

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96150541

※申請日期：96年12月27日

※IPC分類：H01M 4/58 (2010.01)

## 一、發明名稱：

(中) 含有鋰之複合氧化物及其製造方法  
(英)

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) A G C 清美化學股份有限公司  
(英) AGC SEIMI CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 安藤豐  
(英) 1. ANDO, YUTAKA

地 址：(中) 日本國神奈川縣茅崎市茅崎三丁目二番一〇號  
(英) 2-10, Chigasaki 3-chome, Chigasaki-city, Kanagawa, 253-8585  
Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 三、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 河里健  
(英) KAWASATO, TAKESHI  
國 籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 堀地和茂  
(英) HORICHI, KAZUSHIGE  
國 籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 內田惠  
(英) UCHIDA, MEGUMI  
國 籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 三原卓也  
(英) MIHARA, TAKUYA

國 籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

5. 姓 名：(中) 齊藤 尚  
(英) SAITO, NAOSHI

國 籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

#### 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/12/28 ; 2006-356107 ☒ 有主張優先權

## 五、中文發明摘要

發明之名稱：含有鋰之複合氧化物及其製造方法

提供體積容量密度大、安全性高、充放電循環耐久性、及充放電速率特性優異的鋰蓄電池正極用的含有鋰之複合氧化物及其製造方法。

通式  $\text{Li}_p\text{N}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{F}_a$  (但是，N 係從 Co、Mn 及 Ni 所組成族群所選出的至少 1 種元素，M 係從 Co、Mn 及 Ni 以外的過渡金屬元素、Al、Sn 及鹼土類金屬元素所組成族群所選出的至少 1 種元素， $0.9 \leq p \leq 1.2$ 、 $0.965 \leq x < 2.00$ 、 $0 < y \leq 0.035$ 、 $1.9 \leq z \leq 4.2$ 、 $0 \leq a \leq 0.05$ ) 所示的含有鋰之複合氧化物，藉由分級操作將該含有鋰之複合氧化物粉末分成平均粒徑  $D_{s50}$  為  $2\mu\text{m} \leq D_{s50} \leq 8\mu\text{m}$  的小粒徑粒子與平均粒徑  $D_{l50}$  為  $10\mu\text{m} \leq D_{l50} \leq 25\mu\text{m}$  的大粒徑粒子時，小粒徑粒子的含量為 15~40 重量%，大粒徑粒子的含量為 60~85 重量%，而且小粒徑粒子之上述通式的 M 元素比 ( $y_s$ ) 為  $0.01 \leq y_s \leq 0.06$ ，大粒徑粒子之上述通式的 M 元素比 ( $y_l$ ) 為  $0 \leq y_l \leq 0.02$ ，且  $0 \leq y_l/y_s < 1$ 。

## 六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於體積容量密度大、安全性高、循環特性及充放電速率特性優異之鋰蓄電池正極用的含有鋰之複合氧化物的製造方法，含有所製造之含有鋰之複合氧化物的鋰蓄電池用正極及鋰蓄電池。

### 【先前技術】

近年來，隨著機器的可攜帶化、無線化之進展，對於小型、輕量且具有高能量密度的鋰蓄電池等之非水電解液蓄電池的要求，係愈來愈高。於如此的非水電解液蓄電池用之正極活物質中，已知有  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$  等之鋰與過渡金屬等的複合氧化物(本說明書中亦稱為含有鋰之複合氧化物)。

其中，使用  $\text{LiCoO}_2$  當作正極活性物質，且使用鋰合金、或石墨或碳纖維等的碳當作負極的鋰蓄電池，由於得到 4V 級的高電壓，故廣泛使用當作具有高能量密度的電池。

然而，於使用  $\text{LiCoO}_2$  當作正極活性物質的非水系蓄電池時，希望正極電極層的每單位體積之容量密度(本說明書中亦稱為體積容量密度)及安全性之更提高，但同時有與重複進行充放電循環所致的放電容量之減少有關的循環特性之問題，及重量容意密度的問題，或充放電速率特

性的問題等。

爲了解決此等問題，以往如下述地進行各種檢討。

例如，爲了提高放電容量或循環特性，有提案在粒度分佈中有2個以上的尖峰存在的含有鋰之複合氧化物粒子(參照專利文獻1及專利文獻2)。

再者，爲了提高充放電速率特性、循環特性、填充性或安全性等的電池特性，有提案由粒徑 $1\sim6\mu\text{m}$ 的小粒徑鋰鈷複合氧化物與粒徑 $15\sim22\mu\text{m}$ 的大粒徑鋰鈷複合氧化物所混合成的複合氧化物，或由平均粒子徑 $5\sim30\mu\text{m}$ 的含有鋰之複合氧化物與平均粒子徑 $0.1\sim10\mu\text{m}$ 的含有鋰之複合氧化物所混合成的複合氧化物(參照專利文獻3及專利文獻4)。

又，爲了提高循環特性、放電容量、充放電效率或安全性等的電池特性，有提案藉由在溶解有鋰源、鎳源、鈷源、錳源等的原料之溶液中，添加草酸、馬來酸、乳酸、檸檬酸等，使用元素均勻溶解的溶液而得之含有鋰之複合氧化物(參照專利文獻5及專利文獻6)。

專利文獻1：特開2000-82466號公報

專利文獻2：特開2002-279984號公報

專利文獻3：特開2002-93417號公報

專利文獻4：特開2004-182564號公報

專利文獻5：特開2000-128546號公報

專利文獻6：特開2006-93067號公報

## 【發明內容】

### 發明所欲解決的問題

專利文獻1~專利文獻4中記載的鋰鈷複合氧化物，雖然提高填充性，但由於含有比表面積大的小粒徑之含有鋰之複合氧化物，尤其有安全性降低的問題。又，由於含有大粒徑的含有鋰之複合氧化物，有充放電速率特性降低的問題點。

又，專利文獻5及專利文獻6中記載的鋰鈷複合氧化物，藉由添加元素，雖然提高循環特性、安全性，但伴隨著充放電效率的降低，有放電容量降低，而且填充性降低的問題。

如上述地，於由含有鋰之複合氧化物所成的鋰蓄電池用正極中，由於各特性有權衡的關係，故得到具有高的放電容量、高的填充性、高的安全性及優異的充放電速率特性之鋰鈷複合氧化物係非常困難。

因此，本發明之目的為提供於使用作為鋰蓄電池用正極時，體積容量密度大、安全性高、循環特性優異、且充放電速率特性優異的含有鋰之複合氧化物，該含有鋰之複合氧化物的廉價製造方法，含有所製造的含有鋰之複合氧化物的鋰蓄電池用正極，及鋰蓄電池。

### 解決問題的手段

本發明者持續精心的研究，結果發現藉由以下述當作要旨的發明，可良好地達成上述課題。

(1)一種含有鋰之複合氧化物，係由通式  $\text{Li}_p\text{N}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{F}_a$  (但是，N 係從 Co、Mn 及 Ni 所組成族群所選出的至少 1 種元素，M 係從 Co、Mn 及 Ni 以外的過渡金屬元素、Al、Sn 及鹼土類金屬元素所組成族群所選出的至少 1 種元素， $0.9 \leq p \leq 1.2$ 、 $0.965 \leq x < 2.00$ 、 $0 < y \leq 0.035$ 、 $1.9 \leq z \leq 4.2$ 、 $0 \leq a \leq 0.05$ ) 所示，其特徵為：

藉由分級操作將該含有鋰之複合氧化物粉末分成平均粒徑  $D_{s50}$  為  $2\mu\text{m} \leq D_{s50} \leq 8\mu\text{m}$  的小粒徑粒子與平均粒徑  $D_{l50}$  為  $10\mu\text{m} \leq D_{l50} \leq 25\mu\text{m}$  的大粒徑粒子時，小粒徑粒子的含量為 15~40 重量%，大粒徑粒子的含量為 60~85 重量%，而且小粒徑粒子之上述通式的 M 元素比 ( $y_s$ ) 為  $0.01 \leq y_s \leq 0.06$ ，大粒徑粒子之上述通式的 M 元素比 ( $y_l$ ) 為  $0 \leq y_l \leq 0.02$ ，且  $0 \leq y_l/y_s < 1$ 。

(2)如上述(1)記載的含有鋰之複合氧化物，其中小粒徑粒子的比表面積為  $0.5 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，大粒徑粒子的比表面積為  $0.1 \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而且當小粒徑粒子與大粒徑粒子組合時，全部粒子的比表面積為  $0.2 \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

(3)如上述(1)或(2)記載的含有鋰之複合氧化物，其中 M 元素係從 Mg、Zr、Ti、Hf、Nb、Ta、Sn 及 Zn 所組成族群所選出的至少 1 種元素且含有 Al。

(4)如上述(1)~(3)中任一項記載的含有鋰之複合氧化物，其中 M 元素至少含有 Al 或 Mg，且小粒徑粒子所含有的 Al 和 Mg 之合計量係多於大粒徑粒子所含有的 Al 和 Mg 之合計量。

