

公告本

申請日期	89 年 6 月 20 日
案 號	89112117
類 別	H01M 4/58, 10/54

(以上各欄由本局填註)

91.5.9修正
年 月 日 補充

A4
C4

496008

發明專利說明書(修正本)

一、發明 名稱	中 文	二次電池用正極活物質及其製造方法和使用其之非水電解液二次電池、以及再生電子機能材料和電子機能材料之再生方法
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(1) 居安巨太郎 (2) 酒井亮 (3) 白川康博
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國東京都府中市新町一七七-二八
	住、居所	(2) 日本國神奈川縣横浜市港南區・港南台九一四-七-二〇三 (3) 日本國神奈川縣横浜市中區新山下三一一五-三-三一四
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 東芝股份有限公司 株式会社東芝 (2) A & T 電池股份有限公司 株式会社エイ・ティーバッテリー
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (1) 日本國神奈川縣川崎市幸區堀川町七二番地
	住、居所 (事務所)	(2) 日本國東京都品川區東品川四丁目一〇番二七號
	代 表 人 姓 名	(1) 西室泰三 (2) 藤原優

裝

訂

線

申請日期	89 年 6 月 20 日
案 號	89112117
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 鈴木信和 (5) 三井久安
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (4) 日本國東京都大田區大森中二一八一一二
	住、居所	(5) 日本國神奈川縣横浜市綠區鴨居一一一五一一 二〇二號
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
日本	1999 年 6 月 21 日	11-174758	☒ 有主張優先權
日本	1999 年 8 月 13 日	11-229162	☒ 有主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(1)

技術領域

本發明係關於二次電池用正極活物質及其製造方法和使用其之非水電解液二次電池、以及再生電子機能材料和電子機能材料之再生方法。

背景技術

近年來，筆記型電腦、攜帶型個人數位助理 (P D A)、行動電話、錄像機等之攜帶用電子機器急速普及。伴隨此，作為攜帶用電子機器之電源被利用之二次電池乃強烈被要求要小型、高容量化、高循環壽命等。

滿足此種要求之二次電池被周知者為例如使用含鋰鹽之非水電解液之鋰離子二次電池。在鋰離子二次電池中， $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等之含有Li之躍遷金屬複合氧化物被作為正極活物質使用。負極係使用碳系之材料，而且，非水溶媒中使用溶解 $LiPF_6$ 或 $LiBF_4$ 等之鋰鹽之非水電解液。

鋰離子二次電池與使用鋰金屬之二次電池相比，在安全性方面格外優異，又，每單一單元之電壓高，具有可以獲得高能量密度之特徵。由於如此，鋰離子二次電池作為攜帶用電子機器之電源等被多量使用。

然而， $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 等之正極活物質通常係藉由將氧化鈷或氧化鎳與碳酸鋰之混合物於大氣中以900℃之溫度燒製為複合氧化物化而得。藉由燒製獲得之複合氧化物被粉碎為數 μm ～數10 μm 程度之粒徑後，與導

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(2)

電劑以及結合劑一齊地混合於適當之溶媒成為漿液化。藉由將此漿液塗佈於集電體（金屬箔）上，乾燥成為薄板狀，製作成正極。

但是，利用上述之習知之正極之鋰離子二次電池具有容易產生初期充電時電壓降低不良之問題，因此，導致製造良率之降低或電池性能之降低等。再者，關於二次電池之製造良率，將正極漿液塗佈於集電體上之際之塞住或集電體（金屬箔）之破損等也是降低原因。

檢討上述之現象，了解到藉由習知之製造方法所製作之正極活物質中，混入很多之粒子狀之金屬不純物或凝集粒子等，問題係由彼等引起。金屬不純物粒子或凝集粒子等之混入量非常少量之故，在習知製造工程中，無法避免。再者，去除粒子狀之不純物之方法一般為篩選，但是，與本來之活物質粒子之粒徑差小之金屬不純物粒子或凝集粒子等在篩選上，無法有效去除。

由此，有關二次電池用正極活物質乃被強烈要求排除降低電池性能或製造良率之因素。又，不純物粒子或凝集粒子等不限於通常之二次電池用正極活物質，於廢電極等物理回收、再生之再生正極活物質中，也產生問題。

即，與近年來之資源之枯竭化或環境污染等關連，對電器製品之再生之要求提高。被使用於各種電器機器之電子機能材料一般係使用高價之金屬材料之故，在以前，回收之必要性已被論及，又，實際已在嘗試回收、再使用。

鋰離子電池等之二次電池之製造工程中，由於要符合條

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

訂

象

五、發明說明(3)

件或成為規定尺寸之裁斷等，正極活物質附著之廢電極大量產生。由此種廢電極將其熔解，回收以及精製Co，一旦使之成為原料之Co₃O₄等之形式後，藉由再度合成LiCoO₂等，再生正極活物質。

上述之方法係在成為合成前之原料為止化學地使被回收之廢料變化之故，此處，稱為化學再生。在此方法中，必須將欲再利用之電子機能材料由原料再度合成，有再生成本高之問題。另一方面，不進行原料之分離或再度之合成，以再生電子機能材料之嘗試被進行著。

關於二次電池之廢電極，提案有：直接回收LiCoO₂等之活物質之方法（參考特開平10-8150號公報）。具體而言，將被塗佈正極材料之Al箔（廢電極）以Al不熔解，而且LiCoO₂不分解之溫度進行熱處理，由Al箔剝離正極材料，同時，分解去除導電劑或結合劑等之成分。

為了區別此種回收、再生方法與至合成前之原料為止使化學變化進行回收之化學再生，此處，稱為物理再生。物理再生與化學再生相比，具有電子機能材料之再生所需要之處理成本低之優點，實用上極為有利。

一般物理再生工程中，首先，由各種電子構件或電子機器之廢料回收成作為目的之粉狀、漿液狀、塗膜狀等之電子機能材料。再生目的之電子機能材料再為塗膜狀之情形，將其由基板等剝離而得。接著，分離去除剝離電子機能材料之基板等之大的異物，進而，以洗淨去除可以去除之異物或不

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(4)

純物。必要時，施以熱處理或酸或鹼處理等，去除以這些處理可以去除之異物或不純物。再者，藉由施以篩選或乾燥等，不進行合成處理地可以獲得粉體狀之再生電子機能材料。

於物理再生中，即使經過各種之處理工程，也需要不使電子機能材料之特性劣化。但是，實際上，由於不易分離之異物之混入、起因於剝離工程或熱處理工程之熱引起之脆化之微粉化、結合劑等之殘留之凝集粗大塊之混入等，再生電子機能材料之特性劣化成為問題。於二次電池用正極活物質之物理再生中，在篩選等中，分離困難之不純物混入之虞很大，又，活物質之凝集體等也存在很多。如使用此種再生正極活物質以製作二次電池，會產生電池性能或製造良率降低之問題。

因此，乃被期望藉由抑制由物理再生所獲得之電子機能材料（再生材料）之特性劣化，提高物理再生之利用性。又，電子機能材料之物理再生不限於二次電池之正極活物質，由被使用於陰極射線管或螢光燈之製作之螢光體漿液回收螢光體，再利用之情形等也適用。於螢光體之物理再生中，不純物粒子或凝集粒子等成為再生螢光體之特性或製造良率之降低原因。

本發明之目的在於提供：藉由排除降低電池性能或製造良率之原因，使得可以提高非水電解液二次電池之製造良率，同時，謀求電池性能之提升之二次電池用正極活物質與其之製造方法、進而利用此種正極活物質之非水電解液二次電池。本發明之其它目的在於提供：藉由使之可以確實而且工

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(5)

業地分離去除於各種之回收、再生處理工程混入之異物、不純物、微粉、凝集粗大塊等，能抑制特性劣化之再生電子機能材料與電子機能材料之再生方法。

發明之公開揭露

本發明之二次電池用正極活物質係一種由被使用於非水電解液二次電池之金屬氧化物形成之正極活物質，其特徵為：對於前述金屬氧化物之平均粒徑，粒徑為600%以上之粗大粒子之含有比率為體積比1%以下，而且，對於前述金屬氧化物之平均密度，密度為150%以上之高密度粒子之含有比率為質量比1000ppm以下。

本發明之二次電池用正極活物質之特徵為：進而對於前述金屬氧化物之平均粒徑，粒徑15%以下之微小粒子之含有比率為體積比1%以下，而且，對於前述金屬氧化物之平均密度，密度為50%以下之低密度粒子之含有比率為質量比1000ppm以下。

本發明之其它之二次電池用正極活物質係一種由被使用於非水電解液二次電池之金屬氧化物形成之正極活物質，其特徵為：粒徑為30μm以上之粗大粒子之含有比率為體積比1%以下，而且，密度為7g/cm³以上之高密度粒子之含有比率為質量比1000ppm以下。

本發明之其它之二次電池用正極活物質之特徵為：進而粒徑為0.5μm以下之微小粒子之含有比率為體積比1%以下，而且，密度為2.5g/cm³以下之低密度粒子之

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(6)

含有比率為質量比 1 0 0 0 p p m 以下。

本發明之二次電池用正極活物質之製造方法之特徵為：在將二次電池用正極活物質之原料粉末以希望之比率混合，燒製此混合物以製造粉體狀之正極活物質中，實施利用依據構成前述粉體狀正極活物質之粒子之粒徑或密度之抵抗力之差，由前述粉體狀正極活物質同時分離去除粗大粒子與高密度粒子之工程。

於本發明之二次電池用正極活物質之製造方法中，分離去除工程例如實施同時可以去除：對於粉體狀正極活物質之平均粒徑，粒徑為 2 5 0 % 以上之粗大粒子、以及對於粉體狀正極活物質之平均粒徑，密度為 1 2 0 % 以上之高密度粒子。又，分離去除工程例如係利用分級裝置而實施。

本發明之二次電池用正極活物質之製造方法之特徵為：進而由前述粉體狀正極活物質同時去除：對於前述粉體狀正極活物質之平均粒徑，粒徑 5 0 % 以下之微小粒子、以及對於前述粉體狀正極活物質之平均密度，密度為 7 5 % 以下之低密度粒子地，實施前述分離去除工程。

本發明之非水電解液二次電池之特徵為具備：含有由含 L i 複合金屬氧化物形成，而且對於前述複合金屬氧化物之平均粒徑，粒徑為 6 0 0 % 以上之粗大粒子之含有比率為體積比 1 % 以下，而且，對於前述複合金屬氧化物之平均密度，密度為 1 5 0 % 以上之高密度粒子之含有比率為質量比 1 0 0 0 p p m 以下之正極活物質之正極；以及與前述正極透過分離板被配置之負極；以及收容前述正極、前述分離板以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(7)

及前述負極之電池容器；以及被填充於前述電池容器內之非水電解液。

本發明之其它之非水電解液二次電池之特徵為具備：含有由含Li複合金屬氧化物形成，而且粒徑為 $30\mu\text{m}$ 以上之粗大粒子之含有比率為體積比1%以下，而且，密度為 $7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上之高密度粒子之含有比率為質量比1000ppm以上之正極活物質之正極；以及與前述正極透過分離板被配置之負極；以及收容前述正極、前述分離板以及前述負極之電池容器；以及被填充於前述電池容器內之非水電解液。

如上述般地，於二次電池用正極活物質混入粒子狀之金屬不純物或凝集粒子等，彼等引起問題。特別是，粒徑大之粒子狀之金屬不純物之高密度粒子在初期充電二次電池之際，由高正極電位溶出，溶出之金屬離子在負極側被還原析出，成為引起微短路。又，凝集粒子等之粗大粒子在正極製作時之塗膜工程中，滯留於塗佈頭與基板間，又，使集電體之金屬箔產生破損等。再者，微小粒子或低密度粒子成為電池性能之降低原因。

去除上述粗大粒子或微小粒子之方法一般雖為篩選（濕式或乾式），但是，正極活物質係粒徑數 μm 至數 $10\mu\text{m}$ 程度之小，在乾式之篩選中，即刻引起塞住，畢竟工業上無法利用。另一方面，依據濕式篩，雖可解除塞住之問題，但是，凝集粒子等之粗大粒子由於與本來之正極活物質之粒徑差小之故，在通常之濕式篩中，無法獲得足夠之分離精度。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(8)

除此之外，在篩選中無法去除粒子狀之金屬不純物等。

因此，在本發明中，利用依據構成二次電池用正極活物質之粒子之粒徑以及密度之抵抗力之差，實施由正極活物質同時分離去除粗大粒子與高密度粒子之工程。在此分離去除工程中，再者，也可以分離去除微小粒子與低密度粒子。即，對於粒子之重心、慣性力、離心力等之物理力之抵抗力因該粒徑或密度而不同。因此，藉由利用此種抵抗力之不同，可以容易而且精度良好地分離去除粗大粒子與高密度粒子，進而微小粒子與低密度粒子。

上述分離去除工程可以使用各種之分級裝置實施。例如，在離心力式之乾式分級裝置中，依據粒子之半徑以及密度，可以設定微細之分級點之故，關於與二次電池用正極活物質之粒徑差小之凝集粒子等之粗大粒子或粒子狀之金屬不純物之類的高密度粒子，也可以高精度分離去除。又，關於微小粒子或低密度粒子也相同。

藉由實施上述之分離去除工程，可以再現性良好地獲得同時降低粗大粒子與高密度粒子之含有比率之二次電池用正極活物質。而且，藉由使用此種二次電池用正極活物質，可以抑制起因於高密度粒子等之二次電池之微短路或起因於粗大粒子等之正極製作時之塗膜工程之不良產生等。因此，可以提供：電池性能優異，而且，製造良率高之二次電池。

再者，藉由物理再生以再生電子機能材料之情形，在回收、再生處理工程等，異物、不純物、凝集塊之粗大粒子或高密度粒子混入。彼等微降低再生電子機能材料之特性的原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

因。對於此種混入再生電子機能材料中之粗大粒子或高密度粒子、進而微小粒子或低密度粒子之去除，利用依據上述粒子之粒徑以及密度之抵抗力之差之分離去除工程也有效。本發明之再生電子機能材料以及電子機能材料之再生方法係適用此種分離去除工程者。

即，本發明之再生電子機能材料係一種由在電子構件之製造工程中產生之廢料或廢電子構件，回收、再生粉體狀之再生電子機能材料，其特徵為：對於前述粉體之平均粒徑，粒徑為600%以上之粗大粒子之含有比率為體積比1%以下，而且，對於前述粉體之平均密度，密度為150%以上之高密度粒子之含有比率為質量比1000ppm以下。

本發明之再生電子機能材料之特徵為：進而對於前述粉體物之平均粒徑，粒徑15%以下之微小粒子之含有比率為體積比1%以下，而且，對於前述粉體之平均密度，密度為50%以下之低密度粒子之含有比率為質量比1000ppm以下。

本發明之其它之再生電子機能材料一種由在電子構件之製造工程中產生之廢料或廢電子構件，回收、再生粉體狀之再生電子機能材料，其特徵為：對於前述粉體物之平均粒徑，粒徑15%以下之微小粒子之含有比率為體積比1%以下，而且，對於前述粉體之平均密度，密度為50%以下之低密度粒子之含有比率為質量比1000ppm以下。

本發明之電子機能材料之再生方法係一種具有：由在電

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (10)

子構件之製造工程中產生之廢料或廢電子構件回收電子機能材料之工程；以及精製上述回收之電子機能材料，再生粉體狀之電子機能材料之工程之電子機能材料之再生方法，其特徵為：在精製前述回收之電子機能材料之工程中，利用依據構成前述粉體狀電子機能材料之粒子之粒徑以及密度之抵抗力之差，實施由前述粉體狀電子機能材料同時分離去除粗大粒子以及高密度粒子之工程。

於本發明之電子機能材料之再生方法中，分離去除工程例如實施同時可以去除：對於粉體狀正極活物質之平均粒徑，粒徑為 2 5 0 % 以上之粗大粒子、以及對於粉體狀正極活物質之平均粒徑，密度為 1 2 0 % 以上之高密度粒子。又，分離去除工程例如係利用分級裝置而實施。

本發明之電子機能材料之再生方法之特徵為：進而由前述粉體狀電子機能材料同時去除：對於前述粉體狀電子機能材料之平均粒徑，粒徑 5 0 % 以下之微小粒子、以及對於前述粉體狀電子機能材料之平均密度，密度為 7 5 % 以下之低密度粒子地，實施前述分離去除工程。

本發明之其它之電子機能材料之再生方法，係一種具有：由在電子構件之製造工程中產生之廢料或廢電子構件回收電子機能材料之工程；以及精製上述回收之電子機能材料，再生粉體狀之電子機能材料之工程之電子機能材料之再生方法，其特徵為：在精製前述回收之電子機能材料之工程中，利用依據構成前述粉體狀電子機能材料之粒子之粒徑以及密度之抵抗力之差，實施由前述粉體狀電子機能材料同時分離

五、發明說明(11)

去除微小粒子以及低密度粒子之工程。

實施發明用之形態

以下說明實施本發明用之形態。

首先，敘述本發明之二次電池用正極活物質與其之製造方法，進而利用其之非水電解液二次電池之實施形態。

本發明之二次電池用正極活物質係被使用於如鋰離子二次電池之類的非水電解液之二次電池之正極者。此種正極活物質例如係使用包含鋰之複合金屬氧化物之類的金屬氧化物。含鋰之複合金屬氧化物可舉出：鋰鈷複合氧化物、鋰鎳複合氧化物、鋰錳複合氧化物等。

鋰鈷複合氧化物或鋰鎳複合氧化物基本上雖以 $LiMO_2$ (M係表示由Co以及Ni所選擇之至少其中一種元素) 為代表，但是Li與Co或Ni之比率比化學量論組成多少偏向Li側(例如， Li/M 比 = 1 ~ 1.2)者亦可。Co或Ni之一部份也可以以Sn、Al、V、Cr、Fe、Mn等之躍遷金屬元素替換。

