

公告本

393790

申請日期	86.11.26
案 號	86117752
類 別	H01M 10/40 4/02 4/04

A4
C4

393790

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	鋰二次電池及用於鋰二次電池之陰極活性材料
	英 文	LITHIUM SECONDARY BATTERY AND CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR USE IN LITHIUM SECONDARY BATTERY
二、發明 人	姓 名	(1)中根堅次 (2)西田裕紀 (3)加美謙一郎
	國 籍	日本國
三、申請人	住、居所	(1)日本國茨城縣つくば(筑波)市梅園2-13-1-4-103 (2)日本國茨城縣つくば(筑波)市天久保2-13-10-201 (3)日本國愛知縣刈谷市高須町1-10-1-201
	姓 名 (名稱)	住友化學工業股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府中央區北浜四丁目5番33號
	代 表 人 姓 名	香西昭夫

裝

訂

線

(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

1996年11月28日 特 願 平 8-318278 (主 張 優 先 權)

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

發明領域

本發明係關於一種鋰二次電池，包括：陰極、陽極、及液態或固態電解質，該陰極包含作為活性材料之能夠被摻雜 / 去摻雜鋰離子之材料，該陽極包括作為活性材料之鋰金屬、鋰合金或能夠被摻雜 / 去摻雜鋰離子之材料；以及關於一種用於鋰二次電池之陰極活性材料。

相關技藝之敘述

對較習用二次電池之尺寸與重量更小、容量更大之鋰二次電池之需求日增，以便用於可攜式、無線式電子設備。已研究使用鋰化二氧化鈷作為鋰二次電池之陰極活性材料。實際上，已將鋰化二氧化鈷應用於作為行動電話及手提攝影機電源之鋰二次電池中。最近數年來，對得自鎳化合物之鋰化二氧化鎳之應用有積極之研究，鎳化合物之來源更豐富，因此比鈷化合物便宜。

鋰化二氧化鎳及鋰化二氧化鈷係具有 α - NaFeO_2 結構之化合物。然而，與鋰化二氧化鈷相較下合成鋰化二氧化鎳較為困難，因為於鋰化二氧化鎳之鋰部位上鎳易被取代。近來由於合成條件進步已使鋰化二氧化鎳之化學計量組合物之實際應用性呈現高放電容量。然而，鋰化二氧化鎳仍遭遇到當以高容量充電 / 放電重覆循環過程中，其容量陡降之問題，換言之，仍遭遇到不良循環特性之問題。

慮及當加熱於深度充電狀態之鋰化二氧化鎳時，較加熱於目前已實際使用之經充電之鋰化二氧化鈷，前者於更

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

低溫度下即產生分解而釋出氧。因此，當用於鋰二次電池時考慮其安全性，則鋰化二氧化鎳有其不利之性質。

發明概述

本發明之目的係提供一種即使在高容量之充電／放電程序之循環中亦具有優異循環特性以及於充電狀態時具有加強之安全性之鋰二次電池，以及用於鋰二次電池之陰極活性材料。

於致力研究後，發明人發現欲使在高容量時具有優異循環特性及放電狀態中具加強安全性，可藉由一種包括陰極、陽極、及液態或固態電解質之具有高能量密度之鋰二次電池來達成，該陰極包含作為活性材料之能夠被摻雜／去摻雜鋰離子之材料，該陽極包含作為活性材料之鋰金屬、鋰合金或能夠被摻雜／去摻雜鋰離子之材料，陰極活性材料包括其鋁對鎳與鎳總和之莫耳比 x 在 $0.10 < x < 0.20$ 範圍內之含鋁之鋰化二氧化鎳。

發明人進一步發現欲特別加強充電狀態中之安全性，可藉由一種具有高能量密度之鋰二次電池來達成，其中之陰極活性材料包括含鋁之鋰化二氧化鎳（其中鋁對鎳與鎳總和之莫耳比 x 係在 $0.10 < x < 0.20$ 之範圍內），及其中液態或固態電解質包括具有含氟化學式之化合物。

圖式簡要敘述

第1圖係顯示實例與比較例之放電容量循環之變異圖。

發明詳細說明

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(3)

如本發明之第一模式，鋰二次電池包括：陰極、陽極、及液態或固態電解質，該陰極包括作為活性材料之能夠被摻雜 / 去摻雜鋰離子之材料，該陽極包含作為活性材料之鋰金屬、鋰合金或能夠被摻雜 / 去摻雜鋰離子之材料，該陰極活性材料包括含鋁之鋰化二氧化鎳（鋁對鋁與鎳總和之莫耳比 x 係在 $0.10 < x < 0.20$ 之範圍內）。

如本發明之第二模式，本發明第一模式之鋰二次電池其特徵為液態或固態電解質包括具有含氟化學式之化合物者。

如本發明之第三模式，本發明第一模式之鋰二次電池其特徵為液態或固態電解質包括至少具有一個含氟取代基之有機溶劑者。

如本發明之第四模式，用於鋰二次電池之陰極活性材料包括含鋁之鋰化二氧化鎳，且係藉由將鎳化合物分散於包含鋁化合物與水溶性鋰化合物之水性溶液中、蒸發所得溶液之水分以獲得混合物、並於含氧之大氣中燃燒所得混合物等步驟，而獲得鋁對鋁與鎳總和之莫耳比 x 在 $0.10 < x < 0.20$ 範圍內者。

如本發明之第五模式，用於鋰二次電池陰極之陰極活性材料包括含鋁之鋰化二氧化鎳，且係藉由將鋁化合物、氫氧化鋰及鎳化合物乾混、並於含氧之大氣中燃燒所得之混合物之步驟，而獲得鋁對鋁與鎳總和之莫耳比 x 在 $0.10 < x < 0.20$ 範圍內者。

