

公告本

申請日期	2000, 4, 24
案 號	89107682
類 別	H01M 10/40

A4

C4

447156

0015891

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	非水性電解質二次電池
	英 文	NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY
二、發明 人	姓 名	1.沼田達治 2.神部千夏 3.渡邊美樹男
	國 籍	1.日本 2.日本 3.日本
	住、居所	1.東京都港區芝五丁目7番1號 日本電氣株式會社內 2.東京都港區芝五丁目7番1號 日本電氣株式會社內 3.東京都港區芝五丁目7番1號 日本電氣株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	日本電氣股份有限公司 (日本電氣株式會社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都港區芝五丁目7番1號
	代 表 人 姓 名	西垣浩司

裝

訂

線

447156

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☒有 ☐無主張優先權
1999.4.26 特願平 11-117879 號

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(一)

發明背景

1. 發明領域

本發明係關於非水性電解質二次電池，使用負電極和正電極，其中負電極的活性材料由金屬鋰、鋰合金、可摻亦可不摻鋰離子之含碳材料，或類似材料所構成；而正電極的活性材料由氧化物，諸如鋰錳複合氧化物或類似材料所構成。更具體而言，本發明係關於一種非水性電解質二次電池，改進循環使用壽命、高溫充電和放電性能，及其電量持有性能。

2. 相關技藝之說明

非水性電解質二次電池，例如鋰離子二次電池等，為密封式，尺寸小而電量大，用做行動電話機、桌上型電腦、照相錄影機等各種電氣和電子用具之主要電源。

非水性電解質二次電池每單位容量或重量的能量密度（即放電容量）大，且可供應比習用水性電解質二次電池更高電壓。因此，預期非水性電解質二次電池廣用於不但小型儀器，而且是大型工廠的主要電源。

在所謂「鋰離子電池」中，負電極使用活性材料，諸如含碳材料等，可摻亦可不摻鋰離子；而正電極使用的活性材料，係由過渡金屬合併鋰之複合氧化物所組成。鋰離子電池的正、負電極，係分別由正、負集流條元件所構成，其中條元件透過介置於其間之隔板積層，形成集流器總成，可塗適當的夾套材料。亦可將正、負集流條元件連同中間介置的隔板螺旋捲繞，以形成集流器總

五、發明說明()²

成，如此形成的集流器總成容納於電池容器內，而製成電池產品。

此種鋰離子二次電池之正電極活性材料，有鋰錳複合氧化物，技藝上和鋰鈷複合氧化物共同為世所知。技藝上已知，在40至60℃溫度使用並經一再充電和放電操作時，採用鋰錳複合氧化物的鋰離子二次電池，其充電和放電循環使用壽命較採用鋰鈷複合氧化物者大為縮短。

本發明要解決的問題如下：即為了解決採用鋰錳複合氧化物為其正電極活性材料之電池的上述問題，日本特開平7-153496號教示對鋰錳複合氧化物，添加選自包含BaO、MgO和CaO之至少一種化合物，因而防止錳離子溶入電池之電解質溶液內。

然而，鋰離子二次電池（採用鋰錳複合氧化物，例如錳酸鋰等，做為正電極活性材料）充電和放電循環使用壽命之縮短，以及電量持有性能之劣化，可視為其肇因是：因錳離子從錳酸鋰溶出，致正電極活性材料劣化；如此溶出的錳離子澱積於各負電極和隔板的表面上，鍍著於該表面；以及電池的電解質溶液劣化。因此，即使有上述日本特開平7-153496號之教示，仍難以充分解決上述問題。

發明概述

有鑑於此，本發明目的在於提供非水性電解質二次電池，有優異的充電和放電循環特性、電量持有性能，且使用安全。

五、發明說明(³)

按照本發明第一要旨，提供：

一種非水性電解質二次電池，使用正電極活性材料、負電極活性材料、和非水性電解質，其中正電極活性材料為鋰錳複合氧化物，而負電極活性材料可摻亦可不摻鋰離子，其改進包括在其內有：

選自包含 La、Sr、Nd、Sm 群的至少一種元素之 氧化物。

按照本發明第二要旨，提供：

一種非水性電解質二次電池，使用正電極活性材料、負電極活性材料、和非水性電解質，其中正電極活性材料為鋰錳複合氧化物，而負電極活性材料可摻亦可不摻鋰離子，其改進包括在其內有：