鋰錳複合氧化物基本上雖以 $LiMn_2O_4$ 為代表，但是Li與Mn之比率比化學量論組成多少有偏差亦可。在此情形，以Li多量(例如 Li/Mn 比 = 0.5 ~ 0.65) 為佳。Mn之一部份也可以以Sn、Al、V、Cr、Fe、Mn等之躍遷金屬元素替換。

於本發明中，由上述之金屬氧化物形成之正極活物質皆去除粗大粒子與高密度粒子。即，本發明之二次電池用正極

五、發明說明 (12)

活物質之特徵為：對於構成其之金屬氧化物之平均粒徑，粒徑在 6 0 0 % 以上之粗大粒子之含有比率以體積比在 1 % 以下，而且，對於金屬氧化物之平均密度，密度在 1 5 0 % 以上之高密度粒子之含有比率以質量比在 1 0 0 0 p p m 以下。這些粗大粒子以及高密度粒子藉由之後詳述之利用依據粒子之粒徑以及密度之抵抗力之差之分離工程，具體而言為藉由分級之分離工程，可以同時去除。

關於粗大粒子之規定，具體而言，使粒徑在 3 0 μ m 以上之粗大粒子之含有比率以體積比在 1 % 以下為佳。又，關於高密度粒子之規定，具體而言，使密度在 7 g / c m ³ 以上之高密度粒子之含有比率以質量比在 1 0 0 0 p p m 以下為佳。此種之粗大粒子以及高密度粒子如下述般地，對於非水電解液二次電池之特性或製造性等，帶來不好影響之故，在本發明中，謀求其含有比率之降低。

非水電解液二次電池之正極通常如下述般地製作。即，首先藉由燒製法製作作為正極活物質之複合金屬氧化物等，必要時將其粉碎作成粉體。正極活物質例如將氧化鈷與碳酸鋰以指定之比例混合，在空氣中藉由 9 0 0 $^{\circ}$ C X 5 小時之條件燒製而被合成。燒製物被粉碎為數 μ m ~ 數 1 0 μ m 程度之粒徑。之後，與導電劑以及結合劑一齊懸浮於適當之溶媒，將此懸浮物塗佈於集電體上、乾燥之使之成為薄板狀，正極被製作完成。

如在上述之粉體狀之正極活物質中混入粗大粒子或高密度粒子，會引起種種之問題。粗大粒子或高密度粒子為電池

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (13)

良率之降低重要原因或電池性能（電池容量或充放電特性等）之劣化原因。於本發明中，成為去除對象之粗大粒子可舉出：正極活物質之凝集體（二次粒子）、正極活物質與結合劑之結合體（凝集體）、或異物（不純物粒子）等。又，高密度粒子可舉出粒子狀之金屬不純物。

此處，所謂金屬不純物係包含正極活物質之構成所必要之金屬氧化物以外之金屬或金屬離子。此種金屬不純物由於種種之理由被混入正極材料。金屬不純物例如被包含於正極活物質之原料之金屬氧化物中，或於燒製物之粉碎工程或正極材料之混合工程等，活物質與製造裝置接觸之際，由於由裝置壁面被削掉而混入。此種金屬不純物以鐵、銅、鎳、鋅等之金屬，或包含彼等之合金為多。

上述金屬不純物之中，特別是粒徑大之粒子狀之金屬性不純物為非水電解液二次電池之初期充電時之電壓降低不良之原因。即，粒子狀之金屬性不純物如混入正極活物質中，初期充電二次電池之際，藉由高的正極電位粒子狀不純物中之金屬成為離子而溶解。溶解之金屬在負極側被還原，析出於負極上而堆積。金屬離子之堆積一進行，貫穿分隔板而與正極接觸，乃引起微短路。

此種現象在金屬性不純物之粒子徑愈大愈顯著。金屬性不純物粒子之表面被氧化雖係很普通，但是，粒徑大之粒子在未被氧化之內部比較多量含有金屬離子。因此，比較大之不純物粒子溶解之金屬離子之量多之故，容易引起微短路。

又，粒徑大之不純物粒子一存在於正極或負極之表面，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(14)

引起充電時對負極活物質之鋰離子之內腐蝕，負極膨脹。因此對電極群之壓力增加，不純物粒子貫穿分隔板而產生微短路。

如上述般地，粒子狀之金屬性不純物成為初期充電時之電壓降低不良之原因。由此，於本發明中，使相當於粒子狀之金屬性不純物之高密度粒子之含有比率以質量比在 1 0 0 0 p p m 以下。如此，依據降低高密度粒子之含有比率之正極活物質，可以抑制起因於金屬性不純物之二次電池之微短路之故，能夠謀求電池特性以及製造良率之提升。粒子狀之金屬性不純物由於一部份也相當於粗大粒子之故，降低粗大粒子之含有比率也有助於電池特性以及製造良率之提升。

規定二次電池用正極活物質中之含有比率之高密度粒子為對於構成正極活物質之金屬氧化物之平均密度，密度在 1 5 0 % 以上之粒子，具體而言，以規定密度 7 g / c m ³ 以上之粒子之含有比率為佳。此種高密度粒子成為上述之微短路之產生原因之虞很大之故，設含有比率以質量比為 1 0 0 0 p p m 以下。高密度粒子之含有比率以質量比為 5 0 0 p p m 以下為佳，更好為在 1 0 0 p p m 以下。高密度粒子之更好之含有比率為 1 0 p p m 以下。

如上述般地，高密度粒子主要係由金屬性不純物形成。成為對象之金屬性不純物雖然包含正極活物質之構成所必要之金屬氧化物以外之金屬或金屬離子，但是特別是以去除包含容易成為不純物離子之金屬之金屬性不純物為佳。例如，使用鋰鈷複合氧化物作為正極活物質之情形，以降低鐵、銅

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

、 鋅 、 鎳 、 錳 等 之 含 有 量 為 佳 。

上 述 之 不 純 物 金 屬 之 含 有 量 如 太 多 ， 粒 子 狀 之 金 屬 不 純 物 量 也 相 對 增 大 之 故 ， 最 好 也 降 低 各 不 純 物 金 屬 之 總 含 有 量 。 具 體 而 言 ， 鐵 在 2 0 0 p p m 以 下 、 銅 在 5 0 p p m 以 下 、 鋅 在 3 0 p p m 以 下 、 鎳 在 4 0 0 p p m 以 下 、 錳 在 4 0 p p m 以 下 為 佳 。 藉 由 使 不 純 物 之 金 屬 含 有 量 在 上 述 之 範 圍 ， 例 如 可 以 更 有 效 抑 制 初 期 充 電 時 之 電 壓 降 低 不 良 之 產 生 。 不 純 物 元 素 之 鐵 的 含 有 量 設 在 1 0 0 p p m 以 下 更 好 、 銅 在 2 5 p p m 以 下 、 鋅 在 2 0 p p m 以 下 、 鎳 在 1 0 0 p p m 以 下 、 錳 在 2 0 p p m 以 下 也 更 為 理 想 。

另 一 方 面 ， 對 於 構 成 正 極 活 物 質 之 金 屬 氧 化 物 之 平 均 粒 徑 ， 粒 徑 在 6 0 0 % 以 上 之 粗 大 粒 子 特 別 會 成 為 正 極 製 造 時 之 工 程 不 良 之 原 因 。 即 ， 伴 隨 最 近 之 二 次 電 池 之 薄 型 化 或 高 輸 出 化 ， 正 極 之 厚 度 （ 塗 佈 厚 度 ） 往 薄 型 化 方 向 邁 進 。 因 此 ， 於 正 極 活 物 質 中 如 存 在 粗 大 粒 子 ， 在 正 極 製 作 時 之 塗 膜 工 程 中 ， 在 塗 佈 頭 與 基 板 間 滯 留 粗 大 粒 子 ， 又 ， 成 為 於 集 電 體 之 金 屬 箔 產 生 破 損 等 之 原 因 。 再 者 ， 電 極 之 表 面 變 粗 ， 導 致 二 次 電 池 之 單 位 體 積 之 容 量 降 低 。

因 此 ， 於 本 發 明 中 ， 設 粗 大 粒 子 之 含 有 比 率 以 體 積 比 為 1 % 以 下 。 依 據 此 種 正 極 活 物 質 ， 可 以 抑 制 正 極 製 作 時 之 塗 膜 工 程 之 不 良 產 生 之 故 ， 可 以 提 高 二 次 電 池 之 製 造 良 率 。

規 定 二 次 電 池 用 正 極 活 物 質 中 之 含 有 比 率 之 高 密 度 粒 子 為 對 於 構 成 正 極 活 物 質 之 金 屬 氧 化 物 之 平 均 粒 徑 ， 粒 徑 在 6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

0 0 % 以上之粒子，具體而言，以規定粒徑 3 0 μ m 以上之粒子之含有比率為佳。此種粗大粒子成為塗膜工程之不良原因之虞很大之故，設含有比率以體積比為 1 % 以下。上述粗大粒子之含有比率以體積比為 0 . 5 % 以下為佳。進而對於金屬氧化物之平均粒徑，粒徑為 4 0 0 % 以上之粒子，或粒徑在 2 0 μ m 以上之粒子之含有比率以體積比最好為 1 % 以下。

本發明之二次電池用正極活物質係如上述般地，可以同時去除粗大粒子與高密度粒子者。如此，藉由由正極活物質同時去除成為電池良率之降低重要原因或電池性能（電池容量或充放電特性等）之劣化原因之粗大粒子與高密度粒子，可以大幅削減非水電解液二次電池之製造不良或初期不良，同時，能夠謀求電池性能之提升。只去除粗大粒子以及高密度粒子之一方，由於由去除對象遺漏之粒子，會產生製造良率之降低等。

再者，本發明之二次電池用正極活物質在上述粗大粒子以及高密度粒子之規定外，對於構成正極活物質之金屬氧化物之平均粒徑，粒徑在 1 5 % 以下之微小粒子之含有比率在體積比 1 % 以下，同時，對於金屬氧化物之平均密度，密度在 5 0 % 以下之低密度粒子之含有比率以質量比在 1 0 0 0 p p m 以下為理想。

即，微小粒子其容量小之故，如存在太多，導致每單位質量之容量降低。再者，即使相同容量，作成塗膜之際之密度變小之故，二次電池之每單位體積之密度變小。低密度之

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (17)

粒子導致電池容量之降低。由此，藉由降低正極活物質中之微小粒子以及低密度粒子之比率，可以更一層提升非水電解液二次電池之性能。

規定二次電池用正極活物質中之含有比率之高密度粒子為對於構成正極活物質之金屬氧化物之平均粒徑，粒徑在 15 % 以下之粒子，具體而言，以規定粒徑 0 . 5 μ m 以下之粒子之含有比率為佳。此種微小粒子成為電池容量之降低原因之故，藉由使其含有比率以體積比為 1 % 以下，可以提升二次電池之性能。微小粒子之含有比率以體積比為 0 . 5 % 以下更佳。進而對於金屬氧化物之平均粒徑，粒徑為 20 % 以下之粒子，或粒徑在 0 . 8 μ m 以下之粒子之含有比率以體積比最好為 1 % 以下。

又，規定二次電池用正極活物質中之含有比率之低密度粒子為對於構成正極活物質之金屬氧化物之平均密度，密度在 50 % 以下之粒子，具體而言，以規定密度 2 . 5 g / c m ³ 以下之粒子之含有比率為佳。此種低密度粒子成為電池容量之降低原因之故，藉由使其含有比率以質量比為 1000 p p m 以下，可以提升二次電池之性能。低密度粒子之含有比率以質量比為 500 p p m 以下為佳，更好為在 100 p p m 以下。又，對於金屬氧化物之平均密度，密度在 70 % 以下之粒子，或密度在 3 . 5 g / c m ³ 以下之粒子之含有比率以質量比為 1000 p p m 以下，進而在 100 p p m 以下為佳。

此處，關於本發明之正極活物質之粒徑之規定係設為：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (18)

利用對粒子照射雷射光時引起之光之散射現象之 LEEDS & NORTHROP 公司製之 MICROTRAC II PARTICAL-SIZE ANALYZER，量測粒度分布，依據此粒度分布所求得者。但是，極微量之粗大粒子等在此種情形，係於分離去除粗大粒子或高密度粒子後，再度進行分級操作，此時可以依據被分離於粗大粒子側之粒子而確認。再者，藉由掃描型電子顯微鏡觀察正極活物質也可以確認粗大粒子或微小粒子之含有比率。

又，主要由金屬性不純物形成之高密度粒子之量可以利用只溶解金屬性不純物所得到之弱酸等，進行處理，藉由量測被包含在處理後之溶液中之金屬成分之量而加以確認。即，含有 Li 複合金屬氧化物對於溴酸等之弱酸，雖然係不溶解，但是，金屬性不純物溶解於溴酸。因此，以溴酸等之弱酸處理正極活物質，藉由量測被包含於處理後之溶液中之鐵、銅、鋅、鎳、錳等之量，可以確認正極活物質中之高密度粒子之金屬性不純物粒子之質量比。又，前述之不純物金屬之總含有量藉由全量分析被包含於正極活物質中之不純物量可以被求得。

上述之本發明之正極活物質係如下述般地被製作成。

首先，依循通常之燒製法，合成 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等之含有 Li 複合金屬氧化物。含有 Li 複合金屬氧化物之合成工程係將鋰之化合物與鈷、鎳、錳等之化合物當成原料使用，將彼等以指定之比率混合後，例如於大氣中，以 $650 \sim 950^\circ C$ 之溫度燒製而得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

。作為原料之化合物可以使用：氧化物、碳酸鹽、硫酸鹽、硝酸鹽、氫氧化物等。這些以使用金屬性不純物量少者為佳。又，也可以先於燒製工程，實施去除金屬性不純物用之精製。

藉由合成工程所獲得之含有Li複合金屬氧化物利用球粉碎機、切刀粉碎機、錘式粉碎機、噴射粉碎機等之粉碎機，例如將其粉碎為平均粒徑 $0.5 \sim 15 \mu m$ 、更好為 $1 \sim 10 \mu m$ 。此時，不使粒子狀之金屬性不純物等之量增加地，例如使活物質會接觸之機器之表面以陶瓷等塗佈也相當有效。

在如此獲得之粉體狀之正極活物質中，包含：被含於原料中之粒子狀之金屬性不純物或在製造過程中混入之粒子狀之金屬性不純物等之高密度粒子、或正極活物質之凝集體（二次粒子）、正極活物質與結合劑之凝集體、不純物粒子等之粗大粒子。又，很多時候也包含微小粒子或低密度粒子。

此處，對於獲得之粉體狀之正極活物質，實施例用依據其之粒徑以及密度之抵抗力之差之粗大粒子以及高密度粒子之分離去除工程。藉由此分離工程，粗大粒子與高密度粒子，進而微小粒子與低密度粒子被分離去除，可以獲得高品質之正極活物質。有關粗大粒子，使90%D值（在粒度分布中，粒子之累積體積成為90%時之粒徑）變小地、有關微小粒子，使10%D值（在粒度分布中，粒子之累積體積成為10%時之粒徑）變大地，最好實施分離去除工程。

上述分離去除工程係利用對於重力、慣性力、離心力等

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

之物理力，粒子之抵抗力因其粒徑或密度而不同者。具體而言，使用重力式、慣性力式、離心力式等之各種之分級裝置，分離去除粗大粒子與高密度粒子、或微小粒子與低密度粒子。這些各粒子之去除操作可以同時實施。分級裝置以成分變動或凝集之防止、又，後工程之容易度而言，以使用乾式者為佳。即，最好使用不使正極活物質之狀態變化地可以去除粗大粒子與高密度粒子之乾式之分級裝置為佳。

乾式之分級裝置為所周知者為：上述之重力式、慣性力式、離心力式等之種種者。重力式之分級裝置係藉由粒子之落下速度或位置之不同以進行分級者，代表之機種為所周知者為：水平粒徑型、垂直粒徑型、鋸齒型等。又，慣性力式之分級裝置為利用粒子之慣性力以進行分級者，為所周知者為：直線型、曲線型、百葉窗型、彎頭噴射型、可變衝擊機等。

離心力式之分級裝置係利用依據自由渦旋、半自由渦旋之離心力、或強制渦旋之離心力與流體阻力之平衡以進行分級者，代表機種為所知悉者為：旋風器、范頓格倫分粒機、旋風分粒機、擴散分離器、微粉分粒機、精密分離器、渦輪分粒機、艾丘卡特分粒機、渦輪分級機等。

於本發明中，粗大粒子與高密度粒子之分離去除工程係藉由利用上述之分級裝置而有效被實施者。即，去除粗大粒子或微小粒子之方法一般雖係篩選（濕式或乾式），但是，正極活物質之粒徑小至數 μm 至數 $10 \mu m$ 之故，在乾式之篩選爭，容易引起塞住，畢竟無法於工業上使用。乾式之篩

五、發明說明 (21)

選在 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下等級即刻會塞住。

另一方面，依據濕式篩選雖然可以解除塞住之問題，但是，正極活物質之粒徑小至數 μm 至數 $10\text{ }\mu\text{m}$ 之程度之外，混入之凝集塊等之粗大粒子與本來之活物質粒子之粒徑差小之故，在通常之濕式篩選中，無法獲得足夠之分離精度。再者，在濕式篩選中，無法去除與活物質粒子之粒徑差小之粒子狀之金屬性不純物。在濕式篩選中，將其漿液化通過篩子之故，最終爲了獲得粉末狀之再生材料，需要乾燥，要不使凝集地乾燥有其困難。除此之外，在濕式篩選中，漿液化之際，被擔心由於活物質之鋰之溶解、活物質之表面狀態之變化、其它等所導致之電池性能之降低等。