下文將詳細說明本發明。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(4)

如本發明之鋰二次電池，其特徵為陰極包括能摻雜 / 去摻雜鋰離子之活性材料，該活性材料為含鋁之鋰化二氧化鎳。

適用於獲得含鋁之鋰化二氧化鎳或添加鋁至鋰化二氧化鎳中之方法可包括將鋁或鋁化合物與先前合成之鋰化二氧化鎳混合，並燃燒所得混合物之步驟。然而，為簡化製造方法及鋁之均勻摻合，更佳之製法為：包括將鋰化合物、鎳化合物及鋁或鋁化合物一起混合、並燃燒所得混合物之步驟。

獲得含鋁之鋰化二氧化鎳之另一方法包括燃燒鎳化合物與鋁或鋁化合物之混合物、繼之將所得產物與鋰化合物混合，並再次燃燒所得之混合物。同理，可先燃燒鋰化合物與鋁或鋁化合物，然後，再將所得產物與欲燃燒之鎳化合物混合。

本發明中所使用之鋰化合物其實例包含碳酸鋰、硝酸鋰、及氫氧化鋰等。本發明所使用之鎳化合物其實例包含氧化鎳、氧基氫氧化鎳、氫氧化鎳、硝酸鎳、碳酸鎳 ($\text{NiCO}_3 \cdot w\text{H}_2\text{O}$ (其中 $w \geq 0$)、鹼式碳酸鎳 ($x\text{NiCO}_3 \cdot y\text{Ni(OH)}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (其中 $x > 0$, $y > 0$, $z > 0$)、酸式碳酸鎳 ($\text{Ni}_m\text{H}_{2n}(\text{CO}_3)_{m+n}$ (其中 $m > 0$, $n > 0$) 等。供添加鋁之原料其實例包含金屬鋁與鋁化合物，如：氧化鋁、氧基氫氧化鋁、氫氧化鋁、硝酸鋁等。

鋰化合物對鎳化合物與鋁化合物之混合比以 $1.0 \leq \text{Li}/(\text{Ni}+\text{Al}) \leq 1.2$ 之範圍內較佳。若混合比小於 1.0，則所得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

之複合氧化物含鋁不足而不利。另一方面，若混合比大於1.2，則會產生鋁與鋰之複合氧化物 Li_5AlO_4 而干擾所添加之鋁之效應。

於將鋰化合物、鎳化合物及鋁化合物一起混合而燃燒之方法中，較好遵循將鎳化合物分散於包含鋁化合物與水溶性鋰化合物之水溶液中、蒸發所得溶液之水分以獲得混合物、並於含氧之大氣中燃燒所得混合物等步驟。此種方法能使水溶性鋰化合物與鋁化合物以及鎳化合物均勻混合，因而防止所得含鋁之鋰化二氧化鎳由於鋰之部分缺乏而導致不均勻組成。此外，能夠降低對於成份混合比所添加過剩之鋰之量。

鑑於鎳化合物之分散性及水溶性鋰化合物於鎳化合物表面之沈積，較宜使用具有小平均粒徑及大比表面積之鎳化合物。更詳言之，較佳之鎳化合物其平均粒徑不大於 $50\mu\text{m}$ 及比表面積不小於 $1\text{m}^2/\text{g}$ 。

於致力研究後，本發明人等發現了成份之較佳組合。更詳言之，於此程序中較好採用以硝酸鋁作為水溶性鋁化合物及鹼式碳酸鎳作為鎳化合物之組合，因而使含鋁之鋰化二氧化鎳適合製造高能量密度之鋰二次電池。

此時，可將含有鋁化合物與水溶性鋰化合物之水溶液之pH調至10或10以上，以加強鋁化合物之分散性或將部分或全部之鋁化合物溶解於其中，以提供更均勻之混合狀態。雖然pH之調整可藉添加鹼性化合物至水溶液中而完成，但較好添加極少量，不會對含鋁之鋰化二氧化鎳之合成有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

不利影響之化合物。可用於 pH 調整之鹼性化合物其實例包含氫氧化鋰、碳酸鋰、氧化鋰、過氧化鋰等。尤其，因為成本較低且容易處理氫氧化鋰與碳酸鋰為適合者。

除了上述將鋰化合物、鎳化合物及鋁化合物一起混合而燃燒之外，另一較佳之方法包括將氫氧化鋰、鎳化合物、及鋁化合物乾混、並於含氧之大氣中燃燒所得混合物之步驟。以此方法可獲得具有大的最初粒徑之含鋁之鋰化二氧化鎳。

於此方法中使用三氧化二鎳 (Ni_2O_3) 作為鎳化合物，在加熱深度充電狀態中之含鋁之鋰化二氧化鎳時，能在減低反應速率方面提供特別有利之效果。

燃燒程序較宜於含氧之大氣中進行，更佳為在氧氣及特別佳為在氧氣流中進行。

燃燒溫度較佳在 350°C 與 800°C 間之範圍，及更佳在 600°C 與 750°C 間之範圍。若燃燒溫度超過 800°C ，則所得之鋰化二氧化鎳包含較大部分之岩鹽結構區域，其中鋰離子及鎳離子不規則排列，而抑制了可逆充電 / 放電程序。於另一方面，若燃燒溫度低於 350°C ，則鋰化二氧化鎳之再生反應難以進行。

