

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96133666

※申請日期：96.9.10

※IPC 分類：H01M10/36 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鋰複合金屬氧化物及非水電解質二次電池

LITHIUM COMPOSITE METAL OXIDE AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

住友化學股份有限公司

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

代表人：(中文/英文)(簽章) 米倉弘昌 / YONEKURA, HIROMASA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區新川二丁目 27 番 1 號

27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo, JAPAN

國籍：(中文/英文) 日本國 / JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 今成裕一郎 / IMANARI, YUICHIRO

2. 川上義博 / KAWAKAMI, YOSHIHIRO

3. 本多祥晃 / HONDA, YOSHIAKI

4. 犬飼洋志 / INUKAI, HIROSHI

國籍：(中文/英文) 1. 至 4. 日本國 / JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國；2006年09月12日；特願2006-246417（主張優先權）

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於鋰複合金屬氧化物及非水電解質二次電池。詳細而言，係關於非水電解質二次電池用正極活性物質中所使用之鋰複合金屬氧化物及非水電解質二次電池。

【先前技術】

鋰複合金屬氧化物係於鋰二次電池等非水電解質二次電池中作為正極活性物質而被使用。鋰二次電池係已作為行動電話或筆記型電腦等的電源而達到實用化，此外，亦逐漸於汽車用途或電力儲存用途等大型用途中被嘗試使用。

關於以往於鋰二次電池的正極活性物質中所使用之鋰複合金屬氧化物，於日本特開 2002-100356 號公報中，係揭示有一種鋰—鎳—錳—M 複合氧化物(M 為 Fe、Co、Cr、Al)。

【發明內容】

然而，以往使用正極活性物質之鋰二次電池，於進行充放電循環試驗時之容量維持率並不夠充分。因此，本發明之目的係提供一種可顯示出較高的容量維持率之非水電解質二次電池，以及對於此非水電解質二次電池為有用之鋰複合金屬氧化物。

本發明者們經由種種探討之後，發現到下列發明與上述目的為一致，因而完成本發明。

亦即，本發明係提供下列發明。

<1>一種鋰複合金屬氧化物，其係含有 Li 及至少 1 種過渡金屬元素之鋰複合金屬氧化物，其特徵為：構成該鋰複合金屬氧化物之至少 1 個鋰複合金屬氧化物粒子，係同時具有六角晶型的結晶構造及單斜晶型的結晶構造。

<2>如上述<1>所記載之鋰複合金屬氧化物，其中，上述單斜晶型的結晶構造係歸屬於空間群 $C2/m$ 之結晶構造。

<3>如上述<1>或<2>所記載之鋰複合金屬氧化物，其中，上述六角晶型的結晶構造係歸屬於空間群 $R-3m$ 之結晶構造。

<4>如上述<1>至<3>中任一項所記載之鋰複合金屬氧化物，其中，相對於過渡金屬元素的合計量(莫耳)，Li 的量(莫耳)係 1.4 以上 1.7 以下。

<5>如上述<1>至<4>中任一項所記載之鋰複合金屬氧化物，其中，該含有 Li 及至少 1 種過渡金屬元素之鋰複合金屬氧化物，係含有 Li 及從 Ni、Co、Mn 及 Fe 中所選出之至少 1 種元素的鋰複合金屬氧化物。

<6>如上述<1>至<5>中任一項所記載之鋰複合金屬氧化物，其中，該含有 Li 及至少 1 種過渡金屬元素之鋰複合金屬氧化物，係含有 Li、Ni 及 M(在此，M 係表示從由 Mn、Co 及 Fe 所成組群中所選出之 1 種以上之過渡金屬元素)的鋰複合金屬氧化物。

<7>一種鋰複合金屬氧化物，其係含有 Li、Ni 及 M(在此，M 係表示從由 Mn、Co 及 Fe 所成組群中所選出之 1 種以上之過渡金屬元素)的鋰複合金屬氧化物，其特徵為：於藉

由以 $\text{CuK}\alpha$ 作為射線源且將繞射角 2θ 的測定範圍設定於 10° 以上 90° 以下之粉末 X 射線繞射測定所獲得之鋰複合金屬氧化物的粉末 X 射線繞射圖形中，在 2θ 為 20° 以上 23° 以下的範圍中賦予繞射峰值(繞射峰值 A)。

<8>如上述<7>所記載之鋰複合金屬氧化物，其中，於上述粉末 X 射線繞射圖形中，當以顯示最大強度之繞射峰值(繞射峰值 B)的強度作為 100 時，繞射峰值 A 的強度係 3 以上 10 以下。

<9>如上述<7>或<8>所記載之鋰複合金屬氧化物，其係具有六角晶型的結晶構造者，且該結晶構造的瑞維德(Rietveld)解析中之 a 軸的晶格常數為 2.840 \AA 以上 2.851 \AA 以下。

<10>如上述<6>至<9>中任一項所記載之鋰複合金屬氧化物，其中，相對於 Ni 及 M 的合計量(莫耳)，Li 的量(莫耳)係 1.4 以上 1.7 以下。

<11>如上述<6>至<10>中任一項所記載之鋰複合金屬氧化物，其中，相對於 Ni 及 M 的合計量(莫耳)，M 的量(莫耳)係超過 0 且為 0.9 以下。

<12>如上述<6>至<11>中任一項所記載之鋰複合金屬氧化物，其中，相對於 M 的合計量(莫耳)，Co 的量(莫耳)係 0 以上 0.4 以下。

<13>如上述<6>至<12>中任一項所記載之鋰複合金屬氧化物，其中，M 為 Mn 及/或 Co。

<14>如上述<6>至<13>中任一項所記載之鋰複合金屬氧化

物，其中，M 為 Mn。

<15>一種非水電解質二次電池用正極活性物質，其係由上述<1>至<14>中任一項所記載之鋰複合金屬氧化物所形成者。

<16>一種非水電解質二次電池用正極，其具有上述<15>所記載之非水電解質二次電池用正極活性物質。

<17>一種非水電解質二次電池，其具有上述<16>所記載之非水電解質二次電池用正極。

<18>如上述<17>所記載之非水電解質二次電池，其復具有分離膜。

<19>如上述<18>所記載之非水電解質二次電池，其中，分離膜係由層積多孔質薄膜所構成之分離膜，該層積多孔質薄膜係由含有耐熱樹脂之耐熱層及含有熱可塑性樹脂之阻絕層所層積而成。

<20>一種非水電解質二次電池之充放電方法，其特徵為：將上述<17>至<19>中任一項所記載之非水電解質二次電池，於 40°C 以上 70°C 以下的溫度範圍中，以最大電壓為 4.0V 以上 5.0V 以下之範圍的電壓進行充電，且以最小電壓為 2.0V 以上 3.0V 以下之範圍的電壓進行放電。

<21>如上述<20>所記載之非水電解質二次電池之充放電方法，其中，將上述<17>至<19>中任一項所記載之非水電解質二次電池，於 40°C 以上 70°C 以下的溫度範圍中，藉由依序包含下列(1)及(2)的步驟之方法而進行充放電：

(1)將非水電解質二次電池，以最大電壓為 4.3V 以上

4.8V 以下之範圍的電壓進行充電，且以最小電壓為 2.0V 以上 3.0V 以下之範圍的電壓進行放電；

(2)以最大電壓為 4.0V 以上 4.4V 以下之範圍的電壓進行充電，且以最小電壓為 2.0V 以上 3.0V 以下之範圍的電壓進行放電。

<22>一種非水電解質二次電池，其係依據上述<20>或<21>所記載之非水電解質二次電池之充放電方法而進行充放電者。

根據本發明，可獲得容量維持率較以往的鋰二次電池更為提升之非水電解質二次電池，因而尤其對於要求高電流率 (high current rate) 中的高輸出之非水電解質二次電池，亦即汽車用或電動工具用等電動工具用的非水電解質二次電池，乃極為有用。

【實施方式】

本發明係提供一種鋰複合金屬氧化物，其係含有 Li 及至少 1 種過渡金屬元素之鋰複合金屬氧化物，其特徵為：構成該鋰複合金屬氧化物之至少 1 個鋰複合金屬氧化物粒子，係同時具有六角晶型的結晶構造及單斜晶型的結晶構造。

上述六角晶型的結晶構造，可列舉例如歸屬於從 P3、P3₁、P3₂、R3、P-3、R-3、P312、P321、P3₁12、P3₁21、P3₂12、P3₂21、R32、P3m1、P31m、P3c1、P31c、R3m、R3c、P-31m、P-31c、P-3m1、P-3c1、R-3m、R-3c、P6、P6₁、P6₅、P6₂、P6₄、P6₃、P-6、P6/m、P6₃/m、P622、P6₁22、

$P6_522$ 、 $P6_222$ 、 $P6_422$ 、 $P6_322$ 、 $P6mm$ 、 $P6cc$ 、 $P6_3cm$ 、 $P6_3mc$ 、 $P-6m2$ 、 $P-6c2$ 、 $P-62m$ 、 $P-62c$ 、 $P6/mmm$ 、 $P6/mcc$ 、 $P6_3/mcm$ 、 $P6_3/mmc$ 中所選出之空間群的結晶構造，而從所獲得之非水電解質二次電池的放電容量之觀點來看，上述六角晶型的結晶構造係以歸屬於空間群 $R-3m$ 之結晶構造為較理想。

上述單斜晶型的結晶構造，可列舉例如歸屬於從 $P2$ 、 $P2_1$ 、 $C2$ 、 Pm 、 Pc 、 Cm 、 Cc 、 $P2/m$ 、 $P2_1/m$ 、 $C2/m$ 、 $P2/c$ 、 $P2_1/c$ 、 $C2/c$ 中所選出之空間群的結晶構造，就提高所獲得之非水電解質二次電池的容量維持率之觀點來看，上述單斜晶型的結晶構造係以歸屬於空間群 $C2/m$ 之結晶構造為較理想。

於本發明中，1 個鋰複合金屬氧化物粒子是否同時具有六角晶型的結晶構造及單斜晶型的結晶構造，可藉由下列(1)及(2)的方法予以確認。

(1)首先，針對鋰複合金屬氧化物，進行以 $CuK\alpha$ 作為射線源且將繞射角 2θ 的測定範圍設定於 10° 以上 90° 以下之粉末 X 射線繞射，並根據該結果來進行後述之瑞維德 (Rietveld) 解析，以解析鋰複合金屬氧化物所具有的結晶構造，而決定該結晶構造中之空間群及晶格常數。

(2)針對鋰複合金屬氧化物，進行依據穿透式電子顯微鏡之觀察 (TEM (Transmitting Electron Microscope) 觀察) 及該粒子的電子線繞射測定，藉此而可確認到 1 個鋰複合金屬氧化物粒子係同時具有六角晶型的結晶構造及單斜晶型的結晶構造。具體而言，根據由電子線繞射測定所獲得之