選自包含 La、Sr、Nd、Sm 群的至少一種元素之 碳酸鹽。

按照本發明第三要旨，提供：

一種非水性電解質二次電池，使用正電極活性材料、負電極活性材料、和非水性電解質，其中正電極活性材料為鋰錳複合氧化物，而負電極活性材料可摻亦可不摻鋰離子，其改進包括在其內有：

錳與選自包含 La、Sr、Nd、Sm 群的至少一種元素組合之 複合氧化物。

在前述中較佳模式是其中的 氧化物、碳酸鹽或複合氧化物，係含於正電極活性材料內。

另較佳模式是其中非水性電解質含有至少一種化合物，選自包含 LiClO_4 、 LiI 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 群，做為其載體鹽。

五、發明說明()⁴

又較佳模式是其中非水性電解質係由載體體溶入非水性溶劑內所構成，載體在非水性溶劑內之濃度是在0.8至1.5mol/l範圍內。

較佳具體例之詳細說明

進行本發明之最佳模式，使用本發明具體例詳加說明。

本發明人等發現，非水性電解質二次電池（以下亦可稱電池）即使在高溫使用，亦可改進電池之充電和放電循環特性，惟電池在其內含有預定氧化物、預定碳酸鹽和鋰錳複合氧化物之至少一種，包含在其正電極活性材料內，其中電池滿足下列三種條件至少其一：預定氧化物為選自包含La、Sr、Nd、Sm群的至少一元素之氧化物；預定碳酸鹽為選自包含La、Sr、Nd、Sm群的至少一元素之碳酸鹽；而鋰錳複合氧化物為錳與選自包含La、Sr、Nd、Sm群的至少一元素組合之複合氧化物。在具有上述構造的電池內，電池的電解質最好含LiPF₆或LiBF₄，做為其載體鹽。

鋰錳複合氧化物可如此製造，把鋰的來源材料與錳的來源材料混合，製成混合物，在氧化氛圍內把混合物燃燒，其中使用鋰錳複合氧化物為本發明非水性電解質二次電池之正電極活性材料。在此情況下，所用原料宜使氧化鋰以外之化合物在燃燒時蒸發成氣體逸出，其中氧化物、硝酸鹽、氫氧化物等在燃燒時，即產生上述化合物。

錳的來源材料可用各種錳化合物：例如氧化錳、像電

五、發明說明(⁵)

解質二氧化錳 (EMD)、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 ，CMD等；以及錳鹽，諸如碳酸錳、草酸錳等。然而有鑑於，容易設定鋰對錳的組成份比；基於電極材料內體積密度的每單位容量之電池能量密度；容易在工業上大量合成和搬運電極材料；可能發射毒性物質；生產成本等因素，在實務上最好併用碳酸錳和電解質二氧化錳。電解質二氧化錳最好由酸和氨進行化學反應（即中和）製成。尤以含硫酸根在1.6重量%以下者為佳，而含鉍根在0.1重量%以下者亦佳。

就鋰對錳之組成份比（即Li/Mn）而言，組成份比以莫耳比在0.54至0.625範圍內者為佳。更具體言之，最後形成正電極活性材料和錳酸鋰（ $Li_x Mn_2O_4$ ）內之鋰莫耳數（x），在1.08至1.25莫耳範圍內為佳。

此外，如此所得錳酸鋰內的碳含量，亦宜在0.005至0.003%重量範圍內。

在出發物料的混合步驟之前，宜進行：碳酸鋰等鋰源材料之粉碎處理步驟；以及電解質二氧化錳等錳源材料之分級處理步驟，故整個製程的化學反應性獲得改進，得以有效製成所需粒徑之錳酸鋰。

在日本特開平9-147859號內，本發明人等已揭示：
「如此製成的錳酸鋰粒徑，視尚未燃燒的電解質二氧化錳之粒徑而定；具有所需粒徑的錳酸鋰之合成，是由進行仍未燃燒的電解質二氧化錳分級處理步驟實施，而整個製程的化學反應之改善，是進行碳酸鋰等鋰源材料之

五、發明說明(⁶)