燃燒時間較佳為 2 小時或更久，及更佳為 5 小時或更久。以實用而言，較佳之燃燒時間為少於 40 小時。

鋁之含量應滿足鋁對鋁與鎳總和之莫耳比 x 在 $0.10 < x < 0.20$ 範圍內之條件。即使於高容量之充電 / 放電程序中，添加鋁亦能賦予鋰化二氧化鎳優異之循環特徵。若莫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

耳比 x 小於 0.10，則當深度充電狀態之活性材料被加熱時，添加鋁並不能產生充分之安定效應而無法使有關氯氣釋放之分解移至更高溫度並減緩其反應。另一方面，若莫耳比 x 大於 0.20，則雖然能達到良好之循環特徵及前述之安定效應，但放電容量減少。鑑於所得電池之能量密度，莫耳比較佳於 $0.11 \leq x \leq 0.15$ 及更佳於 $0.12 \leq x \leq 0.14$ 之範圍。

本發明鋰二次電池之陰極包含前述如本發明含鋁之鋰化二氧化鎳之活性材料，及能更進一步包含其他成分如：作為導電性物質之含碳材料及作為黏合劑之熱塑性樹脂。

含碳材料之實例包含天然石墨、人造石墨、焦炭、及碳墨等。此種導電性物質可單獨使用或組合作為複合導電性物質使用，如：人造石墨與碳黑。

熱塑性樹脂之實例包含聚(氟化亞乙烯)(下文中可稱為 "PVDF")、聚四氟乙烯(下文中可稱為 "PTFE")、四氟乙烯-六氟丙烯-氟化亞乙烯共聚物、六氟丙烯-氟化亞乙烯共聚物、四氟乙烯-全氟乙烯基醚共聚物等。上述樹脂可單獨使用或二或多種組合使用。

較佳為使用包含氟化塑膠及聚烯烴樹脂之複合黏合劑，其中氟化塑膠之濃度為陰極組成物之 1 至 10 wt%，及聚烯烴樹脂之濃度為陰極組成物之 0.1 至 2 wt%，因為此種複合黏合劑與本發明之陰極活性材料組合呈現對電流收集器之良好黏合特性，以及除此之外，尚進一步增強對於外部加熱之安全性(例如由加熱試驗所示)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

可使用之陰極電流收集器之實例包含 Al、Ni、不銹鋼等。尤其以 Al 為最佳，因為 Al 易於處理成薄膜且成本較低。藉由各種方法，如：加壓成形，可將含有陰極活性材料之組成物塗敷於陰極電流收集器。另者，藉由使用溶劑等可將組成物製成糊狀、塗敷於電流收集器、乾燥並藉由加壓而黏著至其上。

本發明之鋰二次電池之陽極包含鋰金屬、鋰合金或能夠被摻雜 / 去摻雜鋰離子之材料。能夠被摻雜 / 去摻雜鋰離子之材料其實例包含含碳物質，如：天然石墨、人造石墨、焦炭、碳黑、熱解碳 (pyrolytic carbons)、碳纖維、有機聚合物化合物之燃燒產物等，及氧化物之硫屬化合物、硫化物等，其化合物能於較陰極為低之電勢下被摻雜 / 去摻雜鋰離子。以包含石墨材料如：天然石墨與人造石墨為主成分之含碳材料為佳，因為此種含碳材料與陰極之組合，由於其充電 / 放電電勢之平坦與低平均工作電勢，而能提供高能量密度。

至於陰極與液態電解質之組合，若液態電解質不含有碳酸乙烯時，則較佳使用含有聚(碳酸乙烯)之陽極，以改善電池之循環特性及大電流放電特性。

含碳材料可為任何形狀，包含如天然石墨之片狀形狀如介碳微珠之球形、如石墨化碳纖維之纖維狀、及微細粉末之聚集體。若有需要，可將作為黏合劑之熱塑性樹脂添加至含碳材料中。可使用之熱塑性樹脂其實例包含 PVDF、聚乙烯、聚丙烯等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

作為陽極之氧化物之硫屬化合物、硫化物等之實例包含基本上由週期表上第XIII族元素、第XIV族元素及第XV族元素所組成之結晶或無定形氧化物，如：基本上由錫化合物所組成之無定形化合物。與上述相似，必要時，可添加含碳材料作為導電性物質，或添加熱塑性樹脂作為黏合劑。

可使用之陽極電流收集器包含Cu、Ni及不銹鋼等。尤其，於鋰二次電池中使用銅特別佳，因為銅幾乎不與鋰結合而形成合金，且易被處理成薄膜。藉由各種方法（如：壓製成形）可將含有陽極活性材料之組成物應用於陽極電流收集器。另者，可使用溶劑等將組成物製成糊狀，塗敷至電流收集器，乾燥並藉由施壓而黏至其上。

如本發明之鋰二次電池所使用之分隔器其實例包含：氟化塑膠；烯烴樹脂（如：聚乙烯、聚丙烯等）；及不織布或織布（如：尼龍）。鑑於單位體積較高之能量密度及較小之內部電阻，分隔器最好在機械強度確保時儘可能有最小之厚度。其較佳之厚度係於10與200 μm 之範圍內。

如本發明之鋰二次電池所使用之電解質其實例包含鋰鹽溶解於有機溶劑之非水性電解質溶液，及任一已知之固態電解質。尤其，較佳為含有具有包含氟之化學式之化合物之電解質，其能提供特別優異之安定效應。鋰鹽之實例包含 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂族羧酸鋰鹽、 LiAlCl_4 等。此等鹽可單獨使用或多種類組

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(10)

合使用。最好使用至少一種含有氟之塩或至少一個選自由 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 所組成組群之塩。

