發明專利說明書 200301581

（填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：91132910 ※IPC分類：H01M4/40,10/36

※ 申請日期：91 11 8

壹、發明名稱

（中文）正極材料及使用其之電池

（日文）正極材料およびそれを用いた電池

貳、發明人（共 1 人）

發明人 1 （如發明人超過一人，請填**說明書發明人續頁**）

姓名：（中文）李國華

（英文）GUOHUA LI

住居所地址：（中文）日本東京都品川區北品川六丁目七番35號

（英文）

國籍：（中文）日本 （英文）JAPAN

參、申請人（共 1 人）

申請人 1 （如申請人超過一人，請填**說明書申請人續頁**）

姓名或名稱：（中文）日商新力股份有限公司

（英文）SONY CORPORATION

住居所或營業所地址：（中文）日本東京都品川區北品川六丁目七番35號

（英文）

國籍：（中文）日本 （英文）JAPAN

代表人：（中文）安藤 國威

（英文）KUNITAKE ANDO

捌、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：** _____

☑ **本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：**

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號　順序註記】

1.日本；2001年11月09日；特願2001-344224

2._____

3._____

☑ **主張專利法第二十四條第一項優先權：**

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號　順序註記】

1.日本；2001年11月09日；特願2001-344224

2._____

3._____

4._____

5._____

6._____

7._____

8._____

9._____

10._____

☐ **主張專利法第二十五條之一第一項優先權：**

【格式請依：申請日；申請案號　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】

1._____

2._____

3._____

☐國外微生物　【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼　順序註記】

1._____

2._____

3._____

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

[發明之詳細說明]

[發明之所屬技術領域]

本發明係關於一種含有鋰複合氧化物之正極材料及使用其之電池，而該鋰複合氧化物乃包括：鋰(Li)、與錳(Mn)、鎳(Ni)及鈷(Co)所構成之群中的至少2種之第1元素、與選自鋁(Al)、鈦(Ti)、鎂(Mg)及硼(B)所構成之群中的至少一種之第2元素。

[習知技術]

近年，隨電子技術之進步，電子機器之高性能化、小型化及攜帶化急速進展。隨此，可長時間便利且經濟性使用之電源，乃持續研究著可再充電之二次電池。自以往，二次電池廣被人知者有鉛蓄電池、鹼蓄電池或鋰離子二次電池等。其中，鋰離子二次電池係可實現高輸出及高能量密度者備受矚目。

此鋰離子二次電池中，正極材料可使用例如金屬氧化物、金屬硫化物或聚合物。具體上已知有：TiS_2、MoS_2、$NbSe_2$或V_2O_5等不包含鋰之化合物、或$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$或$LiMn_2O_4$等包含鋰之鋰複合氧化物等。

其中，$LiCoO_2$係相對於鋰金屬電位而具有約4 V電位之正極材料已廣被使用、且具有高能量密度及高電壓、並在各方面均理想之正極材料。但，Co資源在地球上分布很廣且稀少，故，尚有很難穩定供給且材料成本很高之問題。

是故，替代$LiCoO_2$，期待以資源很豐富存在且廉價之鎳(Ni)

或錳(Mn)作為基礎之鋰複合氧化物。

[發明欲解決之課題]

然而，$LiNiO_2$係理論容量很大且具有高放電電位者，隨著充放電循環之進行而結晶構造會破壞，故招致放電量降低且熱安定性亦變差之問題仍存在。

又，擁有正尖晶石構造，具有外1所示之空間群的$LiMn_2O_4$，係具有與$LiCoO_2$同等之高電位且可得到高的電池容量，合成亦很容易，但，在高溫保存時之容量劣化會很大，進一步Mn溶解於電解液中之安定性或循環特性會不充分等問題仍殘留者。

[外1]

$Fd\bar{3}m$

進一步，具有層狀構造之$LiMnO_2$係可得到此$LiMn_2O_4$還更高容量，但，合成有困難，而且，若反覆充放電，構造會不定定，容量會降低。

本發明係有鑑於如此之問題點而構成者，其目的在於提供一種可實現很大放電量及高放電電壓、且得到優異之充放電特性的正極材料及使用其之電池。

[用以解決課題之方法]

本發明之正極材料係含有鋰複合氧化物(其包括：鋰、與錳、鎳及鈷所構成之群中的至少2種之第1元素、與鋁、鈦、鎂及硼所構成之群中的至少1種之第2元素)，相對於第1元素與第2元素之合計的鋰組成比(鋰/第1元素與第2元素之合計)就莫耳比係比1還大者。

本發明之電池係具備正極及負極以及電解質，而正極係含有鋰複合氧化物(其包括：鋰、與錳、鎳及鈷所構成之群中的至少2種之第1元素、與、鋁、鈦、鎂及硼所構成之群中的至少1種之第2元素)，相對於第1元素與第2元素之合計的鋰組成比(鋰/第1元素/第2元素之合計)就莫耳比係比1還大者。

在本發明之正極材料中，相對於第1元素與第2元素之合計的鋰組成比(鋰/第1元素與第2元素之合計)就莫耳比係比1還大，故充電時可得到很大的電氣容量，又，充電後在結晶構造中會殘留一定量的鋰，可保持結晶構造之安定性。

在本發明之電池中，係使用本發明之正極材料，故，可得到很大的放電量及優異的充放電特性。

[發明之實施形態]

以下，參照圖面詳細說明有關本發明之實施形態。

有關本發明之一實施形態的正極材料，係含有鋰複合氧化物(其包括：鋰、與錳、鎳及鈷所構成之群中的至少2種之第1元素、與、鋁、鈦、鎂及硼所構成之群中的至少1種之第2元素)。此鋰複合氧化物具有例如層狀構造。

第1元素係發揮氧化還原主體功能者，藉由含有錳、鎳、及鈷所構成之群中的至少2種，可實現大容量及高電位。尤其，若含有錳作為第1元素，可以廉價實現大容量及高電位，故佳。又，若進一步含有鈷作為第1元素，可使容量更大，故佳。第2元素係為使結晶構造安定化者，且在

第1元素之位置的一部分與第1元素置換而存在。

此鋰複合氧化物之化學式係例如以化學式3表示。

[化學式3]

$Li_aMI_bMII_cO_d$

式中，MI表示第1元素，MII表示第2元素，a、b、c及d宜分別滿足$1.0<a<1.5$，$0.9<b+c<1.1$，$1.8<d<2.5$之範圍內。

在化學式3中之鋰的組成a可在1至2的範圍內進行選擇，故，比1還大者可得到很大的容量，又，反之，若成為1.5以上，結晶構造會變化，容量會降低。更佳組成a之範圍為$1.1<a<1.5$。

又，化學式3中之第1元素與第2元素之合計的組成b+c、及氧之組成d亦不限於此範圍內，但，在此範圍外，具有單一相之層狀構造的化合物很難生成，結晶構造不安定，電池特性會下降。

此鋰複合氧化物係含有過剩鋰，對於第1元素與第2元素之合計的鋰組成比(鋰/第1元素與第2元素之合計)就莫耳比係比1還大。例如為化學式3所示之化學式，a、b及c係具有$a>b+c$之關係。藉含有過剩鋰，充電時可得到大的電氣容量，同時在充電後，在鋰複合氧化物之結晶構造中會殘留一定量的鋰，可維持結晶構造之安定性。

又，對於第1元素與第2元素之合計的鋰組成比(鋰/第1元素與第2元素之合計)就莫耳比係比1還大，且比1.5還小者為宜，以比1.1還大且比1.5還小者更佳。例如，若為化學式3所示之化學式，a、b及c宜為$1<a/(b+c)<1.5$之範圍內，若為

$1.1<a/(b+c)<1.5$之範圍內，更佳。在此範圍內可得到更大的容量。

具有如此構造之正極材料，可依各種方法來製造，但可藉由例如氫氧鋰(LiOH)、之氧化二錳(Mn_2O_3)、氫氧化鎳($Ni(OH)_2$)、氫氧化鈷($Co(OH)_2$)、硝酸鋁($Al(NO_3)_3•9H_2O$)、二氧化鈦(TiO_2)、草酸鎂($MgC_2O_4•2H_2O$)或三氧化二硼(B_2O_3)等之原料係需要而混合再進行燒成來製造。具體上，此等之原料以特定比混合，將乙醇用於分散劑中而藉粒磨機進行混合及粉碎後，在空氣中或氧氣中燒成。又，在原料中除上述外亦可使用各種碳酸鹽、硝酸鹽、草酸鹽、磷酸鹽、氧化物或氫氧化物。

如此所製造之正極材料例如可使用於如下之二次電池之正極。

圖1係表示一使用本實施形態之正極材料的二次電池斷面構造。此二次電極係所謂銅板型者，於外裝罐11內所收容之圓板狀正極12與外裝杯13內所收容之圓板狀負極14乃介由分隔層15而積層外。外裝罐11及外裝杯13之內部係由液狀電解質即電解液16充滿，外裝罐11及外裝杯13之周緣部係介由絕緣墊圈17而封緊來密閉。

外裝罐11及外裝杯13係分別以例如不銹鋼或鋁等之金屬來構成，外裝罐11係發揮正極12之集電體功能，外裝杯13係發揮負極14之集電體功能。

正極12係例如含有本實施形態之正極材料作為正極活物質，並由碳黑或石墨等之導電劑、與聚偏氟化乙烯等之黏

結劑一起構成。亦即，此正極12含有上述之鋰複合氧化物。此正極12係例如混合正極材料與導電劑與黏結劑而調整正極合劑後，壓縮成型此正極合劑而形成顆粒形狀來製作。又，正極材料、導電劑及黏結劑外，尚可添加N-甲基-2-吡咯烷酮等之溶劑而混合，以調製正極合劑，使此正極合劑乾燥後，進行壓縮成型。其時，正極材料即使直接使用，或乾燥再使用，任一者均可，但，若與水接觸，會進行反應，有損作為正極材料之功能，故宜充分乾燥。

負極14之構成係例如含有可使鋰金屬、鋰合金或鋰吸附及脫離之材料中的任一種或二種以上。可使鋰吸附、脫離之材料可舉例如：碳質材料、金屬化合物、矽、矽化合物或導電性聚合物，此等之任一種或二種以上混合而使用。碳質材料可舉例石墨、難石墨化性碳或易石墨化性碳等，金屬化合物可舉例$SnSiO_3$、或SnO_2等之氧化物，導電性聚合物可舉例：聚乙炔或聚吡咯等。其中，碳質材料係充放電時所產生之結晶構造的變化非常少，並可得到高的充放電量，同時，可得到良好的循環特性，故佳。