另一方面，在金屬性不純物之去除也可考慮除鐵機之使用。除鐵機係利用稀土類磁鐵等，以去除磁性物質者。因此，無法去除不具有磁性之鎳或鋅。再者，除鐵機在金屬性不純物之去除效率本身也不好。

對於上述之習知之不純物去除工程，依據使用分級裝置之分離工程，可以容易而且精度高地由正極活物質分離去除粗大粒子與高密度粒子、進而微小粒子與低密度粒子。關於粗大粒子與高密度粒子可以同時分離去除。此在提高二次電池之性能或製造良率上很重要。微小粒子與低密度粒子也相同。

即，對於通常之活物質粒子之粒徑，在製造工程中成爲問題之粗大粒子之粒徑爲 250% 以上程度，又，相對於正極活物質之密度爲 5 g/cm^3 程度，金屬性不純物之密度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (22)

為 $7 \sim 9 \text{ g} / \text{cm}^3$ 程度。這些之差在任何之分級機，於實施分離上都是足夠之值。例如，在離心力式之乾式分級裝置中，依據粒子之半徑以及密度，可以微細設定分級點之故，可以同時而且精度高地分離去除粒徑差小之凝集塊等之粗大粒子或粒子狀之金屬性不純物等。又，微小粒子與低密度粒子也相同。

於本發明中，上述之種種的分級裝置被使用於同時分離去除粗大粒子與高密度粒子之工程，進而同時分離去除微小粒子與低密度粒子之工程。微小粒子與低密度粒子之分離去除依據分級裝置之條件設定，同時實施粗大粒子與高密度粒子之分離去除。在本發明中，特別是以使用滿足 (1) 分散性能高、 (2) 分級精度高、 (3) 不粉碎粒子 (損傷小) 之條件之分級裝置為佳。

關於 (1)，正極活物質幾乎為粒徑 $20 \mu\text{m}$ 以下之粒子，粒子微細之故，凝集性高。因此，如不施加強烈分散，無法實施以一次粒子之大小為基準之分級，影響分級精度。關於 (2)，以沒有影響電池性能之粗大粒子、高密度粒子、微小粒子、低密度粒子之混入為佳，即使微量，但是如存在，會導致電池之短路等之致命之缺陷。關於 (3)，雖然與 (1) 有關，分散如果太強，一次粒子被粉碎，產生微粉，導致良率降低與電池性能之劣化。又，即使沒被粉碎，對粒子加上大力量，對結晶產生變形，有二次電池之特性劣化之虞。

由此，在本發明中，期望使用全部滿足上述 (1) ~ (

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (23)

3) 條件之分級裝置。滿足上述條件之分級裝置在本發明中，以使用離心力式之乾式分級裝置為佳。特別是期望利用分散性能高、可以精密分級之對於離心力之流體阻力之差之分級裝置。

利用上述分級裝置之分離去除工程最好對於粉體狀之正極活物質之平均粒徑，粒徑在 2 5 0 % 以上之粗大粒子，以及對於平均密度，密度在 1 2 0 % 以上之高密度粒子可被去除地，設定分級條件而實施之。具體而言，最好設定上述之粗大粒子或高密度粒子被去除之分級點。由去除粒子狀之金屬性不純物之觀點而言，最好將分級點設定為 1 5 μ m 以下。

圖 2 係顯示調整乾式分級機之分級轉子之旋轉數（離心力）與空氣流量（空氣阻力），使分級點變化而分級之際的粒子狀金屬性不純物之去除率之一例。粒子狀之金屬性不純物在設分級點為 1 5 μ m 以下之情形，幾乎 1 0 0 % 被去除，但是如超過此，去除率降低。此可認為粒子狀之金屬性不純物之粒徑大約在 1 5 μ m 以上之故。因此，有關粒子狀之金屬性不純物在設分級點為 1 5 μ m 以下，便可以充分分離去除，藉由此，可以顯著抑制二次電池之初期充電時之電壓降低不良。

又，有關微小粒子以及低密度粒子，以對於粉體狀之正極活物質之平均粒徑，粒徑在 5 0 % 以下之微小粒子，以及對於平均密度，密度在 7 5 % 以下之低密度粒子可被去除地設定分級條件為佳。微小粒子與低密度粒子在同一操作內可

五、發明說明 (24)

以同時分離去除粗大粒子以及高密度粒子。

又，本發明之正極活物質之製造方法雖係依據進行分級操作前之活物質粉末之平均粒徑以及平均密度而設定條件，但是由於通常去除之粒子之含有率很少之故，上述平均粒徑以及平均密度與目的之正極活物質粉末之平均粒徑以及平均密度幾乎相等。

經過上述之分離去除工程（分級工程）所獲得之二次電池用正極活物質係滿足：對於平均粒徑，粒徑在 6 0 0 % 以上之粗大粒子之含有比率以體積比為 1 % 以下，而且，對於平均密度，密度在 1 5 0 % 以上之高密度粒子之含有比率以質量比在 1 0 0 0 p p m 以下之條件者。再者，滿足：對於平均粒徑，粒徑在 1 5 % 以下之微小粒子之含有比率以體積比為 1 % 以下，而且，對於平均密度，密度在 5 0 % 以下之低密度粒子之含有比率以質量比為 1 0 0 0 p p m 以下之條件者。於本發明中，期望滿足粗大粒子之含有比率與高密度粒子之含有比率、微小粒子之含有比率與低密度粒子之含有比率之全部之條件。

經過分離去除工程（分級工程）所獲得之二次電池用正極活物質接著被與導電劑混合後，進而結合劑以及溶媒被加上，而被漿液化。將此漿液塗佈於集電體（金屬箔等），加熱乾燥成為薄板狀後，被切斷為指定之尺寸，被當成正極使用。又，分級工程也可以將正極活物質與導電劑混合後實施。在將正極活物質與導電劑混合後進行分級之情形，也可以去除被包含在導電劑中之不純物粒子或粗大粒子。但是，在

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (25)

適用此種工程之情形，有導電劑之一部份被分離於低密度粒子側之虞。

接著，說明本發明之非水電解液二次電池之實施形態。

圖 1 係以一部份剖面圖顯示將本發明之非水電解液二次電池適用於鋰離子二次電池之一實施型態之構造圖。於同圖中，1 例如係由不鏽鋼形成之電池容器（電池罐）。在此電池容器 1 之底部配置絕緣體 2。電池容器 1 之形狀例如可適用有底圓筒狀或有底角筒狀等。本發明可以適用於圓筒形二次電池以及角形二次電池之任何一種。

電池容器 1 兼為負極端子。在電池容器 1 內收容有作為發電要素之電極群 3。電極群 3 具有：將正極 4、分隔板 5 以及負極 6 依此順序積層之帶狀物使負極 6 位於外側地，例如捲繞成渦卷狀之構造。電極群 3 不限於渦卷形，只要是將正極 4、分隔板 5 以及負極 6 以此順序複數積層者即可。

在收容電極群 3 之電池容器 1 內被填充有非水電解液。中央部被開口之絕緣紙 7 被載置於電池容器 1 內之電極群 3 之上方。絕緣封口板 8 被配置於電池容器 1 之上方開口部。絕緣封口板 8 藉由在電池容器 1 之上端部附近於內側鉚合加工，對於電池容器 1 成液密地被固定。

正極端子 9 被嵌合於絕緣封口板 8 之中央部。正極導線 10 之一端透過安全閥 11 被接續於正極端子 9。正極導線 10 之另一端被接續於正極 4。負極 6 透過未圖示出之負極導線，被接續於負極端子之電池容器 1。藉由此，構成非水電解液二次電池之鋰離子二次電池 12。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

接著，詳細說明構成電極群 3 之正極 4、分隔板 5 以及負極 6 與非水電解液。首先，正極 4 係將本發明之二次電池用正極活物質、導電劑以及結合劑懸浮於適當之溶媒，將此懸浮液塗佈於集電體上，乾燥使之成為薄板狀而製作完成。

被混合於正極活物質之導電劑或結合劑可以使用在以往被當成非水電解液二次電池用而使用之種種之材料。導電劑使用乙炔黑、碳黑、黑鉛等。結合劑使用聚四氟乙烯 (P T F E)、聚氟化亞乙烯基 (P V D F)、乙烯－丙烯－二烯烴共聚合體 (E P D M)、苯乙烯－聚丁橡膠 (S B R) 等。

正極活物質、導電劑以及結合劑之配合比例在正極活物質 80 ～ 95 質量 %、導電劑 3 ～ 20 質量 %、結合劑 2 ～ 7 質量 % 之範圍為佳。塗佈包含正極活物質、導電劑以及結合劑之懸浮物之集電體例如可以使用鋁箔、不鏽鋼箔、鎳箔等。

分隔板 5、負極 6、非水電解液等之其它之電池構成要素也可以適用以往被當成非水電解液二次電池用而使用之種種材料或構成。例如，分隔板 5 可以使用合成樹脂製不織布、聚乙烯製多孔質薄膜、聚丙烯製多孔質薄膜等。

負極 6 係藉由將負極活物質與結合劑懸浮於適當之溶媒，將此懸浮液塗佈於集電體上，乾燥使之成為薄板狀而製作完成。負極活物質係使用：可以吸收、放出鋰離子之熱分解碳類、半成焦炭類、石墨類、玻璃狀碳類、酚醛樹脂或夫喃 (f u r a n) 樹脂之類的有機高分子化合物之燒製體、碳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

纖維、活性碳等之碳材料、或金屬鋰、Li-Al 合金之類的鋰合金、聚乙炔或聚吡咯 (polypyrrole) 之類的聚合物等。結合劑使用與正極 5 相同之原料。

負極活物質與結合劑之配合比例在負極活物質 90 ~ 95 % 質量 % 、結合劑 2 ~ 10 質量 % 之範圍為佳。塗佈包含負極活物質以及結合劑之懸浮物、使之乾燥之集電體例如使用銅、不鏽鋼、鎳等之金屬箔、網狀物、衝孔金屬、板條 (lath) 金屬等。

再者，非水電解液係藉由在非水溶媒溶解電解質而調製完成。非水溶媒例如可以使用作為鋰離子二次電池之溶媒之周知的各種非水溶媒。非水電解液用之非水溶媒並無特別限定，可以使用：丙烯聚碳酸酯、乙烯碳酸酯等，與二甲基碳酸酯、甲基乙基碳酸酯、 γ -丁內酯、1, 2-二甲氧基乙烷、1, 2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷等之混合溶媒等。

電解質以 LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃ 等之鋰鹽為例。對於此種電解質之非水溶媒之溶解量以 0.5 ~ 1.5 mol / L (公升) 之範圍為佳。

於適用上述之本發明之鋰離子二次電池 12 中，去除了正極活物質中之粗大粒子或高密度粒子等之故，可以有效抑制初期充電時之微短路之產生等，又，也可以抑制正極製作時之工程不良之產生等。因此，可以大幅提高鋰離子二次電池 12 之製造良率。再者，粗大粒子或高密度粒子等也成為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

電池性能之降低原因之故，藉由去除這些粒子，可以謀求鋰離子二次電池 1 2 之性能提升。

接著，說明本發明之再生電子機能材料與電子機能材料之再生方法之實施型態。首先，說明使本發明之再生方法適用於二次電池用正極活物質之再生之實施型態。

於鋰離子二次電池之類的非水電解液二次電池之製造工程中，由於符合條件或規定尺寸之裁斷等，附著正極活物質之廢電極大量產生。將其回收再生正極活物質。由使用過之二次電池回收之廢電極也同樣回收，再生正極活物質。被當成正極活物質使用之含有鋰復合金屬氧化物皆係高價之故，再利用之效果大。

具體而言，首先將廢電極切斷成適當之大小（例如，100×100mm 以下之小片），將其以350～450℃之溫度熱處理（一次熱處理）。藉由此一次熱處理，被包含於正極材料中之結合劑成分之一部份被分解之故，正極材料之塗膜由Al箔等剝離。將其置於篩中篩選之，去除Al箔，回收正極材料。

接著，將回收之正極材料以500～700℃之溫度熱處理（二次熱處理）。藉由此二次熱處理，燃燒去除作為導電劑之碳或結合劑之分解殘渣之碳。於一次熱處理以及二次熱處理可以使用通常之熱處理爐或旋轉爐，在二次熱處理特別以適用旋轉爐為佳。將獲得之熱處理物必要時置於篩中篩選之，只取出粉體狀之正極活物質。

但是，此階段之正極活物質包含：活物質之凝集塊或活

五、發明說明 (29)

物質與結合劑之結合體等之粗大粒子、由 A 1 箔或熱處理爐之內壁等混入之不純物粒子（高密度粒子或低密度粒子）、起因於熱處理工程之脆化之微小粒子等，如原樣再利用，會導致二次電池之性能劣化或製造良率之降低等。

此處，對於再生之粉體狀正極活物質，實施利用依據活物質粒子之粒徑以及密度之抵抗力之差之分離工程。藉由此分離工程，粗大粒子或高密度粒子、或微小粒子與低密度粒子被分離去除，可以獲得高品質之再生正極活物質。分離去除工程如前述般地，係利用對於重力、慣性力、離心力等之物理力，粒子之抵抗力因其粒徑或密度而不同者，可以使用各種之分級裝置實施之。具體之分級工程如前述正極活物質之製造工程之說明。

分級條件與正極活物質之製造工程時相同，對於再生之粉體狀正極活物質之平均粒徑，粒徑在 2 5 0 % 以上之粗大粒子、以及對於平均密度，密度在 1 2 0 % 以上之高密度粒子能被去除地設定之。關於微小粒子以及低密度粒子也相同，對於再生之粉體狀正極活物質之平均粒徑，粒徑在 5 0 % 以下之微小粒子、以及對於平均密度，密度在 7 5 % 以下之低密度粒子能被去除地設定分級條件最為理想。

經過上述分離去除工程（分級工程）所獲得之再生正極活物質係滿足：對於平均粒徑，粒徑在 6 0 0 % 以上之粗大粒子之含有比率以體積比為 1 % 以下、對於平均密度，密度在 1 5 0 % 以上之高密度粒子之含有比率以質量比為 1 0 0 0 p p m 以下之條件者。或滿足：對於平均粒徑，粒徑在 1

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (30)

5 % 以下之微小粒子之含有比率在體積比為 1 % 以下、對於平均密度，密度在 50 % 以下之低密度粒子之含有比率以質量比為 1000 ppm 以下之條件者。這些之更理想之條件與前述之正極活物質相同。

本發明之再生正極活物質期望滿足粗大粒子之含有比率、高密度粒子之含有比率、微小粒子之含有比率、低密度粒子之含有比率之全部之條件。有關具體之粒徑以及密度，粒徑在 $30\ \mu\text{m}$ 以上之粗大粒子或粒徑在 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下之微小粒子之含有比率以體積比分別在 1 % 以下最為理想。又，密度為 $7\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上之高密度粒子或密度在 $2.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下之低密度粒子之含有比率以質量比分別為 1000 ppm 以下為最理想。

上述之再生正極活物質由於成為電池良率降低重要原因或電池性能（電池容量或充放電特性等）之劣化原因之粗大粒子或高密度粒子、又，同樣使電池性能降低之微小粒子或低密度粒子之含有比率極為低之故，將此再使用於非水電解液之際，不會導致性能劣化或良率降低。依據本發明，不須進行再合成處理地可以確實獲得高特性之再生正極活物質。

接著，說明使本發明之再生方法適用於螢光體材料之再生之實施型態。螢光體材料係被使用於陰極射線管或螢光燈等之電子管之製作。值此電子管之製作時，螢光體被漿液化，被使用於螢光膜之形成。在螢光膜之形成工程中，多餘之螢光體漿液大量產生之故，回收此多餘漿液，由回收之螢光體漿液再生螢光體粉末。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

紅色發光螢光體係以高價之稀土類元素為主成分之故，以種種方法回收、再生，以進行再利用。回收之紅色螢光體漿液之不純物之混入在比較少之情形，將不純物以物理、機械方式分離去除後，被供應於乾燥、篩選等之工程。

回收之紅色螢光體漿液在包含比較多之不純物之情形，例如在混入藍色螢光體漿液或綠色螢光體漿液等之情形，實施以下所示之再生工程。首先，將回收之紅色螢光體漿液必要時分散於脫離子水，又，必要時過濾去除異物等後，依序進行藥品洗淨工程、碳去除工程以及酸洗工程。

藥品洗淨工程通常分為2階段進行。首先，在第1階段中，於螢光體漿液添加次氯酸鹽（次氯酸鈉或次氯酸鈣等）之類的過氧化物攪拌，分解去除存在於螢光體漿液中之重鉻酸氨之類的鉻化合物。接著，水洗去除鉻化合物之分解物後，第2階段為添加高碘酸鹽（高碘酸銨或高碘酸鈣等）之類的高碘酸化合物攪拌，分解去除被包含於漿液中之聚乙烯乙醇之類的有機化合物。

接著，靜置經過藥品洗淨工程之螢光體漿液，使之沈澱，將水去除後，當成碳去除工程添加氨水攪拌。攪拌後藉由靜置，螢光體沈澱，碳浮游於上面清淨溶液中。將此包含碳之上層清淨溶液排除系統外，必要時進行水洗。