如本發明之鋰二次電池可使用之有機溶劑其實例包含碳酸酯類，如：碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙酯甲酯、4-三氟甲基-1,3-二氧戊環-2-酮、1,2-二(甲氧基羰基氧基)乙烷等；醚，如：1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二甲氧基丙烷、五氟丙基甲基醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲基醚、四氫呋喃及2-甲基四氫呋喃等；酯類，如：甲酸甲酯、乙酸甲酯及 γ -丁內酯等；腈類，如：乙腈、丁腈等；醯胺類，如：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等；胺基甲酸酯類，如：3-甲基-2-噁唑烷酮等；含硫化合物，如：噻吩烷、二甲基亞砷、1,3-丙烷砷等；以及包含導入氟至其中之取代基之上述有機溶劑。通常，係將二或多種上述化合物組合使用。尤其，含有碳酸酯之混合溶液係較佳，更佳者為環狀碳酸酯與非環狀碳酸酯之混合溶劑或環狀碳酸酯與醚之混合溶劑。

以環狀碳酸酯及非環狀碳酸酯作為混合溶劑較佳為含有碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯與碳酸乙酯甲酯之混合溶劑，因為甚至在使用石墨材料如：天然石墨與人造石墨作為陽極活性材料時，此種混合溶劑亦能提供寬廣之操作溫度範圍及優異之排洩力且幾乎不分解。

鑑於特別優異之安定效應，以包括具有至少一個含氟取代基之有機溶劑之電解質較佳。包括具有至少一個含氟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(11)

取代基之醚之混合溶劑如：五氟丙基甲基醚及2,2,3,3-四氟丙基二氟甲基醚與碳酸二甲酯之組合更佳，此乃因其具良好之高電流放電特性之故。

可使用之固態電解質其實例包含聚合物電解質如：聚氧化乙烯聚合物化合物及至少含有一種聚有機矽氧烷支鏈或聚氧伸烷基支鏈之聚合物化合物；硫化物電解質如： $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 等；及包括硫化物之無機化合物電解質如： $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 等。此外，亦可使用所謂凝膠型電解質，其中係藉由聚合物維持非小性液態電解質。

須知如本發明之鋰二次電池在形狀方面並無特別限制，而可具有任何一種形狀，如：紙片狀、銅板狀、圓柱狀及長方體。

如本發明，可獲得即使於高容量之充電／放電程序中亦能呈現良好循環特性且於充電狀態呈現增強安全性之高能量密度鋰二次電池。本發明為何能提供此種電池具優異特性之原因尚未明瞭。然而，推定所添加之鋁可作為取代基，插入鋰化二氧化鎳晶體結構之鎳部位，因而當深度充電時能安定鋰化二氧化鎳之結構，而於高容量充電／放電程序期間貢獻優異之循環特性。亦推定鋁之摻加，可使涵括氧釋出之分解遷移至高溫度，並減低反應速率，該分解係由加熱深度充電之鋰化二氧化鎳所引起。對於後者之效應，一般認為可能係因該分解反應之產物含有鋁，因而作用如鈍態之塗層所致。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(12)

此外，由包含氟之液態或固態電解質與本發明之陰極活性材料之組合所提供之特別良好之安定效應之原因仍尚待澄清。然而，推定摻有鋁之活性材料表面上可產生含有氟之某反應產物，因而於充電之活性材料受熱時，會進一步延緩反應之發生。

本發明之較佳具體實施例

雖然本發明之具體實施例將於下文中詳細敘述，但應知本發明不限於此等具體實施例。除非另有特別說明，否則充電/放電試驗用之電極與板狀電池係依下列方式製備。

將鋰化二氧化鎳或含鋁之鋰化二氧化鎳在二氧化碳中以鋁珠研磨。然後，於作為活性材料之鋰化二氧化鎳或含鋁之鋰化二氧化鎳與作為導電性物質之乙炔黑之混合物中，添加作為黏合劑之PVDF溶解於1-甲基-2-吡咯烷酮(下文可稱為"NMP")之溶液，活性材料：導電性物質：黏合劑之比=91:6:3(重量比)。捏合所得之混合物以獲得糊料。將該糊料塗覆於作為電流收集器之#200不銹鋼篩網上，將載有糊之篩網於150℃之溫度下真空乾燥8小時。如此，獲得陰極。

將所得之陰極，包括其中溶有濃度1 mol/l之LiPF₆其混合比為30:35:35之碳酸乙烯酯(下文可稱為"EC")、碳酸二甲酯(下文可稱為"DMC")、及碳酸乙酯甲酯(下文可稱為"EMC")之混合溶液(下文以LiPF₆/EC+DMC+EMC表示)之電解質、作為分隔器之聚丙烯微孔膜、及作為相對電極(即，陽極)之鋰金屬一起組合形成板狀電池。

實例 1

五、發明說明(13)

(1)陰極活性材料之合成及循環特性之評估

首先，將15.21g氫氧化鋁 $[Al(OH)_3]$ ：3N級試劑，可自Kojundo化學實驗室股份有限公司購得]添加至150g水中，使完全分散於其中。然後，將110.24g硝酸鋰[化學藥品級，可自興南無機有限公司購得]溶解於其中。其後，將176.63g鹼式碳酸鎳 $[xNiCO_3 \cdot yNi(OH)_2 \cdot zH_2O]$ ：43%碳酸鎳™，可自日本科學產業股份有限公司購得]添加至所得溶液中並均勻分散。將所得混合物乾燥並裝入具有氧化鋁芯管之管狀爐中，且於氧氣流中於720℃下燃燒15小時。於此時，將鋁對鋁與鎳總和之莫耳比x設於0.13。