再者，於負極14含有可使鋰吸附、脫離之材料時，負極14係例如與聚偏氟化乙烯等之黏結劑一起構成。此時，負極14係例如混合可使鋰吸附、脫離之材料與黏結劑而調整負極合劑後，使所得到之負極合劑壓縮成型而形成顆粒形狀來製作。又，除可使鋰吸附、脫離之材料及黏結劑外，尚可藉由添加N-甲基-2-吡咯烷酮等之溶劑而混合，以調整負極合劑，使此負極合劑乾燥後，進行壓縮成型。

分隔層15係隔離正極12與負極14，防止兩極接觸造成之電流短路，同時並使鋰離子通過。此分隔層15係藉由例如以聚四氟乙烯、聚丙烯或聚乙烯等所構成的合成樹脂製之多孔質膜、或、陶瓷製之不織布等的無機材料所構成之多孔質膜所構成，亦可為積層此等二種以上之多孔質膜的構造。

電解液16係於溶劑中使鋰鹽溶解成為電解質鹽者，藉鋰鹽電離以顯示離子傳導性。鋰鹽宜為$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$或$LiN(CF_3SO_2)_2$等，此等之中的任一者或二種以上混合而使用之。

溶劑宜為碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸亞乙烯酯、γ-丁內酯、環丁碼、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、2-甲基四氫呋喃、3-甲基-1,3-二氧雜戊環、丙酸甲酯、酪酸甲酯、二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯或二丙基碳酸酯等之非水溶劑，混合此等之中的任一種或二種以上而使用之。

此二次電池係如以下般進行作用。

在此二次電池中，若進行充電，例如，例如鋰離子會從正極12脫離，介由電解液16而吸附於負極14。若進行放電，例如鋰離子會從負極14脫離，介由電解液16而吸附於正極12中。此處，因正極12乃含有鋰複合氧化物(其係含有錳、鎳及鈷所構成之群中的至少二種作為第1元素)，故，可得到很大的放電量及高的放電電位。又，此鋰複合氧化物係含有第2元素，故結晶構造安定，且充放電循環所造成之放

電量降低很少。進一步，此鋰複合氧化物含有過剩的鋰，故充電量會提高，且，可得到很大的放電量，同時，即使在充電後，正極12會殘留一定量的鋰，鋰複合氧化物之結晶構造的安定性會更提高，可得到更優異之充放電循環特性。

如此，若依本實施形態之正極材料，因含有鋰複合氧化物(其係含有錳、鎳及鈷所構成之群中的至少二種作為第1元素)，故，可得到大容量及高電位，同時並可得到良好的經濟性。又，鋰複合氧化物含有第2元素，故，可使結晶構造安定化，並提高充放電循環特性。進一步，對於鋰複合氧化物中之第1元素與第2元素的合計之鋰組成化(鋰/第1元素與第2元素之合計)就莫耳比係比1還大，故，可更提高充電時之電氣容量，同時，即使在充電後，在結晶構造中亦會殘留一定量的鋰，可更提高結晶構造的安定性。

因此，若使用此正極材料，具有很大的放電量、高放電電位及優異的充放電循環特性，且可得到經濟上亦優異之二次電池。

尤其，若含有錳作為第1元素，可以廉價實現大容量及高電位，若進一步含有鈷作為第1元素，可更增大容量。

又，若使鋰複合氧化物之組成如表示於化學3般形成於$1.0<a<1.5$、$0.9<b+c<1.1$、$1.8<d<2.5$之範圍內，可更提高容量。

[實施例]

進一步，更詳細說明本發明之具體實施例。

(實施例1~4)

首先，使氫氧化鋰一水和物($LiOH\bullet H_2O$)、三氧化二錳、氫氧化鎳、氫氧化鈷與硝酸鋁藉粒研磨機充分地混合及粉碎於用來作為分散劑之乙醇。其時，使原料之調配莫耳比以實施例1~5如表示於表1般變化。然後，所得到之混合物在空氣中以600℃~900℃燒成12小時，合成具有表2所示之組成的鋰複合氧化物 $Li_aMI_bMII_cO_2$，具體上係合成 $Li_aMn_{0.5}Ni_{0.2}Co_{0.2}Al_{0.1}O_2$。

[表1]

	調配莫耳比				
	$LiOH\bullet H_2O$	Mn_2O_3	$Ni(OH)_2$	$Co(OH)_2$	$Al(NO_3)_3\bullet 9H_2O$
實施例1	1.1	0.25	0.2	0.2	0.1
實施例2	1.2	0.25	0.2	0.2	0.1
實施例3	1.3	0.25	0.2	0.2	0.1
實施例4	1.4	0.25	0.2	0.2	0.1
比較例1	1.0	0.25	0.2	0.2	0.1
比較例2	1.0	0	0.8	0.2	0

[表 2]

	$Li_aMI_bMII_cO_2$				
	第1元素 MI	第2元素 MII	a	b	c
實施例1	$(Mn_{5/9}Ni_{2/9}Co_{2/9})$	Al	1.1	0.9	0.1
實施例2	$(Mn_{5/9}Ni_{2/9}Co_{2/9})$	Al	1.2	0.9	0.1
實施例3	$(Mn_{5/9}Ni_{2/9}Co_{2/9})$	Al	1.3	0.9	0.1
實施例4	$(Mn_{5/9}Ni_{2/9}Co_{2/9})$	Al	1.4	0.9	0.1
比較例1	$(Mn_{5/9}Ni_{2/9}Co_{2/9})$	Al	1.0	0.9	0.1
比較例2	$(Ni_{4/5}Co_{1/5})$	—	1.0	1.0	0

有關所得到之實施例1~4的鋰複合氧化物，測定粉末X線繞射圖案。在X線繞射裝置中係使用利佳庫RINT2500之旋轉對陰極型。又，此X線繞射裝置係具備縱標準型半徑185 mm者作為測角計，同時Kβ過濾器等之過濾器係不使用，而藉波高分析器與計數單色器之組合以進行X線之單色化，藉閃爍計數器檢測特定X線之型態者。測定係使用CuKα(40 kV，100 mA)係為特定X線，使對試料面之入射角度DS及對試料面之繞射線構成的角度RS分別為1°，入射狹縫之幅寬SS為0.15 mm，以連續掃描(掃描範圍2θ=10°~90°、掃描速度4°/min)藉反射法來進行。

其結果，所得到之實施例1~4的鋰複合氧化物任一者均具有層狀構造。有關燒成溫度700℃之情形代表實施例1~4的繞射圖案表示於圖2中。實施例3之繞射圖案對於燒成溫

度650℃、700℃、750℃、及800℃之情形下分別表示於圖3中。

又，在實施例1中於21°及33°~34°等略可看到顯示雜質之譜峯，但，在實施例2~4中幾乎看不到。

進一步，使用所得到之實施例1~4的鋰複合氧化物，而製作如圖1所示之銅板型電池，研究充放電特性，並進行正極材料之特性評估。

電池之正極12係如下般進行製作。首先，使所合成之鋰複合氧化物$Li_aMI_bMII_cO_2$乾燥而秤取60 mg作為正極材料，使用導電劑即石墨及黏結劑即聚偏氟化乙烯(Aldrich #1300)、以及溶劑即N-甲基-2-吡咯烷酮而進行混練，形成糊狀之正極合劑。又，正極材料、石墨及聚偏氟化乙烯之比率係正極材料85質量%、石墨10重量%、聚偏氟化乙烯5重量%。然後，使此正極合劑與由鋁所構成之網狀集電體一起顆粒化，在乾燥氬氣(Ar)氣流中以100℃乾燥1小時，形成正極12。

於負極14使用沖打成圓板狀之鋰金屬板，於分隔層15係使用聚丙烯製之多孔質膜，於電解液16係使用一種在碳酸乙烯酯與碳酸二甲酯以1:1之體積比混合而成的溶劑中以1 mol/l之濃度溶解$LiPF_6$作為鋰鹽。電池之大小係直徑20 mm、高度1.6 mm。

又，充放電係如以下般實施。首先，以定電流進行定電流充電至電池電壓達到4.5 V後，以4.5 V之定電壓進行定電壓充電至電流為0.05 mA/cm^2。繼而，以定電流進行定電流

放電至電池電壓達到2.5 V。其時，此充放電係在常溫(23℃)中進行。

將代表實施例3中之燒成溫度700℃時的充放電曲線表示於圖4中，同時並將其情況下之第1循環的充電量及放電量表示於表3中。又，在圖4中實線為第1循環、短虛線為第2循環、長虛線為第3循環之充放電曲線。

[表3]

	充電量(mAh/g)	放電量(mAh/g)
實施例3	250	203
比較例1	178	158
比較例2	203	178

又，對於實施例3，將燒成溫度與第1循環之放電量的關係表示於圖5中，有關實施例1~4在燒成溫度700℃的情形，將鋰之組成a與第1循環之放電量的關係表示於圖6中，有關實施例3在燒成溫度700℃的情形下，將充放電循環數與放電量之關係表示於圖7中。

相對於實施例1~4之比較例1，2，除將原料之調配莫耳比如表1所示般改變外，與實施例1~4同樣做法而合成具有表2所示組成之鋰複合氧化物 $Li_aMI_bMII_cO_2$，具體上係合成 $LiMn_{0.5}Ni_{0.2}Co_{0.2}Al_{0.1}O_2$ 或 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$。比較例1係使鋰之組成a為1.0，使相對於第1元素與第2元素之合計的鋰組成比a/(b+c)為1，其餘係與實施例1~4組成相同。比較例2係以鋰之組成a為1.0，使相對於第1元素與第2元素之合計的鋰組成比a/(b+c)為1，同時不含第1元素即錳及第2元素。

有關比較例1，2之鋰複合氧化物，與實施例1~4同樣做法而測定粉末X線繞射圖案。其結果，可知比較例1，2之鋰複合氧化物亦具有層狀構造。將比較例1之繞射圖案在燒成溫度650℃、700℃及750℃下之情形分別表示於圖8中，將比較例2之繞射圖案在燒成溫度780℃下之情形表示於圖9中。又，在比較例1中係與實施例1同樣地可看到顯示雜質譜峯。

又，使用比較例1，2之鋰複合氧化物，與實施例1~4同樣做法而製作銅板型之電池，同樣方式而進行特性評估。將代表比較例1之燒成溫度700℃時的充放電曲線表示於圖10中，將代表比較例2之燒成溫度780℃時的充放電曲線表示於圖11中，將在其等情形之第1循環的充電量及放電量表示於表3中。又，圖10及圖11中之充放電曲線為第1循環。