繞射點的數據(從中心點的距離)及上述(1)的晶格常數，在以上述(1)決定該繞射點之空間群中，決定歸屬於何種結晶面，並藉由對該繞射點進行暗視野圖像的攝影，而可確認到1個鋰複合金屬氧化物粒子係同時具有六角晶型的結晶構造及單斜晶型的結晶構造(例如參照「結晶解析手冊」、1999年9月10日發行、日本結晶學會編)。

上述之至少1種過渡金屬元素，可列舉例如：從Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及Cu所選出之1種以上的元素。上述含有Li及至少1種過渡金屬元素之鋰複合金屬氧化物，從所獲得之非水電解質二次電池的放電容量之觀點來看，較理想為含有Li及從Ni、Co、Mn及Fe中所選出之至少1種元素的鋰複合金屬氧化物。更理想為含有Li、Ni及M(在此，M係表示從由Mn、Co及Fe所成組群中所選出之1種以上之過渡金屬元素)的鋰複合金屬氧化物。

於本發明之鋰複合金屬氧化物的組成中，關於Li及過渡金屬元素的組成，相對於過渡金屬元素的合計量(莫耳)，Li的量(莫耳)係一般為超過1.0且未滿2.0，就更加提高容量維持率之觀點來看，較理想為1.4以上1.7以下，更理想為1.5以上1.7以下。

此外，本發明係提供一種鋰複合金屬氧化物，其係含有Li、Ni及M(在此，M係表示從由Mn、Co及Fe所成組群中所選出之1種以上之過渡金屬元素)的鋰複合金屬氧化物，其特徵為：於藉由以CuK α 作為射線源且將繞射角 2θ 的測定範圍設定於 10° 以上 90° 以下之粉末X射線繞射

測定所獲得之鋰複合金屬氧化物的粉末 X 射線繞射圖形中，在 2θ 為 20° 以上 23° 以下的範圍中賦予繞射峰值(繞射峰值 A)。

於本發明中，上述繞射峰值 A，係意指在 2θ 為 20° 以上 23° 以下的前述範圍中之強度為最大之繞射峰值，而於上述粉末 X 射線繞射圖形中，當以顯示最大強度之繞射峰值(繞射峰值 B)的強度作為 100 時，繞射峰值 A 的強度為未滿 3 的情況下，該鋰複合金屬氧化物係被視為未賦予繞射峰值 A 者。

從非水電解質二次電池的放電容量之觀點來看，於上述粉末 X 射線繞射圖形中，當以繞射峰值 B 的強度作為 100 時，繞射峰值 A 的強度較理想為 3 以上 10 以下。

此外，本發明之鋰複合金屬氧化物，一般係具有六角晶型的結晶構造，且該結晶構造的瑞維德(Rietveld)解析之 a 軸的晶格常數較理想為 2.840 \AA 以上 2.851 \AA 以下之範圍，若 a 軸的晶格常數位於上述範圍，則具有可更加提高非水電解質二次電池的容量維持率之傾向。在此，瑞維德解析係使用材料的粉末 X 射線繞射測定中之繞射峰值的數據(繞射峰值強度、繞射角 2θ)以解析材料的結晶構造之手法，為從以往以來即所使用之手法(例如參照「粉末 X 射線解析的實際—瑞維德法入門—」2002 年 2 月 10 日發行、日本分析化學會 X 射線分析研究懇談會編)。

關於本發明之 Li、Ni 及 M 的組成，相對於 Ni 及 M 的合計量(莫耳)，Li 的量(莫耳)係一般為超過 1.0 且未滿

2.0，就更加提高容量維持率之觀點來看，較理想為 1.4 以上 1.7 以下，更理想為 1.5 以上 1.7 以下。

此外，於本發明中，關於 Ni 及 M 的組成，就更加提高容量維持率之觀點來看，相對於 Ni 及 M 的合計量(莫耳)，M 的量(莫耳)較理想為超過 0 且為 0.9 以下，更理想為 0.4 以上 0.9 以下，尤其理想為 0.5 以上 0.8 以下。

此外，於本發明中，關於 M 的組成，就更加提高容量維持率之觀點來看，相對於 M 的合計量(莫耳)，Co 的量(莫耳)較理想為 0 以上 0.4 以下，更理想為 0 以上 0.35 以下，尤其理想為 0 以上 0.25 以下。此外，就提高放電容量之觀點來看，M 較理想為 Mn 及/或 Co，若考量到成本方面，M 更理想為 Mn。此外，於 M 含有 Fe 時，就放電容量之觀點來看，相對於 M 的合計量(莫耳)，Fe 的量(莫耳)較理想為 0.01 以上 0.5 以下，更理想為 0.05 以上 0.3 以下。

此外，在不損及本發明的效果之範圍內，可由 B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Mg、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Tc、Ru、Rh、Ir、Pd、Cu、Ag、Zn 等元素，來取代本發明之鋰複合金屬氧化物的 Li、Ni、Co、Mn 的一部分。

本發明之鋰複合金屬氧化物的 BET 比表面積，一般為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下左右。就獲得於高電流率中表示出高輸出之非水電解質二次電池之觀點來看，鋰複合金屬氧化物的 BET 比表面積較理想為 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更理想為 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $16\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

此外，亦能夠以本發明之鋰複合金屬氧化物作為芯材，並於該粒子之表面，再以含有從 B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Mg 及過渡金屬元素中所選出之 1 種以上之元素的化合物所被覆。上述元素中，較理想為從 B、Al、Mg、Ga、In 及 Sn 中所選出之 1 種以上，就操作性的觀點來看，更理想為 Al。該化合物可列舉：例如有上述元素的氧化物、氫氧化物、氧(氫氧)化物(oxyhydroxide)、碳酸鹽、硝酸鹽、有機酸鹽或這些的混合物。其中，較理想為氧化物、氫氧化物、氧(氫氧)化物或這些的混合物。以上當中，最理想為二氧化鋁。

接下來以製造出含有 Li、Ni 及 M(在此，M 係表示從由 Mn、Co 及 Fe 所成組群中所選出之 1 種以上之過渡金屬元素)的鋰複合金屬氧化物的情況為例，說明製造本發明之鋰複合金屬氧化物的方法。

本發明之鋰複合金屬氧化物可藉由下述方法而成：藉由煅燒而將可成為本發明之鋰複合金屬氧化物的金屬化合物混合物予以煅燒之方法，亦即固相反應法。具體而言，於本發明之鋰複合金屬氧化物的組成中，當 Li : Ni : Mn : Co : Fe 的莫耳比為 $1 : x : y : z : q$ 時，可使用含有 Li 之化合物、含有 Ni 之化合物、含有 Mn 之化合物、含有 Co 之化合物、含有 Fe 之化合物，以使 Li : Ni : Mn : Co : Fe 的莫耳比成為 $A : x : y : z : q$ (惟，A 為 2 以上 5 以下的範圍之值) 之方式進行量秤，並且較理想為於 800°C 至 1000°C 的溫度範圍內，將混合後的金屬化合物混合物予以煅燒

而獲得。在此，A 較理想為 2.1 以上 3.5 以下的範圍之值。

上述分別含有 Li、Ni、Mn、Co、Fe 的金屬元素之化合物，係可使用氧化物，或是使用氫氧化物、氧(氫氧)化物、碳酸鹽、硝酸鹽、醋酸鹽、鹵化物、草酸鹽、烷氧化物(Alkoxide)等於高溫可分解及/或氧化成為氧化物者。在這當中，含有 Li 之化合物較理想為氫氧化物及/或碳酸鹽，含有 Ni 之化合物係較理想為氫氧化物及/或氧化物，含有 Mn 之化合物較理想為碳酸鹽及/或氧化物，含有 Co 之化合物較理想為氧化物及/或氫氧化物，含有 Fe 之化合物較理想為氧化物及/或氫氧化物。此外，亦可將含有 2 種以上的上述金屬元素之複合化合物，作為含有金屬元素之化合物來使用。

為了提高鋰複合金屬氧化物的結晶性並增加初期放電容量，則煅燒前的上述金屬化合物混合物亦可復含有含硼的化合物。關於含硼化合物的含有量，一般相對於上述金屬化合物混合物中除了鋰之外的金屬元素的總莫耳，以硼換算為 0.00001 莫耳% 以上 5 莫耳% 以下，較理想為以硼換算為 0.0001 莫耳% 以上 3 莫耳% 以下。關於含硼的化合物，可列舉例如氧化硼或硼酸，較理想為硼酸。此外，在此，金屬化合物混合物中所復含有的硼，可殘留於煅燒後之本發明之鋰複合金屬氧化物中，亦可藉由洗淨、蒸發等予以去除。

含有上述金屬元素之化合物的混合，可藉由乾式混合及濕式混合之任一種來進行，較理想為更簡便的乾式混

合，可藉由以 V 型混合機、W 型混合機、帶式混合機(Ribbon mixer)、鼓形混合機(Drum mixer)、乾式球磨機等作為乾式混合裝置而進行混合。

可將上述金屬化合物混合物因應必要而予以壓縮成形後，於 800°C 以上至 1000°C 以下的溫度範圍內保持 2 至 30 小時以進行煅燒，藉此而獲得鋰複合金屬氧化物。此外，煅燒的蒙氣環境可使用空氣、氧氣、氮氣、氫氣或是這些的混合氣體，較理想為含有氧氣之蒙氣環境。

本發明之鋰複合金屬氧化物，除了上述固相反應法之外，例如可藉由下列水熱反應法，亦即可藉由依序包含以下(1)、(2)、(3)、(4)及(5)的步驟之製法而製造出。

(1)將含有 Ni 及 M 的水溶液與鹼(A)予以混合而生成沉澱物之步驟。

(2)於 150°C 至 350°C 的溫度範圍中，將包含該沉澱物、氧化劑、及含 LiOH 之鹼(B)的液狀混合物進行水熱處理，而獲得水熱處理品之步驟。

(3)洗淨該水熱處理品而獲得洗淨品之步驟。

(4)將該洗淨品予以乾燥而獲得乾燥品之步驟。

(5)對以乾式混合將該乾燥品與鋰化合物予以混合而得之混合物進行煅燒，而獲得煅燒品之步驟。

步驟(1)中之含有 Ni 及 M(在此，M 係表示從由 Mn、Co 及 Fe 所成組群中所選出之 1 種以上之過渡金屬元素)之水溶液，只要於水溶液中含有 Ni 及 M 即可，當使用含有 Ni、M 之化合物，且為氯化物、硝酸鹽、硫酸鹽、草酸