藉使用如此獲得之粉末(下文稱為"粉末A")，製造板狀電池，並於下列條件下以一定之電流及電壓充電及以一定之電流放電而進行充電/放電試驗。

最大充電電壓：4.4V，充電時間：8小時，

充電電流：0.5 mA/cm²

最小放電電壓：3.0V，

放電電流：0.5 mA/cm²

第1圖係於充電/放電程序之20次循環中，放電容量變異之圖示。雖然重複之充電/放電程序係基於4.4V之高充電電壓及約180 mAh/g之高容量，仍能呈現頗佳之循環特性。

(2)陰極片材之製備

於含粉末A之活性材料及粉末狀人造石墨與乙炔黑之導電性物質之混合物中，添加含有作為黏合劑之PVDF之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(14)

NMP溶液，活性材料：人造石墨：乙炔黑：PVDF=87:9:1:3 (重量比)。將所得混合物捏合而獲得陰極組成物之糊料。將所得之糊料塗敷於由 $20\mu\text{m}$ 厚之鋁箔片材所形成之電流收集器兩側之預定部位上，然後乾燥。接著，將箔片輥壓而獲得陰極片材。

(3)陽極片材之製備

將石墨化碳纖維之活性材料與含有作為黏合劑之PVDF之NMP溶液以活性材料：PVDF=94:6(重量比)之比混合一起，並捏合而獲得陽極組成物之糊料。將所得之糊料塗敷於由 $10\mu\text{m}$ 厚之銅箔片材所形成之電流收集器兩側之預定部位上，然後乾燥。接著，將箔片輥壓而獲得陽極片材。

(4)柱狀電池之製備與加熱試驗

將如此製得之陰極片材及陽極片材與由 $25\mu\text{m}$ 厚之聚丙烯微孔膜所形成之分隔器依陽極、分隔器、陰極與分隔器之順序層壓，以形成層壓物。將層壓物捲繞成卷，以形成截面形狀似渦囊之電極組合。

將前述之電極組合插入電池罐中，其中，以包括溶有 1 mol/l 濃度之 LiPF_6 於其中之DMC與2,2,3,3-四氟丙基二氟甲基醚50:50之混合溶液之非水性電解質浸漬電極組合。接著，將亦作為陰極終端之具有安全通氣孔之電池蓋摺疊於電池罐上，而獲得18650型號之柱狀電池。

藉由一定電流與電壓之方法以4.4V之最大充電電壓對五個如此製得之柱狀電池充電，直到充電過度為止。藉由熱偶合可測量電池之外表溫度，將充電過度之電池置於爐

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

中以 5°C / 分鐘之溫度上升速率予以加熱，然後維持於 180°C 達 1 小時。不論充電過度之情況如何嚴重，進行此試驗之電池無一爆炸或起火。

實例 2

於使用氧化鋁球珠之球磨機中乾混 15.21g 之氫氧化鋁 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ ：3N 級試劑，可自 Kojundo 化學實驗室股份有限公司購得]、66.09g 氫氧化鋰單水合物 $[\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ：和光純化學工業股份有限公司]及 124.53g 氫氧化鎳 [含有 61.52 % 鎳，可自日本科學產業股份有限公司購得]。將所得混合物裝入具有氧化鋁芯管之管狀爐中，且於氧氣流中於 720°C 下燃燒 15 小時。於此時，將鋁對鋁與鎳總和之莫耳比 x 設於 0.13。

藉使用如此獲得之粉末 (下文稱為 "粉末 B")，製造板狀電池，及於如實例 1 中之相同條件下以一定之電流及電壓充電及以一定之電流放電而進行充電 / 放電試驗。第 1 圖係於充電 / 放電程序之 20 次循環中，放電容量變異之圖示。雖然重複之充電 / 放電程序係基於 4.4V 之高充電電壓及約 180 mAh/g 之高容量，但仍能呈現頗佳之循環特性。

其次，以如實例 1 之相同方式製備 18650 型號之柱狀電池，但以粉末 B 取代陰極活性材料。藉由一定電流與電壓之方法以 4.4V 之最大充電電壓對五個如此製得之柱狀電池充電，直到充電過度為止。藉熱偶合測量電池之外表溫度，將充電過度之電池置於爐中以 5°C / 分鐘之溫度上升速率予以加熱，然後維持於 180°C 達 1 小時。不論充電過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(16)

度之情況如何嚴重，進行此試驗之電池無一爆炸或起火。

比較例 1

於使用氧化鋁球珠之球磨機中，乾混 110.24g 之硝酸鋰 [化學藥品級，可自興南無機有限公司購得] 及 203.02g 鹼式碳酸鎳 [$x\text{NiCO}_3 \cdot y\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$: 43% 碳酸鎳™，可自日本科學產業股份有限公司購得]。將所得混合物裝入具有氧化鋁芯管之管狀爐中，且於氧氣流中於 720℃ 下燃燒 15 小時。

藉使用如此獲得之粉末 (下文稱為 "粉末 R1")，製造板狀電池，並於如實例 1 中之相同條件下以一定之電流及電壓充電，及以一定之電流放電，而進行充電 / 放電試驗。第 1 圖係於充電 / 放電程序之 20 次循環中，放電容量變異之圖示。由於 4.4V 之高充電電壓及於高容量下循環，其充電容量陡降。

