安全性，且提供其製備方法。該正極活性材料係包含一基質及一或多層用於塗覆該基質之料層，其中該料層中至少一層係為一塗層，其包含一或多種金屬成份及一或多種選自由硫、硒、及碲所組成之群的成份。

陸、英文發明摘要：

A positive-electrode active material for non-aqueous electrolyte secondary cells which combine improved discharge property and operational safety, and a process for preparing the same are provided. The positive-electrode active material comprises a base and one or more layers for coating the base, wherein at least one of the layers is a coating layer comprising one or more metallic components and one or more components selected from the group consisting of sulfur, selenium, and tellurium.

拾、申請專利範圍：

1. 一種正極活性材料，其包含一基質及一或多層用於塗覆該基質之料層，其中該料層中至少一層係為一塗層，其包含一或多種金屬成份及一或多種選自由硫、硒、及碲所組成之群的成份。
2. 如申請專利範圍第1項之正極活性材料，其特徵為該塗層係含有兩種以上之金屬成份。
3. 如申請專利範圍第1或2項之正極活性材料，其特徵為該塗層中所含之金屬成份係為一或多種選自由鋰、鎂、鋁、矽、鉻、鐵、鋅、鈦、銻、鎢、及鉍所組成之群的成份。
4. 如申請專利範圍第1或2項之正極活性材料，其特徵為該基質係含有錳成份。
5. 如申請專利範圍第1或2項之正極活性材料，其特徵為該基質係具有尖晶石結構。
6. 如申請專利範圍第1或2項之正極活性材料，其特徵為該塗層係含有硫成份。
7. 一種非水性電解質二次電池，其係包含如申請專利範圍第1或2項之正極活性材料。
8. 一種製備正極活性材料之方法，包括：
 - 將一基質分散於水中；
 - 使用一原料作為塗覆原料，其含有：一或多種金屬成份及一或多種選自由硫、硒及碲所組成之群的成份；
 - 在控制pH下，藉沉澱方法將該塗覆原料添加於該分散液中，以形成一塗層；及
 - 在形成塗層之後，過濾該分散液，之後乾燥。

9. 如申請專利範圍第8項之製備正極活性材料的方法，其特徵為使用一含有錳成份之材料作為基質。
10. 如申請專利範圍第8或9項之製備正極活性材料的方法，其特徵為使用具有尖晶石結構之材料作為基質。
11. 如申請專利範圍第8或9項之製備正極活性材料的方法，其特徵為使用一材料作為金屬成份，該材料係含有一或多種選自由鋰、鎂、鋁、矽、鉻、鐵、鋯、鈮、鈦、鎢及鉍所組成之群的成份。
12. 如申請專利範圍第8或9項之製備正極活性材料的方法，其特徵為使用含硫材料作為塗覆原料。
13. 如申請專利範圍第8或9項之製備正極活性材料的方法，其特徵為含有一或多種金屬成份之原料係與含有一或多種選自由硫、硒、及碲所組成之群的成份之原料同時添加或於其之前預先添加。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

CS6	85	CR2	55	CB2	41
CS7	87	CR3	56	CB3	52
CS8	88	CR4	61	CB4	68
CS9	80	CR5	62		

[本發明之優點]

本發明正極活性材料之化學安定性及製造適合性良好(優越)，本發明非水性電解質二次電池之週期特性良好(優越)。