從圖4、圖10、圖11及表3可知，若依相對於第1元素與第2元素之合計的鋰組成比a/(b+c)為1.3即實施例3，組成比a/(b+c)乃比1.0之比較例1，2還更可得到有關充電量及放電量較大的值。亦即，若使對於第1元素與第2元素之合計的鋰組成比a/(b+c)較1.0更大，可增大充電量，亦可增加放電量。又，在比較例1中，係放電末期之電壓會降低。認為此係因結晶構造起變化。亦即，若使對於第1元素與第2元素之合計的鋰組成比a/(b+c)較1.0還更大，認為可提高結晶構造之安定性。

又，從圖5可知，可得到比燒成溫度為700℃時還更大的放電量。

又，從圖6可知，放電量係若增大鋰的組成a則會變大，a在1.3前後顯示極大值後，可看到變小之傾向。亦即，若使鋰之組成a在1.0<a<1.5之範圍內，進一步在1.1<a<1.5之範圍內，或，若使對於第1元素與第2元素之合計的鋰組成比a/(b+c)在1.0<a<(b+c)<1.5之範圍內，進一步在1.1<a/(b+c)<1.5之範圍內，可得到更大的放電量。

進一步，從圖7可知，若依實施例3，即使反覆充放電亦幾乎看不到放電量之劣化。亦即，若使相對於第1元素與第2元素之合計的鋰組成比a/(b+c)較1.0還大，可得到優異之充放電循環特性。

尚且，從圖4及圖11可知，含有錳作為第1元素之實施例3，可得到比不含錳之比較例2更高的電池電壓。亦即，若含有錳作為第1元素，可得到更高的放電電壓。

又，相對於實施例1~4的比較例3，係以表4所示之調配莫耳比進行調配氫氧化鋰一水和物與三氧化二錳與硝酸鉻($Cr(NO_3)_3 \bullet 9H_2O$)，再使用乙醇作為分散劑而藉粒研磨機充分混合及粉碎後，在空氣中以1000℃燒成12小時，俾合成含有鉻(Cr)作為第2元素之鋰複合氧化物$LiMn_{0.9}Cr_{0.1}O_2$。

[表4]

	調配比		
	$LiOH \bullet H_2O$	Mn_2O_3	$Cr(NO_3)_3 \bullet 9H_2O$
比較例3	1.0	0.45	0.1

有關比較例3之鋰複合氧化物，亦與實施例1~4同樣做法而測定粉末X線繞射圖案。其結果，可知有關比較例3之鋰

複合氧化物亦具有層狀構造。將比較例3之繞射圖案表示於圖12中。

又，使用比較例3之鋰複合氧化物，與實施例1~4同樣做法而製作銅板型電池，同樣做法而進行特性評估。將比較例3之充放電曲線表示於圖13中。在圖13中，實線為第1循環，短虛線為第2循環，長虛線為第3循環，1點虛線為第4循環，點線為第5循環之充放電曲線。

從圖4及圖13可知，對於含有鋁作為第2元素之實施例3，含有鉻作為第2元素之比較例3中，第1循環之充電量係大至252 mAh/g，但第1循環之放電量小至148 mAh/g。又，若反覆充放電循環，充電量及放電量會減少，同時放電電壓亦降低。亦即，若含有鋁作為第2元素，可使結晶構造安定化，但，即使含有鉻作為第2元素，亦無法得到如其之效果。

(實施例5)

除了將原料之調配莫耳比如表5所示般改變外，其餘與實施例1~4同樣地，合成具有表6所示之組成的鋰複合氧化物 $Li_aMI_bMII_cO_2$，具體上合成 $Li_{1.3}Mn_{0.5}Ni_{0.4}Al_{0.1}O_2$。實施例5係除使第1元素之組成形成 $(Mn_{5/9}Ni_{4/9})$ 外，其餘均與實施例3組成相同。

[表5]

	調配莫耳比				
	$LiOH•H_2O$	Mn_2O_3	$Ni(OH)_2$	$Co(OH)_2$	$Al(NO_3)_3•9H_2O$
實施例5	1.3	0.25	0.4	0	0.1

[表 6]

	$Li_aMI_bMII_cO_2$				
	第1元素 MI	第2元素 MII	a	b	c
實施例5	$(Mn_{5/9}Ni_{4/9})$	Al	1.3	0.9	0.1

有關實施例5之鋰複合氧化物，亦與實施例1~4同樣做法而測定粉末X線繞射圖案。其結果可知有關實施例5之鋰複合氧化物亦具有層狀構造。代表實施例5之繞射圖案有關燒成溫度750℃之情形表示於圖14中。

又，使用實施例5之鋰複合氧化物，與實施例1~4同樣做法而製作銅板型電池，同樣做法而進行特性評估。代表實施例5中之燒成溫度600℃時的充放電曲線表示於圖15中，同時並將其情形下之第1循環的充電量及放電量與實施例3之結果合併表示於表7中。

[表 7]

	充電量(mAh/g)	放電量(mAh/g)
實施例3	250	203
實施例5	215	175

從圖4，圖15及表7可知，含有鈷作為第1元素之實施例3，乃比不含鈷之實施例5，更可得到有關充電量及放電量均大的值。亦即，若於第1元素進一步含有鈷，可得到更大的容量。

又，在上述實施例中，係舉一例說明有關鋰複合氧化物之組成，但，若為在上述實施形態說明之組成的範圍內，即使具有其他之組成者，亦可得到同樣的效果。

以上，舉出實施形態及實施例而說明本發明，但，本發明不只限於上述實施形態及實施例，可做各種變形。例如，在上述實施形態及實施例中，係說明有關鋰複合氧化物含有鋰、第1元素、第2元素與氧之情形，但，進一步亦可含有其他之元素。

又，在上述實施形態及實施例中，係說明有關含有上述組成之鋰複合氧化物作為正極材料的情形，但，除此鋰複合氧化物外，尚可混合$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$或$LiMn_2O_4$等之其他鋰複合氧化物、或鋰硫化物、或$LiMn_xFe_yPO_4$等之含有鋰的磷酸鹽、或高分子材料等。

進一步，在上述實施形態及實施例中，係說明有關液狀電解質即電解液的情形，但，亦可使用其他之電解質。其他之電解質可舉例如：使電解液保持於高分子化合物之凝膠狀電質質、使電解質鹽分散於一具有離子傳導性之高分子化合物的有機固體電解質、電離子傳導性陶瓷、離子傳導性玻璃或離子性結晶等所構成的無機固體電解質、或、此等無機固體電解質與電解液混合而成者、或、此等之無機固體電解質與凝膠狀電解質或有機固體電解質混合而成者。

尚且，在上述實施形態及實施例中，具體地舉例說明銅板型之二次電池，但，本發明係同樣地亦可適用於有關具

有其他構造之圓筒型、或具有按鈕型或角型等其他形狀之二次電池、或具有捲繞構造等之其他構造的二次電池。

進而又，在上述實施形態及實施例中，係說明有關本發明之正極材料用在二次電池的情形，但，同樣地亦可適用一次電池等之其他電池。

[發明之效果]

如以上說明般，若依申請專利範圍第1項乃至第3項之任一項記載的正極材料，因含有鋰複合氧化物(其係含有錳、鎳及鈷所構成之群中的至少二種)係為第1元素，故，可得到大容量及高電位，同時亦可得到良好的經濟性。又，鋰複合氧化物含有第2元素，故可使結晶構造安定化，並提高充放電循環特性。進一步，對於在鋰複合氧化物中之第1元素與第2元素的合計之鋰組成比(鋰/第1元素與第2元素之合計)就莫耳比較1還更大，故可更提高充電時之電氣容量，同時並於充電後在結晶構造中亦會殘留一定量的鋰，可更提高結晶構造之安定性。

尤其，若依申請範圍第2項之正極材料，因含有錳作為第1元素，故可廉價地實現大容量及高電位。

又，若依申請專利範圍第3項之正極材料，使鋰複合氧化物之組成如表示於化學式1般在$1.0<a<1.5$、$0.9<b+c<1.1$、$a>b+c$、$1.8<d<2.5$之範圍內，故可更提高容量。

進一步，若依申請專利範圍第4乃至第6項之電池，因使用本發明之正極材料，可得到大的放電量、高的放電電位及優異之充放電循環特性，同時並亦可得到優異之經濟

性。

[圖面之簡單說明]

圖1係表示使用本發明之一實施形態的正極材料，其二次電池構成之斷面圖。

圖2係表示本發明實施例1~4之正極材料的X線繞射圖案之特性圖。

圖3係表示本發明實施例3之正極材料的X線繞射圖案之特性圖。

圖4係表示本發明實施例3之充放電曲線的特性圖。

圖5係表示本發明實施例3之燒成溫度與放電量的關係特性圖。

圖6係表示本發明實施例1~4之鋰組成與放電量的關係特性圖。

圖7係表示本發明實施例3之充放電循環次數與放電量之關係特性圖。

圖8係表示比較例1之正極材料的X線繞射圖案特性圖。

圖9係表示比較例2之正極材料的X線繞射圖案特性圖。

圖10係表示比較例1之充放電曲線的特性圖。

圖11係表示比較例2之充放電曲線的特性圖。

圖12係表示比較例3之正極材料的X線繞射圖案特性圖。

圖13係表示比較例3之充放電曲線的特性圖。

圖14係表示實施例5之正極材料的X線繞射圖案特性圖。

圖15係表示實施例5之充放電曲線特性圖。

<圖式代表符號說明>

11	外裝罐
12	正極
13	外裝杯
14	負極
15	分隔層
16	電解液
17	墊圈

肆、中文發明摘要

本發明係提供一種可實現大容量的放電量及高放電電壓，且可得到優異充放電特性之正極材料及使用其之電池。

本發明係使分隔層15介於正極12與負極14之間而配置著。正極12係含有以$Li_aMI_bMII_cO_d$所示之鋰複合氧化物。MI係表示選自Mn、Ni及Co所構成之群中的至少2種，MII表示選自Al、Ti、Mg及B所構成之群中的至少一種。a、b、c及d係可分別滿足$1.0<a<1.5$、$0.9<b+c<1.1$、$a>b+c$、$1.8<d<2.5$之範圍內的值。藉由含過量之鋰，可提高充電量，同時即使在充電後結晶構造中亦會殘留一定量的鋰，可提高結晶構造之安定性。