(5)如上述(1)~(4)中任一項記載的含有鋰之複合氧化物，其中 M 元素至少含有 Al 及 Mg。

(6)如上述(1)~(5)中任一項記載的含有鋰之複合氧化物，其中 M 元素至少含有 Al、以及 Zr 與 Ti 中至少一者，且以原子比計，Al/(Zr 與 Ti 的合計)之比例為 1/20~40/1。

(7)如上述(1)~(6)中任一項記載的含有鋰之複合氧化物，其中小粒徑粒子的 M 元素比( $y_s$ )與大粒徑粒子的 M 元素比( $y_l$ )為  $0.01 \leq y_l/y_s \leq 0.7$ 。

(8)一種如上述(1)~(7)中任一項記載的含有鋰之複合氧化物的製造方法，係混合含有 15~40 重量 % 的平均粒徑為  $2\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 8\mu\text{m}$ ，對於 M 元素與 N 元素的合計而言，使 1~6 原子 % 的 M 元素擔持於 N 元素源的小粒徑前驅物，與 60~85 重量 % 的平均粒徑為  $10\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 25\mu\text{m}$ ，對於 M 元素與 N 元素的合計而言，使最多 2 原子 % 的 M 元素擔持於 N 元素源的大粒徑前驅物之混合物、及鋰源、以及視需要的氟源，在含氧的環境下，於  $700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$  煅燒。

(9)如(8)記載的製造方法，其中含有使 M 元素擔持於 N 元素源的小粒徑前驅物與大粒徑前驅物之混合物，係 N 元素-M 元素共沈澱物。

(10)一種如上述(1)~(7)中任一項記載的含有鋰之複合氧化物的製造方法，係混合前驅物、及鋰源、以及視需要的氟源，在含氧的環境下，於  $700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$  煅燒，該前驅物係由混合含有 15~40 重量 % 的平均粒徑為  $2\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 8\mu\text{m}$

之小粒徑 N 元素源與 60~85 重量 % 的平均粒徑為  $10\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 25\mu\text{m}$  之大粒徑 N 元素源、及由含 M 元素的羧酸鹽之水溶液所成的 M 元素源而得之使 M 元素擔於 N 元素源的前驅物。

(11)如上述(10)記載的製造方法，其中上述含 M 元素的羧酸鹽係由檸檬酸、馬來酸、乳酸及酒石酸所組成族群所選出的至少 1 種之酸鹽。

(12)如上述(10)或(11)記載的製造方法，其中上述 M 羧酸鹽水溶液具有 pH2~12。

(13)如上述(8)~(12)中任一項記載的製造方法，其中 N 元素源係從鎳鹽、鈷鹽、鎳-鈷共沈澱物、及鎳-鈷-錳共沈澱物所組成族群所選出的至少 1 種。

(14)如上述(8)~(13)中任一項記載的製造方法，其中 N 元素源係從氫氧化鈷、氧基氫氧化鈷、四氧化三鈷及碳酸鈷所組成族群所選出的至少 1 種。

(15)一種含有鋰之複合氧化物，其係由上述(8)~(14)中任一項記載的製造方法所製造。

(16)一種鋰蓄電池用正極，其係含有正極活物質、黏結劑及導電材的正極，前述正極活物質含有上述(1)~(7)中任一項記載的含有鋰之複合氧化物。

(17)一種鋰蓄電池，其係含有正極、負極、非水電解質及電解液的鋰蓄電池，前述正極係使用上述(16)記載的正極。

## 發明的效果

依照本發明，可提供在使用作為鋰蓄電池用正極時，體積容量密度大、安全性高、循環特性優異、且充放電速率特性優異的含有鋰之複合氧化物，該含有鋰之複合氧化物的製造方法，含有所製造的含有鋰之複合氧化物的鋰蓄電池用正極，及鋰蓄電池。

本發明所提供的含有鋰之複合氧化物，為何會如上述地發揮作為鋰蓄電池用正極的優異特性，雖然不一定明瞭，但認為大致如下。

於使用鋰鈷複合氧化物等的含有鋰之複合氧化物所成的正極之鋰蓄電池中，在電池的充電狀態下，對於加熱時所發生的熱失控，為为了提高安全性，以 Al、Mg 來置換鋰鈷複合氧化物中的鈷之一部分。然而，於此情況下，每活物質的重量之放電容量會降低，而且粉體粒子的密度會降低，體積容量密度會變小。又，雖然添加量愈多，則安全性愈高，但放電容量的降低亦變大。

為了解決此，例如像在專利文獻 1 中所見到地，提案控制鋰鈷複合氧化物的粒度分佈，以成為在大粒徑粒子的間隙中最密填充小粒徑粒子而成的鋰鈷複合氧化物。然而，以往大粒徑粒子和小粒徑粒子皆由同樣組成的鋰鈷複合氧化物所構成。使用由鋰鈷複合氧化物所成的正極之鋰蓄電池，雖然粒徑愈小，比表面積愈小，可提高安全性，但由於比表面積的降低及鋰的擴散速率，充放電速率特性會降低。相反地，若粒徑變小，則充放電速率升高，但安全

性會降低。因此，以往的鋰鈷複合氧化物在安全性、充放電速率特性、進行第1次的充放電時之充放電效率(本說明書中亦僅稱為充放電效率)等之點，係無法滿足。

於本發明的含有鋰之複合氧化物中，在大粒徑粒子及小粒徑粒子方面，構成此等的鋰鈷複合氧化物之添加元素組成係不同，而且在構成大粒徑粒子的鋰鈷複合氧化物中，N元素之M元素的置換比例係小於小短徑的N元素之M元素的置換比例。

如前述地，添加於鋰鈷複合氧化物中的元素之量愈多，則安全性愈高，但充放電效率或充放電速率特性會降低。藉由增加對於小粒徑粒子的元素添加量，比表面積變大，可提高小粒徑粒子的低安全性，且由於鋰離子的擴散距離比大粒徑粒短，故充放電效率或充放電速率特性比較高。因此，可得到安全性、充放電效率及充放電速率特性皆高的小粒徑粒子。另一方面，大粒徑粒子由於比表面積小，故安全性高，但由於鋰離子的擴散距離比小粒徑粒子長，故充放電效率及充放電速率特性比較低。元素的添加量若多，則可見到充放電特性及充放電速率特性下降的傾向，故減少對於大粒徑粒子的元素添加量，可得到安全性、充放電效率及充放電速率特性皆高的大粒徑粒子。藉由使用如此的粒子，可提供體積容量密度及安全性高、充放電效率或充放電速率特性等的電池特性優異之正極活性物質。

如此地，藉由恰當地調節大粒徑粒子與小粒徑粒子的

含有比例、比表面積、及含 M 元素的比例等，可控制安全性，同時藉由大粒徑粒子與小粒徑粒子的鋰之擴散時間不同來控制充放電效率，推測可得到高安全性、高充放電速率特性、更抑制充放電效率的降低之鋰蓄電池用正極活性物質。

### 【實施方式】

#### 實施發明的最佳形態

本發明所提供的含有鋰之複合氧化物，係由通式  $\text{Li}_p\text{N}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{F}_a$  所表示。於該通式中， $p$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  及  $a$  係如上述定義。其中， $p$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  及  $a$  較佳為下述： $0.95 \leq p \leq 1.2$ 、 $0.965 \leq x < 1.00$ 、 $0 < y \leq 0.035$ 、 $1.9 \leq z \leq 2.1$ 、 $0 \leq a \leq 0.05$ 。此處，於  $a$  比 0 還大時，係成為氧原子的一部分經氟原子所取代的複合氧化物，於此情況下，可提高所得到的正極活性物質之安全性。又，於  $a$  為 0 時，可見到放電容量的減少被抑制的傾向，為較佳的情況。 $p$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  及  $a$  特佳係為下述： $0.97 \leq p \leq 1.03$ 、 $0.97 \leq x \leq 0.9995$ 、 $0.0005 \leq y \leq 0.03$ 、 $1.95 \leq z \leq 2.05$ 、 $0.001 \leq a \leq 0.01$ 。

於上述通式中，N 元素係從 Co、Mn 及 Ni 所組成族群所選出的至少 1 種。其中較佳為 Co，Ni，Co 與 Ni，Mn 與 Ni，或 Co 與 Ni 和 Mn 的情況，特佳為 Co。

於本發明中，M 元素含有從 Co、Mn 及 Ni 以外的過渡金屬元素、Al、Sn 及鹼土類金屬元素所組成族群所選出的至少 1 種元素。此處，上述過渡金屬元素表示週期表

的第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第10族、第11族或第12族的過渡金屬。其中，M元素較佳為含有從Al、Zr、Ti、Hf、Nb、Ta、Mg、Sn及Zn所組成族群所選出的至少1種元素。特別地，從放電容量、安全性、循環特性等的觀點來看，M元素較佳為含有Al、Ti、Zr、Nb或Mg。