其次，以如實例 1 之相同方式製備 18650 型號之柱狀電池，但以粉末 R1 取代陰極活性材料。藉由一定電流與電壓之方法以 4.4V 之最大充電電壓對五個如此製得之柱狀電池充電，直到充電過度為止。藉由熱偶合測量電池之外表溫度，將充電過度之電池置於爐中以 5℃ / 分鐘之溫度上升速率予以加熱。所有電池均在溫度到達 180℃ 之前爆炸而開始起火。

比較例 2

於使用氧化鋁球珠之球磨機中，乾混 11.70g 之氫氧化鋁 [$\text{Al}(\text{OH})_3$: 3N 級試劑，可自 Kojundo 化學實驗室股份有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(17)

限公司購得]、66.09g氫氧化鋰單水合物[LiOH·H₂O：和光純化學工業股份有限公司]及128.82g氫氧化鎳[含有61.52%鎳，可自日本科學產業股份有限公司購得]。將所得混合物裝入具有氧化鋁芯管之管狀爐中，並於氧氣流中於720℃下燃燒15小時。於此時，將鋁對鋁與鎳總和之莫耳比x設於0.10。

藉由使用如此獲得之粉末(下文稱為"粉末R2")，製造板狀電池，並於如實例1中之相同條件下以一定之電流及電壓充電，及以一定之電流放電，而進行充電/放電試驗。第1圖係於充電/放電程序之20次循環中，放電容量變異之圖示。雖然重複之充電/放電程序係基於4.4V之高充電電壓及約180 mAh/g之高容量，但仍能呈現頗佳之循環特性。

其次，以如實例1之相同方式製備18650型號之柱狀電池，但以粉末R2取代陰極活性材料。藉由一定電流與電壓之方法以4.4V之最大充電電壓對五個如此製得之柱狀電池充電，直到充電過度為止。藉由熱偶合測量電池之外表溫度，將充電過度之電池置於爐中以5℃/分鐘之溫度上升速率予以加熱，然後維持於180℃。接受試驗之五個電池中，兩個電池於維持於180℃之1小時期間內爆炸而開始起火。

比較例3

於使用氧化鋁球珠之球磨機中，乾混23.40g之氫氧化鋁[Al(OH)₃：3N級試劑，可自Kojundo化學實驗室股份有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(18)

限公司購得]、66.09g氫氧化鋰單水合物 $[\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 和光純化學工業股份有限公司]及114.51g氫氧化鎳[含有61.52%鎳，可自日本科學產業股份有限公司購得]。將所得混合物裝入具有氧化鋁芯管之管狀爐中，且於氧氣流中於720℃下燃燒15小時。於此時，將鋁對鋁與鎳總和之莫耳比 x 設於0.2。

藉由使用如此獲得之粉末(下文稱為"粉末R3")，製造板狀電池，並於如實例1中之相同條件下以一定之電流及電壓充電及以一定之電流放電而進行充電/放電試驗。第1圖係於充電/放電程序之20次循環中，放電容量變異之圖示。雖然重複之充電/放電程序係基於4.4V之高充電電壓，卻仍能呈現頗佳之循環特性，但是放電容量減至約145 mAh/g。

其次，以如實例1之相同方式製備18650型號之柱狀電池，但以粉末R3取代陰極活性材料。藉由一定電流與電壓之方法以4.4V之最大充電電壓對五個如此製得之柱狀電池充電，直到充電過度為止。藉由熱偶合測量電池之外表溫度，將充電過度之電池置於爐中以5℃/分鐘之溫度上升速率予以加熱，然後維持於180℃達1小時。不論充電過度之情況如何嚴重，進行此試驗之電池無一爆炸或起火。

比較例4

為了檢查深度充電之活性材料於受熱時之反應行為，進行下列步驟以供密封DSC測量器。首先，將粉末R1與鋰

五、發明說明 (19)

金屬組合使用，以製備板狀電池，於4.4V充電電壓、12小時充電時間、及0.5 mA/cm²充電電流之條件下，對該電池進行一定電流與電壓之充電程序。其之，於充滿氫氣之手套盒(glove box)中將電池拆開，以取出陰極。將陰極以DMC沖洗並乾燥。其後，自電流收集器收集陰極組成物，經由使用天平可獲得3-mg經充電之陰極組成物樣品。將如此所得之樣品置於不銹鋼所形成之密封室內，於其內倒入1 μ l包括溶有1 mol/l濃度之LiPF₆於其中，混合比為30:35:35之EC、DMC及EMC之混合溶液之非水性電解質，以濕潤經充電之陰極組成物。隨後，使用鑽模(jig)將不銹鋼室密封。

其次，將密封著前述樣品之不銹鋼室置於可自精工儀器股份有限公司購得之DSC220中，於10℃/分鐘之溫度上升速率下進行測量。樣品呈現一般於熱逃逸(thermal runaway)中所觀察到之極尖銳之長釘狀放熱行為。

實例 3

以如比較例4中之相同方式進行密封DSC測量器，但以粉末A取代粉末R1。於此例中，未觀察到長釘狀之放熱行為。此外，放熱起始溫度高於比較例4者。因此，確認受熱之深度充電活性材料之反應速率減小。

實例 4

以如比較例4中之相同方式進行密封DSC測量器，但以粉末B取代粉末R1。於此例中，未觀察到長釘狀之放熱行為。此外，放熱起始溫度低於實例3者，但高於比較例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(20)

4 者。因此，確認受熱之深度充電活性材料之反應速率減小。

實例 5

以如比較例 4 中之相同方式進行密封 DSC 測量器，但以粉末 A 取代粉末 R1，並使用包括溶有 1 mol/l 濃度之 LiClO_4 於其中，混合比為 30:35:35 之 EC、DMC 及 EMC 之混合溶液之非水性電解質，以濕潤經充電之陰極組成物。於此例中，未觀察到長釘狀之放熱行為。此外，放熱起始溫度低於實例 3 者，但高於比較例 4 者。因此，確認受熱之深度充電活性材料之反應速率減小。