鹽、醋酸鹽等水溶性化合物作為原料時，只要將該化合物溶解於水中而製造出即可。這些水溶性化合物，可為酸酐及水合物中之任一種。此外，當使用 Ni、M 的金屬材料，或是含有 Ni、M 之化合物，且為氫氧化物、氧(氫氧)化物、氧化物等不易溶解於水的化合物作為原料時，可將這些化合物溶解於鹽酸等酸中而製造出即可。此外，亦可併用各個 Ni、M 之上述水溶性化合物及不易溶解於水的化合物、金屬材料當中的 2 種以上。

步驟(1)中之鹼(A)，可使用從由 LiOH(氫氧化鋰)、NaOH(氫氧化鈉)、KOH(氫氧化鉀)、NH₃(氨)、Na₂CO₃(碳酸鈉)、K₂CO₃(碳酸鉀)及(NH₄)₂CO₃(碳酸銨)所成組群中所選出之 1 種以上的酸酐及/或該 1 種以上的水合物，一般係將此類化合物溶解於水中而使用該水溶液。該水溶液中之鹼(A)的濃度，一般為 0.1 至 20M 左右，較理想為 0.5 至 10M 左右。此外，就減少鋰複合金屬氧化物中的雜質之觀點來看，鹼(A)係較理想為使用 LiOH 的酸酐及/或水合物。此外，就製造成本的方面來看，鹼(A)係較理想為使用 KOH 的酸酐及/或水合物。此外，亦可併用 2 種以上的鹼(A)。

於步驟(1)中，當藉由將上述含有 Ni 及 M 的水溶液與鹼(A)予以混合而生成沉澱物時，例如可於預定濃度之鹼(A)的水溶液中，將分別含有預定濃度之 Ni 及 M 的水溶液添加預定量。為了獲得粒徑一致的沉澱物，較理想為一邊攪拌鹼(A)的水溶液，一邊將含有 Ni 及 M 的水溶液予以滴入。此時，係一邊攪拌鹼(A)的水溶液，一邊開始測量該水

溶液的 pH 值。隨著含有 Ni 及 M 的水溶液之滴入，會具有所測量的 pH 值逐漸降低之傾向，但於步驟(1)中，所測量的 pH 值係較佳為 11 以上。

就一致地進行生成沉澱物之觀點來看，亦可將含有 Ni 及 M 的水溶液及/或鹼(A)的水溶液予以冷卻而使用。冷卻時的溫度係較理想為 10°C 以下，更理想為 -15°C 以上 5°C 以下左右。當將冷卻時的溫度設定為 0°C 以下時，可添加甲醇、乙醇、乙二醇等作為防凍劑，且相對於水 100 重量份，將防凍劑以 1 至 50 重量份之比例添加於含有 Ni 及 M 的水溶液及/或鹼(A)的水溶液中。

就更加提高本發明的效果之觀點來看，亦可於上述鹼(A)的水溶液中，一邊進行將空氣等含氧氣體予以導入之操作，一邊將含有 Ni 及 M 的水溶液予以滴入。當將鹼(A)的水溶液添加於含有 Ni 及 M 的水溶液中時，可進行將該氣體予以導入含有 Ni 及 M 的水溶液中之操作。此外，亦可於混合後進行該操作。該操作的時間為 1 小時至 5 天左右。溫度為 0 至 100°C 左右。

關於藉由步驟(1)的混合而具有所生成之沉澱物的混合液，當進行過濾等固液分離時，可將對混合液進行固液分離後所獲得之沉澱物，再次使其分散於水中，並將此分散液使用於步驟(2)中。此外，亦可對進行固液分離後所獲得之沉澱物進行洗淨。此外，亦可不進行固液分離，而直接將具有所生成之沉澱物的混合液使用於步驟(2)中。

於步驟(2)中，液狀混合物係含有步驟(1)中所獲得之沉

澱物、氧化劑、及含 LiOH 之鹼(B)者。氧化劑係用於將液狀混合物中之金屬元素予以氧化。氧化劑可列舉例如從由 NaClO(次氯酸鈉)、HNO₃(硝酸)、KClO₃(氯酸鉀)、H₂O₂(過氧化氫)所成組群中所選出之 1 種以上，就製造成本、氧化反應性的方面來看，較理想為 H₂O₂ 及/或 KClO₃，就容易控制氧化反應之觀點來看，更理想為 KClO₃。此外，含 LiOH 之鹼(B)，可僅為 LiOH 之酸酐及/或水合物，或是復含有 NaOH 之酸酐及/或水合物、KOH 之酸酐及/或水合物(較理想為復含有 KOH 之酸酐及/或水合物)。可將這些氧化劑及鹼(B)添加於上述混合液或分散液中，而製造出液狀混合物。液狀混合物中之氧化劑的濃度，一般為 0.1 至 10M 左右，較理想為 0.3 至 5M 左右；液狀混合物中之鹼(B)的濃度，一般為 0.1 至 30M 左右，較理想為 1 至 20M 左右；液狀混合物中之沉澱物的含有量，一般為 1 至 200g/(液狀混合物 1L)左右。此外，液狀混合物中之 Li 的濃度，較理想為 0.1 至 10M，更理想為 0.5 至 5M。液狀混合物亦可因應必要而含有氯化鋰、硝酸鋰、碳酸鋰。此外，液狀混合物的 pH 值，就促進水熱處理的反應之觀點來看，較理想為 11 以上，更理想為 13 以上。

於步驟(2)中，使用上述液狀混合物，於 150°C 至 350°C 的溫度範圍中進行水熱處理而獲得水熱處理品。此溫度範圍中之壓力，一般為 0.4MPa 至 17MPa 左右。水熱處理裝置可使用高壓釜。水熱處理之較佳的溫度範圍為 180°C 至 250°C。水熱處理的時間一般為 0.1 至 150 小時左右，

較理想為 0.5 至 50 小時。

於步驟(3)中，係洗淨該水熱處理品。藉由該洗淨，可去除水熱處理品中之例如氯化鋰、硝酸鋰、碳酸鋰、以及氧化劑等雜質。關於洗淨，一般係將對水熱處理品進行過濾等而固液分離後所獲得之固形成分，以水、水-醇類、丙酮等予以洗淨後，再次進行固液分離。固液分離後的固形成分為洗淨品。

於步驟(4)中，係將該洗淨品予以乾燥而獲得乾燥品。此乾燥一般係藉由熱處理而進行，但亦可藉由送風乾燥或真空乾燥等而進行。於藉由熱處理而進行時，一般係於 50 至 300°C 中進行，較理想為於 100 至 200°C 左右。

於步驟(5)中，係對以乾式混合將上述乾燥品與鋰化合物予以混合而得之混合物進行煅燒，而獲得煅燒品。該煅燒品係本發明之鋰複合金屬氧化物。步驟(5)中的鋰化合物，可列舉例如從由氫氧化鋰、氯化鋰、硝酸鋰及碳酸鋰所成組群中所選出之 1 種以上的酸酐及/或該 1 種以上的水合物，較理想為從由氫氧化鋰及碳酸鋰所成組群中所選出之 1 種以上的酸酐及/或該 1 種以上的水合物，且必須為固體狀態。乾燥品與鋰化合物之間的混合，係藉由乾式混合而進行。混合裝置，可列舉如攪拌混合機、V 型混合機、W 型混合機、帶式混合機、鼓形混合機、球磨機等。

於步驟(5)中，煅燒的溫度係較理想為 300°C 以上 1000°C 以下，更理想為 500°C 以上 900°C 以下。保持上述煅燒溫度之時間，一般為 0.1 至 20 小時，較理想為 0.5 至 8 小時。

直至上述煅燒溫度為止之升溫速度，一般為 50°C 至 400°C / 小時，從上述煅燒溫度直至室溫為止之降溫速度，一般為 10°C 至 400°C / 小時。此外，煅燒的蒙氣環境可使用空氣、氧氣、氮氣、氫氣或是這些的混合氣體，較理想為含有氧氣之蒙氣環境。

可使用球磨機或噴射磨粉機等(jet mill)將以上由固相反應法或水熱反應法所獲得之鋰複合金屬氧化物予以粉碎，亦可重複進行 2 次以上之粉碎及煅燒。所獲得之鋰複合金屬氧化物，亦可因應必要而予以洗淨或分級。

以上所獲得之本發明之鋰複合金屬氧化物，係成為本發明之非水電解質二次電池用正極活性物質。

接下來說明具有本發明的非水電解質二次電池用正極活性物質之非水電解質二次電池用正極。

非水電解質二次電池用正極係將包含正極活性物質、導電材及黏結劑(binder)之正極劑擔載於正極集電體上而製造。上述導電材可使用碳質材料，碳質材料可列舉例如石墨粉末、碳黑、乙炔黑、纖維狀碳材料等。由於碳黑及乙炔黑為微粒狀且表面積較大，因此可藉由添加少量於正極合劑中，而提高正極內部的導電性並提升充放電效率及速率特性，但若添加過多，則使因黏結劑而產生之正極合劑與正極集電體之間的黏結性降低，反而導致內部電阻的增加。正極合劑中之導電材的比例，一般相對於正極活性物質 100 重量份，係 5 重量份以上 20 重量份以下。當使用石墨化碳纖維或碳奈米管等纖維狀碳材料作為導電材時，

亦可降低該比例。

上述黏結劑可使用熱可塑性樹脂，具體而言，可列舉例如聚偏氟乙烯(以下，有時亦稱為 PVDF(Polyvinylidene Fluoride))、聚四氟乙烯(以下，有時亦稱為 PTFE (Polytetrafluoroethylene))、四氟乙烯·六氟丙烯·偏氟乙烯系共聚物、六氟丙烯·偏氟乙烯系共聚物、四氟乙烯·過氟乙烯醚系共聚物等氟樹脂；聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴樹脂等。此外，亦可混合該等之 2 種以上。此外，使用氟樹脂及聚烯烴樹脂作為黏結劑，且以使該氟樹脂相對於正極合劑之比例成為 1 至 10 重量%、使該聚烯烴樹脂相對於正極合劑之比例成為 0.1 至 2 重量%之方式而含有黏結劑，藉此即可獲得與正極集電體之間的黏結性較佳之正極合劑。

上述正極集電體可使用 Al、Ni、不銹鋼等，但就容易加工為薄膜且成本較低之觀點來看，Al 為較理想。關於將正極合劑擔載於正極集電體之方法，可列舉例如：加壓成型之方法；或是使用有機溶劑等使其成為膏狀，塗佈於正極集電體上且於乾燥後進行模壓等而予以固接之方法。當使成為膏狀時，係製作出由正極活性物質、導電材、黏結劑及有機溶劑所形成之漿液。有機溶劑可列舉例如：N,N-二甲基胺基丙基胺、二伸乙三胺等胺系溶劑；四氫呋喃(Tetrahydrofuran)等醚系溶劑；甲基乙基酮等酮系溶劑；醋酸甲酯等酯系溶劑；二甲基乙醯胺(Dimethyl Acetamide)、1-甲基-2-吡咯烷酮(1-methyl-2-Pyrrolidone)等醯胺系溶劑