本發明的含有鋰之複合氧化物粉末，於藉由分級操作分成平均粒徑  $D_{s50}$  為  $2\mu\text{m} \leq D_{s50} \leq 8\mu\text{m}$  的小粒徑粒子與平均粒徑  $D_{l50}$  為  $10\mu\text{m} \leq D_{l50} \leq 25\mu\text{m}$  的大粒徑粒子時，小粒徑粒子的含量為15~40重量%，大粒徑粒子的含量為60~85重量%。

本發明的含有鋰之複合氧化物的分級方法，係沒有特別的限定，可以各種方法來進行。例如，可藉由通過篩等所代表的網目之手法來分級。又，藉由氣流的移動度不同所致的分級方法亦可能。使用如此的氣流分級法，係可簡便地以高精度來分級；作為具體的裝置，較佳可以使用彎管噴射分級機。

再者，於本發明中， $D_{l50}$ 係雷射散射粒度分佈測定裝置所測定的體積基準之大粒徑粒子的平均粒徑  $D_{50}$ 。 $D_{s50}$ 係雷射散射粒度分佈測定裝置所測定的體積基準之小粒徑粒子的平均粒徑  $D_{50}$ 。小粒徑粒子的粒徑若變大，則無法最密填充，故密度降低；大粒徑粒子的粒徑若變小，則無法最密填充，而且即使最密填充時，由於與大粒徑比較下，空隙變大而不宜。特佳地，小粒徑粒子的含量為20~35

重量%，大粒徑粒子的含量為65~80重量%。

於本發明中，小粒徑粒子之上述通式的M元素比( $y_s$ )係大於大粒徑粒子之上述通式的M元素比( $y_l$ )。即，較佳為 $0.01 \leq y_s \leq 0.06$ 、 $0 \leq y_l \leq 0.02$ ，更佳為 $0.02 \leq y_s \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq y_l \leq 0.01$ 。又， $0 \leq y_l/y_s < 1$ ，較佳為 $0.01 \leq y_l/y_s \leq 0.7$ ，更佳為 $0.02 \leq y_l/y_s < 0.5$ 。 $y_s$ 、 $y_l$ 若在上述範圍內，則有更提高放電容量、循環特性或充放電速率特性的傾向。又，於大量製造本發明的含有鋰之複合氧化物時，有更提高製造再現性，可高效率地製造之傾向。又，就安全性而言， $y_s$ 與 $y_l$ 的合計元素添加量係愈多愈佳，尤其由於小粒徑粒子的M元素比( $y_s$ )大於大粒徑粒子的M元素比( $y_l$ )，即 $y_l/y_s$ 的值對愈小，愈提高安全性，且可提高充放電效率及充放電速率特性，故 $y_l/y_s$ 較佳為在上述範圍內。再者，粒子所含有的M元素量係可藉由ICP分析(高頻感應耦合電漿發光分析)裝置等來分析。

於本發明中，於M元素較佳為含有複數的元素，尤其M元素含有Al和Mg，Al與Mg的原子比較佳為 $1/3 \sim 3/1$ ，特佳為 $2/3 \sim 3/2$ ，且 $y$ 較佳為 $0.005 \leq y \leq 0.025$ ，特佳為 $0.01 \leq y \leq 0.02$ 的情況下，由於電池性能的平衡，即重量容量密度、安全性、循環特性的平衡好，故係特佳。

又，於M元素由Mg與M2(M2係從Ti、Zr、Ta及Nb所組成族群所選出的至少1種元素)所構成，M2與Mg的原子比較佳為 $1/40 \sim 2/1$ ，特佳為 $1/30 \sim 1/5$ ，且 $y$ 較佳為 $0.005 \leq y \leq 0.025$ ，特佳為 $0.01 \leq y \leq 0.02$ 的情況下，由於電

池性能的平衡，即重量容量密度、體積容量密度、安全性、循環特性的平衡好，故係特佳。

另外，於本發明中，於 M 元素由 Zr 與 Mg 所構成，Zr 與 Mg 的原子比較佳為  $1/40 \sim 2/1$ ，特佳為  $1/30 \sim 1/5$ ，且較佳為  $0.005 \leq y \leq 0.025$ ，特佳為  $0.01 \leq y \leq 0.02$  的情況下，由於電池性能的平衡，即重量容量密度、體積容量密度、安全性、循環特性的平衡好，故係特佳。

還有，於本發明中，若 M 元素含有 Mg 與 Al、以及 Zr 及 / 或 Ti，由於尤其電池性能的平衡，即重量容量密度、體積容量密度、安全性、循環特性的平衡好，故係特佳。於此情況下，Mg 與 Al 的合計莫耳數之  $1/2 \sim 1/20$  的 Zr 及 / 或 Ti 的共存係較佳。

本發明的含有鋰之複合氧化物，係可藉由各種方法來製造。例如，可舉出以下的 (a) 及 (b) 等之方法。

(a) 混合含有  $15 \sim 40$  重量 %、較佳  $20 \sim 35$  重量 % 的平均粒徑為  $2 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 8 \mu\text{m}$ ，對於 M 元素與 N 元素的合計而言，使  $1 \sim 6$  原子 %、較佳  $2 \sim 5$  原子 % 的 M 元素擔持於 N 元素源的小粒徑前驅物，與  $60 \sim 85$  重量 %、較佳  $65 \sim 80$  重量 % 的平均粒徑為  $10 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 25 \mu\text{m}$ ，對於 M 元素與 N 元素的合計而言，使最多 2 原子 %、較佳最多 1.5 原子 % 的 M 元素擔持於 N 元素源的大粒徑前驅物之混合物、及鋰源、以及視需要的氟源，在含氧的環境下，於  $700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$  煅燒。

(b) 混合前驅物、及鋰源、以及視需要的氟源，在含氧的環境下，於  $700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$  煅燒，該前驅物係由混合含

有 15~40 重量 %、較佳 20~35 重量 % 的平均粒徑為  $2\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 8\mu\text{m}$  之小粒徑 N 元素源，與 60~85 重量 %、較佳 65~80 重量 % 的平均粒徑為  $10\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 25\mu\text{m}$  之大粒徑 N 元素源，及由含 M 元素的羧酸鹽之水溶液所成的 M 元素源而得之使 M 元素擔於 N 元素源的前驅物。

於上述 (a) 的方法中，若使用 N 元素-M 元素的共沈澱物當作使 M 元素擔持於 N 元素源的小粒徑前驅物與大粒徑前驅物，則可使 M 元素均勻存在於前驅物粒子的內部，故係較宜。於此情況下，在小粒徑前驅物粒子及大粒徑前驅物粒子中，必須改變 M 元素的含量。

N 元素-M 元素的共沈澱物係可對於溶解有 M 元素鹽與 N 元素鹽的水溶液，添加 pH 調整劑及鹼，使用含有所析出的 N 元素及 M 元素之硫酸鹽、鹽酸鹽、硝酸鹽等。作為 pH 調整劑，可以使用氨、重碳酸銨等。作為鹼，可以使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰等的氫氧化物等。

於上述 (b) 的方法中，較佳為對於含 M 元素的羧酸鹽之水溶液，混合小粒徑 N 元素源及大粒徑 N 元素源，將溶劑乾燥而得到上述前驅物。即，較佳為混合 15~40 重量 %、較佳 20~35 重量 % 的平均粒徑為  $2\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 8\mu\text{m}$  之小粒徑 N 元素源，與 60~85 重量 %、較佳 65~80 重量 % 的平均粒徑為  $10\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 25\mu\text{m}$  之大粒徑 N 元素源，及由含 M 元素的羧酸鹽之水溶液所成的 M 元素源，將溶劑乾燥。藉由如此的規劃，由於小粒徑 N 元素源粒子的比表面積係比大粒徑 N 元素還大，細孔容積亦大，故溶液的吸收量

變多，結果 M 元素含量變多，故不需要分開地製作2種類的前驅物粒子，可得到小粒徑 N 元素的 M 元素含量多、大粒徑 N 元素源粒子的 M 元素含量少的前驅物粒子。特別地，於前驅物的粒度分佈的直方圖(histogram)係非通常所見的正規分佈，而在大粒徑側與小粒徑側為二山形狀，或在小粒徑側拉出尾巴的形狀時，由於大粒徑 N 元素源的溶液之吸收量與小粒徑 N 元素源的溶液之吸收量的差異變大， $y_l$  與  $y_s$  的差亦變大，故係較宜。再者，於自 M 元素鹽水溶液與各 N 元素源粉末的混合物去除水介質時，較佳為在 50~200℃，特佳為在 80~120℃，對該混合物進行通常 0.1~10 小時的乾燥。作為 M 元素源，於使用含 M 元素的羧酸鹽之水溶液時，由於可與 N 元素源等均勻混合，故係較宜。於此情況下，含有鋰之複合氧化物係可得到更高密度、N 元素的一部分更均勻經 M 元素所取代的正極活物質。

