



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I629823 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：104106320

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl. : H01M4/505 (2010.01) H01M4/525 (2010.01)

H01M4/58 (2010.01) H01M4/62 (2006.01)

(30)優先權：2014/02/27 日本 2014-036292

(71)申請人：日商戶田工業股份有限公司 (日本) TODA KOGYO CORP. (JP)

日本

日商電氣化學工業股份有限公司 (日本) DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI
KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：梶山亮尚 KAJIYAMA, AKIHISA (JP)；山時照章 SANTOKI, TERUAKI (JP)；森田
大輔 MORITA, DAISUKE (JP)；正木竜太 MASAKI, RYUTA (JP)；杉原毅彦
SUGIHARA, TAKAHIKO (JP)；脇山剛 WAKIYAMA, TSUYOSHI (JP)；松本和
順 MATSUMOTO, KAZUTOSHI (JP)；與田晃 YODA, AKIRA (JP)；稻田太郎
INADA, TAROH (JP)；橫田博 YOKOTA, HIROSHI (JP)；川崎卓 KAWASAKI,
TAKASHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 2013/0130113A1

US 2013/0216913A1

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

正極合劑及非水電解質蓄電池

(57)摘要

本發明之目的係提供一種正極合劑，其係鋰基準之作動電壓或伴隨初期之結晶相轉移之電壓為 4.5V 以上之正極合劑，其氣體產生少，可進行安定的充放電，該正極合劑含有：容積密度為 0.1g/cm³ 以下，微晶尺寸為 10~40Å，碘吸附量為 1~150mg/g，揮發分為 0.1% 以下，金屬雜質為 20ppm 以下之碳黑；與鋰基準之作動電壓或伴隨初期結晶相轉移之電壓為 4.5V 以上之正極活性物質。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

正極合劑及非水電解質蓄電池

【技術領域】

[0001] 本發明係關於正極合劑及非水電解質蓄電池，詳言之，係關於作動電壓或伴隨初期之結晶相轉移之電壓為 Li 基準 4.5V 以上之高電壓系之蓄電池中，使用了氣體產生少且可進行安定充放電之碳黑之正極合劑及使用其之非水電解質蓄電池。

【先前技術】

[0002] 近年來，AV 機器或個人電腦等電子機器之可攜帶化、無線化已急速進展，作為該等之驅動用電源，對於小型、輕量且具有高能量密度之蓄電池之要求提高。且，基於對於地球環境之顧慮，已進行電動車、油電混合車之開發及實用化，因而對作為大型用途之保存特性優異之鋰離子蓄電池之要求亦變高。在如此狀況下，具有放電電壓高或放電電容大之優點之具有高能量之鋰離子蓄電池備受矚目。尤其，在要求快速充放電之電動工具或電動車中使用鋰離子蓄電池時要求優異之速率特性。

[0003] 過去，可使用作為具有 4V 級電壓之高能量型之鋰離子蓄電池之正極活性物質一般已知有尖晶石型構造

之 LiMn_2O_4 、岩鹽型構造之 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-x-z}\text{Ni}_x\text{Al}_z\text{O}_2$ 等。相對於此，近年來對於能量密度提高化之需求，要求作為單電池能以更高電壓作動之蓄電池。

[0004] 然而，以高電壓作動之蓄電池容易進行電解質劣化，隨之而來之氣體產生亦為問題之一。

[0005] 為了抑制氣體產生，而進行正極活性物質之改善、電解質之改善等，但針對與正極活性物質併用之碳黑亦被要求進一步改善。

[0006] 作為碳黑，已知有基於提高碳黑本來之特徵，亦即電池之輸出或壽命提高為目的而使用 2 種乙炔黑者（引用文獻 1）、基於提高於上述高電壓下之特性為目的使用 2 種碳材料者（引用文獻 2、3）。又，改善鋰離子蓄電池中使用之非水溶劑亦為已知（引用文獻 4）。