粉碎處理步驟，和把如此細粉化的碳酸鋁粉末均勻分佈在電解質二氧化錳周圍而達成，其中碳酸鋁粉要盡量細。」

在本發明非水性電解質二次電池內用做正電極活性材料之錳酸鋁宜：BET(Bernauer-Emmett-Teller)表面／容量比在 0.2 至 $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內，粒徑在 5 至 $50\text{ }\mu\text{ m}$ 範圍內，中間粒徑(D_{50})在 5 至 $18\text{ }\mu\text{ m}$ 範圍內。

上述分級處理步驟進行方式宜使做為錳源材料的電解質二氧化錳，粒徑在 5 至 $50\text{ }\mu\text{ m}$ 範圍內，中間粒徑(D_{50}) 在 5 至 $18\text{ }\mu\text{ m}$ 範圍內。

另方面，用做鋁源材料之碳酸鋁中間粒徑(D_{50})宜小於或等於 $8\text{ }\mu\text{ m}$ ，使整個化學反應可平順和均勻進行，不會產生任何殘餘物質，諸如 Mn_2O_3 或類似之未反應氧化錳。

此外，電解質二氧化錳與碳酸鋁混合時，使碳酸鋁與電解質二氧化錳有效接觸，製成粉末混合物。又，為容易搬運燃燒中的粉末混合物起見，於粉末混合物添加適當添加劑，諸如聚乙烯醇等，使粉末混合物形成生丸粒。此時，所形成生丸粒中間粒徑(D_{50})所需值在 0.2 至 2 mm 範圍內，鑑於：是否有粉塵存在，如此所形成生丸粒的產率，生丸粒的尺寸變化，生丸粒的表現密度，清洗裝置以形成生丸粒之容易性，化學反應之均勻性，化學反應所必要期間等因素。

然後，將已形成生丸粒的混合粉末去壓實物，在氧化

五、發明說明(7)

氛圍內，最好在如下預定燃燒溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 燃燒，其中氧氣流量設定值在0.5至5l/min範圍：

燃燒溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 範圍最好由下式限定，條件是鋰化合物（碳酸鋰等）與錳化合物（電解質二氧化錳等），以0.54至0.625範圍之莫耳比（ $[\text{Li}]/[\text{Mn}]$ ）混合：

$$-772x + 1506 \leq T \leq -769x + 1720$$

$$1.08 \leq x \leq 1.25$$

其中莫耳比（ $[\text{Li}]/[\text{Mn}]$ ）以 $x/2$ 表示。

雖然生丸粒燃燒之必要期間視生丸粒形成條件、生丸粒燃燒溫度、和生丸粒所用燃燒氛圍而定，但把燃燒期限設定在4至24小時範圍即夠，因為生丸粒的化學反應在燃燒4至12小時內即告完成。

如此燃燒所得錳酸鋰99.9%形成粒徑5至50 μm 的丸粒，附帶粒徑在1 μm 以下的細粒。因此，宜使用空氣篩選器，把與錳酸鋰丸粒混合之該細粒除去。

本發明電池內可含有如下添加劑之至少其一：選自包含La、Sr、Nd、Sm群至少一種元素之氧化物，選自包含La、Sr、Nd、Sm群至少一種元素之碳酸鹽；以及錳與選自包含La、Sr、Nd、Sm群至少一種元素之複合氧化物。

更詳細言之，按上述選用的元素可為 La_2O_3 、 SrO 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 SrCO_3 、 $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$ ，或 LaMnO_3 、 SrMnO_3 、 NdMnO_3 和 SmMnO_3 。最好使用此等粉末材料。

操作時，若電池內發生不正常化學反應，至不正常增

五、發明說明(8)

加電池溫度的程度，碳酸鹽即會產生二氧化碳，如此產生的二氧化碳會作動電池的釋壓閥，快速釋放電池內壓，並切斷電池元件和電池總管部之連通。

每100份重量的正電極活性材料、氧化物、碳酸鹽和複合氧化物等各添加劑量，設定在0.2份重量以上到13.0份重量以下，以0.3份重量到10.0份重量為佳，而以0.5份重量至5.0份重量最好。

若添加劑量在13.0份重量以上，電池的活性材料量減少，造成電池容量降低。因此，添加劑此量不妥。另一方面，添加劑量在0.2份重量以下時，添加劑不能在電池內發生有效功用。