伍、日文發明摘要

容大きい放電容量および高い放電電圧を実現し、かつ優れた充放電特性を得ることができる正極材料およびそれを用いた電池を提供する。

正極１２と負極１４とがセパレータ１５を間に介して配置されている。正極１２はＬｉａＭＩｂMIIｃＯｄで表されるリチウム複合酸化物を含む。ＭＩはＭｎ，ＮｉおよびＣｏからなる群のうちの少なくとも２種を表し、MIIはＡｌ，Ｔｉ，ＭｇおよびＢからなる群のうちの少なくとも１種を表す。ａ，ｂ，ｃおよびｄは１．０＜ａ＜１．５，０．９＜ｂ＋ｃ＜１．１，ａ＞ｂ＋ｃ，１．８＜ｄ＜２．５をそれぞれ満たす範囲内の値である。リチウムを過剰に含むことにより、充電容量を向上させることができると共に、充電後でも結晶構造中に一定量のリチウムが残り、結晶構造の安定性を向上させることができる。

拾、申請專利範圍

1. 一種正極材料，其特徵在於：含有鋰複合氧化物，其係包含鋰(Li)、選自錳(Mn)、鎳(Ni)、及鈷(Co)所構成之群中的至少2種之第1元素、與選自鋁(Al)、鈦(Ti)、鎂(Mg)及硼(B)所構成之群中的至少一種之第2元素；

   相對於前述第1元素與第2元素之合計的前述鋰組成比(鋰/第1元素與第2元素之合計)，就莫耳比係較1還大。

2. 根據申請專利範圍第1項之正極材料，其中前述第1元素係含有錳。

3. 根據申請專利範圍第1項之正極材料，其中前述鋰複合氧化物之化學式係以下列化學式1表示：

   (化學式1)

   $Li_aMI_bMII_cO_d$

   (式中，MI係表示第1元素，MII表示第2元素，a、b、c及d係在分別滿足$1.0<a<1.5$、$0.9<b+c<1.1$、$a>b+c$、$1.8<d<2.5$之範圍內)。

4. 一種電池，係具備正極及負極以及電解質，其特徵在於：前述正極含有鋰複合氧化物，其包含鋰(Li)、選自錳(Mn)、鎳(Ni)及鈷(Co)所構成之群中的至少2種之第1元素、與選自鋁(Al)、鈦(Ti)、鎂(Mg)及硼(B)所構成之群中的至少一種之第2元素；

   相對於前述第1元素與第2元素之合計的前述鋰組成比(鋰/第1元素與第2元素之合計)，就莫耳比係較1還大。

5. 根據申請專利範圍第4項之電池，其中前述第1元素係含

有錳。

6. 根據申請專利範圍第4項之電池，其中前述鋰複合氧化物之化學式係以下列化學式2表示：

(化學式2)

$Li_aMI_bMII_cO_d$

(式中，MI為第1元素，MII為第2元素，a、b、c及d係在分別滿足 $1.0<a<1.5$、$0.9<b+c<1.1$、$a>b+c$、$1.8<d<2.5$ 之範圍內)。

拾壹、圖式

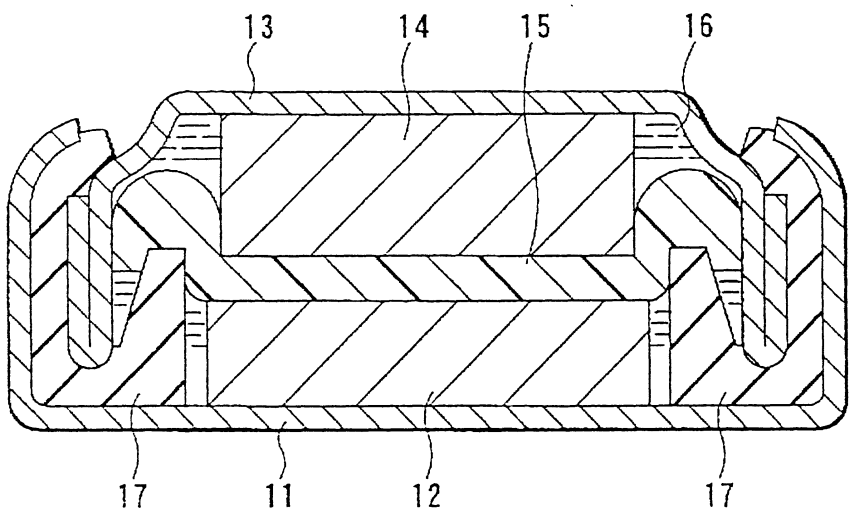


圖 1

圖式續頁

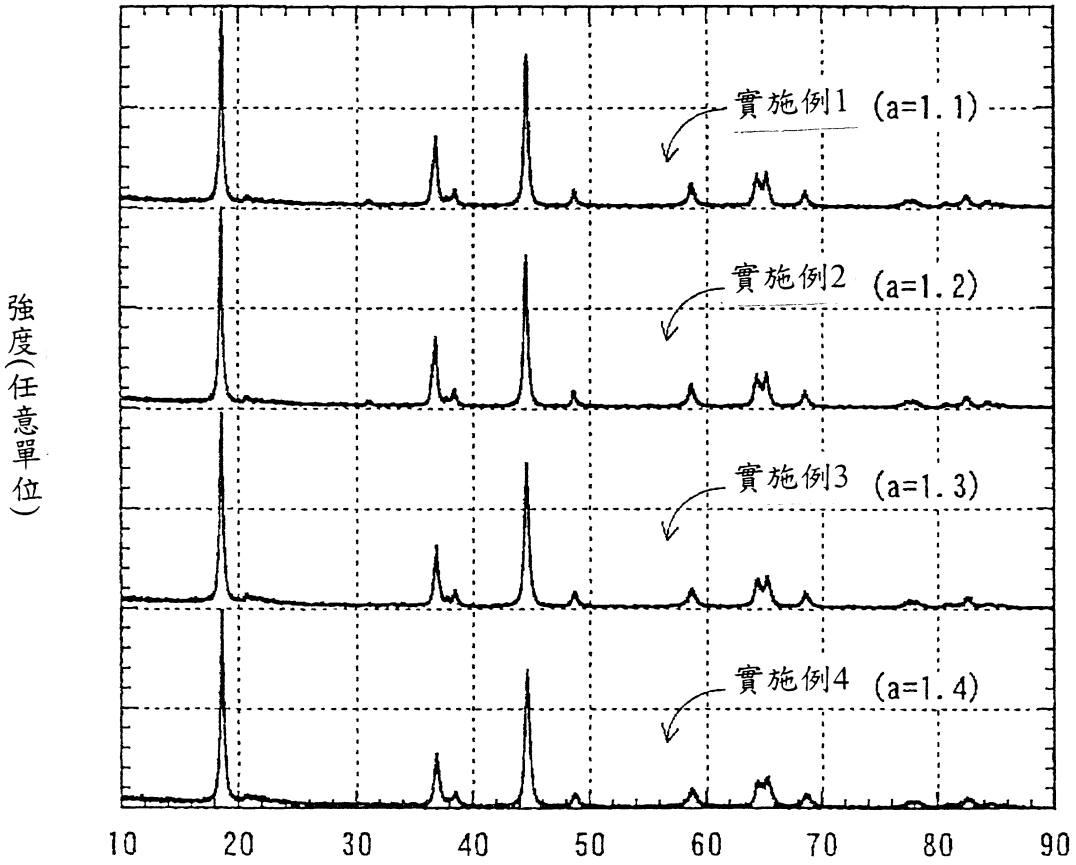

實施例1 (a=1.1)
實施例2 (a=1.2)
實施例3 (a=1.3)
實施例4 (a=1.4)
強度(任意單位)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
繞射角2θ (°)

圖 2

圖式續頁

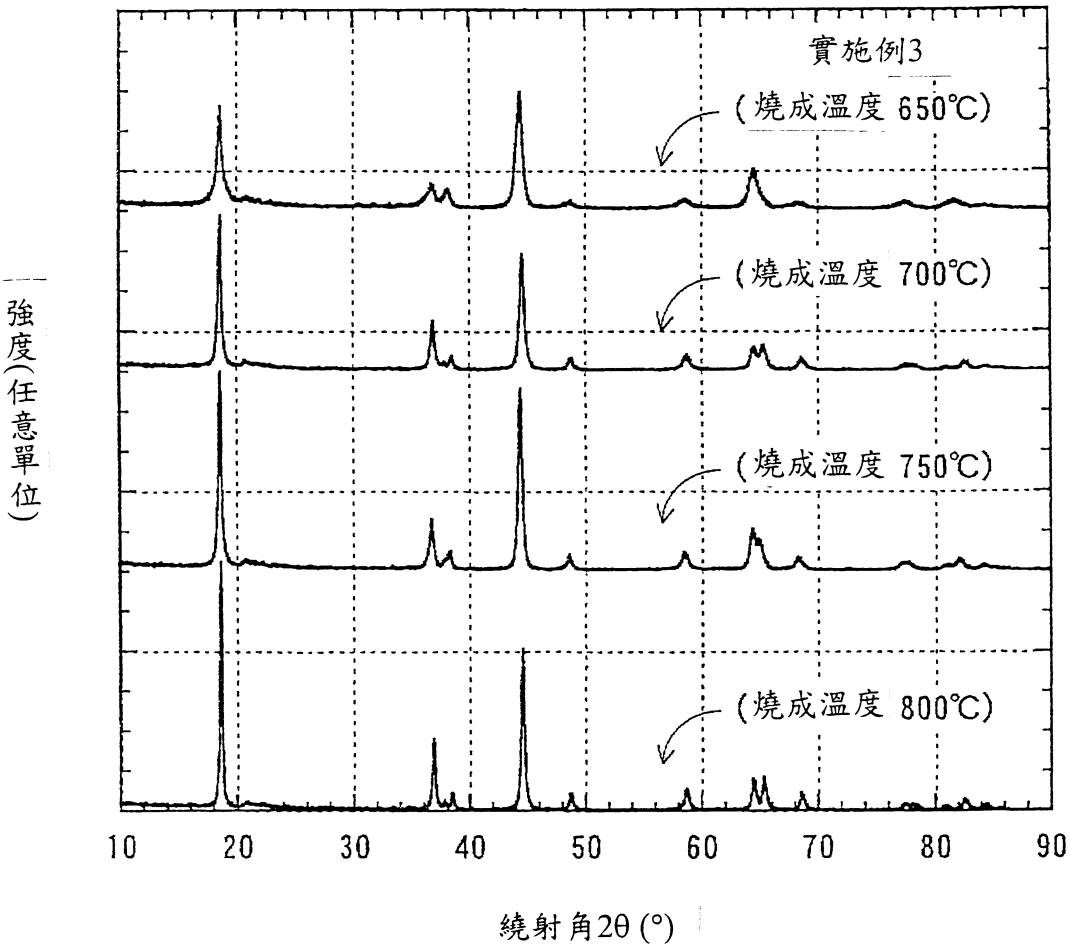

實施例3
(燒成溫度 650℃)
(燒成溫度 700℃)
(燒成溫度 750℃)
(燒成溫度 800℃)
強度(任意單位)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
繞射角2θ (°)