接著，將混入紅色螢光體漿液中之綠色發光螢光體或藍色發光螢光體藉由酸洗工程去除。酸則使用鹽酸或硝酸。期望在第1階段使用鹽酸、在第2階段使用硝酸之2階段法。

之後，將經過上述各工程之紅色螢光體漿液過濾，取出

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

固形分後，藉由施以乾燥，獲得粉末狀之紅色螢光體。但是，此階段之紅色螢光體粉末包含螢光體粉末之凝集塊之類的粗大粒子、在乾燥工程或攪拌工程等產生之微小粒子、再者含有污染物之高密度粒子或低密度粒子，如原樣再利用，導致陰極射線管之性能劣化等之虞慮很大。例如，粗大粒子成為螢光體塗佈時之針孔之原因，螢光體以外之不純物之金屬粒子引起金屬污染。因此，陰極射線管之製造良率降低。因此，陰極射線管之製造良率降低。微小粒子或低密度粒子也成為品質惡化之原因。

此處，對於乾燥後之紅色螢光體粉末，實施利用依據螢光體粒子之粒徑以及密度之抵抗力之差之分離工程。藉由此分離工程，粗大粒子或高密度粒子、又微小粒子或低密度粒子被分離去除，可以再現性良好地獲得高品質之再生紅色螢光體粉末。

有關藍色螢光體漿液以及綠色螢光體漿液，必要時使其分散於脫離子水，又，必要時過濾去除異物後，進行溫水洗淨。溫水洗淨工程係在30～80℃程度之溫水之存在下，藉由分別攪拌藍色或綠色螢光體漿液，以去除被包含於各漿液中之聚乙烯乙醇或鉻化合物等之水溶性物質之工程。又，溫水洗淨期望數次，例如4次程度重複。

之後，過濾施以溫水洗淨之藍色或綠色螢光體漿液，取出固形分後，藉由施以乾燥，獲得粉末狀之藍色或綠色螢光體。此階段之藍色或綠色螢光體粉末與紅色螢光體粉末同樣地，包含粗大粒子、微小粒子、高密度粒子、低密度粒子等

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

之故，實施利用依據螢光體粒子之粒徑以及密度之抵抗力之差之分離工程。藉由此分離工程，粗大粒子或高密度粒子、又微小粒子或低密度粒子被分離去除，再現性良好地獲得高品質之再生藍色或綠色螢光體粉末。

於分級再生螢光體粉末等之情形，期望使用滿足 (1) 分散性能高、 (2) 分級精度高、 (3) 不粉碎粒子 (損傷小) 之條件之分級裝置為佳。關於 (1)，以螢光體為首之電子機能材料幾乎為粒徑 $20\ \mu\text{m}$ 以下之粒子，凝集性高之故，如不施加強烈分散，無法實施以一次粒子之大小為基準之分級。關於 (2)，有需要高精度分離影響電子機能材料之性能之粗大粒子、高密度粒子、微小粒子、低密度粒子。關於 (3)，分散如果太強，產生微粉等，導致良率降低與電子機能材料之特性劣化。

由此，於分級各種之再生電子機能材料之情形，期望使用全部滿足上述 (1) ~ (3) 條件之分級裝置。滿足上述條件之分級裝置在本發明之再生方法中，以使用離心力式之乾式分級裝置為佳。特別是期望利用分散性能高、可以精密分級之對於離心力之流體阻力之差之乾式分級裝置。

藉由上述分級分離去除之粗大粒子可舉出：以螢光體為首之電子機能材料之凝集體 (二次粒子)、螢光體與其它材料之結合體 (凝集體)、或異物 (不純物粒子) 等。此處，考慮再生後之螢光體之特性，以可以去除：對於再生螢光體粉末 (粉體狀電子機能材料) 之平均粒徑，粒徑在 250% 以上之粗大粒子、以及對於平均密度，密度在 120% 以上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (34)

之高密度粒子地設定分級條件，以實施分離去除工程為佳。

關於微小粒子以及低密度粒子，同樣考慮再生後之螢光體之特性，以可以去除：對於再生螢光體粉末之平均粒徑，粒徑在 5 0 % 以下之微細粒子、以及對於平均密度，密度在 7 5 % 以下之低密度粒子地設定分級條件為佳。微小粒子以及低密度粒子依據分級裝置之選定等，以與粗大粒子以及高密度粒子相同之操作，可以同時分離去除。

又，在本發明中，雖係依據進行分級操作前之螢光體粉末之平均粒徑以及平均密度而設定條件，但是由於通常去除之粒子之含有率很少之故，上述平均粒徑以及平均密度與目的之再生螢光體粉末之平均粒徑以及平均密度幾乎相等。

經過上述之分離去除工程（分級工程）所獲得之再生螢光體粉末係滿足：對於平均粒徑，粒徑在 6 0 0 % 以上之粗大粒子之含有比率以體積比為 1 % 以下，而且，對於平均密度，密度在 1 5 0 % 以上之高密度粒子之含有比率以質量比在 1 0 0 0 p p m 以下之條件者。或滿足：對於平均粒徑，粒徑在 1 5 % 以下之微小粒子之含有比率以體積比為 1 % 以下，而且，對於平均密度，密度在 5 0 % 以下之低密度粒子之含有比率以質量比為 1 0 0 0 p p m 以下之條件者。這些之更好之條件為與前述之再生正極活物質相同。

上述之再生螢光體粉末由於成為螢光膜之塗膜品質或產品良率之降低重要原因之粗大粒子或高密度粒子、又，同樣成為亮度之降低原因等之微小粒子或低密度粒子之含有比率極為低之故，將此再使用於陰極射線管之際，不會導致性能

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (35)

劣化。依據本發明之再生方法，不須進行再合成處理地可以確實獲得高特性之再生螢光體粉末。此大有助於以螢光體粉末為首之各種電子機能材料之再生、再利用。

適用本發明之螢光體材料之再生方法並不限於由被使用於陰極射線管之製作之螢光體漿液（多餘漿液）之回收、再生者，也可以適用於由使用在螢光燈等之其它之電子管之製作之螢光體漿液、進而廢陰極射線管或廢螢光燈之回收、再生。

適用本發明之螢光體材料之再生方法係具備：由在電子管之製造工程中產生之多餘之螢光體漿液或廢電子管回收螢光體之工程；以及精製回收之螢光體，再生螢光體粉之工程，在精製回收之螢光體之過程中，實施利用依據構成螢光體粉末之粒子之粒徑或密度之抵抗力之差，由螢光體粉末同時分離去除粗大粒子以及高密度粒子者。於分離去除工程中，可以由螢光體粉末進而分離微小粒子以及低密度粒子。

再者，上述粗大粒子或高密度粒子、或微小粒子或低密度粒子之分離去除工程（分級工程）不單是螢光體粉末之再生工程，於通常之螢光體粉末之製造工程也能發揮效果。即，依據通常之螢光體之製造工程，製造螢光體粉末。具體而言，將螢光體原料與熔劑混合燒製後，洗淨以及乾燥此燒製物以製造螢光體粉末。對於此種螢光體粉末，如實施上述之粗大粒子、高密度粒子、微小粒子、低密度粒子之分離去除工程（分級工程），可以獲得更高亮度之螢光體粉末。具體之分級條件如前述。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

依據此種螢光體粉末之製造方法，可以獲得：對於平均粒徑，粒徑在 6 0 0 % 以上之粗大粒子、或粒徑在 3 0 μ m 以上之粗大粒子之含有比率以體積比為 1 % 以下，而且，對於平均密度，密度在 1 5 0 % 以上之高密度粒子、或密度在 7 g / c m ³ 以上之高密度粒子之含有比率以質量比在 1 0 0 0 p p m 以下之螢光體粉末。進而，於此種螢光體粉末中，可以使得：對於平均粒徑，粒徑在 1 5 % 以下之微小粒子、或粒徑在 0 . 5 μ m 以下之微小粒子之含有比率以體積比為 1 % 以下，而且，對於平均密度，密度在 5 0 % 以下之低密度粒子、或密度在 2 . 5 g / c m ³ 以下之低密度粒子之含有比率以質量比為 1 0 0 0 p p m 以下。

又，在上述實施型態中，雖就本發明之再生方法適用於正極活物質以及螢光體之再生之例做說明，但是，本發明之電子機能材料之再生方法以及再生電子機能材料並不限定於此。例如也可以有效適用於再生：被使用於磁鐵等之磁性粉體、被使用於半導體或液晶相關之薄膜形成之高純度金屬粉末、以印字用之增色劑粉末之類的碳為主體之粉末等之電子機能材料之情形。

接著，敘述本發明之具體之實施例以及其之評價結果。

實施例 1

在此實施例 1 中，敘述本發明之正極活物質之製造方法。

首先，將氧化鈷粉末與碳酸鋰與氧化錫以指定之比例混

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (37)

合，在空氣中以 9 0 0 ℃、5 小時燒製，作為正極活物質獲得含有 S n 之 L i C o O ₂ 粉末。獲得之含有 S n 之 L i C o O ₂ 粉末之平均粒徑 (5 0 % D 質) 為 3 . 7 1 μ m 。

對於此正極活物質利用氣流式分級裝置，施以分級處理，去除粗大粒子與高密度粒子，進而微小粒子與低密度粒子。適當選擇影響分級點之風量、分散條件、轉子旋轉數之值，進行分級裝置之運轉。收量比為粗大粒子側 2 %、微小粒子側 0 . 5 %，去除彼等後之正極活物質為 9 7 . 5 %。這些值係粒子之累積體積。表 1 以及圖 3、圖 4 係顯示分級之前後之粒度分布。又，圖 5、圖 6 係顯示去除之粗大粒子以及微小粒子之粒度分布。

正極活物質粉末之粒度分布係如下述般地量測。首先，採取試料 0 . 5 g，將其投入 1 0 0 m l 之水中攪拌。進而以 1 0 0 W、3 m i n 之條件進行超音波分散後，使用 LEEDS & NORTHRUP 公司製之 MICROTRAC II PARTICLE-SIZE ANALYZER TYPE 7997-10，量測粒度分布。1 0 % D 值、5 0 % D 值 (平均粒徑)、9 0 % D 值由獲得之粒度分布求得。

表 1

粒 徑 (μm)	分 級 前		分 級 後		粒 徑 (μm)	分 級 前		分 級 後	
	百 分	累 積	百 分	累 積		百 分	累 積	百 分	累 積
	佔 比 (%)	(%)	佔 比 (%)	(%)		佔 比 (%)	(%)	佔 比 (%)	(%)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (38)

0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	2.75	8.79	26.92	9.65	29.99
0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	3.27	12.36	39.28	13.20	43.19
0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	3.89	14.86	54.14	15.27	58.46
0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	4.62	14.72	68.86	14.44	72.90
0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	5.50	11.92	80.78	11.11	84.01
0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	6.54	8.11	88.89	7.16	91.17
0.58	0.39	0.39	0.38	0.38	7.78	4.85	93.74	4.09	95.28
0.69	0.55	0.94	0.58	0.94	9.25	2.75	96.49	2.26	97.52
0.82	0.77	1.71	0.81	1.75	11.00	1.57	98.06	1.27	98.79
0.97	1.06	2.77	1.18	2.93	13.08	0.94	99.00	0.75	99.54
1.16	1.43	4.20	1.63	4.56	15.56	0.60	99.60	0.46	100.00
1.38	1.90	6.10	2.19	6.75	18.50	0.40	100.00	0.00	100.00
1.64	2.57	8.67	2.95	9.70	22.0	0.00	100.00	0.00	100.00
1.94	3.74	12.41	4.24	13.94	26.16	0.00	100.00	0.00	100.00
2.31	5.72	18.13	6.40	20.34	31.11	0.00	100.00	0.00	100.00

分級前後之粒度分布由於去除之粗大粒子或微小粒子係微量之故，雖然幾乎沒有變化，但是，如觀察去除之粗大粒子之粒度分布，10 μm 以上之粒子存在很多，了解到在分級前之粉末存在很多10 μm 以上之粗大粒子。又，百分佔比低之故，在粒度分布量測雖然無法確認，但是以目視，也包含0.5 mm 程度之超粗大粒子，此也可以去除。

分級後之粗大粒子之粒度分布理想上為1峰值，但是如圖5所示般地，很多係成為2峰值。此係由於粉末之凝集性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

高之故。即，本來之一次粒子小，凝集而被分級於粗大粒子側之粒子，在粒度分布之量測前被解開之結果。由去除之微小粒子之粒度分布，了解到粒度 $0.7 \mu m$ 程度之微小粒子存在於分級前之粉末。

使用此種正極活物質，如下述般地製作鋰離子二次電池。又，作為與本發明之比較例 1，在不實施藉由分級裝置之分離去除工程以外，利用與此實施例 1 同樣地製作之正極活物質，同樣地製作鋰離子二次電池。

首先，混合正極活物質 90 質量% 與作為導電劑之石墨 6 質量% 以及作為結合劑之聚氟化亞乙烯基 4 質量%，調製正極合劑。使此正極合劑分散於 N-甲基-2-吡咯烷酮 (pyrrolidone)，成為漿液化，將其塗佈於鋁箔、使之乾燥後，以滾筒壓型機壓縮成形。藉由將其裁斷為指定之尺寸，獲得板狀之正極。

接著，混合碳材料 93 質量% 與作為結合劑之聚氟化亞乙烯基 7 質量%，調製負極合劑。利用此負極合劑以外，與正極同樣地，製作板狀之負極。

將上述之板狀之正極與由微孔性聚乙烯薄膜形成之分隔板與板狀之負極以此順序積層，藉由將此積層物使負極位於外側地捲繞為渦卷狀，製作電極群。在此電極群安裝導線，收容於有底圓筒狀之容器（電池罐），進而藉由封入非水電解液，組裝成圓筒形鋰離子二次電池。又，非水電解液係在乙二醇碳酸酯與甲基乙基碳酸酯 1 : 1 混合溶媒中 $1 \text{ mol} / \text{L}$ 之濃度溶解 LiPF_6 調製而得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(40)

[初期充電時之電壓降低]

組裝完成之電池之初次之充電時，在 20℃ 之環境下設置 1 A 之電流限制進行 4.2 V 之定電壓充電 5 小時。將其以 10 天室溫下保存後，量測電壓，調查彼時之電壓降低。

[循環特性評價]

在 20℃ 之環境下，設置 1 A 之電流限制進行 4.2 V 之定電壓充電 5 小時，1 小時之休止後，至 2.7 V 為止地以 1 A 進行放電。進而，1 小時休止後，以上述條件進行充電。將此循環進行 300 次重複，量測初期之放電量 (Cap (1st)) 與第 300 次之放電量 (Cap (300th)) 之比 (Cap (300th) / Cap (1st))。

[放電容量]

將評價上述循環特性之際之第 1 次之放電時之放電容量以使用之活物質之量 (10 g) 除之，求得活物質每單位重量之放電容量。

[工程不良數]

以塗佈頭之塞住次數為指標調查電極製造工程之不良數。

表 2

	電壓降低	容量維持量	放電容量	工程不良數
--	------	-------	------	-------

五、發明說明 (41)

	(V)	(%)	(mAh/g)	
實施例 1 (分級後)	0.01	85	145	0次/日
比較例 1 (分級後)	0.2	70	138	5日/日

由表 2 可以明白地，了解到利用實施分級之正極活物質之實施例 1 之鋰離子二次電池不單電池性能優異，工程不良之產生次數也少。

實施例 2

與實施例 1 同樣地製作正極活物質（含有 S n 之 L i C o O 2 粉末）。此際，藉由變更分級條件，獲得粗大粒子或高密度粒子之去除條件不同之 1 2 種之試料。由這些各試料抽出分析用樣品，分別如下述般地進行不純物量之量測。再者，利用各式料與實施例 1 同樣地製作鋰離子二次電池，以與實施例 1 相同條件量測電壓降低。將這些結果顯示於表 3。

不純物之量測首先，以王水加熱溶解各樣品之一部份，藉由 I C P 分析量測全量溶解此樣品之溶液中之 F e 量、Z n 量、C u 量。此分析結果係顯示正極活物質中之 F e 、Z n 、C u 之各不純物之全量。

接著，以溴酸溶液（10%）溶解各樣品之殘餘部份，過濾此溶液後，藉由 I C P 分析量測全量溶解此樣品之溶液

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(42)

中之 F e 量、Z n 量、C u 量。此分析結果係顯示以金屬粒子存在於正極活物質中之 F e、Z n、C u 之各不純物量。此分析結果相當於申請專利範圍第 1 項之正極活物質中之高密度粒子之含有比率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (43)

表 3

	試料 No	Fe 成分分析		Zn 成分分析		Cu 成分分析		電壓降 低 (mV)
		全量 (ppm)	溴酸 可溶 成分 (ppm)	全量 (ppm)	溴酸 可溶 成分 (ppm)	全量 (ppm)	溴酸可 溶成分 (ppm)	
實施 例 2	1	110	10	16	0.1	8	0.3	10
	2	120	20	24	0.2	6	0.1	20
	3	200	18	13	0.4	7	0.1	20
	4	210	12	20	0.3	5	0.2	40
	5	130	15	17	0.1	10	0.1	10
	6	120	10	12	0.2	8	0.3	20
	7	130	90	21	0.2	9	0.4	680
	8	80	12	18	5	8	0.5	550
	9	130	10	16	0.6	10	4	1100
比較 例 2	10	800	500	400	300	500	400	4200
	11	600	500	300	300	400	300	4200
	12	1300	1000	500	400	300	300	4200

由表 3 可以明白地，了解到溴酸可以溶解成分如多，二次電池之電壓降低大。關於 F e，在 1 0 ~ 2 0 p p m 程度之溴酸可溶解分量（金屬性不純物）中，電壓降低雖然幾乎不會產生，但是，溴酸可溶解成分如 9 0 p p m 存在，電壓降低變大。有關 C u 以及 Z n 成分，即使包含數 p p m 程

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

錄

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (44)