[0007] 然而，作動電壓為 Li 基準 4.5V 以上之高電壓系蓄電池中，氣體產生少且可安定的進行充放電之正極合劑目前最被要求，但尚未獲得能滿足必要之充分要求之材料。

[0008] 亦即，即使是以專利文獻 1~4 之技術，對於高溫特性之改善仍不足。

專利文獻 1 中並無總括論及碳黑之密度/雜質/結晶參數，作為 Li 基準 4.5V 以上之區域中，於正極/電解液界面處引起之因碳黑造成之副反應之主要原因之例。

專利文獻 2 及 3 係於導電劑中合併使用黑煙或難石墨

化碳等與碳黑者，並非僅使用碳黑者。

再者，先前技術中，仍停留在抑制伴隨著碳黑之陰離子嵌入（intercalation），而以膨脹收縮及起因於此之正極合劑之密度降低為原因之循環劣化。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0009]

專利文獻 1：日本特開 2004-207034 號公報

專利文獻 2：日本特開 2011-34675 號公報

專利文獻 3：日本特開 2011-129442 號公報

專利文獻 4：日本特開 2012-216539 號公報

【發明內容】

〔發明欲解決之課題〕

[0010] 本發明係鑑於上述情況而完成者，其目的係提供一種正極合劑，其係在作動電壓或伴隨初期之結晶相轉移之電壓為 Li 基準 4.5V 以上高電壓系之蓄電池中，使用了氣體產生少，可進行安定的充放電之碳黑。且，本發明另一目的係提供使用該正極合劑之非水電解質蓄電池。

〔用以解決課題之手段〕

[0011] 亦即，本發明之第一要旨係一種正極合劑，其特徵係含有：容積密度為 0.1g/cm^3 以下，微晶尺寸為 $10\sim 40\text{\AA}$ ，碘吸附量為 $1\sim 150\text{ mg/g}$ ，揮發分為 0.1% 以下，

金屬雜質為 20ppm 以下之碳黑；與鋰基準之作動電壓或伴隨初期結晶相轉移之電壓為 4.5V 以上之正極活性物質。而且，本發明之第 2 要旨係使用第 1 要旨之正極合劑之非水電解質蓄電池。

〔發明效果〕

[0012] 依據本發明可達成前述課題。

【實施方式】

[0013] 以下詳細說明本發明。

[0014] 本發明之正極合劑係含有容積密度為 0.1g/cm^3 以下，微晶尺寸為 $10\sim 40\text{\AA}$ ，碘吸附量為 $1\sim 150\text{mg/g}$ ，揮發分為 0.1% 以下，金屬雜質為 20ppm 以下之碳黑、與正極活性物質。

[0015] 本發明中之碳黑之容積密度為 0.1g/cm^3 以下。藉由將碳黑之容積密度控制在前述範圍內，且藉由減少在高電位區域之反應所特有之電解液與碳黑間界面之副反應之反應場（reaction field），可減低氣體產生。容積密度之範圍較好為 $0.01\sim 0.1\text{g/cm}^3$ ，更好為 $0.01\sim 0.08\text{g/cm}^3$ 。

[0016] 本發明之碳黑之微晶尺寸為 $10\sim 40\text{\AA}$ 。此處，所謂微晶尺寸意指碳黑之（002）面之 C 軸方向之微晶厚度。藉由將碳黑之結晶化度控制在前述範圍內，且藉由減少在高電位區域之反應所特有之電解液與碳黑間界面之副

反應之反應場，可降低氣體產生。結晶化度之範圍較好為 $10\sim 35\text{\AA}$ 。

[0017] 本發明之碳黑之碘吸附量為 $1\sim 150\text{mg/g}$ 。藉由將碳黑之碘吸附量控制在前述範圍內，且藉由減少在高電位區域之反應所特有之電解液與碳黑間界面之副反應之反應場，可減低氣體產生。碘吸附量之範圍較好為 $1\sim 100\text{mg/g}$ 。