等。

關於將正極合劑塗佈於正極集電體之方法，例如有狹縫模 (slit die) 式塗佈法、網版塗佈法、淋幕式塗佈法、刮刀式塗佈法、凹版塗佈法、靜電噴霧法等。藉由以上所舉出的方法，可製造出非水電解質二次電池用正極。

可使用上述非水電解質二次電池用正極，並以下列方式而製造出非水電解質二次電池。亦即，可藉由將分離膜、於負極集電體上承載有負極合劑而成之負極、以及上述正極予以層積及捲繞所獲得之電極群，予以收納於電池罐內後，浸入由含有電解質之有機溶劑所構成之電解液中而製造出。

上述電極群的形狀可列舉例如：使將該電極群往垂直於捲繞軸之方向剖切時之剖面成為圓形、橢圓、長方形、不具有邊角的長方形等之形狀。此外，電池的形狀可列舉例如紙型、硬幣型、圓筒型、四角型等形狀。

上述負極可採用使含有可將鋰離子予以摻雜、脫摻雜的材料之負極合劑擔載於負極集電體而成者，或是鋰金屬或鋰合金等，關於可將鋰離子予以摻雜、脫摻雜的材料，具體而言可列舉如天然石墨、人造石墨、焦炭類、碳黑、熱分解碳類、碳纖維、有機高分子化合物煅燒體等碳質材料，亦可使用能夠以較正極還低的電位將鋰離子予以摻雜、脫摻雜之氧化物、硫化物等硫族 (chalcogen) 化合物。就電位平坦性較高、平均放電電位較低等之觀點來看，碳質材料可使用以天然石墨、人造石墨等石墨作為主成分之碳

質材料。碳質材料的形狀可為例如天然石墨般的薄片狀、如中間相碳微球般的球狀、如石墨化碳纖維般的纖維狀、或是如細微粉末的凝聚體等。當上述電解液不含有後述的碳酸伸乙酯時，若使用含有聚碳酸伸乙酯之負極合劑，則可提升所獲得之電池的循環特性及大電流放電特性。

上述負極合劑，亦可因應必要而含有黏結劑。黏結劑可列舉例如熱可塑性樹脂，具體而言可列舉如 PVDF、熱可塑性聚醯亞胺、羧甲基纖維素 (Carboxymethyl Cellulose)、聚乙烯、聚丙烯等。

此外，做為負極合劑中所含有之可將鋰離子予以摻雜·脫摻雜的材料而使用之上述氧化物、硫化物等硫族化合物，可列舉例如以週期表中之 13、14、15 族的元素作為主體之晶質或非晶質的氧化物、硫化物等硫族化合物，具體而言可列舉如以錫氧化物作為主體之非晶質化合物。此外，亦可因應必要而含有作為導電材之碳質材料。

上述負極集電體可列舉例如 Cu、Ni、不銹鋼等，就不易與鋰形成合金以及容易加工成為薄膜之觀點來看，可使用 Cu。關於將負極合劑擔載於負極集電體之方法，與正極的情況相同，可列舉例如加壓成型之方法；或是使用溶劑等使成為膏狀，塗佈於負極集電體上且於乾燥後進行模壓等而予以固接之方法。

上述分離膜例如可使用由聚乙烯或聚丙烯等聚烯烴樹脂、氟樹脂、含氮芳香族聚合物等材質所形成之具有多孔質膜、織布、不織布等形態之材料，此外，亦可使用 2 種

以上的上述材質作為分離膜，亦可層積上述材料。分離膜可列舉例如日本特開 2000-30686 號公報、日本特開平 10-324758 號公報等所記載的分離膜。就提高電池的體積能量密度，降低內部電阻之觀點來看，分離膜的厚度較佳為在可保持機械強度的範圍內儘可能地薄化，一般為 10 至 200 μm 左右，較理想為 10 至 30 μm 左右。

於非水電解質二次電池中，一般在因正極—負極間的短路等原因而使異常電流流動於電池內時，將電流予以遮斷以阻止(阻絕(shut down))過大電流流動乃極為重要，對於分離膜，係要求於超越一般的使用溫度時能夠儘可能於低溫進行阻絕(關閉多孔質薄膜的微細孔)，以及於阻絕後即使電池內的溫度上升至某種程度的高溫亦不會因該溫度而產生破膜故可維持阻絕之狀態，換言之即要求高耐熱性，而使用由層積多孔質薄膜所構成之分離膜作為此分離膜，且該層積多孔質薄膜係由含有耐熱樹脂之耐熱層及含有熱可塑性樹脂之阻絕層所層積而成時，可藉此更進一步提高本發明的非水電解質二次電池所具有之高容量維持率的效果。

以下係說明由層積多孔質薄膜所構成之分離膜，其中，該層積多孔質薄係由含有耐熱樹脂之耐熱層及含有熱可塑性樹脂之阻絕層所層積而成者。

於上述層積多孔質薄膜中，耐熱樹脂可列舉例如聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚碳酸酯、聚縮醛(Polyacetal)、聚磺(Polysulfone)、聚苯硫醚、聚醚醚酮、

芳香族聚酯、聚醚砜(Polyether Sulfone)、聚醚醯亞胺，而就提高耐熱性之觀點來看，較理想為聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚砜、聚醚醯亞胺，更理想為聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺。尤其理想為芳香族聚醯胺(對位配向芳香族聚醯胺、間位配向芳香族聚醯胺)、芳香族聚醯亞胺、芳香族聚醯胺醯亞胺等含氮芳香族聚合物，尤其是以芳香族聚醯胺為最理想，而就製造面而言，極佳者係對位配向芳香族聚醯胺(以下，有時亦稱為「對位芳香族聚醯胺(para-aramid)」)。此外，耐熱樹脂亦可列舉如聚-4-甲基戊烯-1、環狀烯烴系聚合物。藉由使用這些耐熱樹脂，可提高耐熱性，亦即可提高熱破膜溫度。

熱破膜溫度係因耐熱樹脂的種類而不同，但一般而言，熱破膜溫度為 160°C 以上。藉由使用上述含氮芳香族聚合物作為耐熱樹脂，而可將熱破膜溫度提高至最大為 400°C 左右。此外，當使用聚-4-甲基戊烯-1 時，熱破膜溫度可提高至最大為 250°C 左右；當使用環狀烯烴系聚合物時，熱破膜溫度可提高至最大為 300°C 左右。

上述對位芳香族聚醯胺(para-aramid)，係藉由對位配向芳香族二胺與對位配向芳香族二羧酸鹵化物之縮合聚合反應而獲得者，且為實質上由醯胺鍵在芳香族環的對位或依據此之配向位(例如 4,4'-聯伸苯、1,5-萘、2,6-萘等於相反方向上以同軸或平行延伸之配向位)所鍵結之重複單元所構成者。具體而言，可例示如：聚(對苯二甲醯對苯二胺)(Poly(Paraphenylene Terephthalamide))、聚(對苯醯胺)

(Poly(Parabenzamide))、聚(4,4'-苯甲醯苯胺對苯二胺)(Poly(4,4'-Benzanilide Terephthalamide))、聚(對伸苯-4,4'-聯伸苯二羧酸醯胺)(Poly(Paraphenylene-4,4'-Biphenylene Dicarboxylic Acid Amide))、聚(對伸苯-2,6-萘二羧酸醯胺)(Poly(Paraphenylene-2,6-Naphthalene Dicarboxylic Acid Amide))、聚(2-氯-對苯二甲醯對苯二胺)、對苯二甲醯對苯二胺/2,6-二氯對苯二甲醯對苯二胺共聚物等具有對位配向型或依據此對位配向型的構造之對位芳香族聚醯胺(para-aramid)。

上述芳香族聚醯亞胺較理想為以芳香族二酸酐與二胺的縮聚合反應所製造之全芳香族聚醯亞胺。該二酸酐的具體例可列舉如：均苯四甲酸二酐(Pyromellitic Dianhydride)、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐(3,3',4,4'-Diphenylsulfone Tetracarboxylic Dianhydride)、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(3,3',4,4'-Benzophenone Tetracarboxylic Dianhydride)、2,2'-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐等。該二胺的具體例可列舉如：氧基二苯胺、對伸苯二胺、二苯甲酮二胺、3,3'-亞甲基二苯胺(3,3'-methylene dianiline)、3,3'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二胺基二苯基砒、1,5-萘二胺等。此外，較理想為使用可溶解於溶劑中之聚醯亞胺。如此的聚醯亞胺，可列舉例如 3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐與芳香族二胺之間的聚縮合物之聚醯亞胺。

上述之芳香族聚醯胺醯亞胺可列舉例如使用芳香族二

羧酸及芳香族二異氰酸酯並從這些化合物的縮合聚合中所獲得者，以及使用芳香族二酸酐及芳香族二異氰酸酯並從這些化合物的縮合聚合中所獲得者。芳香族二羧酸的具體例可列舉如異苯二甲酸(Isophthalic Acid)、對苯二甲酸等。此外，芳香族二酸酐的具體例可列舉如偏苯三甲酸酐(Trimellitic Anhydride)等。此外，芳香族二異氰酸酯的具體例可列舉如 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯(2,4-Tolylene diisocyanate)、2,6-甲苯二異氰酸酯、鄰甲苯二異氰酸酯(ortho-tolylene diisocyanate)、間二甲苯二異氰酸酯等。

此外，就提高離子穿透性的觀點來看，耐熱層的厚度係較理想為 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下，更理想為 $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下，尤其理想為 $1\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下之較薄的耐熱層。此外，耐熱層具有微細孔，該孔的大小(直徑)一般為 $3\mu\text{m}$ 以下，較理想為 $1\mu\text{m}$ 以下。此外，耐熱層亦可含有後述的填充材。

於上述層積多孔質薄膜中，阻絕層係含有熱可塑性樹脂。阻絕層與上述耐熱層相同，係具有微細孔，該孔的大小(直徑)一般為 $3\mu\text{m}$ 以下，較理想為 $1\mu\text{m}$ 以下。阻絕層的空孔率一般為 30 至 80 體積%，較理想為 40 至 70 體積%。於非水電解質二次電池中，當超越一般的使用溫度時，阻絕層乃具有可因構成此阻絕層之熱可塑性樹脂的軟化而封閉微細孔之功能。