雖然電池內必須含有添加劑，最好是添加劑含在正電極活性材料內。在此情況下，宜將添加劑和正電極活性材料在製造過程中加以混合。

雖然本發明添加劑（為下列至少其一：選自包含La、Sr、Nd、Sm群至少一種元素之氧化物；選自包含La、Sr、Nd、Sm群至少一種元素之碳酸鹽；以及錳和選自包含La、Sr、Nd、Sm群至少一種元素組合之複合氧化物），可用於含有各種電解質溶液之非水性電解質二次電池，但本發明最好使用含 LiPF_6 或 LiBF_4 的電解質溶液為其載體鹽。

若電池內使用含 LiPF_6 或 LiBF_4 之電解質溶液，則電解質溶液之 LiPF_6 或 LiBF_4 有與水份反應成酸之虞，其中水份是含在原料內或於電池製造過程中從空氣引進電

五、發明說明(⁹)

池內。如此製成的酸造成鋰錳複合氧化物內所含之錳溶入電解質溶液內，因而造成晶體結構的鋰錳複合氧化物劣化。由於錳溶解，則溶解的錳有澱積在負電極活性材料表面和隔板內表面之虞，以致在化學反應中損壞電池。尤其是錳因酸存在而溶入電解質溶液內，在電池的操作電壓增加時，會提高嚴重性。因此，假設電池在高溫使用時，錳溶入電解質溶液內會嚴重影響充電和放電循環特性。

關於：選自包含 La、Sr、Nd、Sm 群至少一種元素之氧化物，選自包含 La、Sr、Nd、Sm 群至少一種元素之碳酸鹽，該氧化物和碳酸鹽並無嚴重影響電池化學反應，並與電池內水份、酸等污染物反應，產生有害物質影響電池化學反應之虞。此舉使本發明電池可以：保持高充電和放電容量，高溫使用時改進其循環特性；以及改進其電量持有性能。

可與電池內的酸和水份反應之物質，例如上述氧化物和碳酸鹽可設在電池內任何位置，在此位置使物質與電質之電解質溶液接觸。例如可使物質，與電解質溶液混合，溶於或分散於電解質溶液內，或含於電池之正電極內。物質最好在製造正電極時與正電極活性材料混合，並在此使用。

製造本發明電池之正電極時，鋰錳複合氧化物粉與導電性賦予劑、添加劑、和可溶解黏合劑之溶劑混合，製成漿液，再施加於集流元件，其中集流元件是由鋁箔等

五、發明說明()

構成。施加漿液後，將集流元件乾燥，除去施加的溶劑。如此乾燥的集流元件利用一對滾輪或壓機加壓，製成集流膜產品。

上述導電性賦予劑在技藝上已屬公知，可為下列之至少一種：碳黑、乙炔黑、天然石墨、人造石墨、碳纖等，其中此等物質之導電性大，在正電極內有化學安定性。因此，在本發明電池內可用此等物質。此外，除上述物質外，亦宜使用聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等含氟烴樹脂，做為黏合劑。更好是使用聚偏二氟乙烯(PVDF)，容易溶入溶劑內，且容易與漿液混合。

另方面，本發明所用電解質溶液，是由載體鹽溶入非水性溶劑內而製成。此種非水性溶劑可用碳酸鹽質溶液、氯化烴、醚、酮、腈等。可用混合溶液，由選自包含介質常數高的各種溶劑，例如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、 γ -丁內酯(GBL)等之至少一種化合物，與選自包含黏度低的各種溶劑，例如碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二甲酯(EMC)、酯類等至少一種化合物混合製成。此等混合溶液較佳者為：碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯之混合物，以及碳酸丙烯酯和碳酸二甲酯之混合物。

上述載體鹽可為選自包含 LiClO_4 、 LiI 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiBF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等之至少一種化合物。溶劑內之載體鹽濃度最好在0.8至1.5mol/l範圍內。

一般而言，很難從非水性溶劑完全除去水份。此外，

五、發明說明()

製造電池時，載體鹽常與水份反應，大量產生氫離子。

尤其是 LiPF_6 和 LiBF_4 與水份反應，大量產生氫離子，使電解質溶液呈酸性。在此方面，本發明電池內含有下列至少其一：選自包含 La、Sr、Nd、Sm 群至少一種元素之氧化物；選自包含 La、Sr、Nd、Sm 群至少一種元素之碳酸鹽；以及錳和選自包含 La、Sr、Nd、Sm 群至少一種元素組合之複合氧化物。因此，本發明電池內載體鹽與水份之反應，由於上述氧化物、碳酸鹽、和複合氧化物至少一種存在，而受到有效壓抑，即可有效抑制錳從鋰錳複合氧化物溶出。