度之溴酸可溶解成分便會引起電壓降低。

實施例 3

首先，將碳酸鋰與氧化鈷 (Co_3O_4) 以 $\text{Li} : \text{Co}$ 之原子比成為 1 : 1 地混合，在空氣中以 900°C 、5 小時燒製，合成正極活物質之 LiCoO_2 。接著，以粉碎機將 LiCoO_2 粉碎成平均粒徑 $5\ \mu\text{m}$ 程度為止。將粉碎後之 LiCoO_2 粉末置於乾式之離心力式分級裝置，由 LiCoO_2 粉末分離去除粒子狀之金屬性不純物 (高密度粒子)。

由離心力式分級裝置之原料投入口被供給之 LiCoO_2 粉末乘著空氣之流動，在附屬之分散區域充分被分散後，被送入分級區域。於此處， LiCoO_2 粉末接受藉由分級轉子之旋轉流之離心力與由切線方向朝向中心部流動之空氣流之阻力。粗粒子更受到離心力影響，微粒子多受到空氣阻力之影響。金屬不純物粒子等藉由離心力被飛散於分級轉子之外，經過捕捉用旋風機在粗粒子回收部被回收。具有適當粒徑之 LiCoO_2 粒子與空氣流一齊被送入轉子之內部側，經過捕捉旋風機在微粒子回收部被回收。

於上述之乾式分級裝置中，分級點藉由使空氣流量一定而調整轉子旋轉數，可以溶液控制。在此實施例中，將分級點調整為 $15\ \mu\text{m}$ ，分離、回收被包含於 LiCoO_2 粉末中之金屬不純物。

藉由 ICP 法分析分級後之正極活物質 (LiCoO_2)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (45)

) 中之不純物量 (全量) , F e 在 2 0 0 p p m 以下、
C u 在 5 0 p p m 以下、Z n 在 2 0 p p m 以下、N i 在 4
0 0 p p m 以下、M n 在 4 0 p p m 以下。又, 於活物質粉
末添加數 1 0 0 p p m 之粒徑 1 0 μ m 之 C u 粒子、粒徑 1
0 μ m 之 F e 粒子, 以與上述分級條件相同之條件進行分級
, 幾乎全部之 C u 粒子以及 F e 粒子被回收於粗粒子回收部
。此係顯示以上述之分級條件, 1 0 μ m 以上之金屬不純物
粒子被去除。

接著, 利用被回收於微粒子回收部之正極活物質 (
L i C o O ₂) , 如下述般地製作鋰離子二次電池。

首先, 將正極活物質 9 0 質量% 與作為導電劑之乙炔黑
2 . 7 質量% 以及石墨 2 . 7 質量% 與作為結合劑之氟樹脂
3 . 6 質量% 混合, 調制正極合劑。將此正極合劑分散於 N
- 甲基 - 2 - 吡咯烷酮 (pyrrolidone) , 成為漿液化, 將其
塗佈於鋁箔、使之乾燥後, 以滾筒壓型機壓縮成形為單面之
厚度 1 0 0 μ m 。藉由將其裁斷為指定之尺寸, 獲得板狀之
正極。

接著, 在平均纖維徑 1 0 μ m 、平均纖維長 1 8 μ m 之
內消旋相瀝青 (mesophase pitch) 系碳纖維 9 0 質量% 混合
碳系導電性填充劑 7 質量% 與橡膠系結合劑之苯乙烯聚丁橡
膠 (S B R) 3 質量% , 調製負極合劑。將此負極合劑混合
於溶媒中使之成為漿液狀, 將其塗佈於鋁箔、使之乾燥後,
以滾筒壓型機壓縮成形為單面之厚度 1 0 0
 μ m 。藉由將其裁斷為指定之尺寸, 獲得板狀之負極。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (46)

利用上述板狀之正極與負極，與實施例 1 相同地，組裝圓筒形鋰離子二次電池。此二次電池在 20℃ 之環境下，以定電流 (1600 mA) 充電至 4.2 V 為止，進而，進行 3 小時之 4.2 V 之定電壓充電。將此於室溫下保存 1 週後，量測電壓。調查彼時之電壓降低。電壓降低在 80 mV 以上者設為不良品，調查初期充電時之電壓降低不良之發生率。將其結果顯示於表 4。

實施例 4

除了於正極活物質添加、混合導電劑與結合劑後實施以外，使去除金屬不純物粒子之工程與實施例 3 相同，製作正極。進而，利用此正極，製作與實施例 3 同樣之鋰離子二次電池。此種鋰離子二次電池與實施例 3 相同地，調查初期充電時之電壓降低不良之發生率。將其結果顯示於表 4。

實施例 5

關於去除金屬不純物粒子之工程，在分級前預先以噴射粉碎機粉碎凝集粒子外，與實施例 3 相同地製作正極。進而，使用此正極，製作與實施例 3 同樣之鋰離子二次電池。此種鋰離子二次電池與實施例 3 相同地，調查初期充電時之電壓降低不良之發生率。將其結果顯示於表 4。

實施例 6

關於去除金屬不純物粒子之工程，將被回收於粗粒子側

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (47)

回收部之粒子以分級點 1 5 μ m 再分級，取出粒子徑之大的活物質粒子外，與實施例 3 相同地製作正極。進而，使用此正極，製作與實施例 3 同樣之鋰離子二次電池。此種鋰離子二次電池與實施例 3 相同地，調查初期充電時之電壓降低不良之發生率。將其結果顯示於表 4。

比較例 3

不實施藉由分級之不純物粒子之分離外，與實施例 3 相同地製作正極。進而，使用此正極，製作與實施例 3 同樣之鋰離子二次電池。此種鋰離子二次電池與實施例 3 相同地，調查初期充電時之電壓降低不良之發生率。將其結果顯示於表 4。

表 4

	分級後之活物質回收率 (%)	藉由初期充電之電壓降低不良率 (%)
實施例 3	97	0.7
實施例 4	96	0.7
實施例 5	97	0.5
實施例 6	99	0.7
比較例 3	(沒有分級)	10.0

由表 4 可以明白地，了解到利用分級後之正極活物質之各實施例之鋰離子二次電池與不實施分級之比較例 3 相比，

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (48)

初期充電時之電壓降低不良之發生率大幅降低。

實施例 7

在此實施例中，敘述本發明之再生方法適用於二次電池用正極活物質之再生之例。

於實施例 1 之正極之製造工程中，產生大量之正極屑（廢電極）。具體而言，為塗佈工程後之裁斷時產生之裁斷屑、使用於塗佈為指定之厚度用之符合條件等之正極屑。由此正極屑如下述般地回收、再生正極活物質。

首先，將正極屑置於碎條機裁斷為 1 0 0 × 1 0 0 m m 以下之小片。將其以箱型熱處理爐在 4 0 0 ℃ 熱處理。以此熱處理，塗膜由 A 1 箔剝離之故，由篩子分離兩者。接著，將被去除 A 1 之正極屑進而在 6 0 0 ℃ 熱處理之（使用旋轉爐），燃燒去除結合劑成分以及碳成分，只取出粉末狀之正極活物質。

再者，對於上述正極活物質，利用氣流式分級裝置施以分級處理。藉由適當選擇此際之分級裝置之運轉條件，控制被去除之粗大粒子、高密度粒子、微小粒子、低密度粒子之量、粒徑、密度。粒度分布藉由前述方法量測。

使用如此獲得之再生正極活物質，與實施例 1 同樣地製作鋰離子二次電池。又，作為比較例 4，除了不實施藉由分級裝置之粗大粒子、高密度粒子、微小粒子、低密度粒子之分離去除工程外，與此實施例 7 同樣地，利用由正極屑回收、再生之再生正極活物質，同樣製作鋰離子二次電池。又，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (49)

將藉由實施例 7 以及比較例 4 之各鋰－鈷複合氧化物分別以藉由 C u K α 射線之粉末 X 射線分析法量測，都與 L i C o O₂ 之分析形式幾乎一致。

將如此製作之實施例 7 以及比較例 4 之各圓筒形鋰離子二次電池之特性與實施例 1 同樣地量測、評價。將其特性結果顯示於圖 7 ~ 圖 1 0。圖 7 係顯示再生正極活物質中之粒徑 3 0 μ m 以上之粗大粒子之含有比率（體積比）與電壓降低之關係。圖 8 係再生正極活物質中之密度 7 g / c m³ 以上之高密度粒子之含有比率（質量比）與電壓降低之關係，圖 9 係顯示再生正極活物質中之粒徑 0 . 5 μ m 以下之微小粒子之含有比率（體積比）與容量維持率之關係，圖 1 0 係顯示再生正極活物質中之密度 2 . 5 g / c m³ 以下之低密度粒子之含有比率（質量比）與放電容量之關係。

由圖 7 可以明白地，了解到在使用粗大粒子多之正極活物質之電池中，電壓降低急遽，在電池中短路。由圖 8 了解到在使用高密度粒子多之正極活物質之電池中，電壓降低急遽，電池中短路。再者，由圖 9，了解到微小粒子多，容量維持率惡化、由圖 1 0，如低密度粒子多，放電容量變小。

實施例 8

在此實施例中，敘述本發明之再生方法適用於螢光體粉末之再生之例。

將在彩色影像管之玻璃面板形成螢光膜之工程所回收之

五、發明說明 (50)

螢光體漿液投入攪拌槽。此螢光體漿液與紅色螢光體 $Y_2O_2S : Eu$ 一齊地包含其他之添加物質或不純物。於攪拌槽中加上脫離子水攪拌，使螢光體漿液充分分散於水中後，將其通過 100 網目之尼龍布以去除異物。接著，使此漿液沈澱，去除水份於系統外後，依序進行以下之處理。

首先，將上述漿液移往攪拌槽，加上脫離子水與氫 5 % 之次氯酸納水溶液攪拌，氧化分解存在於漿液中之鉻化合物。之後，3 次重複藉由脫離子水之水洗。接著，加上 80 °C 之脫離子水與高碘酸鈣攪拌，氧化分解存在於漿液中之聚乙烯醇。靜置使漿液沈澱後，將水份排出系統外。

接著，於殘留在攪拌槽之漿液加上脫離子水與氨水攪拌後，10 小時靜置使漿液沈澱。之後，將上層清淨溶液與浮游其中之碳一齊排出系統外。

於殘留在攪拌槽之漿液加上 70 °C 之溫水與 35 % 鹽酸水溶液攪拌。之後，靜置使漿液沈澱，將水份排出系統外後，2 次重複藉由脫離子水之水洗。於此加上脫離子水與濃硝酸攪拌後，重複藉由脫離子水之水洗至漿液之 pH 值成為 5 . 5 以上為止。之後，過濾水洗之漿液，取出固形分後，乾燥獲得紅色螢光體粉末。

對於獲得之紅色螢光體粉末，利用氣流式分級裝置施以分級處理。藉由適當選擇此際之分級裝置之運轉條件，控制被去除之粗大粒子、高密度粒子、微小粒子、低密度粒子之量、粒徑、密度。

利用施行上述分級處理之數種之紅色螢光體粉末以及不

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (51)

施行分級處理以外，同樣再生之紅色螢光體粉末（比較例 5），分別依據平常方法形成點形式之螢光膜。如下述般地評價如此獲得之各螢光膜之特性。

首先，調查：再生紅色螢光體粉末中之粒徑 $30\ \mu\text{m}$ 以上之粗大粒子之含有比率（體積比）與螢光膜之點脫落量之關係，進而再生紅色螢光體粉末中之密度 $7\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上之高密度粒子之含有比率（質量比）與螢光膜之點脫落量之關係。點脫落量係在曝光、顯像工程中，去除未曝光部份之際，以對於本來應殘留之螢光體點之脫落部份之比率（面積）顯示。圖 1 1 以及圖 1 2 係顯示這些之結果。由這些圖可以明白地，藉由由再生紅色螢光體粉末分離去除粒徑 $30\ \mu\text{m}$ 以上之粗大粒子或密度 $7\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上之高密度粒子，可以獲得高品質之螢光膜。

接著，調查：再生紅色螢光體粉末中之粒徑 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下之微小粒子之含有比率（體積比）與螢光膜之發光亮度之關係，進而，再生紅色螢光體粉末中之密度 $2.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下之低密度粒子之含有比率（質量比）與螢光膜之發光亮度之關係。圖 1 3 以及圖 1 4 係顯示這些之結果。由這些圖可以明白地，藉由由再生紅色螢光體粉末分離去除粒徑 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下之微小粒子或密度 $2.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下之低密度粒子，可以獲得高亮度之螢光膜。

實施例 9

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (52)

此處敘述螢光體粉末之製造例。

首先，混合 5 質量 % 之添加 E u 之氧化釔共同沈澱原料 1 0 0 g、硫磺 5 0 g 以及作為熔劑之碳酸鈉 5 0 g，藉由將此混合物以 1 1 0 0 ℃、6 小時燒製，合成 $Y_2O_2S : Eu$ 螢光體。

燒製後，以水洗完全去除多餘之 Na_2S 等、乾燥之。對於此螢光體粉末使用氣流式分級裝置施行分級處理。藉由適當選擇此際之分級裝置之運轉條件，去除粗大粒子塊之粒徑 3 0 μm 以上之粒子，又微小粒子之粒徑 0 . 5 μm 以下之粒子。

分別利用上述施以分級處理之紅色螢光體粉末（實施例 9）以及代替分級處理而進行使用網目 7 0 μm 之金屬網之篩選以外，與實施例 9 同樣地製作之紅色螢光體粉末（比較例 6），依據平常方法形成點形式之螢光膜。評價如此獲得之各螢光膜之特性。

其結果：依據藉由分級處理去除粒徑 3 0 μm 以上之粗大粒子之螢光體粉末，確認到點脫落量減少。又，藉由去除粒徑 0 . 5 μm 以下之粒子，螢光膜之發光亮度確認到提升。當然藉由去除非發光物之異物等也會提升發光亮度。藉由此，可以再現性良好地獲得高品質之螢光膜。

產業上之利用可能性

由以上之實施形態也可以明白地，本發明之二次電池用正極活物質去除使電池性能或製造良率降低之粗大粒子或高

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (53)

密度粒子等之故，大為有助於非水電解液二次電池之製造良率以及電池性能之提升。又，依據本發明之二次電池用正極活物質之製造方法，可以便宜而且有效率製造此種高性能之正極活物質。

本發明之電子機能材料之再生方法可以確實而且工業地分離去除在習知之物理再生中，分離困難之異物、不純物、微粉、凝集粗大塊等。因此，在充分發揮藉由物理再生之處理成本之降低效果外，可以再現性良好地獲得高品質之再生電子機能材料。

圖面之簡單說明

圖 1 係顯示適用本發明之二次電池用正極活物質之非水電解液二次電池之一構成例之剖面圖。

圖 2 係顯示乾式分級裝置之分級點與粒子狀金屬性不純物之去除率之關係之一例圖。

圖 3 係顯示依據本發明之實施例 1 之二次電池用正極活物質之分級前之粒度分布圖。

圖 4 係顯示依據本發明之實施例 1 之二次電池用正極活物質之分級後之粒度分布圖。

圖 5 係顯示在實施例 1 分級之粗大粒子側之粒度分布圖。

圖 6 係顯示在實施例 1 分級之微小粒子側之粒度分布圖。

圖 7 係顯示依據本發明之實施例 7 之再生正極活物質中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (54)

之粒徑 $30\ \mu\text{m}$ 以上之粗大粒子之含有比率與電壓降低之關係圖。

圖 8 係顯示顯示依據本發明之實施例 7 之再生正極活物質中之密度 $7\ \text{g} / \text{cm}^3$ 以上之高密度粒子之含有比率與電壓降低之關係圖。

圖 9 係顯示依據本發明之實施例 7 之再生正極活物質中之粒徑 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下之微小粒子之含有比率與容量維持率之關係圖。

圖 10 係顯示顯示依據本發明之實施例 7 之再生正極活物質中之密度 $2.5\ \text{g} / \text{cm}^3$ 以下之低密度粒子之含有比率與放電容量之關係圖。

圖 11 係顯示依據本發明之實施例 8 之再生螢光體粉末中之粒徑 $30\ \mu\text{m}$ 以上之粗大粒子之含有比率與螢光膜之點脫落量之關係圖。

圖 12 係顯示依據本發明之實施例 8 之再生螢光體粉末中之密度 $7\ \text{g} / \text{cm}^3$ 以上之高密度粒子之含有比率與螢光膜之點脫落量之關係圖。

圖 13 係顯示依據本發明之實施例 8 之再生螢光體粉末中之粒徑 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下之微小粒子之含有比率與螢光膜之發光亮度之關係圖。

圖 14 係顯示依據本發明之實施例 8 之再生螢光體粉末中之密度 $2.5\ \text{g} / \text{cm}^3$ 以下之低密度粒子之含有比率與螢光膜之發光亮度之關係圖。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

A7
B7

五、發明說明 (55)

主 要 元 件 對 照

- 1 電 池 容 器
- 2 絕 緣 體
- 3 電 極 群
- 4 正 極
- 5 分 隔 板
- 6 負 極
- 7 絕 緣 紙
- 8 絕 緣 封 口 板
- 9 正 極 端 子
- 1 0 正 極 導 線
- 1 1 安 全 閥

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

二次電池用正極活物質及其製造
方法和使用其之非水電解液二次
電池、以及再生電子機能材料和
電子機能材料之再生方法

本發明係關於二次電池用正極活物質及其製造方法和使用其之非水電解液二次電池、以及再生電子機能材料和電子機能材料之再生方法。其手段為：二次電池用正極活物質係由含有Li之複合金屬氧化物等之金屬氧化物形成，被使用於非水電解液二次電池。此正極活物質對於構成其之金屬氧化物之平均粒徑，粒徑為600%以上之粗大粒子之含有比率被設為體積比1%以下，而且，對於金屬氧化物之平均密度，密度為150%以上之高密度粒子之含有比率被設為質量比1000ppm以下。再生電子機能材料為具有同樣之粒子構成者。二次電池用正極活物質之製造工程或電子機能材料之再生工程中，利用依據構成粉體狀電子機能材料之粒子之粒徑以及密度之抵抗力之差，由粉體狀電子機能材料分離去除粗大粒子與高密度粒子、又微小粒子與低密度粒子。各粒子之分離去除例如利用分級。藉由此，可以再現性良好地獲得具有上述粒子構成之二次電池用正極活物