[0018] 本發明之碳黑之揮發分為 0.1% 以下。藉由將碳黑之揮發分控制在前述範圍內，可降低因充電初期之該雜質之分解與其所引起之氣體產生。揮發分較好未達 0.05% 。揮發分之下限值通常為測定之檢測界限的 0.01% 左右。

[0019] 本發明之碳黑之金屬雜質為 20ppm 以下。藉由將碳黑之金屬雜質控制在前述範圍內，可降低於充電狀態自正極合劑溶出，且可減低於負極析出之金屬量。該反應由於伴隨著電解液分解/氣體產生，故必須加以抑制。金屬雜質量之範圍較好為 5ppm 以下。金屬雜質量之下限值通常為測定之檢測界限的 0.1ppm 左右。

[0020] 本發明中，碳黑係作為正極合劑之導電劑使用，但由於碳黑為非晶質材料，故就減少高電位中活性化之石墨烯層之邊緣面積方面而言較佳。

[0021] 本發明之碳黑之製造方法並無特別限制，但可藉由下述製造方法獲得：在乙炔氣體為 $12\text{m}^3/\text{小時}$ 、氧氣為 $9\text{m}^3/\text{小時}$ 、氫氣為 $0.5\text{m}^3/\text{小時}$ 之條件下混合，且自設

置於碳黑製造爐（爐總長 5m，爐直徑 0.5m）之爐頂之噴嘴進行噴霧，於爐內溫度 1800℃ 以上（較好為 1800~2400℃），利用乙炔之熱分解及燃燒反應之製造方法。

[0022] 正極合劑中之碳黑含量通常為 1~20 質量%，較好為 3~10 質量%。

[0023] 本發明之正極合劑之正極活性物質只要是鋰基準之作動電壓或伴隨初期之結晶相轉移之電壓為 4.5V 以上者即無特別限制，但較好係選自下列之 1 種或 2 種以上： $\text{Li}(\text{M1}_x\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ （但， $0 < x < 1$ ，M1：Cr、Co、Ni、Cu）、 LiM2VO_4 （M2：Co、Ni）、 $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM3O}_2$ （但， $0 < y < 1$ ，M3：Ni、Co、Mn、Fe、Ti）、 LiCoPO_4 。

[0024] 本發明之正極活性物質之平均二次粒徑較好為 2~15 μm 。

[0025] 本發明之正極活性物質之 BET 比表面積較好為 0.1~4.0 m^2/g 。

[0026] 正極合劑之正極活性物質含量通常為 80~96 質量%，較好為 85~96 質量%。

[0027] 本發明之正極合劑亦可與前述碳黑、前述正極活性物質一起使用聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等黏著劑等。黏著劑之含量可根據先前例子自任意範圍選擇。

[0028] 接著，針對本發明之非水電解質蓄電池加以敘述。

[0029] 本發明之非水蓄電池係由含有前述正極合劑之正極、負極及電解質構成。本發明之非水電解質蓄電池

在作動電壓或伴隨初期之結晶相轉移之電壓以鋰基準為 4.5V 以下亦可使用。

[0030] 負極活性物質可使用鋰金屬、鋰/鋁合金、鋰/錫合金、矽、矽/碳複合體、石墨等。

[0031] 且，電解液之溶劑，除了碳酸伸乙酯（EC）與碳酸二乙酯（DEC）之組合以外，可使用以碳酸伸丙酯（PC）、碳酸二甲酯（DMC）等為基本構造之碳酸酯類，或含有二甲氧基乙烷（DME）等醚類之至少一種之有機溶劑。尤其，亦有報導於作動電壓或伴隨初期之結晶相轉移之電壓以鋰基準為 4.5V 以上時，使用以一部分 F 來取代上述溶劑之質子者時較佳（引用文獻 4）。