上述熱可塑性樹脂可列舉例如於 80 至 180°C 中軟化

者，可選擇不會溶解於非水電解質二次電池的電解液中者即可。具體而言可列舉如聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴；熱可塑性聚胺基甲酸酯(Polyurethane)；亦可使用此2種以上的混合物。就於低溫下軟化而予以阻絕之觀點來看，較理想為聚乙烯。聚乙烯可列舉例如有低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、線性聚乙烯等聚乙烯，亦可使用超高分子量聚乙烯。就更加提高阻絕層的穿孔強度之觀點來看，熱可塑性樹脂係較理想為至少含有超高分子量聚乙烯。此外，就阻絕層的製造面來看，亦有時較理想為熱可塑性樹脂含有由低分子量的(重量平均分子量為1萬以下)的聚烯烴所構成之蠟。

此外，阻絕層的厚度一般為3至30 μm ，較理想為5至20 μm 。此外，本發明的分離膜係由耐熱層及阻絕層所層積而成，分離膜的厚度一般為20 μm 以下，較理想為10 μm 以下。此外，若以耐熱層的厚度作為A(μm)，以阻絕層的厚度作為B(μm)，則A/B之值較理想為0.1以上1以下。

此外，上述耐熱層亦可含有1種以上的填充材。填充材的材質可從有機粉末、無機粉末或兩者的混合物中的任一者所選出。構成填充材之粒子的平均粒徑，較理想為0.01 μm 以上1 μm 以下。

上述有機粉末，可列舉例如由下述有機物所構成之粉末：苯乙烯、乙烯酮、丙烯腈(Acrylonitrile)、甲基丙烯酸甲酯(Methyl Methacrylate)、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸脫水甘油酯(Glycidyl Methacrylate)、丙烯酸脫水甘油酯、

丙烯酸甲酯等之單獨或 2 種以上的共聚物；聚四氟乙烯、四氟乙烯—六氟丙烯共聚物、四氟乙烯—乙烯共聚物、聚偏氟乙烯 (Polyvinylidene Fluoride) 等氟樹脂；三聚氰胺 (melamine) 樹脂；尿素樹脂；聚烯烴；聚甲基丙烯酸酯等有機物。該有機粉末可單獨使用，亦可混合 2 種以上而使用。於這些有機粉末中，就化學安定性的觀點來看，較理想為聚四氟乙烯粉末。

上述無機粉末，可列舉例如由金屬氧化物、金屬氮化物、金屬碳化物、金屬氫氧化物、碳酸鹽、硫酸鹽等無機物所構成之粉末，具體的例子可列舉如由氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦或碳酸鈣等所構成之粉末。該無機粉末可單獨使用，亦可混合 2 種以上而使用。於這些無機粉末中，就化學安定性的觀點來看，較理想為氧化鋁粉末。在此，更理想為構成填充材之所有粒子均為氧化鋁粒子，特別理想之實施型態為構成填充材之所有粒子均為氧化鋁粒子，且其一部分或全部為呈略球狀的二氧化鋁粒子。

耐熱層中之填充材的含有量，雖因填充材材質的比重而有所不同，但例如於構成填充材之所有粒子均為二氧化鋁粒子之情況下，當以耐熱層的總重量作為 100 時，填充材的重量一般為 20 以上 95 以下，較理想為 30 重量% 以上 90 重量% 以下。此範圍可依據填充材材質的比重而適當的設定。

填充材的形狀可列舉例如略球狀、板狀、柱狀、針狀、鬚狀、纖維狀等，這些形狀的粒子均可使用，但就容易形

成一致的孔之觀點來看，較理想為呈略球狀之粒子。

於本發明中，就離子穿透性的觀點來看，分離膜於依據加雷(Gurley)法之透氣度中，透氣度較理想為 50 至 300 秒/100cc，更理想為 50 至 200 秒/100cc。此外，分離膜的空孔率一般為 30 至 80 體積%，較理想為 40 至 70 體積%。

於上述電解液中，電解質可列舉例如 LiClO_6 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族羧酸鋰鹽、 LiAlCl_4 等鋰鹽，亦可使用這些化合物的 2 種以上的混合物。其中，一般亦可使用包含含有氟之從由 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 及 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 所成組群中所選出之至少 1 種者。

此外，於上述電解液中，有機溶劑可使用例如碳酸仲丙酯(Propylene Carbonate)、碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯、4-三氟甲基-1,3-二氧戊環-2-酮(4-trifluoromethyl-1,3-dioxolan-2-one)、1,2-二(甲氧基羰基氧基)乙烷等碳酸酯類；1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二甲氧基丙烷、五氟丙基甲基醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲基醚、四氫呋喃(Tetrahydrofuran)、2-甲基四氫呋喃等醚類；甲酸甲酯(Methyl Formate)、醋酸乙酯(Ethyl Acetate)、 γ -丁內酯(γ -Butyrolactone)等酯類；乙腈(Acetonitrile)、丁腈(Butyronitrile)等腈類；N,N-二甲基甲醯胺(N,N-Dimethyl Formamide)、N,N-二甲基乙醯胺(N,N-Dimethyl Acetamide)等醯胺類；3-甲基-2-噁唑烷酮(3-Methyl-2-Oxazolidone)等

氨基甲酸酯 (Carbamate) 類；環丁砜 (Sulfolane)、二甲基亞砜 (Dimethyl Sulfoxide)、1,3-丙烷磺內酯 (1,3-Propanesultone) 等含硫化合物；或是再將氟取代基導入至上述有機溶劑中而成者；一般係將這些溶劑的 2 種以上予以混合而使用。在這當中，較理想為含有碳酸酯類之混合溶劑，更理想為環狀碳酸酯與非環狀碳酸酯或是環狀碳酸酯與醚類的混合溶劑。環狀碳酸酯與非環狀碳酸酯的混合溶劑，就動作溫度範圍較寬廣、負荷特性較佳，且即使在使用天然石墨、人造石墨等石墨類作為負極活性物質時亦難以分解之觀點來看，較理想為含有碳酸伸乙酯、碳酸二甲酯及碳酸甲基乙基酯之混合溶劑。此外，就可獲得優良的安全性提升效果之觀點來看，較理想為使用含有 LiPF_6 等含氟鋰鹽及具氟取代基之有機溶劑的電解液。含有五氟丙基甲基醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲基醚等具氟取代基之醚類及碳酸二甲酯的混合溶劑，乃具有優良的大電流放電特性，因而更為理想。

此外，亦可使用固體電解質以取代上述電解液。固體電解質例如有聚環氧乙烷 (Polyethylene Oxide) 系的高分子化合物、至少含有聚有機矽氧烷鏈或聚氧伸烷基鏈 (polyoxy alkylene chain) 中至少一種以上之高分子化合物等高分子電解質。此外，亦可使用將非水電解質溶液保持於高分子中之所謂膠體形式 (gel type) 的高分子化合物。此外，若使用 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 等硫化物電解質；或是 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-$

$\text{SiS}_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ 等含有硫化物之無機化合物電解質，則更能夠提高安全性。此外，於本發明之非水電解質二次電池中，當使用固體電解質時，固體電解質有時亦具備可作為分離膜的功能，此時則不需要分離膜。

於以上述方式所獲得之本發明之非水電解質二次電池中，用以更加提高容量維持率之充放電方法，較理想為於 40°C 以上 70°C 以下的溫度範圍中，以最大電壓為 4.0V 以上 5.0V 以下之範圍的電壓進行充電，且以最小電壓為 2.0V 以上 3.0V 以下之範圍的電壓進行放電。更理想為於 40°C 以上 70°C 以下的溫度範圍中，藉由依序包含下列(1)及(2)的步驟之方法進行充放電。此外，(1)的步驟可進行 2 次以上。

(1)將非水電解質二次電池，以最大電壓為 4.3V 以上 4.8V 以下之範圍的電壓進行充電，且以最小電壓為 2.0V 以上 3.0V 以下之範圍的電壓進行放電。

(2)以最大電壓為 4.0V 以上 4.4V 以下之範圍的電壓進行充電，且以最小電壓為 2.0V 以上 3.0V 以下之範圍的電壓進行放電。

於本發明中，依據上述充放電方法進行充放電之非水電解質二次電池，其電容量更為提高，因而成為較佳的實施型態。

接下來，藉由實施例而更詳細的說明本發明。此外，鋰複合金屬氧化物(正極活性物質)之評估及充放電測試係以下列方式進行。

1. 充放電測試

以成為活性物質：導電材：黏結劑=86：10：4(重量比)的組成之方式，將 PVDF 的 1-甲基-2-吡咯烷酮(以下，有時亦稱為 NMP)溶液作為黏結劑而添加於正極活性物質與導電材乙炔黑之混合物中並予以混練，藉此而製成膏狀物，並將該膏狀物塗佈於成為集電體之#200 不銹鋼網目上，於 150°C 中進行 8 小時的真空乾燥，而獲得正極。

於所獲得的正極上，將以成為 1 莫耳/公升之方式使 LiPF_6 溶解於碳酸伸乙酯(以下，有時亦稱為 EC)與碳酸甲基乙基酯(以下，有時亦稱 EMC)為 50：50(體積比)的混合液中而成之溶液(以下，有時亦表示為 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}$)作為電解液，將聚丙烯多孔質膜作為分離膜，此外，將金屬鋰作為負極，予以組合而製作出平板型電池。

使用上述平板型電池，於保持在 60°C 並於下列充放電條件 1 及充放電條件 2 下，實施依據定電流定電壓充電及定電流放電之充放電試驗。重複實施充放電試驗的循環，測定出特定次數的循環下之放電容量，並以下列方式計算出容量維持率。

<充放電條件 1>

充電最大電壓 4.3V，充電時間 8 小時，充電電流 $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$

放電最小電壓 3.0V，放電電流 $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$

<充放電條件 2>

1 循環、2 循環的充電最大電壓 4.5V，充電時間 8 小時，充電電流 $0.6\text{mA}/\text{cm}^2$ ，放電最小電壓 3.0V，放電電流

0.6mA/cm²

3 循環以後的充電最大電壓 4.3V，充電時間 8 小時，充電電流 0.6mA/cm²，放電最小電壓 3.0V，放電電流 0.6mA/cm²
<容量維持率>

容量維持率(%)=(預定次數的循環中之放電容量/初次放電容量)×100

2. 鋰複合金屬氧化物的 BET 比表面積的測定

於氮氣環境中，將粉末 1g 於 150°C 進行 15 分鐘的乾燥後，使用 MicroMetrics 公司製的 FlowSorbII2300 進行測定。

3. 鋰複合金屬氧化物的組成分析

將粉末溶解於鹽酸後，使用感應耦合電漿發射光譜分析法(SPS3000、以下有時亦稱為 ICP-AES)進行測定。

4. 鋰複合金屬氧化物的粉末 X 射線繞射測定

鋰複合金屬氧化物的粉末 X 射線繞射測定，係使用 Rigaku 股份公司製的 RINT2500TTR 型而進行。關於測定，係將鋰複合金屬氧化物填充於專用的基板，使用 CuK α 射線源，於繞射角 $2\theta = 10^\circ$ 至 90° 的範圍中進行，而獲得粉末 X 射線繞射圖形。此外，瑞維德(Rietveld)解析係藉由解析程式 RIETAN-2000(參照 F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324(2000)198)所進行，而求得鋰複合金屬氧化物所具備之結晶構造的空間群及晶格常數。