至於負電極活性材料，可為鋰、鋰合金，或可摻亦可不摻鋰離子之材料。此外，負電極活性材料可為含碳材料，和金屬複合氧化物，其中含碳材料為石墨、不定形碳等。

隔板可由織布、不織布、多孔性膜或隔膜等構成。此等材料中較佳為聚丙烯或聚乙烯製多孔性隔板，因為此等聚合物可降低隔膜厚度，亦可提高隔膜表面積，物理強度和對化學物的抵抗性。

在本發明電池中，正、負電極是透過其間介置的隔板積層，形成集流器總成，塗以適當夾套材料。亦可由正、負電極連同其間介置的隔板螺形捲繞，以形成集流器總成，其中如此形成的集流器總成放入電池容器內，由此製成完整的電池產品，可為積層型、圓筒型、紙型、硬幣型等。

五、發明說明 (¹²)

茲參見實施例詳述本發明，但不限於此等實施例，在本發明精神範圍內可做任何修飾。

實施例 1

鋰錳複合氧化物 A 之合成

使用做電解質二氧化錳的是在製造過程中，用氨中和過，含 1.1 重量 % 硫酸根和 0.08 重量 % 銨根。使用空氣分級器分級，使 BET 表面積對容量比為 $28.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。

另方面，將碳酸鋰粉碎至中間粒徑 (D_{50}) 為 $1.4 \mu \text{m}$ ($D_{25} = 1.0 \mu \text{m}$, $D_{75} = 1.8 \mu \text{m}$)。

再將所得原料彼此以莫耳比 $2\text{Li}/\text{Mn} = 1.10$ 混合，製成粉末混合物，徐徐添加 5% 聚乙醇溶液，得漿液。再將漿液施加於電解質二氧化錳製成的生丸粒（以下稱 EMD 丸粒）全表面。於 EMD 丸粒表面施加漿液後，EMD 丸粒的中間直徑 (D_{50}) 為 0.8 mm 。

如此所得 EMD 丸粒在氧化氛圍內，於溫度 800°C 燃燒 12 小時，製成錳酸鋰燒結丸粒，其中粒徑小於或等於 $1 \mu \text{m}$ 的燒結丸粒，使用空氣分級器除去。

圓筒型電池之製造：

製造正電極：

鋰錳複合氧化物 A	88.2 份重量
表 1 中的氧化物、碳酸鹽	1.8 份重量
碳黑	6.0 份重量
聚偏二氟乙烯	4.0 份重量

取上述成份之混合物 100 份重量，分散於 61 份重量的

五、發明說明(¹³)

N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)內，製成漿液。再將漿液施加於厚度 $20\mu\text{m}$ 的鋁箔表面，製成正電極。

製造負電極：

碳質材料(大阪瓦斯公司製80MCMB) 90.0份重量

碳黑 2.0份重量

聚偏二氟乙烯 8.0份重量

取上述成份之混合物100份重量，分散於117份重量的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)內，製成漿液。再將漿液施加於厚度 $15\mu\text{m}$ 的鋁箔表面，製成負電極。

如此所得正、負電極透過其間所介置膜厚 $25\mu\text{m}$ 的多孔性聚乙烯膜積層，形成集流器總成。再將此總成螺形捲繞，納入直徑18mm和高度65mm的18650型電池容器內。此電池容器充填電解質溶液，溶劑為碳酸乙烯酯：碳酸二乙酯=50:50(容量比)，含 LiPF_6 為載體鹽。充填電解質溶液後，將電池容器完全密封。

如此所得電池產品以下列評估方法進行評估。電池效能之評估結果如下表1所示。

比較例1

製造比較試驗電池

鋰錳複合氧化物A 90.0份重量

碳黑 6.0份重量

聚偏二氟乙烯 4.0份重量

取上述成份之混合物100份重量，分散於61份重量的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)內，製成漿液。再將漿液施加

五、發明說明 (¹⁴)