圖 3

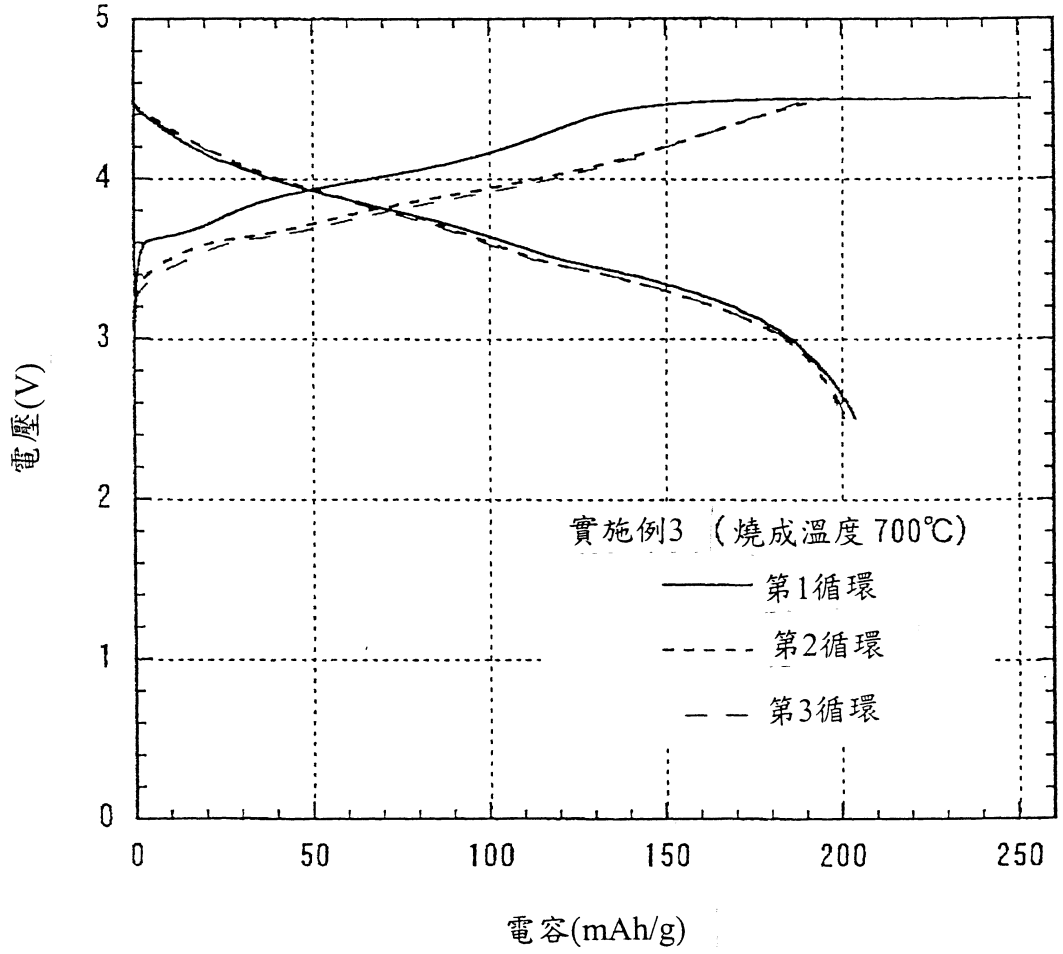

5
4
3
2
1
0
電壓(V)
0
50
100
150
200
250
電容(mAh/g)
實施例3 （燒成溫度 700℃）
第1循環
第2循環
第3循環

圖　4

圖式續頁

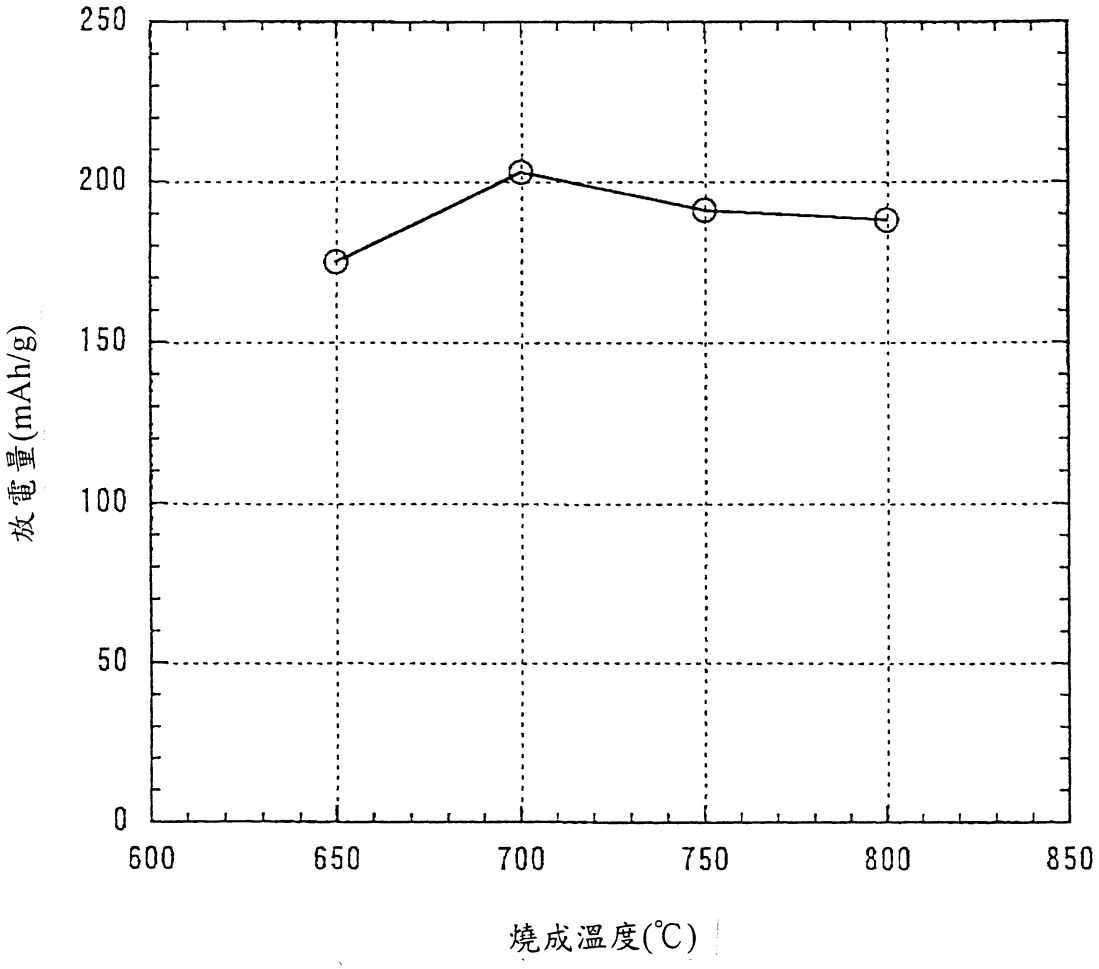


圖　5

圖式續頁

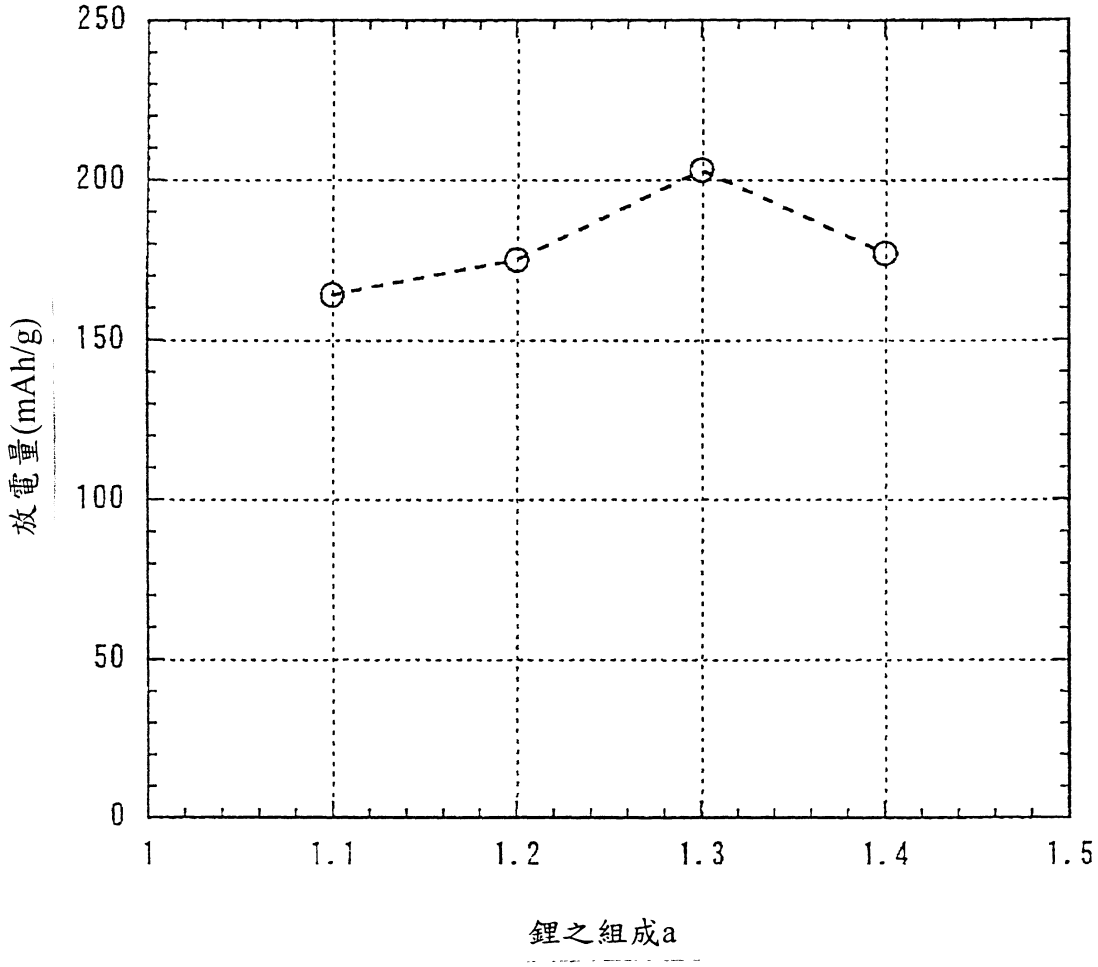