於本發明中，作為 M 元素源所使用之含 M 元素的羧酸鹽水溶液，不僅為在分子中含 M 元素的羧酸(例如羧酸的 M 元素鹽，及含 M 元素的錯合物等)，亦包含有羧酸與化合物中含有 M 元素而成的與羧酸之混合物。於本發明中，作為含 M 元素的羧酸鹽，較佳為使用具有 2 個以上的羧基、或合計具有 2 個以上的羧基和羥基或羰基的羧酸鹽，因為溶解度高，可提高水溶液中的 M 元素濃度。特別地，較佳為具有 2~4 個羧基存在及 1~4 個羥基共存的分子構造之情況，因為可提高溶解度。於含 M 元素的羧酸中

，較佳為碳數 2~8 的脂肪族羧酸。若碳數為 9 以上，則含有羧酸及 M 元素的化合物在水溶液中溶解度會降低，故係不宜。特佳的碳數為 2~6。

作為上述碳數 2~8 的較佳脂肪族羧酸，有檸檬酸、酒石酸、草酸、丙二酸、馬來酸、蘋果酸、消旋酒石酸、乳酸、乙醛酸等，特佳為檸檬酸、馬來酸、乳酸或酒石酸，因為可提高溶解度，比較廉價。於使用酸性度高的羧酸時，含有該羧酸與 M 元素的化合物水溶液之 pH 若低於 2，則由於 N 元素源的元素會變成容易溶解，故較佳為添加氨等的鹼，以使 pH 成為 2~12。pH 若超過 12，則由於 N 元素源的元素會變成容易溶解。

本發明所使用的含 M 元素的羧酸鹽水溶液，係實質上必須為水溶液，本發明中不含有懸浮液或膠體形態的水溶液。若使用懸浮水溶液或膠體形態的水溶液，則無法充分得到本發明的效果。又，實質的水溶液係意味由於得到本發明的效果，在其水溶液中亦可含有一部分膠體形態、懸浮形態。

於製作上述含有羧酸與 M 元素的化合物之水溶液時，作為所用的 M 元素源，更佳為均勻溶解或分散在所使用的羧酸水溶液中者。例如，亦可為氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽等的無機鹽、或醋酸鹽、草酸鹽、檸檬酸鹽等的有機鹽、及有機金屬螯合錯合物、或金屬烷氧化物經螯合物等所安定化的化合物。其中，較佳為氧化物、氫氧化物、氧基氫氧化物、水溶性的碳酸鹽、硝酸鹽、醋酸

鹽、草酸鹽或檸檬酸鹽。特佳為檸檬酸鹽，其溶解度大。又，草酸鹽或檸檬酸鹽水溶液由於 pH 低，於使 N 元素源粉末含浸的過程中，N 元素會從 N 元素源粉末溶解出，於該情況下，較佳為在羧酸中添加氨，宜使 pH 成為 2~12。

作為 M 元素源，例如於 Al 的情況中，可以使用氧化鋁、氫氧化鋁、硝酸鋁、醋酸鋁、草酸鋁、檸檬酸鋁、乳酸鋁、鹼性乳酸鋁及馬來酸鋁。其中，較佳為使用乳酸鋁及 / 或馬來酸鋁所得之羧酸鹽水溶液，因為可提高水溶液中的 Al 濃度。又，例如於 Zr 的情況中，較佳為碳酸鋯銨、鹵化鋯銨。另外，於 Ti 的情況中，較佳為使用乳酸鈦水溶液。

於製作本發明所使用的上述含羧酸與 M 元素的化合物之水溶液時，較佳按照需要邊加溫邊進行。較佳可加溫到 40℃~80℃，特佳可加溫到 50℃~70℃。藉由加溫，M 元素源的溶解可容易進行，可短時間內將 M 元素源安定地溶解。

本發明所使用的上述含 M 元素的羧酸鹽水溶液之濃度，從以後的步驟必須藉由乾燥來去除水介質之點來看，較佳為高濃度。然而，若太高的濃度，則黏度變高，與用於形成正極活性物質的其它元素源粉末之均勻混合性會降低，而且溶液難以浸透 N 元素源粉末，較佳為 1~30 重量%，特佳為 4~20 重量%。

於上述含 M 元素的羧酸鹽水溶液中，可含有甲醇、乙醇等的醇類、或具有形成錯合物的效果之多元醇等。作

爲多元醇，可例示乙二醇、二乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、丁二醇、丙三醇等。作爲該情況下的含量，較佳爲1~20重量%。

於本發明中，作爲M元素源，使用上述含M元素的羧酸鹽水溶液係爲一個特徵，但作爲鋰複合氧化物中所含有的其它成分之鋰源，較佳爲使用碳酸鋰或氫氧化鋰。特佳爲廉價的碳酸鋰。鋰源較佳係使用平均粒徑 $D_{50}$ 爲2~25 $\mu\text{m}$ 的粉末。作爲氟源，選擇 $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 等的金屬氟化物。

作爲本發明所使用的N元素源，使用從鈷鹽、鎳鹽、錳鹽、鎳-鈷共沈澱物、鎳-錳共沈澱物、鈷-錳共沈澱物、鎳-鈷-錳共沈澱物所組成族群所選出的至少1種。作爲鈷鹽、鎳鹽，可例示實質上不溶於水的鹽，例如氫氧化物、氧基氫氧化物、氧化物、碳酸鹽等。具體地，於N元素爲鈷時，較佳爲使用碳酸鈷、氫氧化鈷、氧基氫氧化鈷、氧化鈷等。特佳爲氫氧化鈷或氧基氫氧化鈷，因爲容易表現性能。又，於N元素爲鎳時，較佳爲使用氫氧化鎳、氧基氫氧化鎳、氧化鎳、碳酸鎳等。於N元素爲錳時，較佳爲使用氫氧化錳、碳酸錳、氧基氫氧化錳、氧化錳等。

又，作爲上述鎳-鈷共沈澱物，較佳爲鎳-鈷共沈澱氫氧化物、鎳-鈷共沈澱氧基氫氧化物、鎳-鈷共沈澱氧化物、鎳-鈷共沈澱碳酸鹽。再者，具體地含有鎳和鈷的N元素源，較佳爲使用 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{OOH}$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 等。

在本發明中，於 N 元素為 Co 時，鋰複合氧化物中的 Li、與 N 元素和 M 元素的合計之莫耳比  $Li/(N+M)$ ，特佳為 0.97~1.03。於此情況下，可得到促進鋰複合氧化物的粒成長、填充性更高的粒子。

在本發明中，於鋰複合氧化物含有 F 元素時，F 元素較佳為存在於任何含有鋰之複合氧化物粒子之表面。由於此等元素存在於表面，少量的添加不會導致電池性能的降低，可改良安全性、充放電循環特性等的重要電池特性。此等元素存在於表面，係可藉由對正極粒子進行分光分析，例如 XPS 分析(X 射線光電子分光法分析)來判斷。

於本發明中，作為 M 元素源，使用含 M 元素的羧酸鹽水溶液，該含 M 元素的羧酸鹽係具有 2 個以上的羧基、或合計具有 2 個以上的羧基和羥基或羰基的羧酸鹽酸，可藉由將含有 N 元素源、M 元素源及視需要的氟源之鋰複合氧化物粉衆，在含氧的環境下，於 700℃~1100℃煅燒而獲得。

於本發明中，作為使 M 元素鹽水溶液與 N 元素源粉末、鋰源粉末、氟源等混合的方法，可以使用將 M 元素鹽水溶液噴灑噴霧到各成分的粉末以使含浸的手段，或於容器所收納的 M 元素鹽水溶液中投入各成分粉末，攪拌以使含浸的手段等。再者，使用 2 軸螺桿捏合機、槳式混合機、紊流混合機等，混合 M 元素鹽水溶液與各成分的粉末，以形成漿體之手段亦可使用。於此情況下，作為漿體中的固體成分濃度，較佳為在可均勻混合的範圍內之高

濃度，但通常固體/液體比(重量基準)為30/70~90/10，特佳為50/50~80/20。又，若在上述漿體的狀態下進行減壓處理，則溶液更能浸透各成分粉末浸透而較宜。

於自M元素鹽水溶液與各成分粉末的混合物去除水介質時，較佳為在50~200℃，特佳為在80~120℃，對該混合物通常進行0.1~10小時的乾燥。由於在以後的煅燒階段中去除混合物中的水介質，此階段未必要完全去除，但由於在煅燒步驟中將水分氣化係需要大量的能量，故較佳為儘可能地先去除。

於本發明中，進行上述混合物的乾燥，較佳為按照需要同時進行該混合物的造粒，作為實施其的方法，可例示噴霧乾燥器、急驟乾燥器、帶式乾燥器、洛狄格(Loedige)混合器、2軸螺桿乾燥器、熱加工器、或漿式乾燥器等。其中，特佳為使用噴霧乾燥器，因為生產性高。作為乾燥、造粒方式，於使用噴霧乾燥器時，造粒後的二次粒子所成的造粒粒徑，係可藉由選擇噴霧形式、加壓氣體供給速度、漿體供給速度、乾燥溫度等來控制。