英文發明摘要 (發明之名稱：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

質或再生電子機能材料。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍 1

1 . 一種二次電池用正極活物質，其係由被使用於非水電解液二次電池之金屬氧化物形成之正極活物質，其特徵為：

對於前述金屬氧化物之平均粒徑，粒徑為600%以上之粗大粒子之含有比率為體積比1%以下，而且，對於前述金屬氧化物之平均密度，密度為150%以上之高密度粒子之含有比率為質量比1000ppm以下。

2 . 如申請專利範圍第1項記載之二次電池用正極活物質，其中前述粗大粒子係由前述正極活物質之凝集體、前述正極活物質與其它材料之結合體以及不純物粒子選擇之至少一種之粒子，而且，前述高密度粒子為粒子狀之金屬性不純物。

3 . 如申請專利範圍第1項記載之二次電池用正極活物質，其中對於前述金屬氧化物之平均粒徑，粒徑為400%以上之粗大粒子之含有比率為體積比1%以下，而且，對於前述金屬氧化物之平均密度，密度為150%以上之高密度粒子之含有比率為質量比100ppm以下。

4 . 如申請專利範圍第1項記載之二次電池用正極活物質，其中進而對於前述金屬氧化物之平均粒徑，粒徑15%以下之微小粒子之含有比率為體積比1%以下，而且，對於前述金屬氧化物之平均密度，密度為50%以下之低密度粒子之含有比率為質量比1000ppm以下。

5 . 如申請專利範圍第1項記載之二次電池用正極活

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍 2

物質，其中前述正極活物質係由包含由鈷、鎳以及錳選擇之至少 1 種與鋰之複合金屬氧化物形成。

6．如申請專利範圍第 5 項記載之二次電池用正極活物質，其中前述正極活物質中之不純物元素量為：鐵在 2 0 0 p p m 以下、銅在 5 0 p p m 以下、鋅在 3 0 p p m 以下、鎳在 4 0 0 p p m 以下、錳在 4 0 p p m 以下。

7．一種二次電池用正極活物質，其係由被使用於非水電解液二次電池之金屬氧化物形成之正極活物質，其特徵為：粒徑為 3 0 μ m 以上之粗大粒子之含有比率為體積比 1 % 以下，而且，密度為 7 g / c m ³ 以上之高密度粒子之含有比率為質量比 1 0 0 0 p p m 以下。

8．如申請專利範圍第 7 項記載之二次電池用正極活物質，其中進而粒徑為 0 . 5 μ m 以下之微小粒子之含有比率為體積比 1 % 以下，而且，密度為 2 . 5 g / c m ³ 以下之低密度粒子之含有比率為質量比 1 0 0 0 p p m 以下。

9．一種二次電池用正極活物質之製造方法，其特徵為：

於以希望之比率混合二次電池用正極活物質之原料粉末，燒製此混合物以製造粉體狀之正極活物質之際，

實施利用依據構成前述粉體狀正極活物質之粒子之粒徑或密度之抵抗力之差，由前述粉體狀正極活物質同時分離去除粗大粒子與高密度粒子之工程。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

六、申請專利範圍 3

1 0 . 如申請專利範圍第 9 項記載之二次電池用正極活物質之製造方法，其中對於粉體狀正極活物質之平均粒徑，粒徑為 2 5 0 % 以上之粗大粒子、以及對於粉體狀正極活物質之平均粒徑，密度為 1 2 0 % 以上之高密度粒子被同時去除地實施前述分離去除工程。

1 1 . 如申請專利範圍第 9 項記載之二次電池用正極活物質之製造方法，其中以前述分離去除工程，可以同時由前述粉體狀正極活物質去除：由前述正極活物質之凝集體、前述正極活物質與其它材料之結合體以及不純物所選擇之至少 1 種之前述粗大粒子與由粒子狀之金屬性不純物形成之前述高密度粒子。

1 2 . 如申請專利範圍第 9 項記載之二次電池用正極活物質之製造方法，其中利用分級裝置實施前述粗大粒子以及前述高密度粒子之分離去除工程。

1 3 . 如申請專利範圍第 9 項記載之二次電池用正極活物質之製造方法，其中進而由前述粉體狀正極活物質同時去除：對於前述粉體狀正極活物質之平均粒徑，粒徑 5 0 % 以下之微小粒子、以及對於前述粉體狀正極活物質之平均密度，密度為 7 5 % 以下之低密度粒子，實施前述分離去除工程。

1 4 . 一種非水電解液二次電池，其特徵為具備：

含有由含 L i 複合金屬氧化物形成，而且對於前述複合金屬氧化物之平均粒徑，粒徑為 6 0 0 % 以上之粗大粒子之含有比率為體積比 1 % 以下，而且，對於前述複合金

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍 4

屬氧化物之平均密度，密度為 1 5 0 % 以上之高密度粒子之含有比率為質量比 1 0 0 0 p p m 以下之正極活物質之正極；以及

與前述正極透過分離板被配置之負極；以及

收容前述正極、前述分離板以及前述負極之電池容器；以及

被填充於前述電池容器內之非水電解液。

1 5 . 一種非水電解液二次電池，其特徵為具備：

含有由含 L i 複合金屬氧化物形成，而且粒徑為 3 0 μ m 以上之粗大粒子之含有比率為體積比 1 % 以下，而且，密度為 7 g / c m ³ 以上之高密度粒子之含有比率為質量比 1 0 0 0 p p m 以上之正極活物質之正極；以及

與前述正極透過分離板被配置之負極；以及

收容前述正極、前述分離板以及前述負極之電池容器；以及

被填充於前述電池容器內之非水電解液。

1 6 . 一種再生電子機能材料，其係一種由在電子構件之製造工程中產生之廢料或廢電子構件，回收、再生粉體狀之再生電子機能材料，其特徵為：

對於前述粉體之平均粒徑，粒徑為 6 0 0 % 以上之粗大粒子之含有比率為體積比 1 % 以下，而且，對於前述粉體之平均密度，密度為 1 5 0 % 以上之高密度粒子之含有比率為質量比 1 0 0 0 p p m 以下。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 6 項記載之再生電子機能

六、申請專利範圍 5

材料，其中進而對於前述粉體物之平均粒徑，粒徑 1 5 % 以下之微小粒子之含有比率為體積比 1 % 以下，而且，對於前述粉體之平均密度，密度為 5 0 % 以下之低密度粒子之含有比率為質量比 1 0 0 0 p p m 以下。

1 8 . 一種再生電子機能材料，其係一種由在電子構件之製造工程中產生之廢料或廢電子構件，回收、再生粉體狀之再生電子機能材料，其特徵為：

對於前述粉體物之平均粒徑，粒徑 1 5 % 以下之微小粒子之含有比率為體積比 1 % 以下，而且，對於前述粉體之平均密度，密度為 5 0 % 以下之低密度粒子之含有比率為質量比 1 0 0 0 p p m 以下。

1 9 . 如申請專利範圍第 1 6 項記載之再生電子機能材料，其中前述再生電子機能材料係再生正極活物質或再生螢光體。

2 0 . 一種電子機能材料之再生方法，其係係一種具有：由在電子構件之製造工程中產生之廢料或廢電子構件回收電子機能材料之工程；以及精製上述回收之電子機能材料，再生粉體狀之電子機能材料之工程之電子機能材料之再生方法，其特徵為：

在精製前述回收之電子機能材料之工程中，利用依據構成前述粉體狀電子機能材料之粒子之粒徑以及密度之抵抗力之差，實施由前述粉體狀電子機能材料同時分離去除粗大粒子以及高密度粒子之工程。

2 1 . 如申請專利範圍第 2 0 項記載之電子機能材料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍 6

之再生方法，其中對於粉體狀正極活物質之平均粒徑，粒徑為250%以上之粗大粒子、以及對於粉體狀正極活物質之平均粒徑，密度為120%以上之高密度粒子被同時去除，實施前述分離去除工程。

22．如申請專利範圍第20項記載之電子機能材料之再生方法，其中以前述分離去除工程，可以同時由前述粉體狀電子機能材料去除：由前述電子機能材料之凝集體、前述電子機能材料與其它材料之結合體以及不純物所選擇之至少1種之前述粗大粒子與由粒子狀之金屬性不純物形成之前述高密度粒子。

23．如申請專利範圍第20項記載之電子機能材料之再生方法，其中藉由分級操作實施前述粗大粒子以及前述高密度粒子之分離去除工程。

24．如申請專利範圍第20項記載之電子機能材料之再生方法，其中進而對於前述粉體狀電子機能材料之平均粒徑，粒徑50%以下之微小粒子、以及對於前述粉體狀電子機能材料之平均密度，密度為75%以下之低密度粒子由前述粉體狀電子機能材料同時去除，實施前述分離去除工程。

25．如申請專利範圍第20項記載之電子機能材料之再生方法，其中具有：由在二次電池之製造工程產生之廢電極或廢二次電池回收正極活物質之工程；以及精製前述回收之正極活物質，再生粉體狀之正極活物質之工程。

26．如申請專利範圍第20項記載之電子機能材料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

換

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍 7

之再生方法，其中具有：由在電子管之製造工程產生之多餘之螢光體漿液或廢電子管回收螢光體之工程；以及精製前述回收之螢光體，再生螢光體粉末之工程。

2 7 . 一種電子機能材料之再生方法，其係具有：由在電子構件之製造工程中產生之廢料或廢電子構件回收電子機能材料之工程；以及精製上述回收之電子機能材料，再生粉體狀之電子機能材料之工程之電子機能材料之再生方法，其特徵為：

在精製前述回收之電子機能材料之工程中，利用依據構成前述粉體狀電子機能材料之粒子之粒徑以及密度之抵抗力之差，實施由前述粉體狀電子機能材料同時分離去除微小粒子以及低密度粒子之工程。

2 8 . 如申請專利範圍第 2 7 項記載之電子機能材料之再生方法，其中對於前述粉體狀電子機能材料之平均粒徑，粒徑 5 0 % 以下之微小粒子、以及對於前述粉體狀電子機能材料之平均密度，密度為 7 5 % 以下之低密度粒子同時被去除，實施前述分離去除工程。

2 9 . 如申請專利範圍第 2 7 項記載之電子機能材料之再生方法，其中利用分級裝置實施前述微小粒子以及前述低密度粒子之分離去除工程。

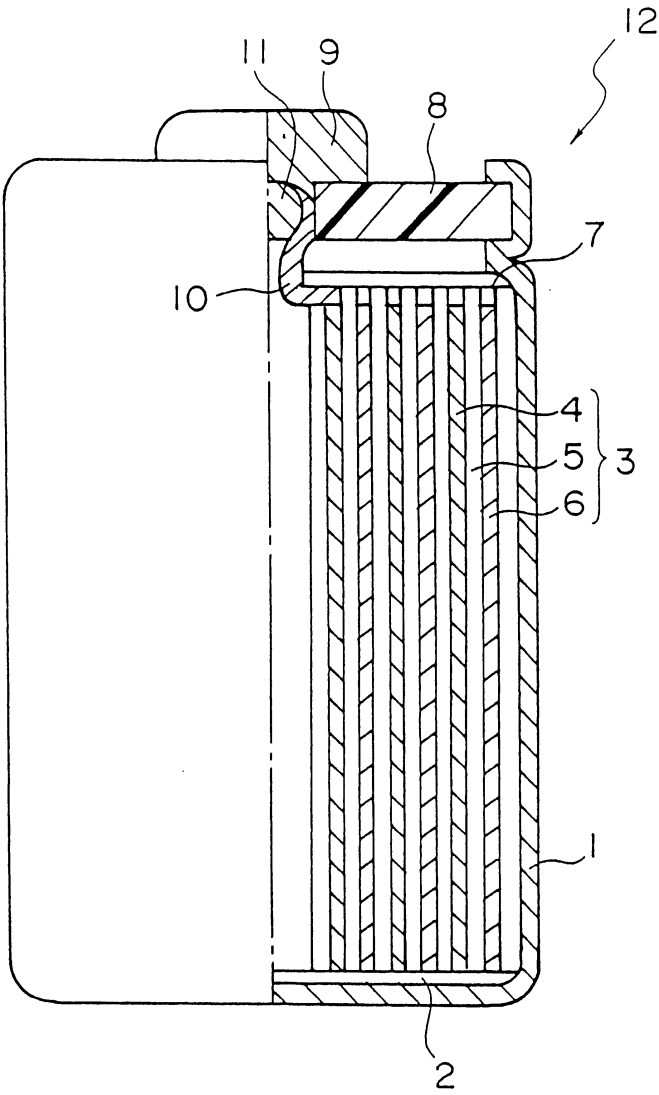
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

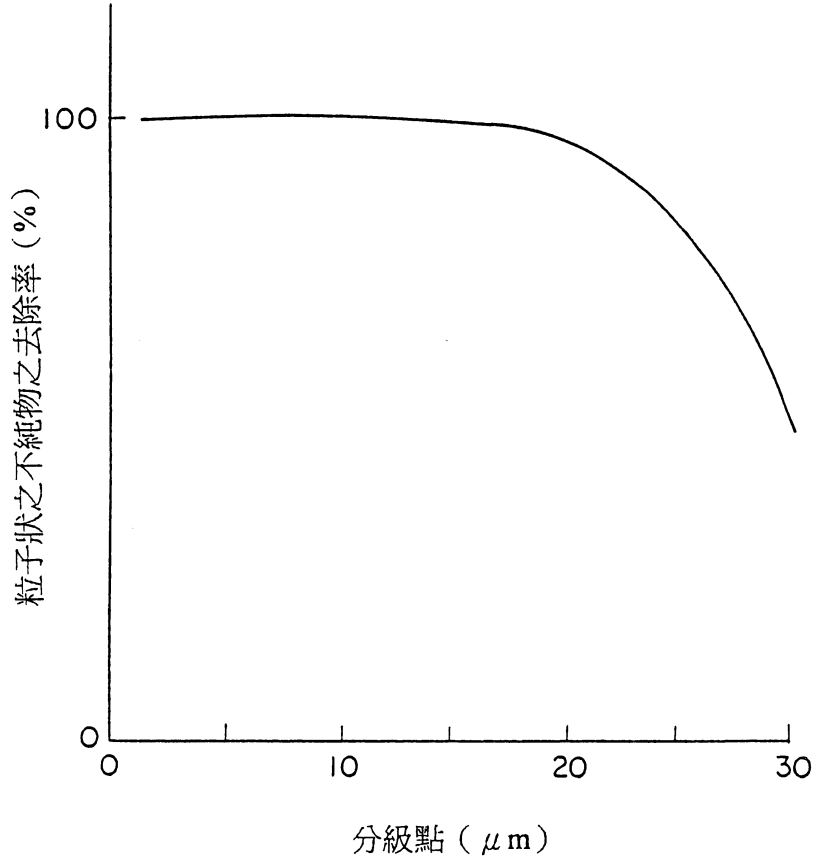
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