5. 鋰複合金屬氧化物粒子的 TEM 觀察及該粒子的電子線繞射測定

粒子的 TEM 觀察及該粒子的電子線繞射測定，係使用日本電子股份公司製的 EF-TEM JEM2200FS 作為測定裝置而進行。具體而言，係將鋰複合金屬氧化物載置於附有支撐膜的 Cu 網目上，將加速電壓為 200kV 的電子線予以照射，而進行電子線繞射測定及 TEM 觀察(亮視野圖像及暗視野圖像的攝影)。藉由上述方法，進行 1 個鋰複合金屬氧化物粒子是否具有六角晶型的結晶構造(例如歸屬於空間群 R-3m 之結晶構造)及單斜晶型的結晶構造(例如歸屬於空間群 C2/m 之結晶構造)之確認。

比較例 1

1. 鋰複合金屬氧化物的製造

使用氫氧化鋰一水合物 50g、蒸餾水 500ml 及乙醇 200ml，於鈦製燒杯內予以攪拌使氫氧化鋰一水合物完全溶解，而調製出氫氧化鋰水溶液。將裝有氫氧化鋰水溶液之鈦製燒杯靜置於低溫恆溫槽，保持於 -10°C 。使用氯化鎳(II)六水合物 23.17g、氯化錳(II)四水合物 23.25g、硝酸鈷(II)六水合物 7.28g(Ni : Mn : Co 的莫耳比為 0.41 : 0.49 : 0.10)及蒸餾水 500ml，於玻璃製燒杯內予以攪拌使上述氯化鎳(II)六水合物、氯化錳(II)四水合物及硝酸鈷(II)六水合物的金屬鹽完全溶解，而獲得鎳—錳—鈷水溶液。將該水溶液滴入至保持於 -10°C 之氫氧化鋰水溶液中，而生成沉澱物。

接著，將含有所生成的沉澱物之混合液，從低溫恆溫槽中取出，於室溫下進行 1 天之空氣吹入的操作(起泡，

bubbling)。對起泡後所獲得之混合液，進行過濾及蒸餾水洗淨，而獲得沉澱物。

使用氫氧化鋰一水合物 50g、氯酸鉀 50g、氫氧化鉀 309 及蒸餾水 500ml，於聚四氟乙烯(PTFE：Polytetrafluoroethylene)製燒杯內予以攪拌，並添加上述所獲得之沉澱物，再予以攪拌使其分散，而獲得液狀混合物。

將裝有上述液狀混合物之聚四氟乙烯製燒杯，靜置於高壓釜，於 220°C 的溫度下進行 5 小時的水熱處理，之後予以自然冷卻而獲得水熱處理品。從高壓釜中取出水熱處理品，以蒸餾水進行傾析而獲得洗淨品。

將此洗淨品與於蒸餾水 100ml 中溶解有氫氧化鋰一水合物 10.49g 之氫氧化鋰水溶液予以混合，於 100°C 中進行乾燥而獲得混合物。接著，使用瑪瑙搗鉢將混合物予以粉碎而得到粉末，將此粉末置入於氧化鋁製的煅燒容器內，並使用電爐於大氣環境中、於 800°C 中進行 6 小時的煅燒。將煅燒品冷卻至室溫並予以粉碎，以蒸餾水進行傾析而予以洗淨，之後進行過濾並於 100°C 中進行 8 小時的乾燥而獲得粉末 A₁。

粉末 A₁ 之組成分析的結果，可得知 Li : Ni : Mn : Co 的莫耳比為 1.34 : 0.41 : 0.49 : 0.10。此外，A₁ 之 BET 比表面積為 6.4m²/g。

於粉末 A₁ 之粉末 X 射線繞射圖形中，可在 2θ 為 18.7° 時確認到顯示最大強度之繞射峰值(繞射峰值 B)，但於該圖形中，無法於 2θ 為 20° 以上 23° 以下的範圍中確認到繞

射峰值(繞射峰值 A)。此外，瑞維德解析的結果為 A_1 的結晶構造係歸屬於乃六角晶之空間群 R-3m，該 a 軸的晶格常數為 2.852 Å。第 4 圖係顯示粉末 X 射線繞射圖形。

2. 鋰二次電池於充放電條件 1 下的充放電測試

使用粉末 A_1 製作平板型電池，並重複進行充放電試驗的循環，結果，首次、第 10 次、第 20 次、第 30 次之放電容量(mAh/g)分別為 113、132、154、169，容量維持率(%)分別為 100、117、136、149。

3. 鋰二次電池於充放電條件 2 下的充放電測試

使用粉末 A_1 製作平板型電池，並重複進行充放電試驗的循環，結果，首次、第 3 次、第 5 次、第 10 次之放電容量(mAh/g)分別為 165、178、178、178，容量維持率(%)分別為 100、108、108、108。

對粉末 A_1 粒子進行電子線繞射測定，僅觀察到可歸屬於空間群 R-3m 之繞射點。

比較例 2

1. 鋰複合金屬氧化物的製造

不使用硝酸鈷(II)六水合物，而使用氯化鎳(II)六水合物 26.15g、氯化錳(II)四水合物 25.73g，並將 Ni:Mn 的莫耳比改成 0.46:0.54，除此之外與比較例 1 相同地操作而獲得粉末 A_2 。

粉末 A_2 之組成分析的結果，可得知 Li:Ni:Mn 的莫耳比為 1.32:0.46:0.54。此外， A_2 之 BET 比表面積為 $5.7\text{m}^2/\text{g}$ 。

於粉末 A₂ 之粉末 X 射線繞射圖形中，可在 2θ 為 18.8° 時確認到顯示最大強度之繞射峰值(繞射峰值 B)，但於該圖形中，無法於 2θ 為 20° 以上 23° 以下的範圍中確認到繞射峰值(繞射峰值 A)。此外，瑞維德解析的結果為 A₂ 的結晶構造係歸屬於乃六角晶之空間群 R-3m，該 a 軸的晶格常數為 2.857 \AA 。第 4 圖係顯示粉末 X 射線繞射圖形。

2. 鋰二次電池於充放電條件 1 下的充放電測試

使用粉末 A₂ 製作平板型電池，並重複進行充放電試驗的循環，結果，首次、第 10 次、第 20 次、第 30 次之放電容量(mAh/g)分別為 112、127、143、154，容量維持率(%)分別為 100、113、128、137。

3. 鋰二次電池於充放電條件 2 下的充放電測試

使用粉末 A₂ 製作平板型電池，並重複進行充放電試驗的循環，結果，首次、第 3 次、第 5 次、第 10 次之放電容量(mAh/g)分別為 145、171、173、175，容量維持率(%)分別為 100、119、119、121。

對粉末 A₂ 粒子進行電子線繞射測定，僅觀察到可歸屬於空間群 R-3m 之繞射點。

實施例 1

1. 鋰複合金屬氧化物的製造

直至獲得水熱處理品為止之步驟，係與比較例 1 相同地進行。從高壓釜中取出水熱處理品，以蒸餾水進行傾析後，進行過濾及蒸餾水洗淨，並於 100°C 中進行乾燥而獲得乾燥品。

接著使用瑪瑙搗鉢，將上述乾燥品 2.0g 及氫氧化鋰一水合物 0.894g 予以乾式混合而獲得混合物。接著將所獲得之混合物置入氧化鋁製的煅燒容器內，並使用電爐於大氣環境中、於 800°C 中進行 6 小時的煅燒。將煅燒品冷卻至室溫並予以粉碎，以蒸餾水進行傾析而予以洗淨，之後進行過濾並於 100°C 中進行 8 小時的乾燥而獲得粉末 B₁。

粉末 B₁ 之組成分析的結果，可得知 Li : Ni : Mn : Co 的莫耳比為 1.52 : 0.41 : 0.49 : 0.10。此外，B₁ 之 BET 比表面積為 4.6m²/g。

於粉末 B₁ 之粉末 X 射線繞射圖形中，可在 2θ 為 18.8° 時確認到顯示最大強度之繞射峰值(繞射峰值 B)，於該圖形中，於 2θ 為 20° 以上 23° 以下的範圍中，可在 2θ 為 20.9° 時確認到繞射峰值(繞射峰值 A)，當以繞射峰值 B 的強度作為 100 時，繞射峰值 A 的強度為 3.9。此外，瑞維德解析的結果為 B₁ 的結晶構造係歸屬於乃六角晶之空間群 R-3m 及乃單斜晶之空間群 C2/m，乃六角晶之空間群 R-3m 的 a 軸的晶格常數為 2.849 Å。第 4 圖係顯示粉末 X 射線繞射圖形。

2. 鋰二次電池於充放電條件 1 下的充放電測試

使用粉末 B₁ 製作平板型電池，並重複進行充放電試驗的循環，結果，首次、第 10 次、第 20 次、第 30 次之放電容量(mAh/g)分別為 106、125、150、172，容量維持率(%)分別為 100、118、142、162，較 A₁ 及 A₂ 的容量維持率還高。

3. 鋰二次電池於充放電條件 2 下的充放電測試

使用粉末 B₁ 製作平板型電池，並重複進行充放電試驗的循環，結果，首次、第 3 次、第 5 次、第 10 次之放電容量 (mAh/g) 分別為 170、202、204、208，容量維持率 (%) 分別為 100、119、120、122，較 A₁ 及 A₂ 的容量維持率還高。

對於構成粉末 B₁ 之粒子，進行 TEM 觀察及電子線繞射測定。第 1 圖係顯示依據 TEM 觀察之照片 (亮視野圖像)。接著，進行該粉末 B₁ 的電子線繞射測定，結果為確認到可歸屬於空間群 R-3m 之繞射點及可歸屬於空間群 C2/m 之繞射點的存在。第 2 圖係顯示此時之電子線繞射圖像。於第 2 圖中，以白色圓圈標記所圈起來之繞射點，為歸屬於空間群 C2/m 之繞射點。

接下來，根據可歸屬於空間群 C2/m 之繞射點，進行暗視野圖像的 TEM 照片之攝影。第 3 圖係顯示暗視野圖像的 TEM 照片。於第 3 圖中，觀察到白色斑點狀之區域，為具有可歸屬於空間群 C2/m 之結晶構造之區域。此外，粒子中並非白色斑點狀之區域，為具有可歸屬於空間群 R-3m 之結晶構造之區域，因此可得知，粒子係於 1 個粒子內同時具有歸屬於空間群 R-3m 之結晶構造及可歸屬於空間群 C2/m 之結晶構造。