於本發明中，乾燥造粒後的二次粒子所成煅燒前之鋰複合氧化物的前驅物的粒徑，係大致反映本發明最終所到的含有鋰之複合氧化物的粒徑。於本發明中，就乾燥後由於二次粒子的集合體所成的前驅物之平均粒徑 $D_{50}$ 而言，在小粒徑側較佳為2~8 $\mu\text{m}$ ，在大粒徑側較佳為10~25 $\mu\text{m}$ 。

本發明的平均粒徑 $D_{50}$ ，係指以體積基準來求得粒度分佈，於全部體積為100%的累計曲線中，該累計曲線在

50%之點的粒徑，即體積基準累計50%直徑( $D_{50}$ )。再者，於本發明中，亦僅稱為 $D_{50}$ 。又， $D_{10}$ 係意味體積基準累計10%直徑， $D_{90}$ 係意味體積基準累計90%直徑。粒度分佈係以雷射散射粒度分佈測定裝置所測定的頻率分佈及累計體積分佈曲線來求得。粒徑的測定，係藉由超音波處理等使粒子充分地分散在水介質中，測定粒度分佈(例如使用日機裝公司製 Microtrack HRA(X-100)等)。

本發明的鋰複合氧化物製造中之煅燒，較佳為在含氧的環境下，於 $700\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 進行。該煅燒溫度若低於 $700^{\circ}\text{C}$ ，則鋰複合氧化物化變不完全，相反地若超過 $1100^{\circ}\text{C}$ ，則看到循環特性或放電容量降低的傾向。特佳的煅燒溫度為 $850\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 。

如此所製造的含有鋰之複合氧化物，其平均粒徑 $D_{50}$ 較佳為 $2\sim 25\mu\text{m}$ ，特佳為 $8\sim 20\mu\text{m}$ ，比表面積較佳為 $0.1\sim 0.7\text{ m}^2/\text{g}$ ，特佳為 $0.15\sim 0.5\text{ m}^2/\text{g}$ ，以 $\text{CuK}\alpha$ 當作線源的X射線繞射所測定的 $2\theta = 66.5\pm 1^{\circ}$ 的(110)面繞射峰半值寬度較佳為 $0.08\sim 0.14^{\circ}$ ，特佳為 $0.08\sim 0.12^{\circ}$ ，加壓密度於N元素為鈷時，較佳為 $3.00\sim 3.50\text{ g/cm}^3$ ，特佳為 $3.20\sim 3.30\text{ g/cm}^3$ 。於本發明中，加熱密度係意味將鋰複合氧化物粉末在 $0.33\text{ 噸/cm}^2$ 的壓力下加壓時，粉末的表觀密度。

再者，本發明的含有鋰之複合氧化物之粒度分佈的直方圖，與通常所見的正規分佈比較下，較佳為在大粒徑側與小粒徑側分成二山形狀，或在小粒徑側拉出尾巴的形狀。

於含有鋰之複合氧化物粒子的情況中，平均粒徑  $D_{50}$  係意味一次粒子互相凝聚、燒結而成爲的二次粒徑之體積平均粒徑，於粒子僅由一次粒子所構成時，係意味一次粒子的體積平均粒徑。

於由該含有鋰之複合氧化物來製造本發明的鋰蓄電池用之正極時，藉由在該複合氧化物的粉末中，混合乙炔黑、石墨、廚黑等之碳系導電材及結合材。於上述結合材中，較佳爲使用聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚醯胺、羧甲基纖維素、丙烯酸樹脂等。使用溶劑或分散介質，使本發明的含有鋰之複合氧化物的粉末、導電材及結合材成爲漿體或混煉物。藉由將此塗佈在鋁箔、不鏽鋼箔等的正極集電體上，使擔持而製造本發明的鋰蓄電池用之正極。

於使用本發明的含有鋰之複合氧化物於正極活性物質的鋰蓄電池中，作爲隔板，使用多孔質聚乙烯、多孔質聚丙烯的薄膜等。又，作爲電池的電解質溶液之溶劑，可以使用各種的溶劑，其中較佳爲碳酸酯。碳酸酯可以使用環狀、鏈狀中任一者。作爲環狀碳酸酯，可例示碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯(EC)等。作爲鏈狀碳酸酯，可例示碳酸二甲酯、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙基甲酯(EMC)、碳酸甲基丙酯、碳酸甲基異丙酯等。

於本發明的上述鋰蓄電池中，可混合單獨或2種以上的上述碳酸酯來使用。又，亦可與其它溶劑混合而使用。又，取決於負極活性物質的材料，若用鏈狀碳酸酯和環狀碳酸酯，會改良放電容量、循環特性、充放電效率。

於使用本發明的含有鋰之複合氧化物於正極活物質的鋰蓄電池中，可成為含有偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(例如 ATOCHEM 公司製：商品名 Kynar)或偏二氟乙烯-全氟丙基乙烯基醚共聚物的凝膠聚合物電解質。作為於上述電解質溶劑或聚合物電解質中所添的溶質，較佳為使用任一種以上的以  $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  等當作陰離子的鋰鹽。對於由上述鋰鹽所成的電解質溶劑或聚合物電解質，較佳為以 0.2~2.0 mol/l(公升)的濃度進行添加。若脫離此範圍，則離子傳導度降低，電解質的導電度降低。其中，特佳為 0.5~1.5 mol/l。

於使用本發明的含有鋰之複合氧化物於正極活物質的鋰蓄電池中，負極活物質係使用可吸藏、放出鋰離子的材料。用於形成此負極活性物質的材料係沒有特別的限定，例如可舉出以鋰金屬、鋰合金、碳材料、週期表第 14 或第 15 族的金屬當作主體的氧化物、碳化合物、碳化矽化合物、氧化矽化合物、硫化鈦、碳化硼化合物等。作為碳材料，可以使用以各種熱分解條件將有機物作熱分解者，或人造石墨、天然石墨、土壤石墨、膨脹石墨、鱗片狀石墨等。又，作為氧化物，可以使用以氧化錫當作主體的化合物。作為負極集電體，使用銅箔、鎳箔等。該負極較佳係藉由將上述活性物質與有機溶劑混煉以成為漿體，將該漿體塗佈在金屬箔集電體上，進行乾燥、加壓而獲得。

於使用本發明的含有鋰之複合氧化物於正極活性物質

時，鋰蓄電池的形狀係沒有特別的限制。可按照用途來選擇片狀、薄膜狀、折疊狀、捲繞型有底圖筒形、鈕扣形等。

### 實施例

以下藉由實施例來具體說明本發明，惟本發明當然不能解釋為受此等實施例所限定。

#### [例 1]

使 582.58 克硫酸鈷 7 水合物、1.55 克硫酸鎂 7 水合物、5.30 克硫酸鋁及 6.1 克硫酸鈦溶解於 2000 克水中。對所得到的溶液，在保持 60℃ 的反應槽中，添加 0.1N 的 NaOH 水溶液及 0.1N 的氨水，直到成為 pH11.0 為止，得到共沈澱物。以純水洗淨此共沈澱物 5 次，在 120℃ 乾燥 6 小時。藉此，得到組成爲  $\text{Co}_{0.9955}\text{Mg}_{0.001}\text{Al}_{0.003}\text{Ti}_{0.0005}(\text{OH})_2$ ， $D_{50}$  爲 13  $\mu\text{m}$ ，Co 含量爲 59.3 重量 % 的氫氧化物 (大粒徑前驅物)。

接著，使 573.78 克硫酸鈷 7 水合物、15.31 克硫酸鎂 7 水合物、12.46 克硫酸鋁及 6.1 克硫酸鈦溶解於 2000 克水中。對所得到的溶液，在保持 60℃ 的反應槽中，添加 0.5N 的 NaOH 水溶液及 0.5N 的氨水，直到成為 pH11.0 為止，得到共沈澱物。以純水洗淨此共沈澱物 5 次，在 120℃ 乾燥 6 小時。藉此，得到組成爲  $\text{Co}_{0.9795}\text{Mg}_{0.010}\text{Al}_{0.010}\text{Ti}_{0.0005}(\text{OH})_2$ ， $D_{50}$  爲 3  $\mu\text{m}$ ，Co 含量爲 58.5 重量 % 的氫氧化物 (小粒徑前

驅物)。

以乳鉢來混合 151.84 克上述大粒徑前驅物、50.80 克小粒徑前驅物、及 76.08 克 Li 含量 18.7 重量 % 的碳酸鋰，在含氧的環境下，於 990℃ 煅燒 14 小時。藉此，得到組成爲  $\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{0.9915}\text{Mg}_{0.003}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.0005}\text{O}_2$  的含有鋰之複合氧化物粒子。

使用雷射散射式粒度分佈測定裝置，在水溶劑中測定所得到的含有鋰之複合氧化物粉末的粒度分佈，結果是  $D_{50}$  爲  $12.7\mu\text{m}$ ， $D_{10}$  爲  $8.4\mu\text{m}$ ， $D_{90}$  爲  $19.7\mu\text{m}$ ，比表面積爲  $0.43\text{ m}^2/\text{g}$  的大略球狀粒子。