[0032] 進而，電解質除了六氟化磷酸鋰（ LiPF_6 ）以外，亦可使用過氯酸鋰（ LiClO_4 ）、四氟化硼酸鋰（ LiBF_4 ）等鋰鹽之至少一種。尤其，即使作動電壓或伴隨初期之結晶相轉移之電壓以鋰基準即使為 4.5V 以上之情況，亦未限定電解質。

[0033]

〈作用〉

本發明之重要點係如下事實：使用本發明之正極合劑之非水電解質蓄電池即使是作動電壓或伴隨初期之結晶相轉移之電壓以 Li 基準為 4.5V 以上之高電壓系之蓄電池，氣體產生亦少且可進行安定的充放電。

[0034] 本發明中藉由控制碳黑之容積密度、微晶尺寸、碘吸附量、揮發分、金屬雜質量，而抑制高電位特有

之副反應，故可減低氣體產生。副反應之一例列舉為陰離子對碳黑之嵌入反應、其所伴隨之陰離子之氧化、以及其所伴隨之電解液之氧化分解等。進而，係有有機雜質之分解、金屬雜質之溶解析出等。

[0035] 本發明之每單位正極合劑之氣體產生量（總氣體產生量），使用後述之實施例之測定方法，以 85 質量%之 LNMO、10 質量%之 CB、5 質量%之 PVDF 之比例調配之電極中，較好為 $30.0\text{cm}^3/\text{g}$ 以下。

〔實施例〕

[0036] 以下，以實施例更詳細說明本發明，但本發明只要不超出其主旨，則不限定於以下實施例。

[0037] 碳黑之結晶尺寸係自使用 Cu-K α 線，以 X 射線繞射法測得之（002）繞射線，藉以下所示之 Sheila 之公式算出。

$$\text{結晶化度 (Lc)} = (180 \cdot K \cdot \lambda) / (\pi \cdot \beta \cdot \cos\theta)$$

K=形狀因子（使用 0.9）

λ =X 射線之波長（ $1.54\text{\AA}$ ）

θ =顯示（002）繞射線中之極大值之角度

β =以角度顯示（002）繞射線中之半值寬者

[0038] 碳黑之碘吸附量係根據 JIS K 1474 測定

[0039] 來自碳黑之揮發分規定如下。亦即，規定為使碳黑在 3torr 之真空下，於 950°C 下保持 10 分鐘時之重量減少分。

[0040] 碳黑之金屬雜質係使碳材料 10g 使用電爐在空氣中，於 700℃ 下加熱 8 小時灰化者以鹼溶解作成溶液。使用 ICP 發光分析裝置 ICPE-9000[島津製作所（股）製]測定所得溶液，為 Fe、Ni、Cr、Cu 之濃度之和。

[0041] 活性物質之平均二次粒徑（D50）係使用雷射式粒度分佈測定裝置 Microtrack HRA[日機裝（股）製]，以濕式雷射法測定之體積基準之平均粒徑。

[0042] 針對本發明之正極合劑之氣體產生量測定，係使用 10cm×20cm 尺寸之層合電池進行電池評價。

[0043] 關於電池評價之硬幣電池，係將作為正極活性物質粒子粉末之複合氧化物 80~90 質量%、作為導電劑之碳黑 5~10 質量%、作為黏結劑之溶解於 N-甲基吡咯啉酮之聚偏二氟乙烯 5~10 質量%混合後，塗佈於 Al 金屬箔上在 110℃ 乾燥。將該薄片沖壓成 4mm×10mm 後，以 3.0t/cm² 壓著而成者使用作為正極。

負極係將球狀人造石墨 94 質量%、作為黏結劑之溶解於 N-甲基吡咯啉酮之聚偏二氟乙烯 6 質量%混合後，塗佈於 Cu 金屬箔上在 110℃ 乾燥。將該薄片沖壓成 6mm×12mm 後，以 3.0t/cm² 壓著而成者使用作為負極。