圖　6

圖式續頁

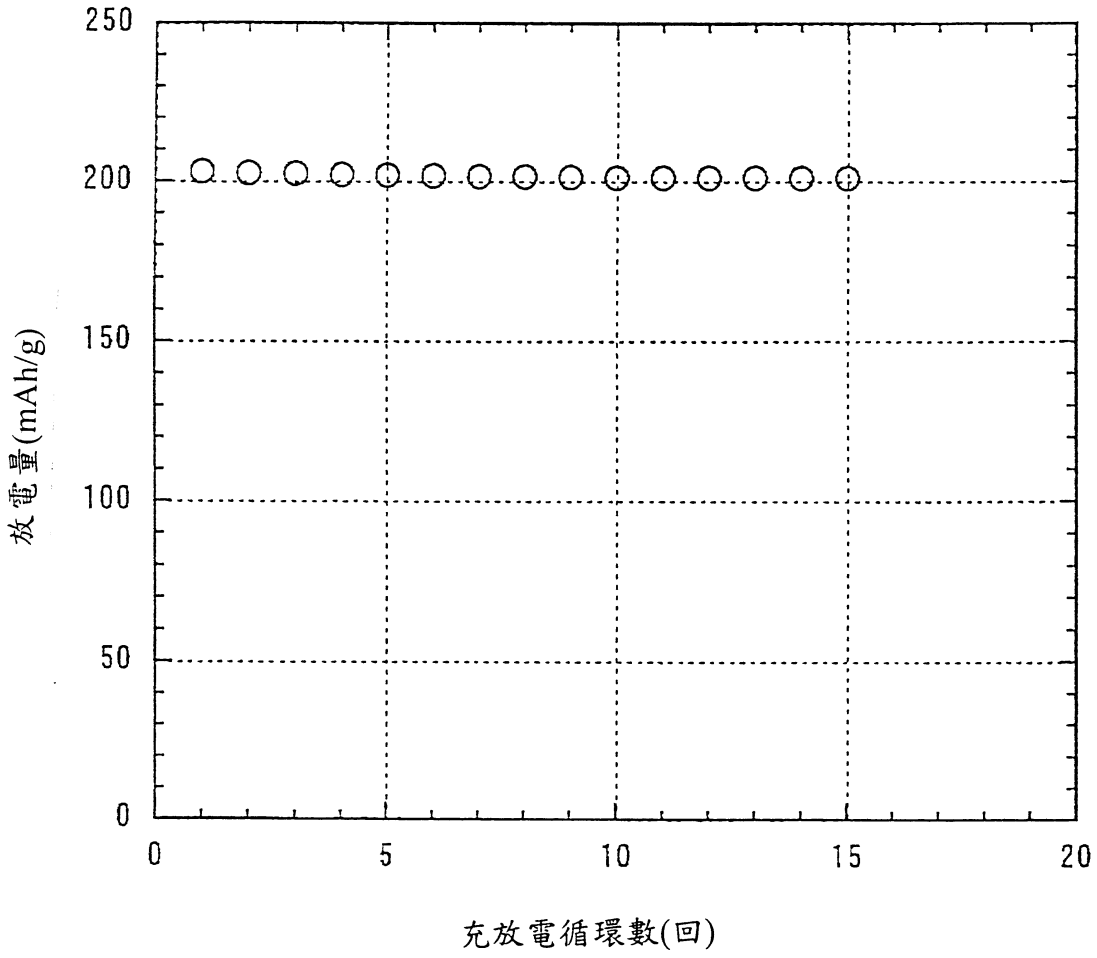


圖　7

圖式續頁

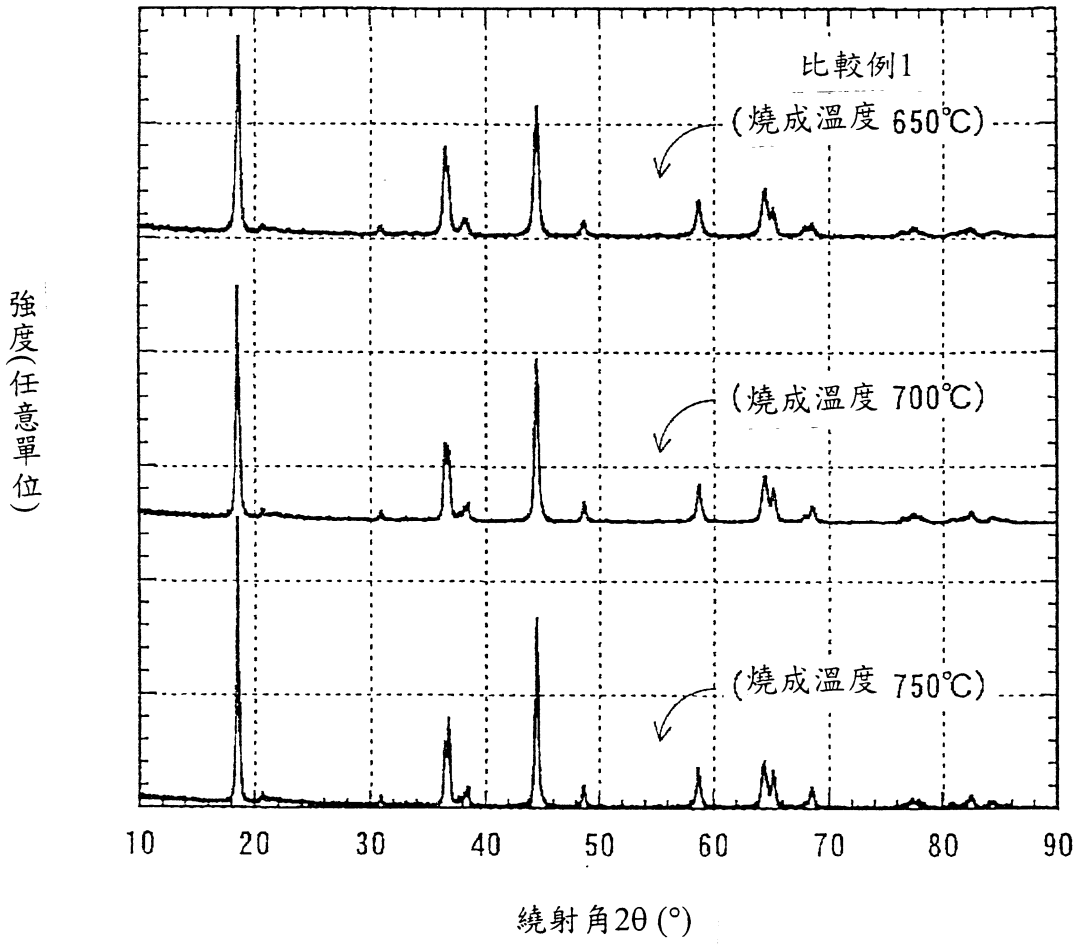

比較例1
(燒成溫度 650℃)
(燒成溫度 700℃)
(燒成溫度 750℃)
強度(任意單位)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
繞射角2θ (°)