對此含有鋰之複合氧化物粉末，使用 X 射線繞射裝置(理學電機公司製 RINT2100 型)，得到 X 射線繞射光譜。於使用  $\text{CuK}\alpha$  線的粉末 X 射線繞射中， $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$  的 (110) 面之繞射峰半值寬度爲  $0.114^\circ$ 。此粉末的加壓密度爲  $3.30\text{ g/cm}^3$ 。

以 90/5/5 的重量比混合上述含有鋰之複合氧化物粉末、乙炔黑及聚偏二氟乙烯粉末，添加 N-甲基吡咯啉酮以製作漿體，使用刮板在厚度  $20\mu\text{m}$  的鋁箔上進行單面塗佈。進行乾燥，藉由進行 5 次的輥加壓壓延，製作鋰電池用的正極體片。

然後，使用上述正極體片經沖切者於正極，使用厚度  $500\mu\text{m}$  的金屬鋰箔於負極，使用  $20\mu\text{m}$  的鎳箔於負極集電體，使用  $25\mu\text{m}$  的多孔質聚丙烯於隔板，而且使用濃度 1M 的  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}(1:1)$  溶液(意味以  $\text{LiPF}_6$  當作溶質的 EC

與 DEC 之重量比 (1 : 1) 的混合溶液。後述的溶劑亦依照此 )，在氬氣手套箱內組裝 2 個不鏽鋼製簡易密閉盒型鋰電池。

對於上述 1 個電池，在 25℃ 將每 1 克正極活性物質以 75mA 的負載電流充電到 4.3V 為止，將每 1 克正極活性物質以 75mA 的負載電流放電到 2.5V 為止，求得第 1 次充放電時的重量容量密度 (本說明書中亦稱為初期重量容量密度。接著，求得以 75mA 的負載電流充電到 4.3V 為止，以 113mA 的負載電流放電到 2.5V 為止時的放電容量。又，對此電池，求得繼續進行 30 次充放電循環試驗時的放電容量。結果，25℃、2.5~4.3V 的每正極活性物質之初期重量容量密度為 156mAh/g。又，由與充放電速率特性有關聯的 113mA 之高負載的放電時的放電容量所求得的高負載容量維持率為 96.3%。又，30 次充放電循環後的容量維持率為 99.1%。

又，對於另一個電池，在 4.3V 充電 10 小時，在氬氣手套箱內解體，取出充電電後的正極體片，將該正極體片洗淨後，沖切成為直徑 3mm，密閉於 EC 及鋁製膠囊中，藉由差示掃描熱量計以 5℃/分的速度升溫，測定發熱開始溫度。結果，4.3V 充電品的發熱曲線之發熱開始溫度為 156℃。

使用彎管噴射分級機 (Matsubo EJ-L-3 型)，將上述含有鋰之複合氧化物粉末分級為小粒徑粒子：大粒徑粒子 (重量 % 比) = 30 : 70。所得到的大粒徑粒子之比表面積為

0.30 m<sup>2</sup>/g, D<sub>10</sub>爲 11.0μm, D<sub>50</sub>爲 14.4μm, D<sub>90</sub>爲 20.1μm, 組成爲 Li<sub>1.00</sub>Co<sub>0.9955</sub>Mg<sub>0.001</sub>Al<sub>0.003</sub>Ti<sub>0.0005</sub>O<sub>2</sub>。另一方面, 所得到的小粒徑粒子之比表面積爲 0.90m<sup>2</sup>/g, D<sub>10</sub>爲 3.2μm, D<sub>50</sub>爲 4.6μm, D<sub>90</sub>爲 7.4μm, 組成爲 Li<sub>1.00</sub>Co<sub>0.9805</sub>Mg<sub>0.009</sub>Al<sub>0.010</sub>Ti<sub>0.0005</sub>O<sub>2</sub>。此時的大粒徑粒子中所含有的添加元素量/小粒徑粒子中所含的添加元素量 (y<sub>l</sub>/y<sub>s</sub>)爲 0.23。

### [例 2] 比較例

使 583.52 克 硫酸鈷 7 水合物、4.57 克 硫酸鎂 7 水合物、6.20 克 硫酸鋁 及 0.6 克 硫酸鈦 溶解於 2000 克 水中。對所得到的溶液, 在保持 60℃ 的反應槽中, 添加 0.1N 的 NaOH 水溶液及 0.1N 的 氨水, 直到成爲 pH11.0 爲止, 得到共沈澱物。以純水洗淨此共沈澱物 5 次, 在 120℃ 乾燥 6 小時。藉此, 得到組成爲 Co<sub>0.9915</sub>Mg<sub>0.003</sub>Al<sub>0.005</sub>Ti<sub>0.0005</sub>(OH)<sub>2</sub>, D<sub>50</sub>爲 13μm, Co 含量爲 59.6 重量 % 的氫氧化物 (大粒徑前驅物)。

接著, 使 583.52 克 硫酸鈷 7 水合物、4.57 克 硫酸鎂 7 水合物、6.20 克 硫酸鋁 及 0.6 克 硫酸鈦 溶解於 2000 克 水中。對所得到的溶液, 在保持 60℃ 的反應槽中, 添加 0.5N 的 NaOH 水溶液及 0.5N 的 氨水, 直到成爲 pH11.0 爲止, 得到共沈澱物。以純水洗淨此共沈澱物 5 次, 在 120℃ 乾燥 6 小時。藉此, 得到組成爲 Co<sub>0.9915</sub>Mg<sub>0.003</sub>Al<sub>0.005</sub>Ti<sub>0.0005</sub>(OH)<sub>2</sub>, D<sub>50</sub>爲 3μm, Co 含量爲 59.1 重量 % 的氫氧化物 (小粒徑前驅物)。

以乳鉢來混合 150.70 克所得到的大粒徑前驅物、50.66 克小粒徑前驅物、及 76.08 克 Li 含量 18.7 重量 % 的碳酸鋰，在含氧的環境下，於 990℃ 煅燒 14 小時。藉此，得到組成爲  $\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{0.9915}\text{Mg}_{0.003}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.0005}\text{O}_2$  的含有鋰之複合氧化物粒子。

將上述煅燒物粉碎，使用雷射散射式粒度分佈測定裝置，在水溶劑中測定所得到的含有鋰之複合氧化物粉末的粒度分佈，結果是  $D_{50}$  爲  $13.1\mu\text{m}$ ， $D_{10}$  爲  $8.0\mu\text{m}$ ， $D_{90}$  爲  $20.6\mu\text{m}$ ，BET 法所求得的比表面積爲  $0.41\text{ m}^2/\text{g}$  的大略球狀的含有鋰之複合氧化物粉末。

對此含有鋰之複合氧化物粉末，使用 X 射線繞射裝置 (理學電機公司製 RINT2100 型)，得到 X 射線繞射光譜。於使用  $\text{CuK}\alpha$  線的粉末 X 射線繞射中， $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$  的 (110) 面之繞射峰半值寬度爲  $0.115^\circ$ 。此粉末的加壓密度爲  $3.31\text{ g/cm}^3$ 。

除了正極體片係使用上述含有鋰之複合氧化物所製作者以外，與例 1 同樣地製作電極及電池，進行評價。

結果，25℃、2.5~4.3V 的每正極活性物質之初期重量容量密度爲 156 mAh/g，高負載容量維持率爲 91.1%，30 次充放電循環後的容量維持率爲 99.0%。

又，藉由差示掃描熱量計以 5℃/分的速度升溫，測定發熱開始溫度，結果 4.3V 充電品的發熱曲線之發熱開始溫度爲 151℃。

使用彎管噴射分級機 (Matsubo EJ-L-3 型)，將上述含

有鋰之複合氧化物粉末分級為小粒徑粒子：大粒徑粒子(重量%比)=30：70。所得到的大粒徑粒子之比表面積為 $0.28 \text{ m}^2/\text{g}$ ， $D_{10}$ 為 $11.3\mu\text{m}$ ， $D_{50}$ 為 $14.0\mu\text{m}$ ， $D_{90}$ 為 $21.3\mu\text{m}$ ，組成為 $\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{0.9915}\text{Mg}_{0.003}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.0005}\text{O}_2$ 。另一方面，所得到的小粒徑粒子之比表面積為 $0.91\text{m}^2/\text{g}$ ， $D_{10}$ 為 $2.8\mu\text{m}$ ， $D_{50}$ 為 $4.3\mu\text{m}$ ， $D_{90}$ 為 $6.9\mu\text{m}$ ，組成為 $\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{0.9915}\text{Mg}_{0.003}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.0005}\text{O}_2$ 。此時的大粒徑粒子中所含有的添加元素量/小粒徑粒子中所含的添加元素量( $y_l/y_s$ )為1.00。