修正
91年5月9日
補充

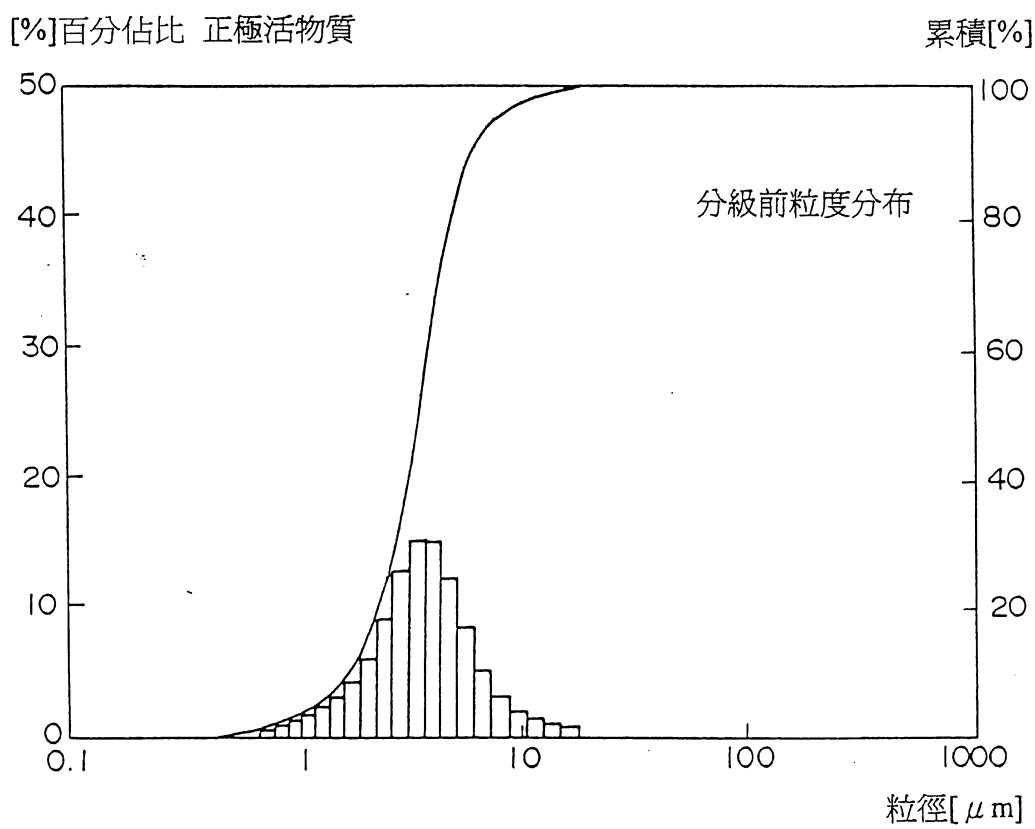
第 1 圖



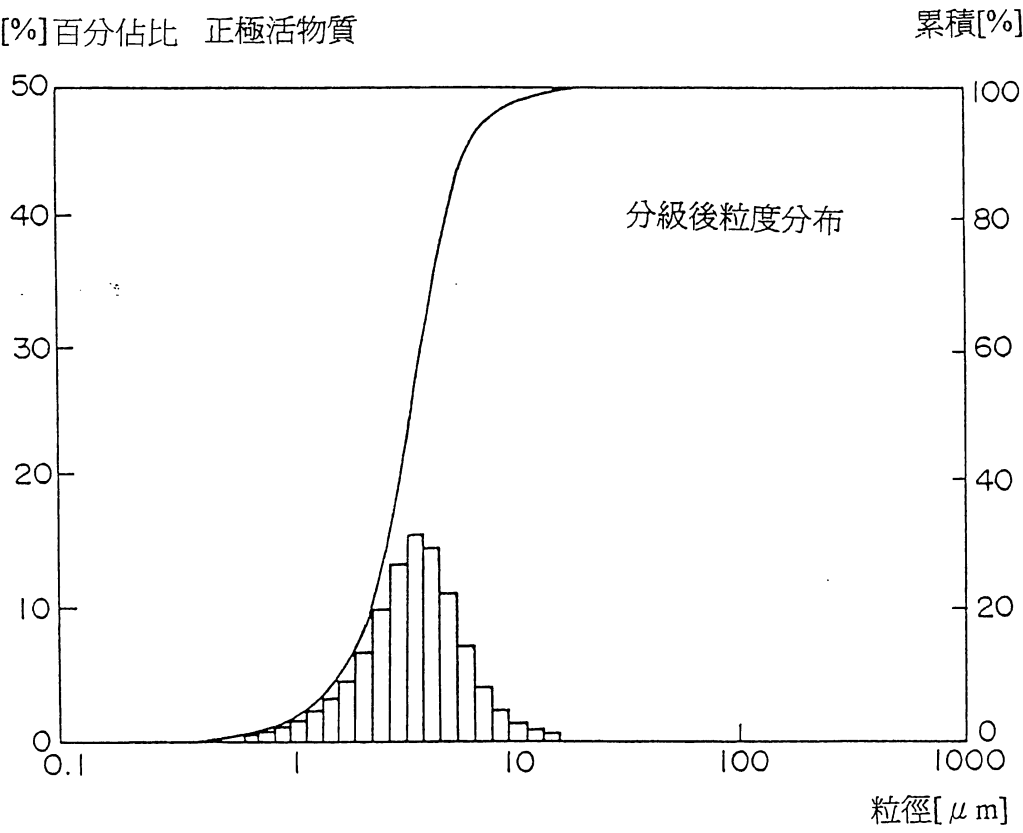
第 2 圖



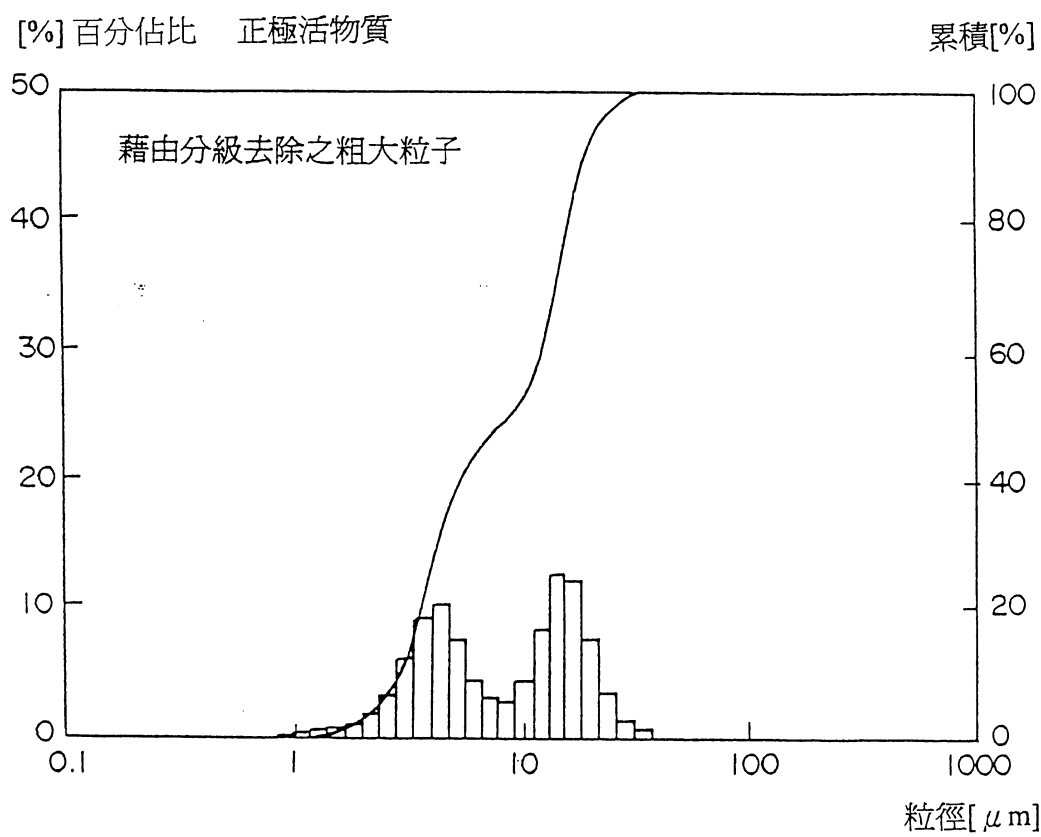
第 3 圖



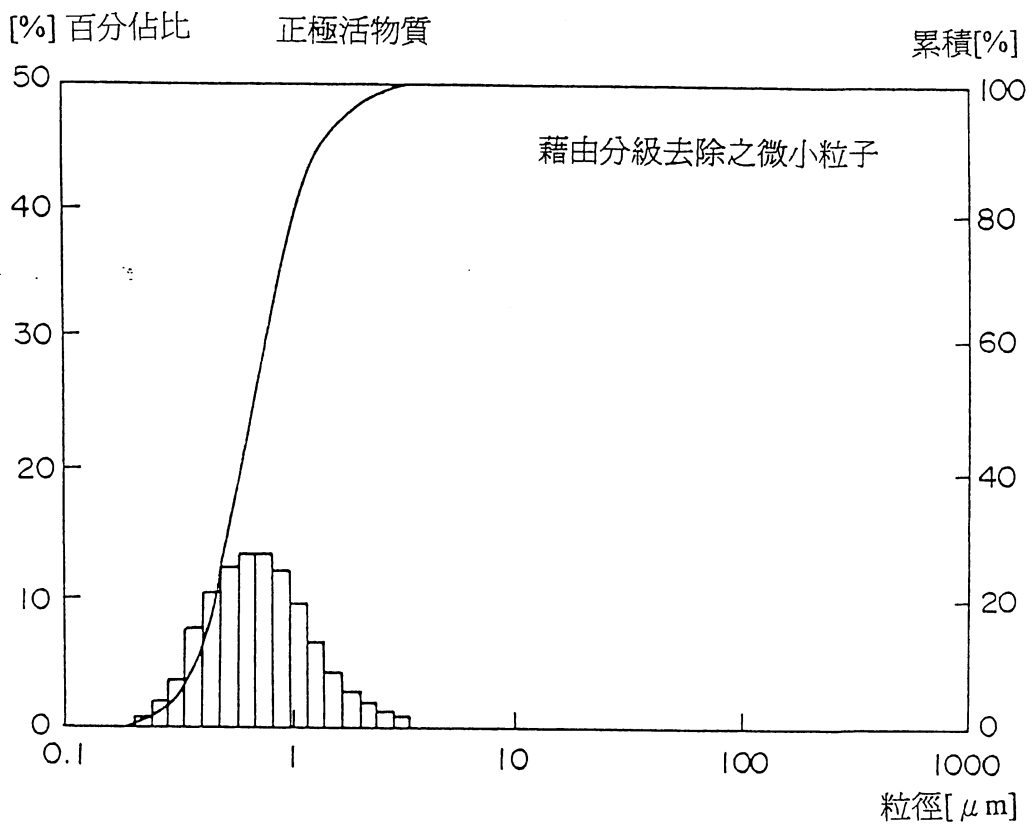
第 4 圖



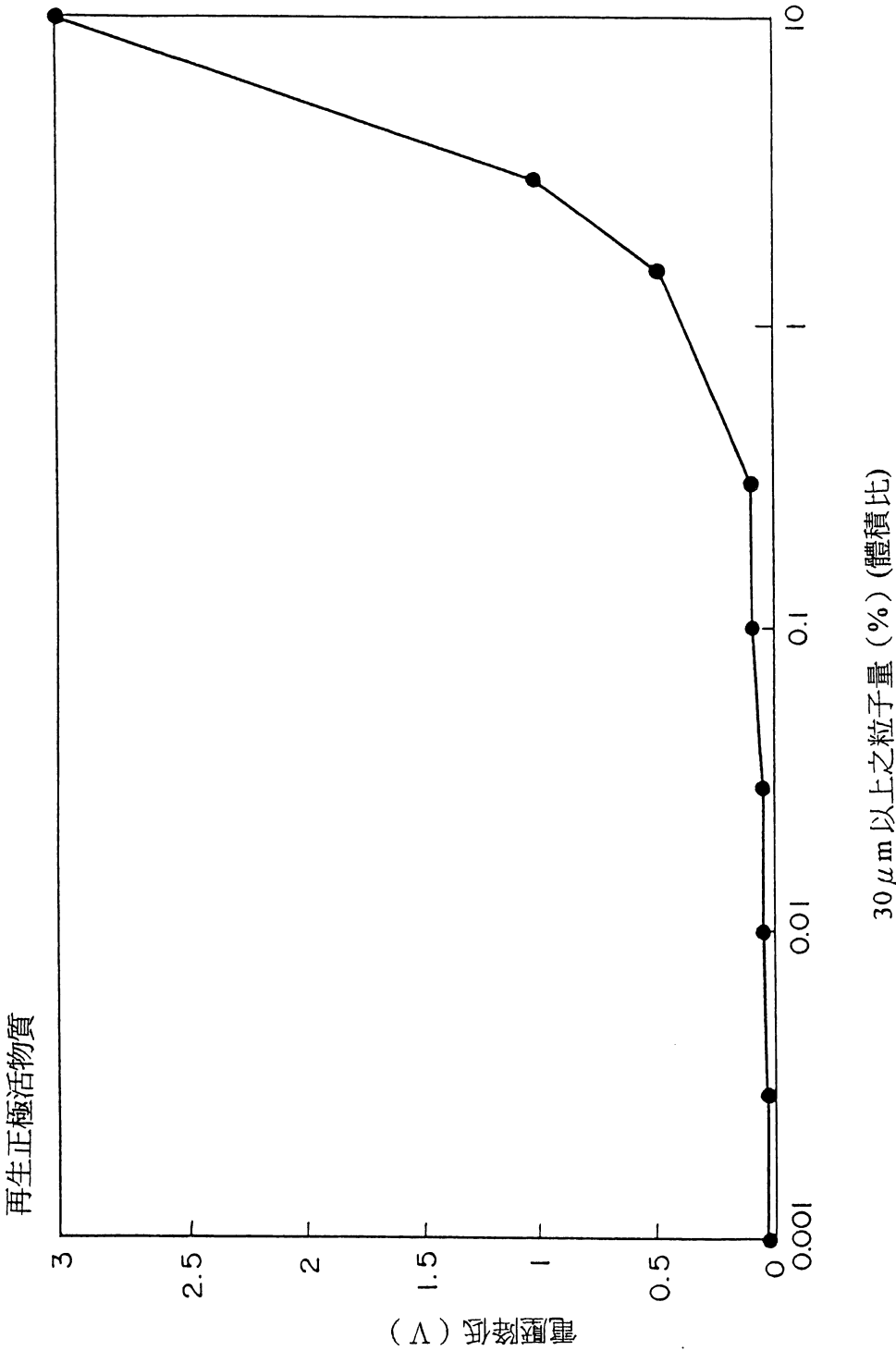
第 5 圖



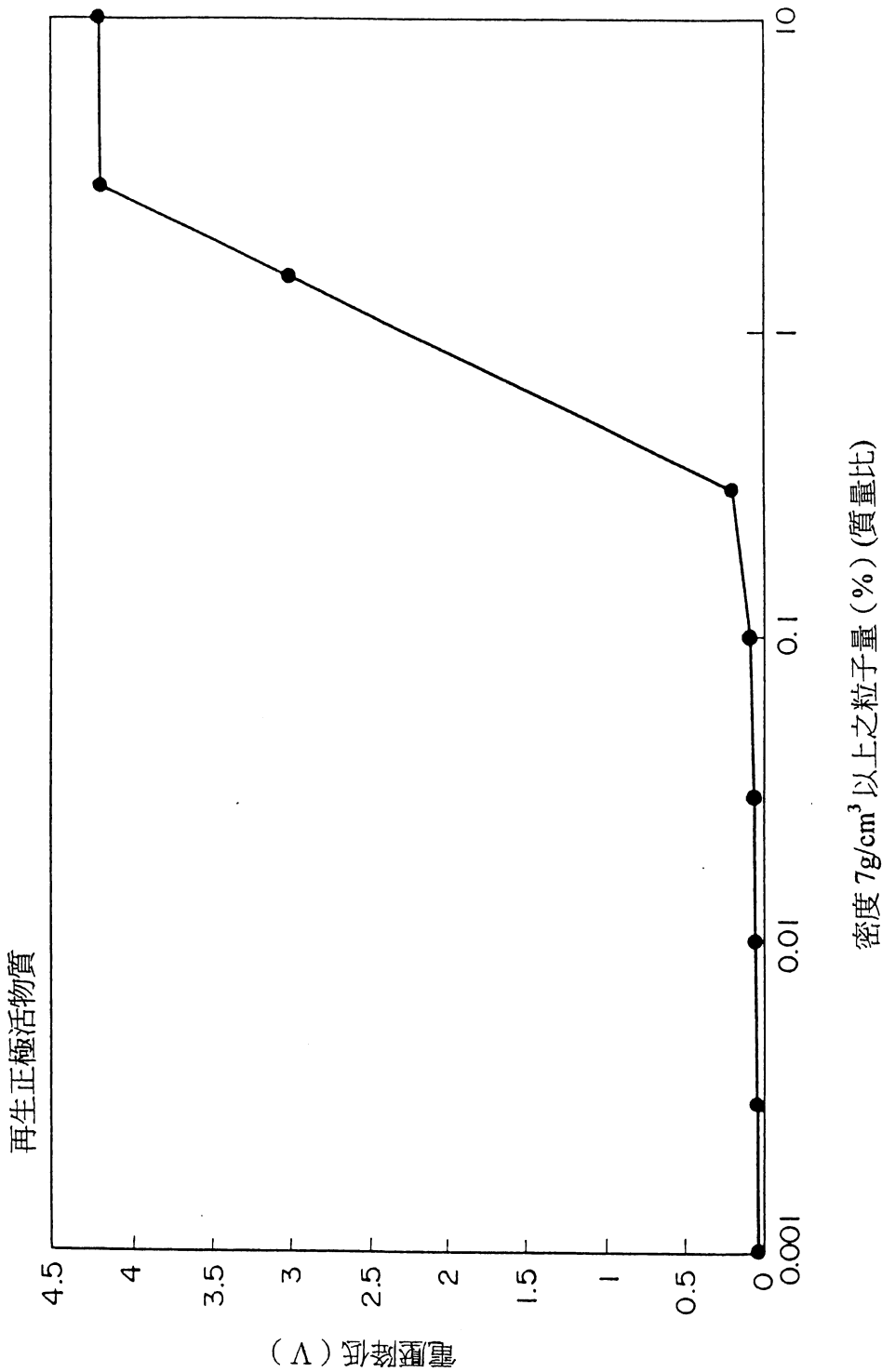