實施例 2

1. 鋰複合金屬氧化物的製造

使用瑪瑙搗鉢，將乾燥品 2.0g 及氫氧化鋰一水合物

1.79g 予以乾式混合而獲得混合物，除此之外與實施例 1 相同地操作而獲得粉末 B₂。

粉末 B₂ 之組成分析的結果，可得知 Li : Ni : Mn : Co 的莫耳比為 1.55 : 0.40 : 0.50 : 0.10。此外，B₂ 之 BET 比表面積為 4.0m²/g。

於粉末 B₂ 之粉末 X 射線繞射圖形中，可在 2θ 為 18.8° 時確認到顯示最大強度之繞射峰值(繞射峰值 B)，於該圖形中，於 2θ 為 20° 以上 23° 以下的範圍中，可在 2θ 為 20.9° 時確認到繞射峰值(繞射峰值 A)，當以繞射峰值 B 的強度作為 100 時，繞射峰值 A 的強度為 3.8。此外，瑞維德解析的結果為 B₂ 的結晶構造係歸屬於乃六角晶之空間群 R-3m 及乃單斜晶之空間群 C2/m，乃六角晶之空間群 R-3m 的 a 軸的晶格常數為 2.847 Å。第 4 圖係顯示粉末 X 射線繞射圖形。

2. 鋰二次電池於充放電條件 1 下的充放電測試

使用粉末 B₂ 製作平板型電池，並重複進行充放電試驗的循環，結果，首次、第 10 次、第 20 次、第 30 次之放電容量(mAh/g)分別為 94、126、163、182，容量維持率(%)分別為 100、134、173、194，較 A₁ 及 A₂ 的容量維持率還高。

3. 鋰二次電池於充放電條件 2 下的充放電測試

使用粉末 B₂ 製作平板型電池，並重複進行充放電試驗的循環，結果，首次、第 3 次、第 5 次、第 10 次之放電容量(mAh/g)分別為 154、202、203、204，容量維持率(%)

分別為 100、131、132、132，較 A_1 及 A_2 的容量維持率還高。

實施例 3

1. 鋰複合金屬氧化物的製造

使用瑪瑙搗鉢，將乾燥品 2.0g 及氫氧化鋰一水合物 3.58g 予以乾式混合而獲得混合物，除此之外與實施例 1 相同地操作而獲得粉末 B_3 。

粉末 B_3 之組成分析的結果，可得知 Li : Ni : Mn : Co 的莫耳比為 1.57 : 0.40 : 0.49 : 0.11。此外， B_3 之 BET 比表面積為 $3.8\text{m}^2/\text{g}$ 。

於粉末 B_3 之粉末 X 射線繞射圖形中，可在 2θ 為 18.8° 時確認到顯示最大強度之繞射峰值(繞射峰值 B)，於該圖形中，於 2θ 為 20° 以上 23° 以下的範圍中，可在 2θ 為 20.8° 時確認到繞射峰值(繞射峰值 A)，當以繞射峰值 B 的強度作為 100 時，繞射峰值 A 的強度為 4.2。此外，瑞維德解析的結果為 B_3 的結晶構造係歸屬於乃六角晶之空間群 R-3m 及乃單斜晶之空間群 C2/m，乃六角晶之空間群 R-3m 的 a 軸的晶格常數為 2.848\AA 。第 4 圖係顯示粉末 X 射線繞射圖形。

2. 鋰二次電池於充放電條件 1 下的充放電測試

使用粉末 B_3 製作平板型電池，並重複進行充放電試驗的循環，結果，首次、第 10 次、第 20 次、第 30 次之放電容量(mAh/g)分別為 92、113、141、165，容量維持率(%)分別為 100、123、153、179，較 A_1 及 A_2 的容量維持率還

高。

3. 鋰二次電池於充放電條件 2 下的充放電測試

使用粉末 B₃ 製作平板型電池，並重複進行充放電試驗的循環，結果，首次、第 3 次、第 5 次、第 10 次之放電容量 (mAh/g) 分別為 145、197、197、197，容量維持率 (%) 分別為 100、136、136、136，較 A₁ 及 A₂ 的容量維持率還高。

實施例 4

1. 鋰複合金屬氧化物的製造

使用氯化鐵(III)六水合物 6.76g 以取代硝酸鈷(II)六水合物 7.28g，除此之外與比較例 1 相同地操作而獲得水熱處理品 (Ni : Mn : Fe 的莫耳比為 0.41 : 0.49 : 0.10)。從高壓釜中取出水熱處理品，以蒸餾水進行傾析後，進行過濾及蒸餾水洗淨，並於 100°C 中進行乾燥而獲得乾燥品。

接著使用瑪瑙搗鉢，將上述乾燥品 2.0g 及氫氧化鋰一水合物 1.79g 予以乾式混合而獲得混合物。然後將所獲得之混合物置入氧化鋁製的煅燒容器內，並使用電爐於大氣環境中、於 800°C 中進行 6 小時的煅燒。將煅燒品冷卻至室溫並予以粉碎，以蒸餾水進行傾析而予以洗淨，之後進行過濾並於 100°C 中進行 8 小時的乾燥而獲得粉末 B₄。

粉末 B₄ 之組成分析的結果，可得知 Li : Ni : Mn : Fe 的莫耳比為 1.51 : 0.41 : 0.49 : 0.10。此外，B₄ 之 BET 比表面積為 4.4m²/g。

於粉末 B₄ 之粉末 X 射線繞射圖形中，可在 2θ 為 18.7

°時確認到顯示最大強度之繞射峰值(繞射峰值 B)，於該圖形中，於 2θ 為 20° 以上 23° 以下的範圍中，可在 2θ 為 20.8° 時確認到繞射峰值(繞射峰值 A)，當以繞射峰值 B 的強度作為 100 時，繞射峰值 A 的強度為 4.8。此外，瑞維德解析的結果為 B_4 的結晶構造係歸屬於乃六角晶之空間群 R-3m 及乃單斜晶之空間群 C2/m，乃六角晶之空間群 R-3m 的 a 軸的晶格常數為 2.851 \AA 。第 5 圖係顯示粉末 X 射線繞射圖形。

2. 鋰二次電池於充放電條件 1 下的充放電測試

使用粉末 B_4 製作平板型電池，並重複進行充放電試驗的循環，結果，首次、第 10 次、第 20 次、第 30 次之放電容量(mAh/g)分別為 82、133、161、165，容量維持率(%)分別為 100、161、196、201，較 A_1 及 A_2 的容量維持率還高。

3. 鋰二次電池於充放電條件 2 下的充放電測試

使用粉末 B_4 製作平板型電池，並重複進行充放電試驗的循環，結果，首次、第 3 次、第 5 次、第 10 次之放電容量(mAh/g)分別為 125、180、176、176，容量維持率(%)分別為 100、143、140、140，較 A_1 及 A_2 的容量維持率還高。

製造例 1(層積多孔質薄膜的製造)

(1) 塗佈液的製造

將氯化鈣 272.7g 溶解於 NMP4200g 中之後，添加對伸苯二胺(Paraphenylenediamine)使其完全溶解。將對苯二甲

醯氯 (Terephthaloyl Dichloride) 243.3g 逐漸添加於所獲得的溶液中以進行聚合，而獲得對位芳香族聚醯胺 (para-aramid)，之後再以 NMP 予以稀釋而獲得濃度 2.0 重量% 的對位芳香族聚醯胺溶液 (A)。將氧化鋁粉末 (a) 2g (日本 Aerosil 公司製、氧化鋁 C、平均粒徑 $0.02 \mu\text{m}$) 與氧化鋁粉末 (b) 2g (住友化學股份公司製、Sumicorundum、AA03、平均粒徑 $0.3 \mu\text{m}$) 合計為 4g，作為填充材添加於所獲得的對位芳香族聚醯胺溶液 100g 中並予以混合，以奈米加工 (Nanomizer) 機進行 3 次處理，再以 1000 網目的金網予以過濾，於減壓下進行脫泡，而製造出漿液狀塗佈液 (B)。相對於對位芳香族聚醯胺及氧化鋁粉末的合計重量，氧化鋁 (填充材) 的重量為 67 重量%。

(2) 層積多孔質薄膜的製造及評估

阻絕層係使用聚乙烯製多孔質膜 (膜厚 $12 \mu\text{m}$ 、透氣度 140 秒/100cc、平均孔徑 $0.1 \mu\text{m}$ 、空孔率 50%)。將上述聚乙烯製多孔質膜固定於厚度為 $100 \mu\text{m}$ 的 PET 薄膜上，藉由 Tester 產業股份公司製的塗佈棒將漿液狀塗佈液 (B) 塗佈於該多孔質膜上。使 PET 薄膜上所塗佈的多孔質膜維持為一體之狀態，浸漬於不良溶劑之水中，使對位芳香族聚醯胺多孔質膜 (耐熱層) 析出後，使溶劑乾燥，而獲得層積有耐熱層及阻絕層之層積多孔質薄膜 1。層積多孔質薄膜的厚度為 $16 \mu\text{m}$ ，對位芳香族聚醯胺多孔質膜 (耐熱層) 的厚度為 $4 \mu\text{m}$ 。層積多孔質薄膜 1 的透氣度為 180 秒/100cc，空孔率為 50%。以掃描式電子顯微鏡 (SEM：

Scanning Electron Microscope)觀察層積多孔質薄膜 1 中之耐熱層的剖面，可得知具有 $0.03 \mu\text{m}$ 至 $0.06 \mu\text{m}$ 左右之較小的微細孔、以及 $0.1 \mu\text{m}$ 至 $1 \mu\text{m}$ 左右之較大的微細孔。此外，層積多孔質薄膜的評估係以下列方式進行。

層積多孔質薄膜的評估

(A)厚度測定

依循 JIS 規格(K7130-1992)而測定層積多孔質薄膜的厚度及阻絕層的厚度。此外，耐熱層的厚度，係使用從層積多孔質薄膜的厚度中減去阻絕層的厚度後所得之值。

(B)依據加雷(Gurley)法之透氣度的測定

層積多孔質薄膜的透氣度，係根據 JIS P8117，使用安田精機製作所股份公司製的數位計時器式的加雷氏透氣度測定計(Gurley densometer)而測定出。

(C)空孔率

將所獲得之層積多孔質薄膜的樣本裁切為一邊的長度為 10cm 之正方形，測定其重量 $W(\text{g})$ 及厚度 $D(\text{cm})$ 。求取樣本中的各層之重量(W_i)，並從 W_i 及各層材質的真比重(true specific gravity)(g/cm^3)中，求取各層的體積，並從下式求取空孔率(體積%)。

$$\text{空孔率(體積\%)} = 100 \times \{1 - (W_1/\text{真比重}_1 + W_2/\text{真比重}_2 + \dots + W_n/\text{真比重}_n) / (10 \times 10 \times D)\}$$