於厚度 $20\ \mu\text{m}$ 的鋁箔表面，製成正電極。除上述外，比較試驗電池之製法基本上和實施例 1 相同。所得比較試驗電池以實施例 1 相同之評估方法加以評估。評估結果如下表 1 所示。

(表 1)：

添加劑	500 循環 後之阻抗 ($\text{m}\Omega$)	循環劣化率 (%) 200 循環後	循環劣化率 (%) 500 循環後	保持高溫 後的電量 持有率 (%)
None	72	65	42	68
La_2O_3	40	85	65	85
SrCO_3	36	89	72	87
Nd_2O_3	37	87	66	83
Sm_2O_3	41	83	63	86

五、發明說明 (¹⁵)

實施例 2 和 比較例 2

為了研究各含有選自包含 La、Sr、Nd、Sm 群至少一種元素的各氧化物和碳酸鹽之抑制特性（該項特性在於抑制由各氧化物和碳酸鹽生成酸），取 90 份重量的鋰錳複合氧化物 A，與 10 份重量的各含有選自包含 La、Sr、Nd、Sm 群至少一種元素的氧化物和碳酸鹽至少其一，混合製成混合物。在丙烯製容器內充填 5 克如此製成之混合物，以及內含 LiPF₆ 為載體鹽之碳酸乙烯酯：碳酸二乙酯 = 50:50（容量比）之溶劑，加以密封，然後在密封狀態，於溫度 85℃ 儲存 10 天。

如此密封容器所含液體內之鋰錳濃度，利用所謂 ICP（電感耦合電漿）發射光譜分析法測量。測得濃度如下表 2 所示，另列有離子層析法測得氫氟酸之濃度。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明 (¹⁶)

(表 2)：

添加劑	錳之濃度 (ppm)	氫氟酸之濃度 (ppm)
None	2000	250
La_2O_3	1500	180
SrCO_3	1200	100
Nd_2O_3	1400	160
Sm_2O_3	1300	120

本發明具體例之電池在高溫儲存後的電量回收率高，顯示電量持有性能之改進。

電池特性之評估方法

1. 電池循環試驗完成後的阻抗變化

在七件電池在溫度 50℃ 儲存條件下，各電池以定流按充電流 1C 充電。俟各電池達成 4.2 伏特的電位後，各電池以定壓充電 2 小時。然後，各電池以放電率 1C 放電，直至電池達 3.0 伏特之電位，是為標的充電終止電位。各電池的上述充電和放電循環數達 500 (循環)。

五、發明說明(¹⁷)

各電池完成500次循環的充電和放電操作後，測量各電池的阻抗。此項測量是使用電位計（TOHOGIKEN公司製品電位計／電流計2000），和頻率特性分析器（NF電流塊型的FRA 5020）進行，測量所謂「Cole-Cole電弧描繪」，其中條件為：測量頻率在20kHz至1Hz範圍；拂掠頻率為每次拂掠100級；對積合條件而言，在測量中執行三次確定積合；如此測量結果為七件電池之平均值。

2.重複循環所得電量持有率之變化

在四件試驗電池保持在溫度50℃之條件下，電池以定流按充電率1C充電。俟電池達4.2伏特之電位後，對各電池進行定壓充電操作2小時。電池再經放電率1C之放電操作，其標的放電終止電壓設定在3.0伏特的電位。重複此等充電和放電操作多次，即分別200次和500次循環，完成第200次循環和完成第500次循環後之電池電量，以「完成第一次循環後之電池電量」對「完成第200次和第500次循環的各電池電量」之比表示。

3.高溫電量持有率

電池以定流按充電率2C充電，直到達成4.2伏特之電位。然後，以4.2伏特的定壓充電2小時，再於溫度60℃保持4星期。電池再經放電操作，以放電率0.2C進行，其標的放電終止電壓設定在3.0伏特之電壓，故測量電池的放電電量，其中電量持有率之定義為：充電電量對放電量之比(%)。

本發明效果如下：

五、發明說明(¹⁸)

在本發明電池中，使用鋰錳複合氧化物做為正電極活性材料，可減少錳從鋰錳複合氧化物溶出量。可以抑制電解質溶液內鋰離子濃度之變化。因此，可以改進其充電和放電循環，尤其是高溫的充電和放電循環使用壽命，及其電量持有性能。