電解液係使用將 1mol/L 之 LiPF₆ 溶解於以體積比 1：1 混合 EC 與 DEC 之溶劑而成者，製作上述尺寸之層合電池。

[0044] 針對在高溫之氣體產生量之測定係藉由測定層合電池之體積變化進行。以 0.1C 之電流密度一時充電

至電池電壓 4.9V (CC-CV)，隨後，放電 (CC) 至 3.0V，確認電池是否正常作動。

隨後，再以 0.1C 之電流密度充電至 4.9V (CC-CV)，自充放電裝置取出硬幣電池，在開路之狀態下於 60°C 之恆溫槽中保存 4 天。

測量充放電前與將投入恆溫槽之前、與將其投入恆溫槽後 48 小時之電池體積，記錄氣體產生量之經時變化。電池之體積測量係在 25°C 之溫度下以阿基米德法進行。針對以各種調配比率及各種碳黑作成之正極合劑進行上述之操作，測量各層合電池之氣體產生量。進而，統計分析此處所得之氣體產生量，算出源自活性物質、碳黑、黏結劑、負極等各構件之氣體產生量。

[0045]

實施例 1：

以調配 85 質量%之作為正極活性物質之 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 尖晶石（以下稱為 LNMO）、10 質量%之作為導電劑之容積密度 $0.04\text{g}/\text{cm}^3$ 、碘吸附量 $92\text{mg}/\text{g}$ 、XRD 微晶尺寸 $35\text{\AA}$ 、揮發分 0.03%、金屬雜質量 2ppm 之碳黑（以下稱為 CB）、5 質量%之作為黏結劑之聚偏二氟乙烯（以下稱為 PVDF）而成者為基本，進而自 80~90 質量%之前述 LNMO、5~10 質量%之前述 CB、5~10 質量%之前述 PVDF 之組成範圍，以各種比例調配，作成數種正極合劑。具體而言，製作以 80 質量%之前述 LNMO、10 質量%之前述 CB、10 質量%之前述 PVDF 之比例調配而

成之電極，與以 90 質量%之前述 LNMO、5 質量%之前述 CB、5 質量%之前述 PVDF 之比例調配而成之電極。針對各電極以前述之層合電池實施氣體膨脹試驗。測定在 60℃ 保存 48 小時後之層合電池之膨脹量。來自各電極之氣體產生量，關於以 85 質量%之 LNMO、10 質量%之 CB、5 質量%之 PVDF 之比例調配之電極，電極每單位重量為 $7.9\text{cm}^3/\text{g}$ ，關於以 80 質量%之 LNMO、10 質量%之 CB、10 質量%之 PVDF 之比例調配之電極，電極每單位重量為 $8.7\text{cm}^3/\text{g}$ ，關於以 90 質量%之 LNMO、5 質量%之前述 CB、5 質量%之前述 PVDF 之比例調配之電極，電極每單位重量為 $6.9\text{cm}^3/\text{g}$ 。由該等結果，算出電極組成對氣體生之影響，來自碳黑（CB）之氣體產生量為 $25.2\text{cm}^3/\text{g}$ ，且，解析結果，源自正極各構件之氣體產生量，於 LNMO、CB、PVDF、負極依序為 $5.0\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $25.2\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $20.8\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ ，LNMO/CB/黏結劑之組成為 85/10/5 之正極合劑中，每單位正極合劑之氣體產生量（總氣體產生量）為 $7.9\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0046]

實施例 2：

以調配 85 質量%之作為正極活性物質之 LNMO、10 質量%之作為導電劑之容積密度 $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 、碘吸附量 $5\text{mg}/\text{g}$ 、XRD 微晶尺寸 $20\text{\AA}$ 、揮發分 0.02%、金屬雜質量 2ppm 之 CB、5 質量%之 PVDF 者為基本，進而與實施例 1 同樣，作成數種之正極合劑。針對各者以前述之層合電池