圖　8

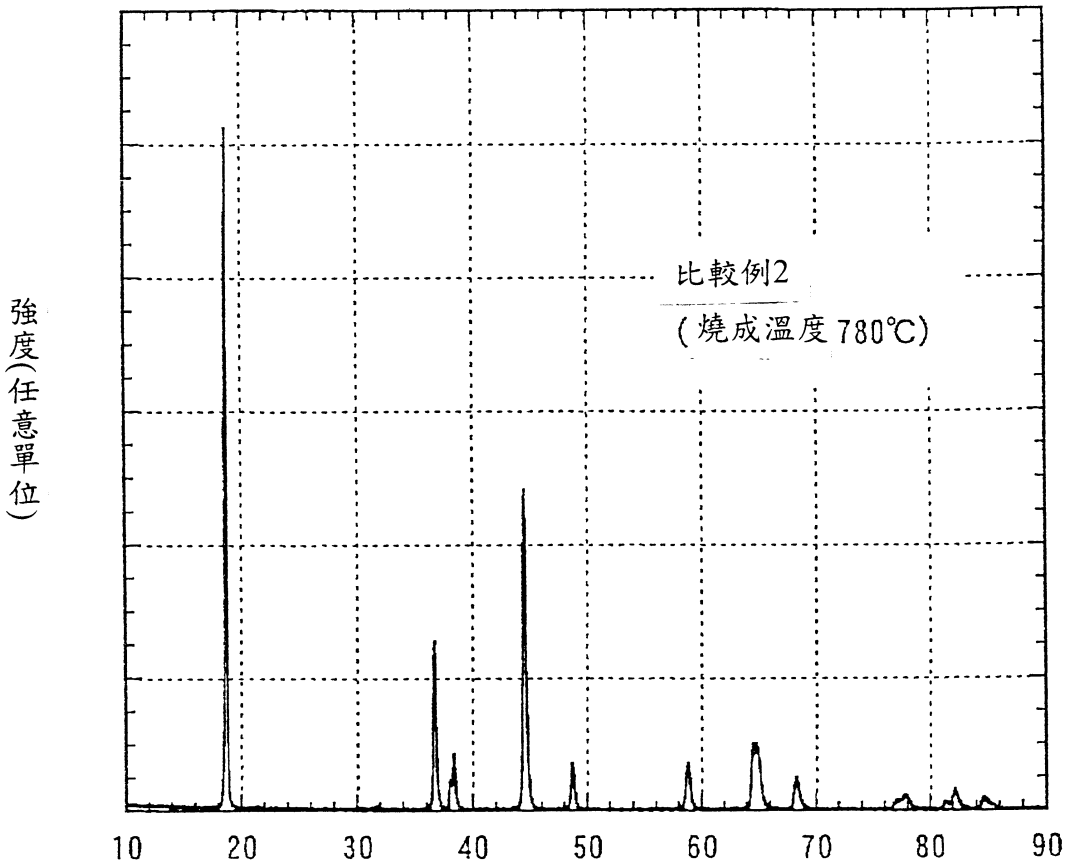


圖　9

圖式續頁

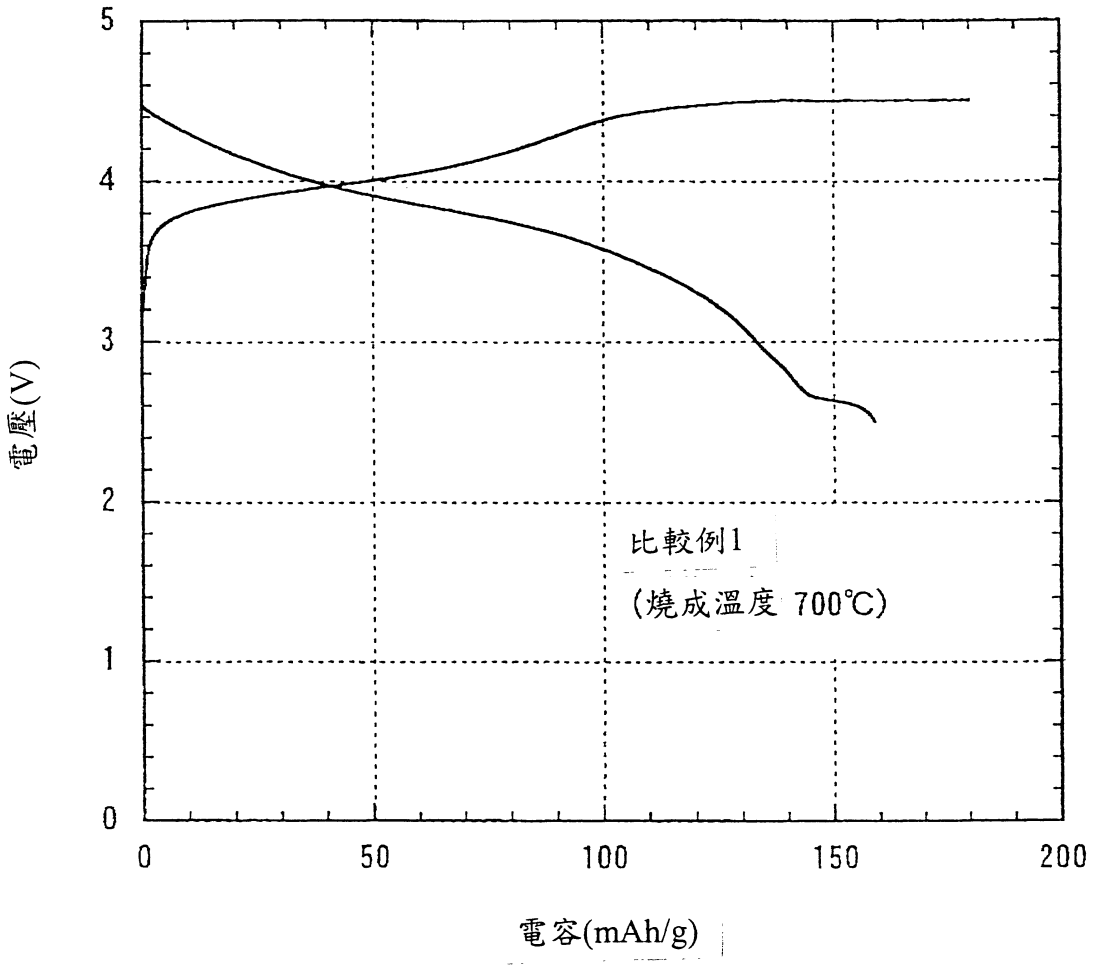


圖　10

圖式續頁

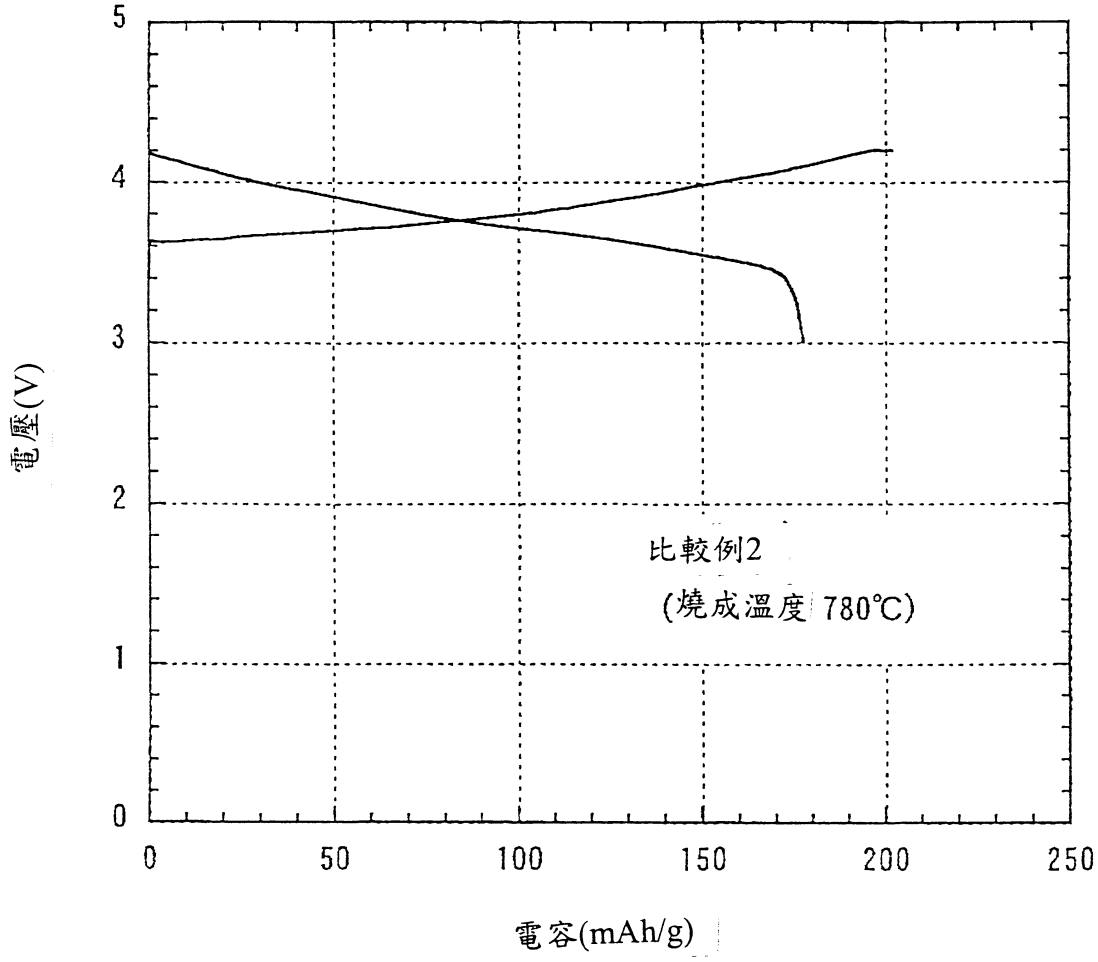


圖 11

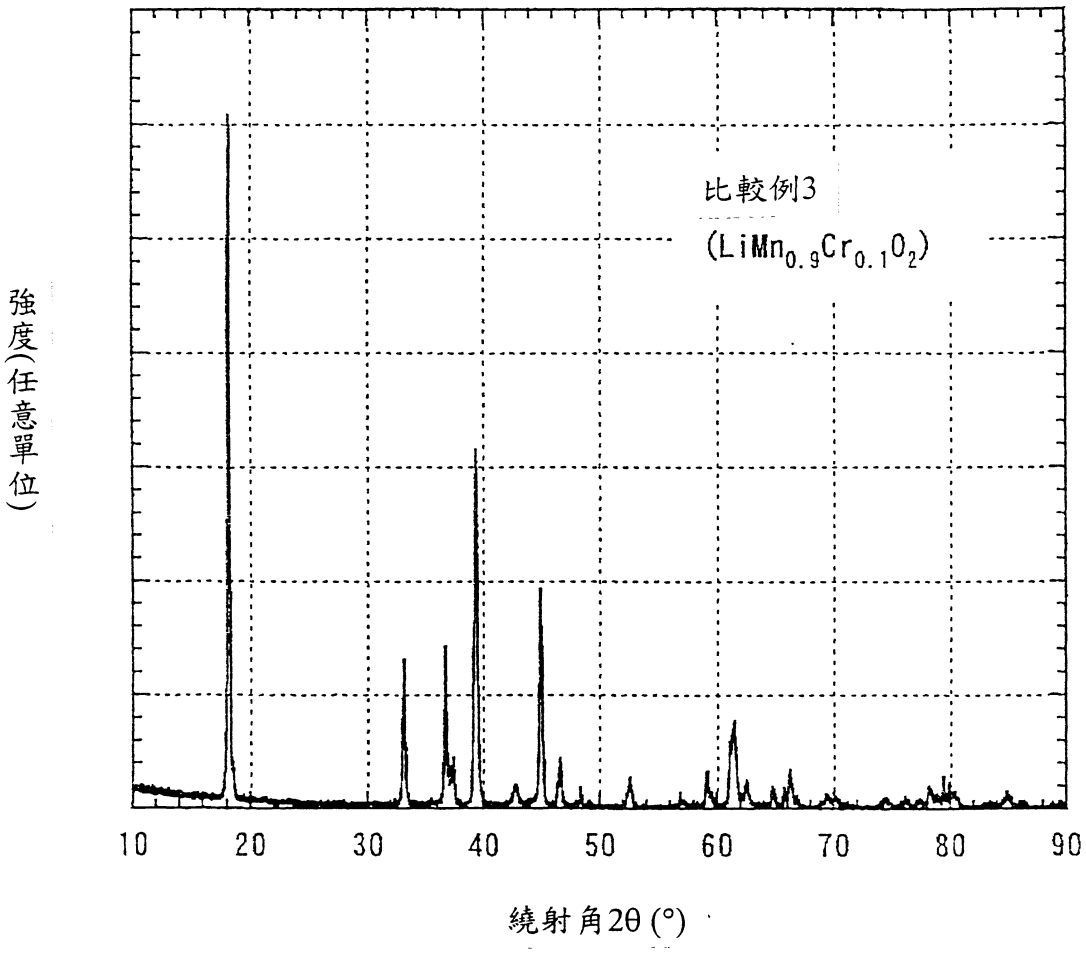


圖 12

圖式續頁

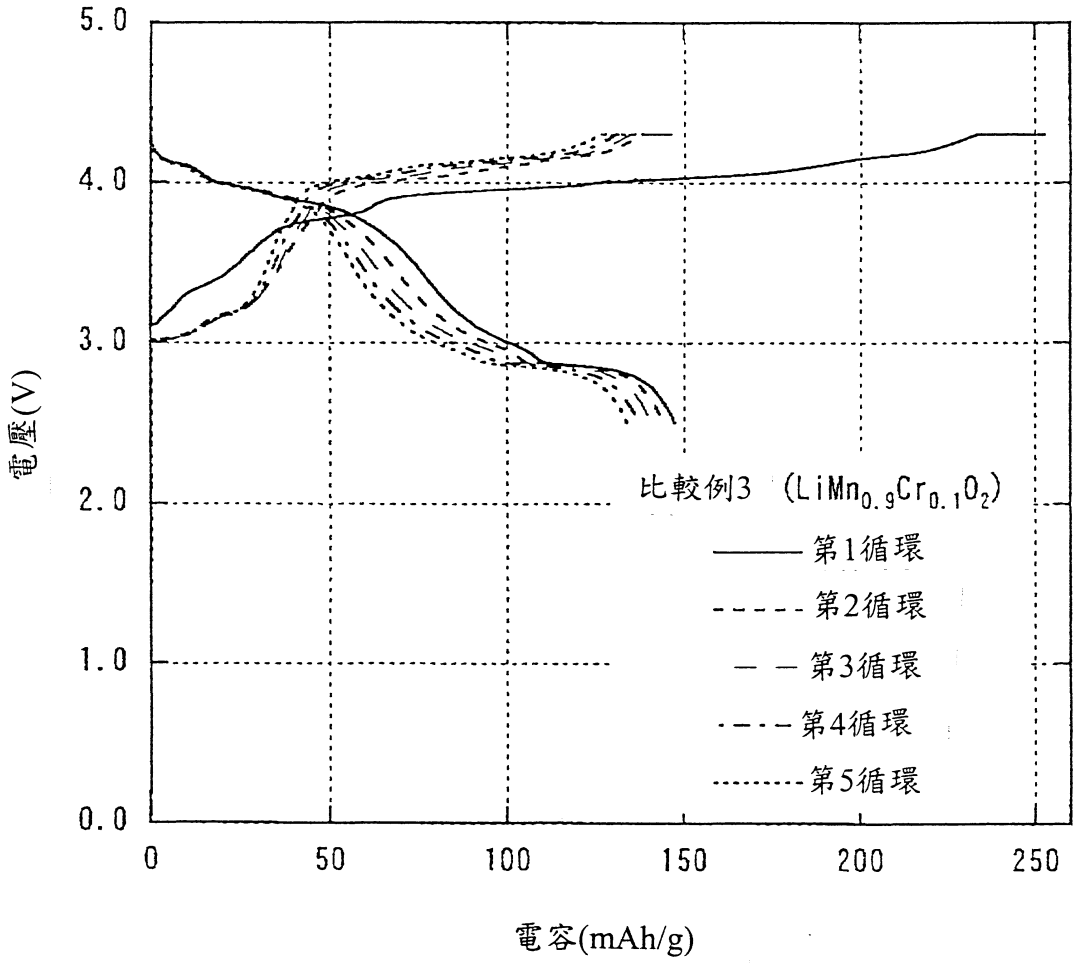

5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
電壓(V)
0
50
100