由此可見本發明不限於上述具體例，而是可以改變和修飾，不違本發明之範圍和精神。

最後，本案根據1999年4月26日申請的日本特願平11-117879號請求優先權，該案於此列入參考。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

非水性電解質二次電池

一種非水性電解質二次電池，使用鋰錳複合氧化物做為正電極活性材料，改進高溫循環使用壽命，亦改進電量持有性能。電池的負電極活性材料可摻或不摻鋰離子。電池內側含有下列至少其一：選自包含La、Sr、Nd、Sm群之至少一種元素的氧化物；選自包含La、Sr、Nd、Sm群之至少一種元素的碳酸鹽，錳與選自包含La、Sr、Nd、Sm群之至少一種元素組合的複合氧化物。電池使用電解質，含有 LiPF_6 或 LiBF_4 做為其載體鹽。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

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

A nonaqueous electrolyte secondary battery uses a lithium manganese composite oxide as its positive electrode active material, and is improved in cycle life at a high temperature, and also improved in capacity retention properties. A negative electrode active material of the battery is capable of doping and undoping a lithium ion. The battery contains in its inside at least one of: an oxide of at least one element selected from the group consisting of La, Sr, Nd, and Sm; a carbonate of at least one element selected from the group consisting of La, Sr, Nd, and Sm; and, a composite oxide of manganese combined with at least one element selected from the group consisting of La, Sr, Nd, and Sm. The battery uses an electrolyte, the electrolyte containing LiPF_6 or LiBF_4 as its supporting salt.

六、申請專利範圍

1. 一種非水性電解質二次電池，使用正電極活性材料、負電極活性材料，和非水性電解質，其中正電極活性材料為鋰錳複合氧化物，而負電極活性材料可摻亦可不摻鋰離子，此項改進包括其內有：

選自包含 La、Sr、Nd、Sm 群至少一種元素之氧化物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解質二次電池，其中該氧化物係含於正電極活性材料內者。

3. 如申請專利範圍第 1 項之非水性電解質二次電池，其中非水性電解質含有選自包含 LiClO_4 、 LiI 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiBF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 之至少一化合物，做為其載體鹽者。

4. 如申請專利範圍第 3 項之非水性電解質二次電池，其中該非水性電解質係由該載體鹽溶入非水性溶劑內所製成，其中該載體鹽在該非水性溶劑內之濃度在 0.8 至 1.5mol/l 範圍內者。

5. 一種非水性電解質二次電池，使用正電極活性材料、負電極活性材料和非水性電解質，其中正電極活性材料為鋰錳複合氧化物，而負電極活性材料可摻亦可不摻鋰離子，此項改進包括其內有：

選自包含 La、Sr、Nd、Sm 群至少一種元素之碳酸鹽。

6. 如申請專利範圍第 5 項之非水性電解質二次電池，其中該碳酸鹽係含於正電極活性材料內者。

7. 如申請專利範圍第 5 項之非水性電解質二次電池，其中非水性電解質含有選自包含 LiClO_4 、 LiI 、 LiPF_6

六、申請專利範圍

、 LiAlCl_4 、 LiBF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 之至少一化合物，
做為其載體鹽者。

8. 如申請專利範圍第7項之非水性電解質二次電池，其中該非水性電解質係由該載體鹽溶入非水性溶劑內所製成，其中該載體鹽在該非水性溶劑內之濃度在0.8至1.5mol/l範圍內者。

9. 一種非水性電解質二次電池，使用正電極活性材料、負電極活性材料和非水性電解質，其中正電極活性材料為鋰錳複合氧化物，而負電極活性材料可摻亦可不摻鋰離子，此項改進包括其內有：

和錳選自包含La、Sr、Nd、Sm群至少一種元素組合之複合氧化物者。

10. 如申請專利範圍第9項之非水性電解質二次電池，其中該載體鹽係含於正電極活性材料內者。

11. 如申請專利範圍第9項之非水性電解質二次電池，其中非水性電解質含有選自包含 LiClO_4 、 LiI 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiBF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 之至少一化合物，做為其載體鹽者。

12. 如申請專利範圍第11項之非水性電解質二次電池，其中該非水性電解質係由該載體鹽溶入非水性溶劑內所製成，其中該載體鹽在該非水性溶劑內之濃度在0.8至1.5mol/l範圍內者。