實施氣體膨脹試驗。測定在 60℃ 保存 48 小時後之層合電池之膨脹量。來自碳黑之產生量為 $16.4\text{cm}^3/\text{g}$ ，解析結果，源自正極各構件之氣體產生量，於 LNMO、CB、PVDF、負極依序為 $5.0\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $16.4\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $20.8\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ ，LNMO/CB/黏結劑之組成為 85/10/5 之正極合劑中，每單位正極合劑之氣體產生量為 $7.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0047]

實施例 3：

以調配 85 質量%之作為正極活性物質之 LNMO、10 質量%之作為導電劑之容積密度 $0.04\text{g}/\text{cm}^3$ 、碘吸附量 $80\text{mg}/\text{g}$ 、XRD 微晶尺寸 $12\text{\AA}$ 、揮發分 0.03%、金屬雜質量 2ppm 之 CB、5 質量%之 PVDF 者為基本，進而與如實施例 1 同樣，作成數種正極合劑。針對各者以前述之層合電池實施氣體膨脹試驗。測定在 60℃ 保存 48 小時後之層合電池之膨脹量。來自碳黑之氣體產生量為 $14.1\text{cm}^3/\text{g}$ ，解析結果，源自正極各構件之氣體產生量，於 LNMO、CB、PVDF、負極依序為 $5.0\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $14.1\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $20.8\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ ，LNMO/CB/黏結劑之組成為 85/10/5 之正極合劑中，每單位正極合劑之氣體產生量為 $6.8\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0048]

實施例 4：

以調配 85 質量%之作為正極活性物質之 LNMO、10 質量%之作為導電劑之容積密度 $0.02\text{g}/\text{cm}^3$ 、碘吸附量

120mg/g、XRD 微晶尺寸 40Å、揮發分 0.04%、金屬雜質量 2ppm 之 CB、5 質量%之 PVDF 者為基本，進而與實施例 1 同樣，作成數種正極合劑。針對各者以前述之層合電池實施氣體膨脹試驗。測定在 60℃ 保存 48 小時後之層合電池之膨脹量。來自碳黑之氣體產生量為 27.8cm³/g，解析結果，源自正極各構件之氣體產生量，於 LNMO、CB、PVDF、負極依序為 5.0cm³/g、27.8cm³/g、20.8cm³/g、0.3cm³/g，LNMO/CB/黏結劑之組成為 85/10/5 之正極合劑中，每單位正極合劑之氣體產生量為 8.1cm³/g。

[0049]

實施例 5：

以調配 85 質量%之作為正極活性物質之 LNMO、10 質量%之作為導電劑之容積密度 0.04g/cm³、碘吸附量 90mg/g、XRD 微晶尺寸 10Å、揮發分 0.03%、金屬雜質量 15ppm 之 CB、5 質量%之 PVDF 者為基本，且進而與實施例 1 同樣，作成數種正極合劑。針對各者以前述之層合電池實施氣體膨脹試驗。測定在 60℃ 保存 48 小時後之層合電池之膨脹量。來自碳黑之氣體產生量為 19.0cm³/g，解析結果，源自正極各構件之氣體產生量，於 LNMO、CB、PVDF、負極依序為 5.0cm³/g、19.0 cm³/g、20.8cm³/g、0.3cm³/g，LNMO/CB/黏結劑之組成為 85/10/5 之正極合劑中，每單位正極合劑之氣體產生量為 7.3cm³/g。

[0050]

比較例 1：

以調配 85 質量%之作為正極活性物質之 LNMO、10 質量%之作為導電劑之容積密度 0.15g/cm^3 、碘吸附量 52mg/g 、XRD 微晶尺寸 $29\text{\AA}$ 、揮發分 0.05%、金屬雜質量 3ppm 之 CB、5 質量%之 PVDF 者為基本，進而與實施例 1 同樣，作成數種正極合劑。針對各者以前述之層合電池實施氣體膨脹試驗。測定在 60°C 保存 48 小時後之層合電池之膨脹量。來自碳黑之氣體產生量較多而為 $56.8\text{cm}^3/\text{g}$ ，解析結果，源自正極各構件之氣體產生量，於 LNMO、CB、PVDF、負極依序為 $5.0\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $56.8\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $20.8\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ ，LNMO/CB/黏結劑之組成為 85/10/5 之正極合劑中，每單位正極合劑之氣體產生量為 $11.1\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0051]