實例 6

以如比較例 4 中之相同方式進行密封 DSC 測量器，但以粉末 A 取代粉末 R1，並使用包括溶有 1 mol/l 濃度之 LiClO_4 於其中之混合比為 50:50 之 DMC 與 2,2,3,3-四氟丙基二氟甲基醚之混合溶液之非水性電解質，以濕潤經充電之陰極組成物。於此例中，未觀察到長釘狀之放熱行為。此外，放熱起始溫度高於比較例 4 與實例 5 者。因此，確認受熱之深度充電活性材料之反應速率減小。

實例 7

以如比較例 4 中之相同方式進行密封 DSC 測量器，但以粉末 A 取代粉末 R1，並使用包括溶有 1 mol/l 濃度之 LiPF_6 於其中，混合比為 50:50 之 DMC 與 2,2,3,3-四氟丙基二氟甲基醚之混合溶液之非水性電解質，以濕潤經充電之陰極組成物。於此例中，未觀察到長釘狀之放熱行為。此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(21)

外，放熱起始溫度高於實例6者。因此，確認受熱之深度充電活性材料之反應速率減小。

實例8

於使用氧化鋁球珠之球磨機中，乾混4.06g之氫氧化鋁 $[Al(OH)_3]$ ：3N級試劑，可自Kojundo化學實驗室股份有限公司購得]、17.62g氫氧化鋰單水合物 $[LiOH \cdot H_2O]$ ：和光純化學工業股份有限公司]及30.17g氧化鎳[含有67.7%鎳，可自林純化學股份有限公司購得]。將所得混合物裝入具有氧化鋁芯管之管狀爐中，且於氧氣流中於720℃下燃燒15小時。於此時，將鋁對鋁與鎳總和之莫耳比x設於0.13。

以如比較例4中之相同方式進行密封DSC測量器，但以如上所得之粉末(下文稱為"粉末C")取代粉末R1，並使用包括溶有1 mol/l濃度之 $LiPF_6$ 於其中，混合比為50:50之DMC與2,2,3,3-四氟丙基二氟甲基醚之混合溶液之非水性電解質，以濕潤經充電之陰極組成物。於此例中，未觀察到長釘狀之放熱行為。此外，放熱起始溫度甚至高於實例7者。因此，確認受熱之深度充電活性材料之反應速率大為減小。

如本發明之鋰二次電池其特徵在於即使於高容量之充電/放電程序中亦具有優異循環特性及在充電狀態與特別是充電過度狀態下具有增強之安全性，因此於工業領域具有相當大之價值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 鋰二次電池及用於鋰二次電池之陰極
活性材料

本發明揭示一種鋰二次電池，包括：陰極、陽極、及液態或固態電解質，該陰極包含作為活性材料之能夠被摻雜/去摻雜鋰離子之材料，該陽極包含作為活性材料之鋰金屬、鋰合金或能夠被摻雜/去摻雜鋰離子之材料，其中使用含鋁之鋰化二氧化鎳作為該陰極活性材料，及其中於該含鋁之鋰化二氧化鎳中鋁對鋁與鎳總和之莫耳比 x 係在 $0.10 < x < 0.20$ 之範圍內。即使於高容量之充電/放電程序之循環中，鋰二次電池亦具有優異之循環特性，以及於充電狀態中具有加強之安全性。

英文發明摘要(發明之名稱： LITHIUM SECONDARY BATTERY AND CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR USE IN LITHIUM SECONDARY BATTERY

A lithium secondary battery comprising: a cathode including, as an active material, a material that can be doped/undoped with lithium ions; an anode including, as an active material, a lithium metal, a lithium alloy or a material that can be doped/undoped with lithium ions; and a liquid or solid electrolyte, wherein lithiated nickel dioxide containing aluminum is used as said cathode active material, and wherein a molar ratio x of aluminum to the sum of aluminum and nickel in said lithiated nickel dioxide containing aluminum is in the range of $0.10 < x < 0.20$. The lithium secondary battery has an excellent cycle characteristic even in cycles of charging/discharging processes at a high capacity and an enhanced safety in a charged state.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種鋰二次電池，包括：

陰極，係包含作為活性材料之能夠被摻雜 / 去摻雜鋰離子之材料；

陽極，係包含作為活性材料之鋰金屬、鋰合金或能夠被摻雜 / 去摻雜鋰離子之材料；及

液態或固態電解質，

其中使用含鋁之鋰化二氧化鎳作為該陰極活性材料，及其中於該含鋁之鋰化二氧化鎳中鋁對鋁與鎳總和之莫耳比 x 係在 $0.10 < x < 0.20$ 之範圍內。

2. 如申請專利範圍第1項之鋰二次電池，其中係藉由燃燒含鋰化合物、鎳化合物、及鋁或鋁化合物之混合物而獲得含鋁之鋰化二氧化鎳者。

3. 如申請專利範圍第2項之鋰二次電池，其中係藉由將鎳化合物分散於包含鋁化合物與水溶性鋰化合物之水溶液中，將所得溶液之水含量蒸發以獲得混合物、並於含氧之大氣中燃燒所得混合物之步驟，而獲得含鋁之鋰化二氧化鎳者。