第 6 圖



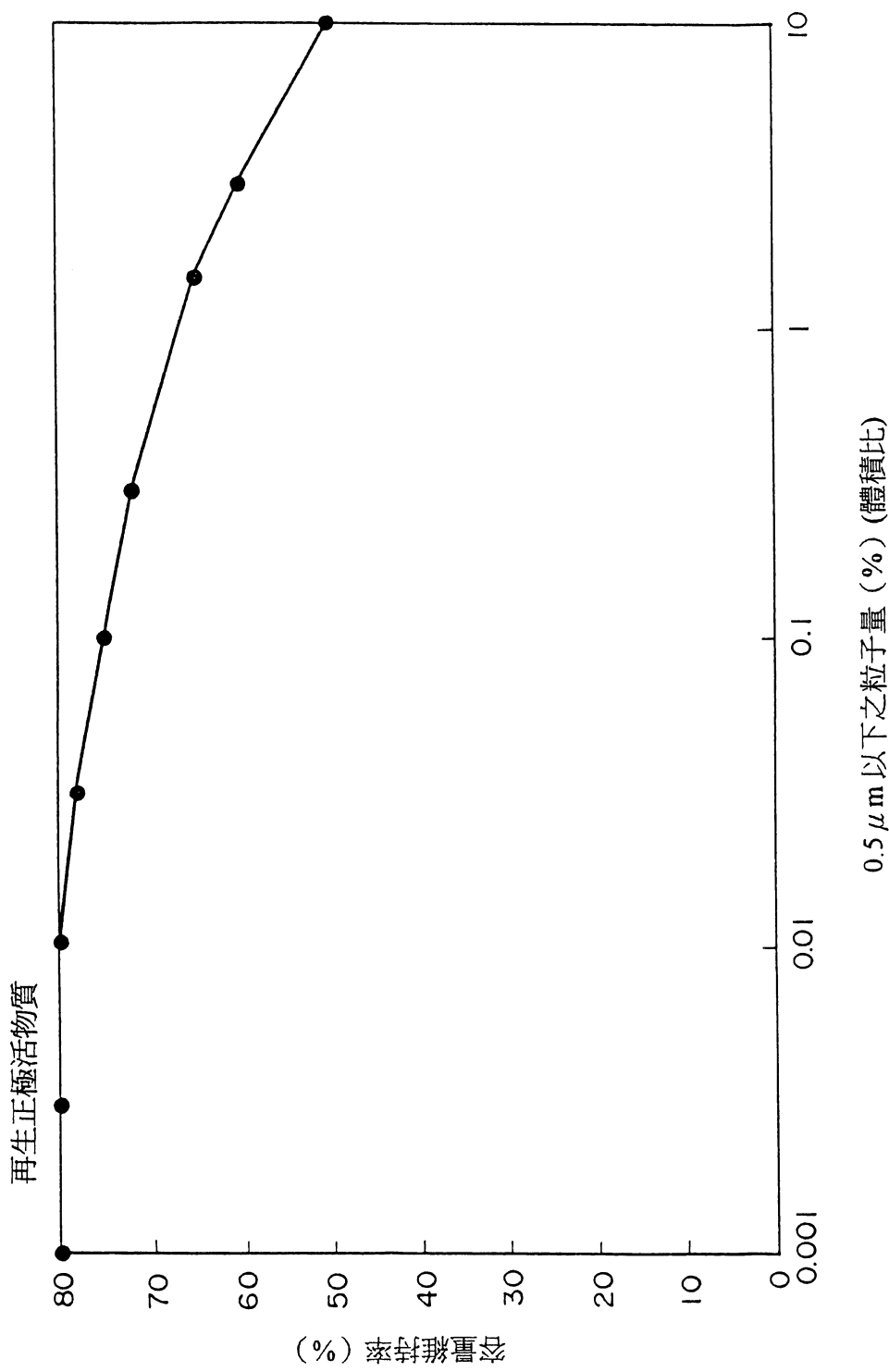
第 7 圖



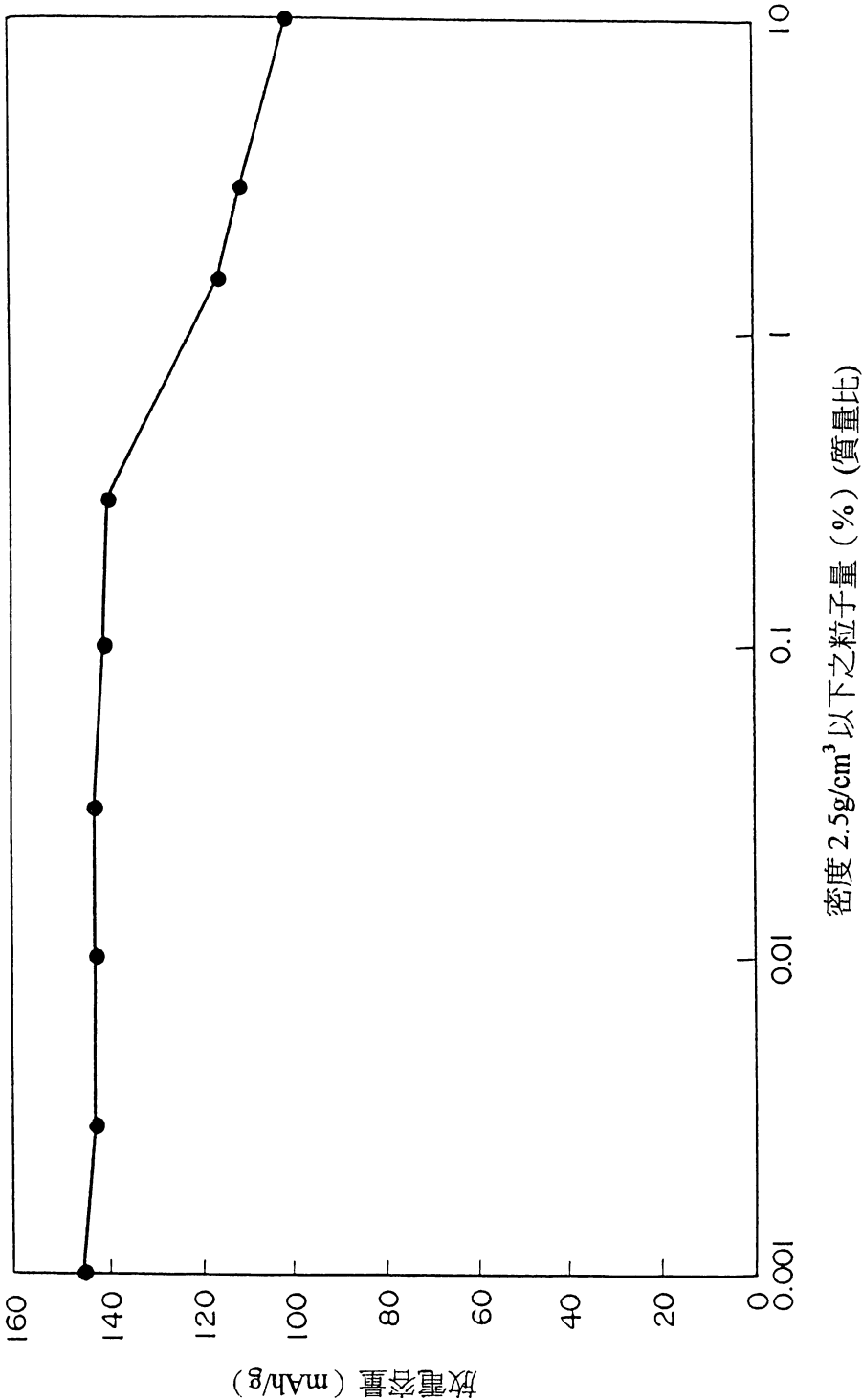
第 8 圖



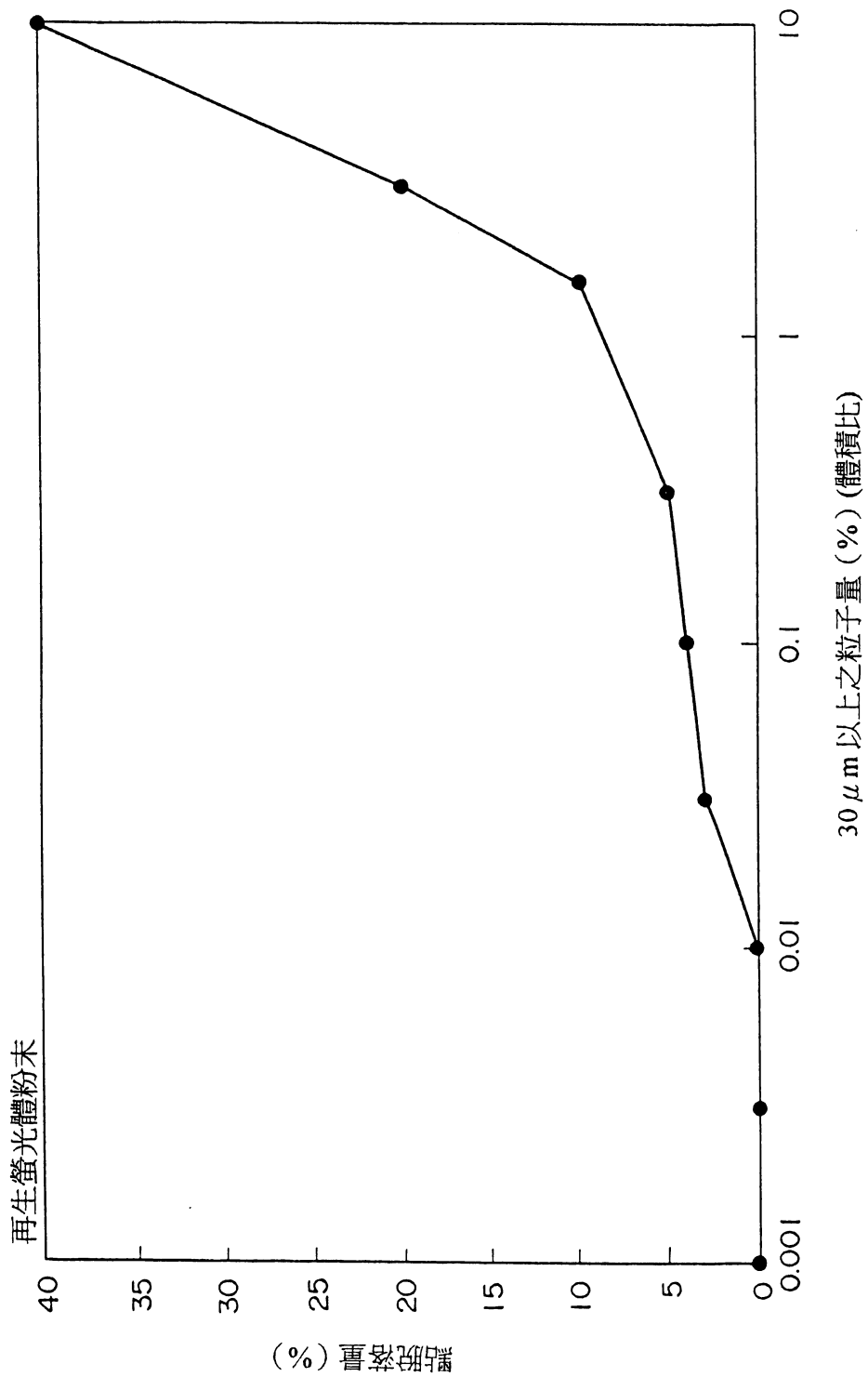
第 9 圖



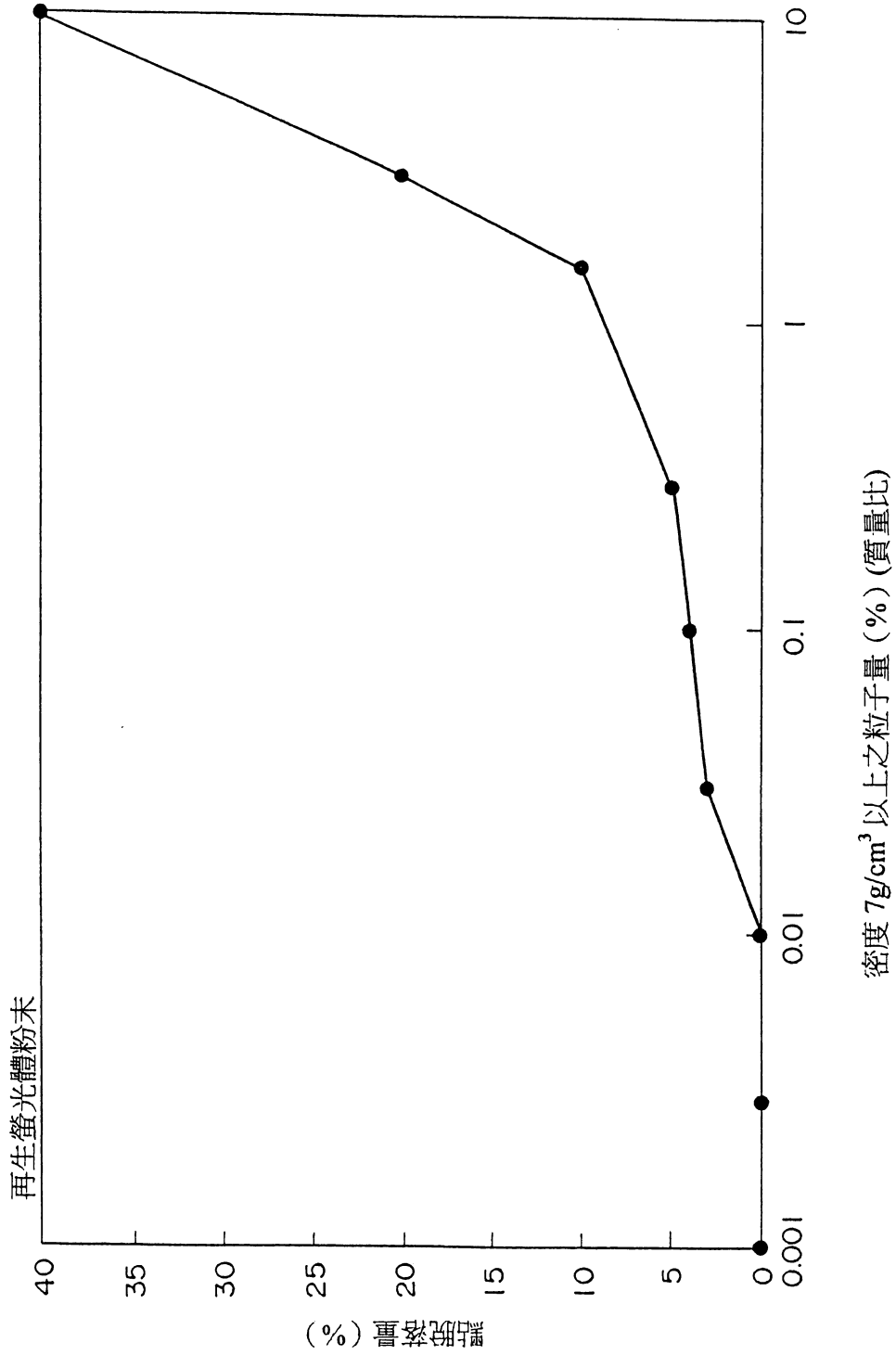
第 10 圖



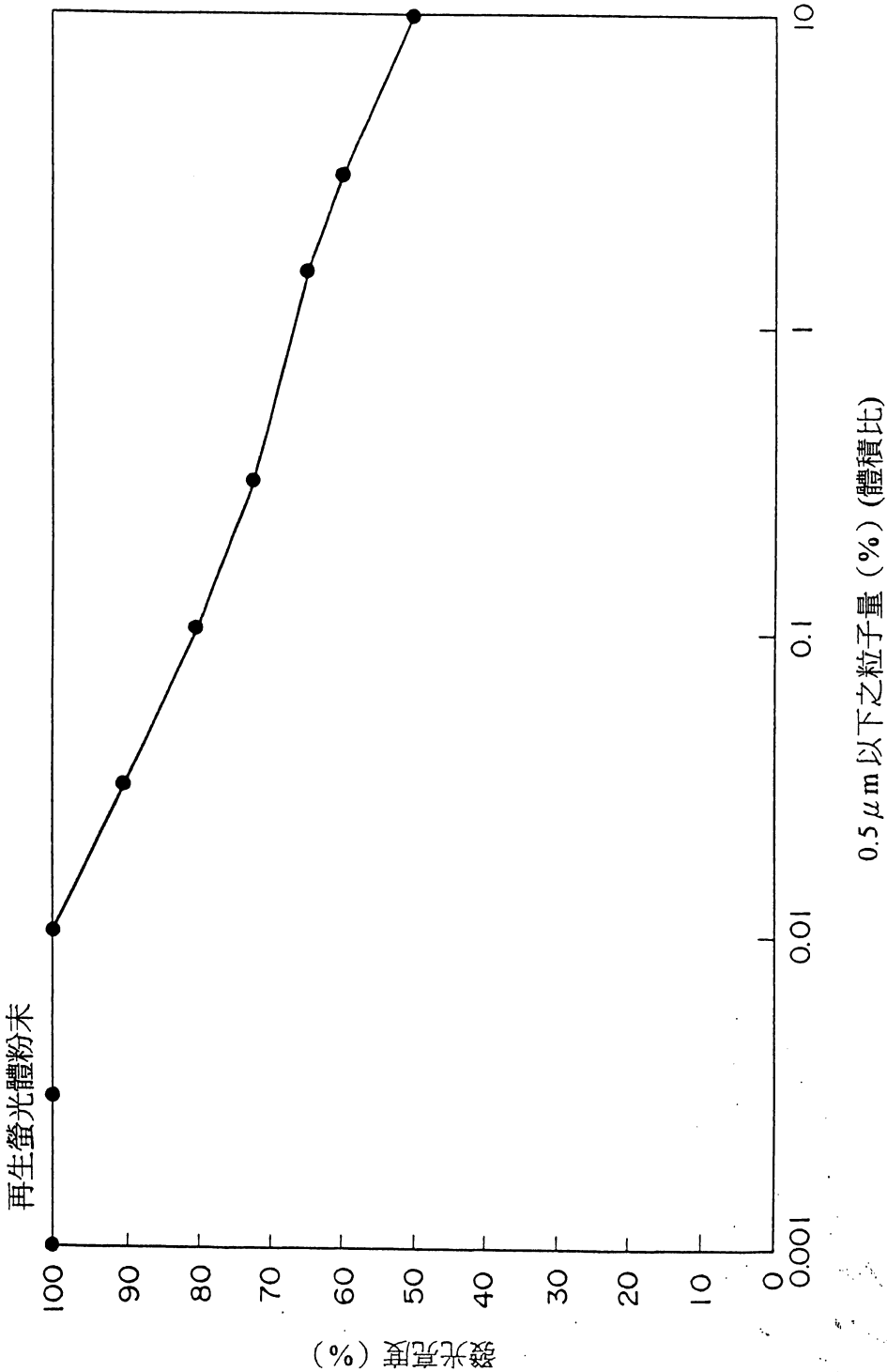
第 11 圖



第 12 圖



第 13 圖



第 14 圖