比較例 2：

以調配 85 質量%之作為正極活性物質之 LNMO、10 質量%之作為導電劑之容積密度 0.05g/cm^3 、碘吸附量 180mg/g 、XRD 微晶尺寸 $25\text{\AA}$ 、揮發分 0.05%、金屬雜質量 2ppm 之 CB、5 質量%之 PVDF 者為基本，進而與實施例 1 同樣，作成數種正極合劑。針對各者以前述之層合電池實施氣體膨脹試驗。測定在 60°C 保存 48 小時後之層合電池之膨脹量。來自碳黑之氣體產生量為 $56.7\text{cm}^3/\text{g}$ ，解析結果，源自正極各構件之氣體產生量，於 LNMO、

CB、PVDF、負極依序為 $5.0\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $56.7\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $20.8\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ ，LNMO/CB/黏結劑之組成為 85/10/5 之正極合劑中，每單位正極合劑之氣體產生量為 $11.1\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0052]

比較例 3：

以調配 85 質量%之作為正極活性物質之 LNMO、10 質量%之作為導電劑之容積密度 $0.08\text{g}/\text{cm}^3$ 、碘吸附量 $42\text{mg}/\text{g}$ 、XRD 微晶尺寸 $60\text{\AA}$ 、揮發分 0.06%、金屬雜質量 42ppm 之 CB、5 質量%之 PVDF 者為基本，進而與實施例 1 同樣，作成數種正極合劑。針對各者以前述之層合電池實施氣體膨脹試驗。測定在 60°C 保存 48 小時後之層合電池之膨脹量。來自碳黑之氣體產生量為 $39.2\text{cm}^3/\text{g}$ ，解析結果，源自正極各構件之氣體產生量，於 LNMO、CB、PVDF、負極依序為 $5.0\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $39.2\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $20.8\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ ，LNMO/CB/黏結劑之組成為 85/10/5 之正極合劑中，每單位正極合劑之氣體產生量為 $9.3\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0053]

比較例 4：

以調配 85 質量%之作為正極活性物質之 LNMO、10 質量%之作為導電劑之容積密度 $0.12\text{g}/\text{cm}^3$ 、碘吸附量 $82\text{mg}/\text{g}$ 、XRD 微晶尺寸 $22\text{\AA}$ 、揮發分 0.08%、金屬雜質量 8ppm 之 CB、5 質量%之 PVDF 者為基本，進而與實施例 1 同樣，作成數種正極合劑。針對各者以前述之層合電池實

施氣體膨脹試驗。測定在 60℃ 保存 48 小時後之層合電池之膨脹量。來自碳黑之氣體產生量為 $44.4\text{cm}^3/\text{g}$ ，解析結果，源自正極各構件之氣體產生量，於 LNMO、CB、PVDF、負極依序為 $5.0\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $44.4\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $20.8\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ ，LNMO/CB/黏結劑之組成為 85/10/5 之正極合劑中，每單位正極合劑之氣體產生量為 $10.7\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0054]

比較例 5：

以調配 85 質量%之作為正極活性物質之 LNMO、10 質量%之作為導電劑之容積密度 $0.07\text{g}/\text{cm}^3$ 、碘吸附量 $24\text{mg}/\text{g}$ 、XRD 微晶尺寸 $75\text{\AA}$ 、揮發分 0.52%、金屬雜質量 25ppm 之 CB、5 質量%之 PVDF 者為基本，進而與實施例 1 同樣，作成數種正極合劑。針對各者以前述之層合電池實施氣體膨脹試驗。測定在 60℃ 保存 48 小時後之層合電池之膨脹量。來自碳黑之氣體產生量為 $30.3\text{cm}^3/\text{g}$ ，解析結果，源自正極各構件之氣體產生量，於 LNMO、CB、PVDF、負極依序為 $5.0\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $30.3\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $20.8\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ ，LNMO/CB/黏結劑之組成為 85/10/5 之正極合劑中，每單位正極合劑之氣體產生量為 $8.4\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0055] 表 1 中顯示所使用之 CB 之特性及與正極合劑有關之氣體產生量。與正極合劑有關之氣體產生量係顯示每單位 CB 之氣體產生量與每單位正極合劑之氣體產生量作為源自構件之氣體產生量。