4. 如申請專利範圍第3項之鋰二次電池，其中水溶性鋰化合物係硝酸鋁及鎳化合物係鹼式碳酸鎳者。

5. 如申請專利範圍第2項之鋰二次電池，其中係藉由將氫氧化鋰、鎳化合物與鋁化合物乾混、並於含氧之大氣中燃燒所得混合物之步驟，而獲得含鋁之鋰化二氧化鎳者。

6. 如申請專利範圍第5項之鋰二次電池，其中鎳化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

係為三氧化二鎳者。

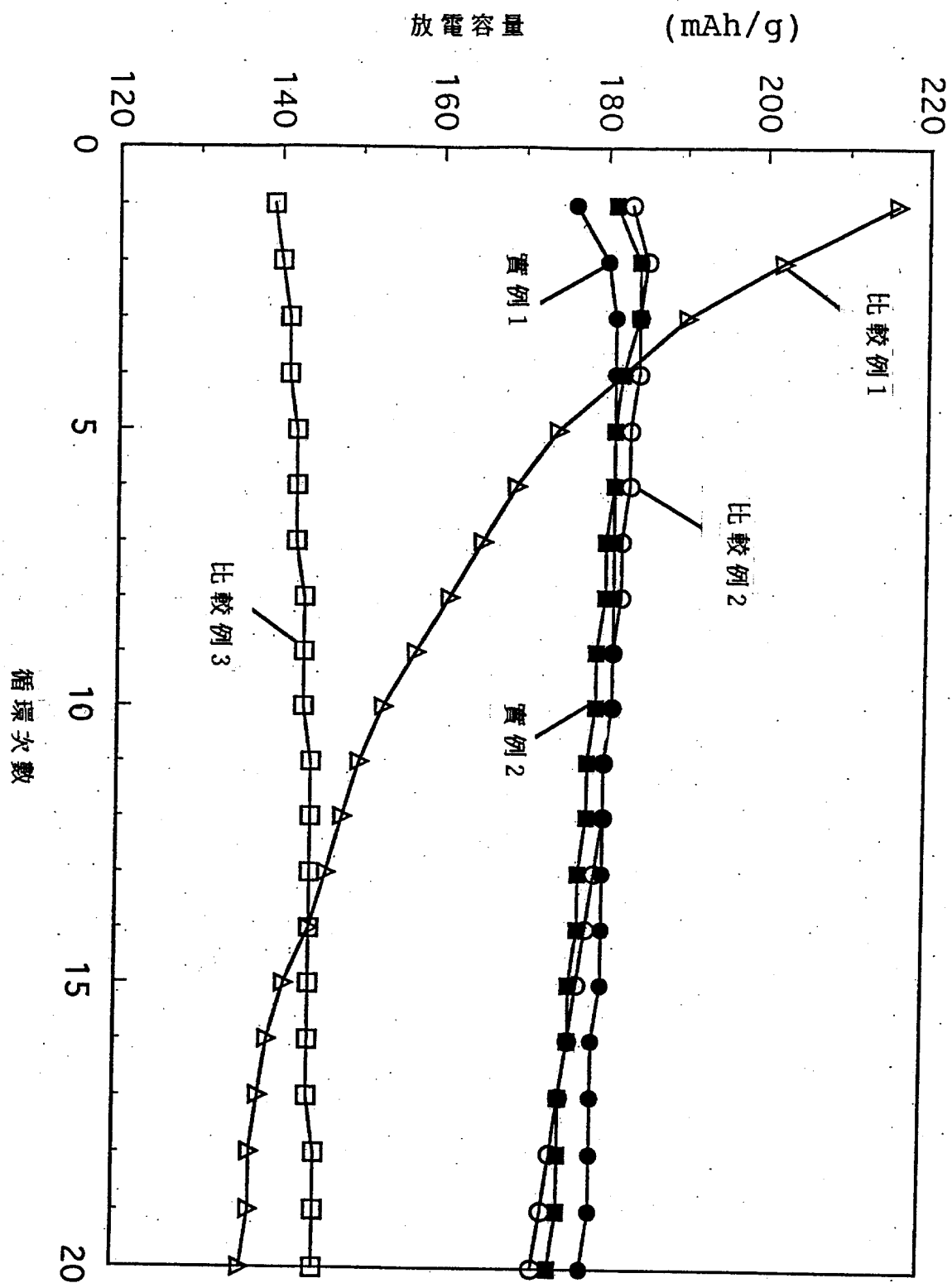
7. 如申請專利範圍第1項之鋰二次電池，其中液態或固態電解質包括具有含氟之化學式之化合物者。
8. 如申請專利範圍第1項之鋰二之電池，其中液態或固態電解質含有至少一種選自由 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 所成組群之鋰鹽者。
9. 如申請專利範圍第1項之鋰二次電池，其中液態或固態電解質包括具有至少一個含氟取代基之有機溶劑者。
10. 一種用於鋰二次電池之陰極活性材料，包括含鋁之鋰化二氧化鎳；且係藉由將鎳化合物分散於包含鋁化合物與水溶性鋰化合物之水性溶液中、再將所得溶液之水含量蒸發以獲得混合物、並於含氧之大氣中燃燒所得混合物之步驟，使得鋁對鋁與鎳之和之莫耳比 x 在 $0.10 < x < 0.20$ 之範圍內，而獲得者。
11. 一種用於鋰二次電池之陰極活性材料，包括含鋁之鋰化二氧化鎳，且係藉由將鋁化合物、氫氧化鋰、及鎳化合物乾混、並於含氧之大氣中燃燒所得混合物之步驟，使得鋁對鋁對鎳總和之莫耳比 x 在 $0.10 < x < 0.20$ 之範圍內，而獲得者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

393790



第 1 圖