### [例3]

於0.36克 Mg 含量為41.63重量%的氫氧化鎂、6.15克 Al 含量為4.50重量%的乳酸鋁水溶液、0.61克 Ti 含量為8.10重量%的乳酸鈦水溶液、及0.86克檸檬酸一水合物混合在72.02克水中而成的水溶液中，添加含有70重量%之比例的鈷含量為60.0重量%之平均粒徑 $17\mu\text{m}$ 的氧基氫氧化鈷，及30重量%之比例的鈷含量為60.0重量%之平均粒徑 $3\mu\text{m}$ 的氧基氫氧化鈷之199.60克氧基氫氧化鈷的混合物，進行混合。

於 $80^\circ\text{C}$ 的恆溫槽中乾燥所得到的混合物，以乳鉢來混合76.07克鋰含量為18.70重量%的碳酸鋰後，在含氧的環境下，於 $990^\circ\text{C}$ 煅燒14小時。藉此，得到組成為 $\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{0.9915}\text{Mg}_{0.003}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.0005}\text{O}_2$ 的煅燒物。

將上述煅燒物粉碎，使用雷射散射式粒度分佈測定裝置，在水溶劑中測定所得到的含有鋰之複合氧化物粉末的

粒度分佈，結果是  $D_{50}$  為  $14.1\mu\text{m}$ ， $D_{10}$  為  $5.7\mu\text{m}$ ， $D_{90}$  為  $25.3\mu\text{m}$ ，BET 法所求得的比表面積為  $0.45\text{ m}^2/\text{g}$  的大略球狀粒子。

對此含有鋰之複合氧化物粉末，使用 X 射線繞射裝置(理學電機公司製 RINT2100型)，得到 X 射線繞射光譜。於使用  $\text{CuK}\alpha$  線的粉末 X 射線繞射中， $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$  的 (110) 面之繞射鋒半值寬度為  $0.110^\circ$ 。此粉末的加壓密度為  $3.35\text{ g/cm}^3$ 。

除了正極體片係使用上述含有鋰之複合氧化物所製作者以外，與例1同樣地製作電極及電池，進行評價。

結果， $25^\circ\text{C}$ 、 $2.5\sim 4.3\text{ V}$  的每正極活性物質之初期重量容量密度為  $156\text{mAh/g}$ ，高負載容量維持率為  $96.9\%$ ，30次充放電循環後的容量維持率為  $99.3\%$ 。

又，藉由差示掃描熱量計以  $5^\circ\text{C}/\text{分}$  的速度升溫，測定發熱開始溫度，結果  $4.3\text{ V}$  充電品的發熱曲線之發熱開始溫度為  $158^\circ\text{C}$ 。

使用彎管噴射分級機(Matsubo EJ-L-3型)，將上述含有鋰之複合氧化物粉末分級為小粒徑粒子：大粒徑粒子(重量%比)=30：70。所得到的大粒徑粒子之比表面積為  $0.17\text{ m}^2/\text{g}$ ， $D_{10}$  為  $15.1\mu\text{m}$ ， $D_{50}$  為  $18.8\mu\text{m}$ ， $D_{90}$  為  $24.9\mu\text{m}$ ，組成為  $\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{0.9966}\text{Mg}_{0.001}\text{Al}_{0.002}\text{Ti}_{0.0004}\text{O}_2$ 。另一方面，所得到的小粒徑粒子之比表面積為  $0.93\text{ m}^2/\text{g}$ ， $D_{10}$  為  $1.7\mu\text{m}$ ， $D_{50}$  為  $3.1\mu\text{m}$ ， $D_{90}$  為  $6.0\mu\text{m}$ ，組成為  $\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{0.9724}\text{Mg}_{0.010}\text{Al}_{0.017}\text{Ti}_{0.0006}\text{O}_2$ 。此時的大粒徑粒子中所含有的添加元素量/小粒徑粒子

中所含的添加元素量(y1/ys)爲0.11。

[例4]

於1.20克 Mg 含量爲41.63重量%的氫氧化鎂、12.30克 Al 含量爲4.50重量%的乳酸鋁水溶液、1.31克 Zr 含量爲14.58重量%的碳酸銨水溶液、及3.45克檸檬酸一水合物混合在61.74克水中而成的水溶液中，添加含有70重量%之比例的鈷含量爲60.0重量%之平均粒徑 $17\mu\text{m}$ 的氧基氫氧化鈷，及30重量%之比例的鈷含量爲60.0重量%之平均粒徑 $3\mu\text{m}$ 的氧基氫氧化鈷之197.32克氧基氫氧化鈷的混合物，進行混合。於 $80^\circ\text{C}$ 的恆溫槽中乾燥所得到的混合物，以乳鉢來混合77.69克鋰含量爲18.70重量%的碳酸鋰後，在含氧的環境下，於 $990^\circ\text{C}$ 煅燒14小時，得到組成爲 $\text{Li}_{1.01}(\text{Co}_{0.979}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{Zr}_{0.001})_{0.99}\text{O}_2$ 的煅燒物。

將上述煅燒物粉碎，使用雷射散射式粒度分佈測定裝置，在水溶劑中測定所得到的含有鋰之複合氧化物粉末的粒度分佈，結果是  $D_{50}$  爲 $14.9\mu\text{m}$ ， $D_{10}$  爲 $4.8\mu\text{m}$ ， $D_{90}$  爲 $25.2\mu\text{m}$ ，BET 法所求得的比表面積爲 $0.25\text{ m}^2/\text{g}$ 的大略球狀的含有鋰之複合氧化物粉末。

對此含有鋰之複合氧化物粉末，使用 X 射線繞射裝置(理學電機公司製 RINT2100型)，得到 X 射線繞射光譜。於使用  $\text{CuK}\alpha$  線的粉末 X 射線繞射中， $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ 的(110)面之繞射鋒半值寬度爲 $0.106^\circ$ 。此粉末的加壓密度爲 $3.25\text{ g/cm}^3$ 。

除了正極體片係使用上述含有鋰之複合氧化物所製作者以外，與例1同樣地製作電極及電池，進行評價。

結果，25℃、2.5~4.3V的每正極活性物質之初期重量容量密度為152mAh/g，高負載容量維持率為96.2%，30次充放電循環後的容量維持率為99.5%。

又，藉由差示掃描熱量計以5℃/分的速度升溫，測定發熱開始溫度，結果4.3V充電品的發熱曲線之發熱開始溫度為162℃。

使用彎管噴射分級機(Matsubo EJ-L-3型)，將上述含有鋰之複合氧化物粉末分級為小粒徑粒子：大粒徑粒子(重量%比)=30：70。所得到的大粒徑粒子之比表面積為0.10 m<sup>2</sup>/g，D<sub>10</sub>為12.8μm，D<sub>50</sub>為17.1μm，D<sub>90</sub>為26.0μm，組成為Li<sub>1.01</sub>(Co<sub>0.9895</sub>Mg<sub>0.005</sub>Al<sub>0.005</sub>Zr<sub>0.0005</sub>)<sub>0.99</sub>O<sub>2</sub>。另一方面，所得到的小粒徑粒子之比表面積為0.60 m<sup>2</sup>/g，D<sub>10</sub>為1.9μm，D<sub>50</sub>為3.0μm，D<sub>90</sub>為6.1μm，組成為Li<sub>1.01</sub>(Co<sub>0.9549</sub>Mg<sub>0.021</sub>Al<sub>0.022</sub>Zr<sub>0.0021</sub>)<sub>0.99</sub>O<sub>2</sub>。此時的大粒徑粒子中所含有的添加元素量/小粒徑粒子中所含的添加元素量(y1/ys)為0.23。

#### [例5]比較例

於0.84克Mg含量為41.63重量%的氫氧化鎂、8.62克Al含量為4.50重量%的乳酸鋁水溶液、0.92克Zr含量14.58重量%的碳酸鋯銨水溶液、及2.42克檸檬酸一水合物混合在36.20克水中而成的水溶液中，添加138.12克鈷含量為60.0重量%的平均粒徑13μm的氧基氫氧化鈷，及進行

混合。於 80℃ 的恆溫槽中乾燥所得到的混合物，得到大粒徑的前驅物。

接著，以噴射研磨機將上述氧基氫氧化鈷粉碎成平均粒徑約 3  $\mu\text{m}$ 。使 59.2 克所粉碎的氧基氫氧化鈷、0.36 克 Mg 含量為 41.63 重量 % 的氫氧化鎂、3.69 克 Al 含量為 4.50 重量 % 的乳酸鋁水溶液、0.39 克 Zr 含量為 14.58 重量 % 的碳酸鋯鉍水溶液、及 1.04 克檸檬酸一水合物在 15.52 克水中混合而成為水溶液。將所得混合物在 80℃ 的高溫槽中乾燥而得到小粒徑前驅物。

混合上述大粒徑前驅物與小粒徑前驅物，藉由乳鉢來與 77.69 克鋰含量為 18.70 重量 % 的碳酸鋰混合。接著，在含氧的環境下，於 990℃ 煅燒 14 小時。藉此，得到組成為  $\text{Li}_{1.01}(\text{Co}_{0.979}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{Zr}_{0.001})_{0.99}\text{O}_2$  的煅燒物。