[0056]

[表1]

樣品名	容積密度 (g/cm ³)	碘吸附量 (mg/g)	XRD 微晶 尺寸 (Å)	雜質量之指標		氣體產生量 (每單位CB) 48hr (cm ³ /g)	氣體產生量 (每單位正極合劑) (LNMO/CB/PVDF=85/10/5) 48hr (cm ³ /g)
				揮發分 (%)	金屬 雜質量 (ppm)		
實施例 1	0.04	92	35	0.03	2	25.2	7.9
實施例 2	0.10	5	20	0.02	2	16.4	7.0
實施例 3	0.04	80	12	0.03	2	14.1	6.8
實施例 4	0.02	120	40	0.04	2	27.8	8.1
實施例 5	0.04	90	10	0.03	15	19.0	7.3
比較例 1	0.15	52	29	0.05	3	56.8	11.1
比較例 2	0.05	180	25	0.05	2	56.7	11.1
比較例 3	0.08	42	60	0.06	42	39.2	9.3
比較例 4	0.12	82	22	0.08	8	44.4	10.7
比較例 5	0.07	24	75	0.52	25	30.3	8.4

[0057] 如表 1 所示，使用本發明之正極合劑時，來自碳黑之氣體產生量為 $30\text{cm}^3/\text{g}$ 以下，相較於比較例確認氣體產生量降低。

發明摘要

※申請案號：104106320

※申請日：104 年 02 月 26 日

※IPC 分類：

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

正極合劑及非水電解質蓄電池

【中文】

本發明之目的係提供一種正極合劑，其係鋰基準之作動電壓或伴隨初期之結晶相轉移之電壓為 4.5V 以上之正極合劑，其氣體產生少，可進行安定的充放電，該正極合劑含有：容積密度為 0.1g/cm^3 以下，微晶尺寸為 10~40Å，碘吸附量為 1~150mg/g，揮發分為 0.1% 以下，金屬雜質為 20ppm 以下之碳黑；與鋰基準之作動電壓或伴隨初期結晶相轉移之電壓為 4.5V 以上之正極活性物質。

【英文】

申請專利範圍

1. 一種正極合劑，其特徵係含有：容積密度為 0.1g/cm^3 以下，微晶尺寸為 $10\sim 40\text{\AA}$ ，碘吸附量為 $1\sim 150\text{mg/g}$ ，揮發分為 0.1% 以下，金屬雜質為 20ppm 以下之碳黑；與鋰基準之作動電壓或伴隨初期結晶相轉移之電壓為 4.5V 以上之正極活性物質。

2. 如請求項 1 之正極合劑，其中前述正極活性物質係選自下列之 1 種或 2 種以上： $\text{Li}(\text{M1}_x\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ （但， $0 < x < 1$ ， $\text{M1} : \text{Cr}、\text{Co}、\text{Ni}、\text{Cu}$ ）、 LiM2VO_4 （ $\text{M2} : \text{Co}、\text{Ni}$ ）、 $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM3O}_2$ （但， $0 < y < 1$ ， $\text{M3} : \text{Ni}、\text{Co}、\text{Mn}、\text{Fe}、\text{Ti}$ ）、 LiCoPO_4 。

3. 如請求項 1 或 2 之正極合劑，其中正極合劑中之碳黑含量為 $1\sim 20$ 質量%。

4. 一種非水電解質蓄電池，其係使用如請求項 1~3 中任一項之正極合劑。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無