150
200
250
電容(mAh/g)
比較例3 (LiMn0.9Cr0.1O2)
第1循環
第2循環
第3循環
第4循環
第5循環

圖 13

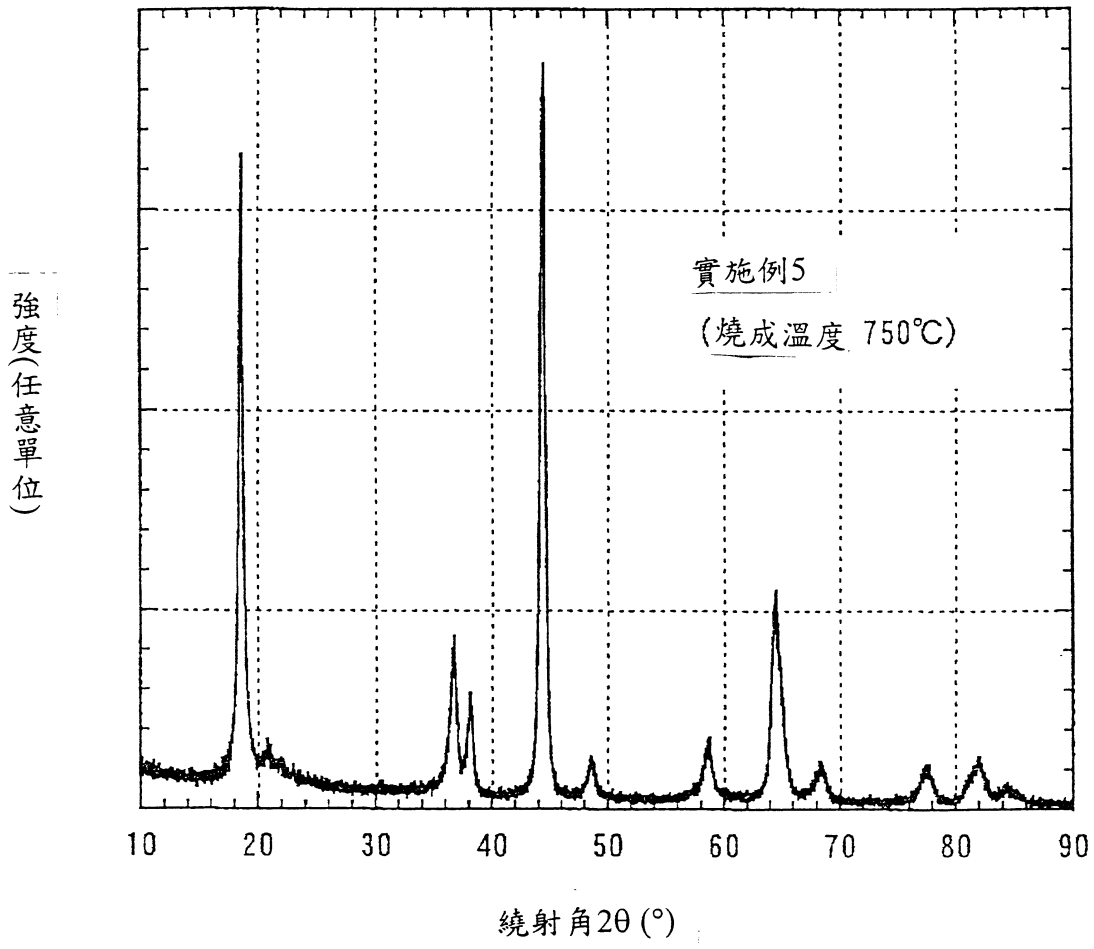


圖　14

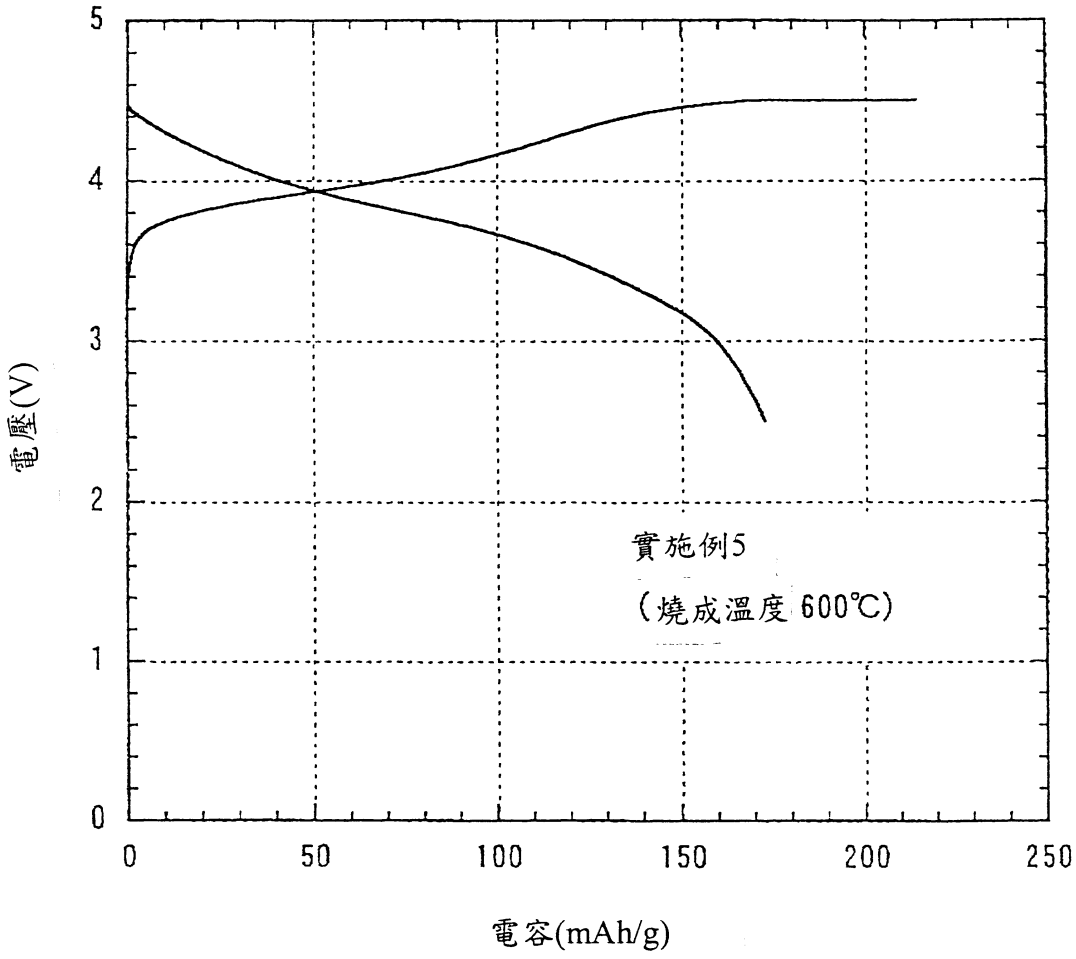


圖　15

陸、(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

11	外裝罐
12	正極
13	外裝杯
14	負極
15	分隔層
16	電解液
17	墊圈

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：