將上述煅燒物粉碎，使用雷射散射式粒度分佈測定裝置，在水溶劑中測定所得到的含有鋰之複合氧化物粉末的粒度分佈，結果是  $D_{50}$  為 15.1  $\mu\text{m}$ ， $D_{10}$  為 6.2  $\mu\text{m}$ ， $D_{90}$  為 21.5  $\mu\text{m}$ ，BET 法所求得的比表面積為 0.25  $\text{m}^2/\text{g}$  的大略球狀粒子。

對此含有鋰之複合氧化物粉末，使用 X 射線繞射裝置(理學電機公司製 RINT2100 型)，得到 X 射線繞射光譜。於使用  $\text{CuK}\alpha$  線的粉末 X 射線繞射中， $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$  的 (110) 面之繞射峰半值寬度為  $0.105^\circ$ 。此粉末的加壓密度為 3.27  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

除了正極體片係使用上述含有鋰之複合氧化物所製作

者以外，與例1同樣地製作電極及電池，進行評價。

結果，25℃、2.5~4.3V的每正極活性物質之初期重量容量密度為152 mAh/g，高負載容量維持率為89.3%，30次充放電循環後的容量維持率為99.0%。

又，藉由差示掃描熱量計以5℃/分的速度升溫，測定發熱開始溫度，結果4.3V充電品的發熱曲線之發熱開始溫度為158℃。

使用彎管噴射分級機(Matsubo EJ-L-3型)，將上述含有鋰之複合氧化物粉末分級為小粒徑粒子：大粒徑粒子(重量%比)=30：70。所得到的大粒徑粒子之比表面積為0.11 m<sup>2</sup>/g，D<sub>10</sub>為11.9μm，D<sub>50</sub>為17.6μm，D<sub>90</sub>為22.0μm，組成為Li<sub>1.01</sub>(Co<sub>0.979</sub>Mg<sub>0.01</sub>Al<sub>0.01</sub>Zr<sub>0.001</sub>)<sub>0.99</sub>O<sub>2</sub>。另一方面，所得到的小粒徑粒子之比表面積為0.58 m<sup>2</sup>/g，D<sub>10</sub>為2.4μm，D<sub>50</sub>為3.6μm，D<sub>90</sub>為6.3μm，組成為Li<sub>1.01</sub>(Co<sub>0.979</sub>Mg<sub>0.01</sub>Al<sub>0.01</sub>Zr<sub>0.001</sub>)<sub>0.99</sub>O<sub>2</sub>。此時的大粒徑粒子中所含有的添加元素量/小粒徑粒子中所含的添加元素量(y1/ys)為1.00。

#### 產業上的利用可能性

本發明提供具有體積容量密度大、安全性高、循環特性優異、而且充放電速率特性優異的特性之鋰蓄電池用正極，以及使用該正極的鋰蓄電池。又，含有鋰之複合氧化物，其成為上述鋰蓄電池用正極的材料，係由本發明的製造方法所得者。此等係適用於鋰蓄電池領域，在本領域的

利用可能性極高。

再者，2006年12月28日申請的日本專利申請案2006-356107號的說明書、申請專利範圍及摘要的全部內容係在此引用，當作本發明的說明書之揭示而納入。

## 十、申請專利範圍

1. 一種含有鋰之複合氧化物，係由通式  $\text{Li}_p\text{N}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{F}_a$  (但是，N 係從 Co、Mn 及 Ni 所組成族群所選出的至少 1 種元素，M 係從 Co、Mn 及 Ni 以外的過渡金屬元素、Al、Sn 及鹼土類金屬元素所組成族群所選出的至少 1 種元素， $0.9 \leq p \leq 1.2$ 、 $0.965 \leq x < 2.00$ 、 $0 < y \leq 0.035$ 、 $1.9 \leq z \leq 4.2$ 、 $0 \leq a \leq 0.05$ ) 所示，其特徵為：

藉由分級操作將該含有鋰之複合氧化物粉末分成平均粒徑  $D_{s50}$  為  $2\mu\text{m} \leq D_{s50} \leq 8\mu\text{m}$  的小粒徑粒子與平均粒徑  $D_{l50}$  為  $10\mu\text{m} \leq D_{l50} \leq 25\mu\text{m}$  的大粒徑粒子時，小粒徑粒子的含量為 15~40 重量%，大粒徑粒子的含量為 60~85 重量%，而且小粒徑粒子之上述通式的 M 元素比 ( $y_s$ ) 為  $0.01 \leq y_s \leq 0.06$ ，大粒徑粒子之上述通式的 M 元素比 ( $y_l$ ) 為  $0.001 \leq y_l \leq 0.02$ ，且  $0.01 \leq y_l/y_s \leq 0.7$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之含有鋰之複合氧化物，其中小粒徑粒子的比表面積為  $0.5 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，大粒徑粒子的比表面積為  $0.1 \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而且當小粒徑粒子與大粒徑粒子組合時，全部粒子的比表面積為  $0.2 \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之含有鋰之複合氧化物，其中 M 元素係從 Mg、Zr、Ti、Hf、Nb、Ta、Sn 及 Zn 所組成族群所選出的至少 1 種元素且含有 Al。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之含有鋰之複合氧化物，其中 M 元素至少含有 Al 或 Mg，且小粒徑粒子所含有的 Al 和 Mg 之合計量係多於大粒徑粒子所含有的 Al 和 Mg

之合計量。

5.如申請專利範圍第1或2項之含有鋰之複合氧化物，其中 M 元素至少含有 Al 及 Mg。

6.如申請專利範圍第1或2項之含有鋰之複合氧化物，其中 M 元素至少含有 Al、以及 Zr 與 Ti 中至少一者，且以原子比計， $Al/(Zr \text{ 與 } Ti \text{ 的合計})$ 之比例為  $1/20 \sim 40/1$ 。

7.如申請專利範圍第1或2項之含有鋰之複合氧化物，其中小粒徑粒子的 M 元素比( $y_s$ )與大粒徑粒子的 M 元素比( $y_l$ )為  $0.01 \leq y_l/y_s \leq 0.7$ 。

8.一種如申請專利範圍第1至7項中任一項之含有鋰之複合氧化物的製造方法，係混合含有15~40重量%的平均粒徑為  $2\mu m \leq D_{50} \leq 8\mu m$ ，對於 M 元素與 N 元素的合計而言，使1~6原子%的 M 元素擔持於 N 元素源的小粒徑前驅物，與60~85重量%的平均粒徑為  $10\mu m \leq D_{50} \leq 25\mu m$ ，對於 M 元素與 N 元素的合計而言，使最多2原子%的 M 元素擔持於 N 元素源的大粒徑前驅物之混合物、及鋰源、以及視需要的氟源，在含氧的環境下，於  $700^\circ C \sim 1100^\circ C$  煅燒。

9.如申請專利範圍第8項之含有鋰之複合氧化物的製造方法，其中含有使 M 元素擔持於 N 元素源的小粒徑前驅物與大粒徑前驅物之混合物，係 N 元素-M 元素共沈澱物。

10.一種如申請專利範圍第1至7項中任一項之含有鋰之複合氧化物的製造方法，係混合前驅物、及鋰源、以及視需要的氟源，在含氧的環境下，於  $700^\circ C \sim 1100^\circ C$  煅燒，

該前驅物係由混合含有 15~40 重量 % 的平均粒徑為  $2\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 8\mu\text{m}$  之小粒徑 N 元素源與 60~85 重量 % 的平均粒徑為  $10\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 25\mu\text{m}$  之大粒徑 N 元素源、及由含 M 元素的羧酸鹽之水溶液所成的 M 元素源而得之使 M 元素擔於 N 元素源的前驅物。

11. 如申請專利範圍第 10 項之含有鋰之複合氧化物的製造方法，其中該含 M 元素的羧酸鹽係由檸檬酸、馬來酸、乳酸及酒石酸所組成族群所選出的至少 1 種之酸鹽。

12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之含有鋰之複合氧化物之製造方法，其中該 M 羧酸鹽水溶液具有  $\text{pH} 2 \sim 12$ 。

13. 如申請專利範圍第 8 或 10 項之含有鋰之複合氧化物的製造方法，其中 N 元素源係從鎳鹽、鈷鹽、鎳-鈷共沈澱物、及鎳-鈷-錳共沈澱物所組成族群所選出的至少 1 種。

14. 如申請專利範圍第 8 或 10 項之含有鋰之複合氧化物之製造方法，其中 N 元素源係從氫氧化鈷、氧基氫氧化鈷、四氧化三鈷及碳酸鈷所組成族群所選出的至少 1 種。

15. 一種含有鋰之複合氧化物，其係由申請專利範圍第 8 至 14 項中任一項之製造方法所製造。

16. 一種鋰蓄電池用正極，其係含有正極活物質、黏結劑及導電材的正極，該正極活物質含有申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之含有鋰之複合氧化物。

17. 一種鋰蓄電池，其係含有正極、負極、非水電解質及電解液的鋰蓄電池，該正極係使用申請專利範圍第 16 項之正極。