於上述各項實施例 1 至 4 中，若使用製造例 1 所獲得之層積多孔質薄膜作為分離膜，則可獲得更加提高容量維持率且能夠更加提高熱破膜溫度之鋰二次電池。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示實施例 1 之粉末的 TEM(Transmitting Electron Microscope：穿透式電子顯微鏡)照片(亮視野圖像)。

第 2 圖係顯示實施例 1 之粉末的電子線繞射圖像。

第 3 圖係顯示實施例 1 之粉末的 TEM 照片(暗視野圖像)。

第 4 圖係顯示實施例 1 至 3 及比較例之粉末的粉末 X 射線繞射圖形。

第 5 圖係顯示實施例 4 之粉末的粉末 X 射線繞射圖形。

五、中文發明摘要：

本發明係提供一種鋰複合金屬氧化物，其係含有 Li 及至少 1 種過渡金屬元素之鋰複合金屬氧化物，其特徵為：構成該鋰複合金屬氧化物之至少 1 個鋰複合金屬氧化物粒子，係同時具有六角晶型的結晶構造及單斜晶型的結晶構造。此外，本發明係提供一種鋰複合金屬氧化物，係含有 Li、Ni 及 M(在此，M 係表示從由 Mn、Co 及 Fe 所成組群中所選出之 1 種以上之過渡金屬元素)的鋰複合金屬氧化物，其特徵為：於藉由以 $\text{CuK}\alpha$ 作為射線源且將繞射角 2θ 的測定範圍設定於 10° 以上 90° 以下之粉末 X 射線繞射測定所獲得之鋰複合金屬氧化物的粉末 X 射線繞射圖形中，在 2θ 為 20° 以上 23° 以下的範圍中賦予繞射峰值(繞射峰值 A)。

六、英文發明摘要：

Provided is a lithium composite metal oxide containing Li and at least one transition metal element, characterized in that particles of at least one lithium composite oxide composing said lithium composite metal oxide have a hexagonal crystal structure together with a monoclinic crystal structure. Also provided is a lithium composite metal oxide containing Li, Ni and M (provided that M represents at least one transition metal selected from a group consisting of Mn, Co and Fe), characterized in that in a powder X ray diffraction diagram obtained by a powder X ray diffraction measurement using $\text{CuK}\alpha$ as radiation source and setting the measurement range of 2θ as 10° or more and 90° or less, a diffraction peak (diffraction peak A) is provided in a range of 2θ of 20° or more and 23° or less.

十、申請專利範圍：

1. 一種鋰複合金屬氧化物，其係含有 Li 及至少 1 種過渡金屬元素之鋰複合金屬氧化物，其特徵為：
構成該鋰複合金屬氧化物之至少 1 個鋰複合金屬氧化物粒子，係同時具有六角晶型的結晶構造及單斜晶型的結晶構造。
2. 如申請專利範圍第 1 項之鋰複合金屬氧化物，其中，上述單斜晶型的結晶構造係歸屬於空間群 $C2/m$ 之結晶構造。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之鋰複合金屬氧化物，其中，上述六角晶型的結晶構造係歸屬於空間群 $R-3m$ 之結晶構造。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之鋰複合金屬氧化物，其中，相對於過渡金屬元素的合計量(莫耳)，Li 的量(莫耳)係為 1.4 以上 1.7 以下。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之鋰複合金屬氧化物，其中，該含有 Li 及至少 1 種過渡金屬元素之鋰複合金屬氧化物，係含有 Li 及從 Ni、Co、Mn 及 Fe 中所選出之至少 1 種元素的鋰複合金屬氧化物。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之鋰複合金屬氧化物，其中，該含有 Li 及至少 1 種過渡金屬元素之鋰複合金屬氧化物，係含有 Li、Ni 及 M(在此，M 係表示從由 Mn、Co 及 Fe 所成組群中所選出之 1 種以上之過渡金屬元素)的鋰複合金屬氧化物。

7. 一種鋰複合金屬氧化物，其係含有 Li、Ni 及 M(在此，M 係表示從由 Mn、Co 及 Fe 所成組群中所選出之 1 種以上之過渡金屬元素)的鋰複合金屬氧化物，其特徵為：
於藉由以 $\text{CuK}\alpha$ 作為射線源且將繞射角 2θ 的測定範圍設定於 10° 以上 90° 以下之粉末 X 射線繞射測定所獲得之鋰複合金屬氧化物的粉末 X 射線繞射圖形中，在 2θ 為 20° 以上 23° 以下的範圍中賦予繞射峰值(繞射峰值 A)。
8. 如申請專利範圍第 7 項之鋰複合金屬氧化物，其中，於上述粉末 X 射線繞射圖形中，當以顯示最大強度之繞射峰值(繞射峰值 B)的強度作為 100 時，繞射峰值 A 的強度係 3 以上 10 以下。
9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之鋰複合金屬氧化物，其係具有六角晶型的結晶構造者，且該結晶構造的瑞維德(Rietveld)解析中之 a 軸的晶格常數為 2.840 \AA 以上 2.851 \AA 以下。
10. 如申請專利範圍第 6 至 9 項中任一項之鋰複合金屬氧化物，其中，相對於 Ni 及 M 的合計量(莫耳)，Li 的量(莫耳)係 1.4 以上 1.7 以下。
11. 如申請專利範圍第 6 至 10 項中任一項之鋰複合金屬氧化物，其中，相對於 Ni 及 M 的合計量(莫耳)，M 的量(莫耳)係超過 0 且為 0.9 以下。
12. 如申請專利範圍第 6 至 11 項中任一項之鋰複合金屬氧化物，其中，相對於 M 的合計量(莫耳)，Co 的量(莫耳)

係 0 以上 0.4 以下。

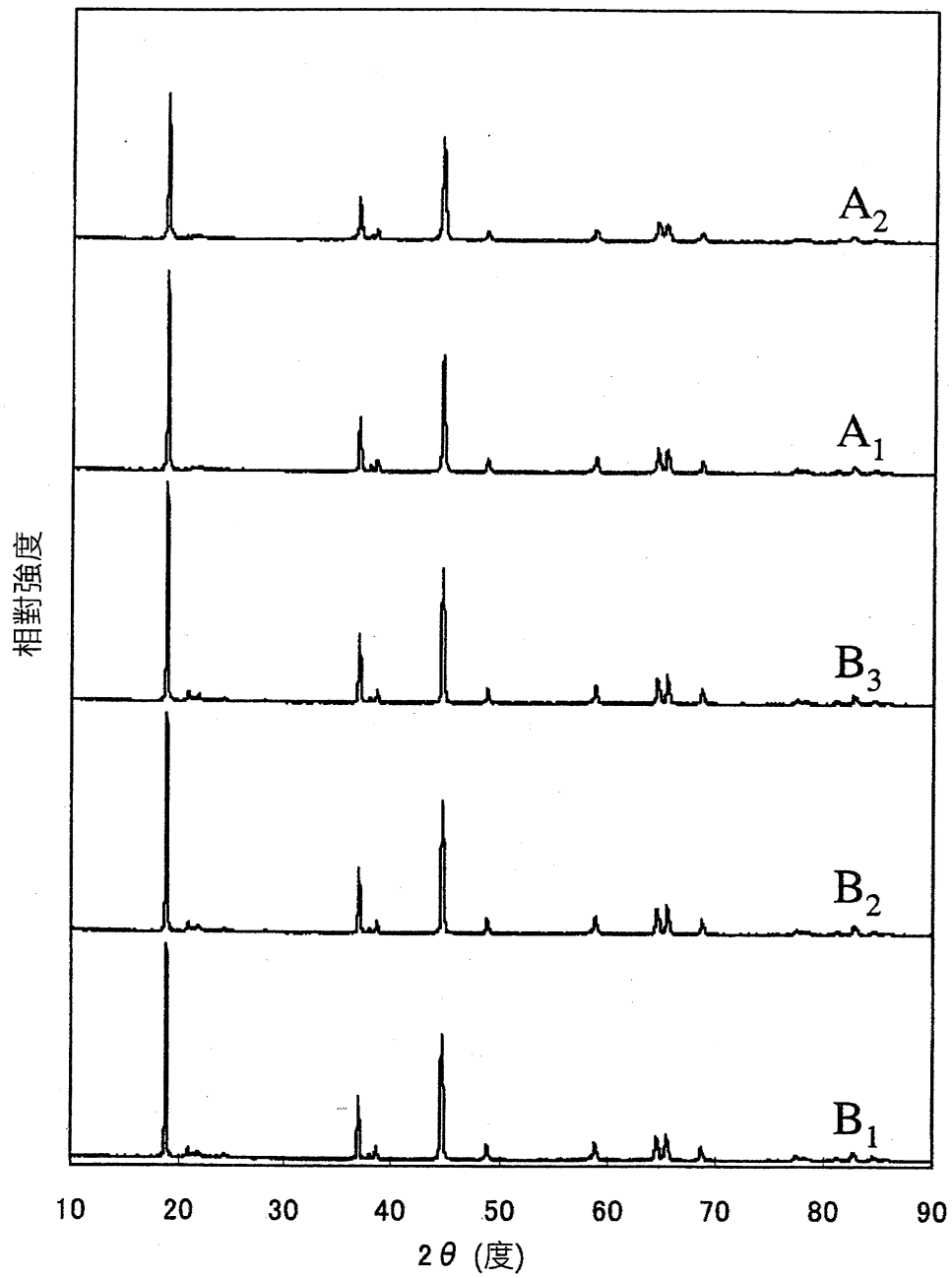
13. 如申請專利範圍第 6 至 12 項中任一項之鋰複合金屬氧化物，其中，M 為 Mn 及/或 Co。
14. 如申請專利範圍第 6 至 13 項中任一項之鋰複合金屬氧化物，其中，M 為 Mn。
15. 一種非水電解質二次電池用正極活性物質，其係由申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之鋰複合金屬氧化物所形成者。
16. 一種非水電解質二次電池用正極，其具有申請專利範圍第 15 項之非水電解質二次電池用正極活性物質。
17. 一種非水電解質二次電池，其具有申請專利範圍第 16 項之非水電解質二次電池用正極。
18. 如申請專利範圍第 17 項之非水電解質二次電池，其復具有分離膜。
19. 如申請專利範圍第 18 項之非水電解質二次電池，其中，分離膜係由層積多孔質薄膜所構成之分離膜，該層積多孔質薄膜係由含有耐熱樹脂之耐熱層及含有熱可塑性樹脂之阻絕層所層積而成。
20. 一種非水電解質二次電池之充放電方法，其特徵為：將申請專利範圍第 17 至 19 項中任一項之非水電解質二次電池，於 40°C 以上 70°C 以下的溫度範圍中，以最大電壓為 4.0V 以上 5.0V 以下之範圍的電壓進行充電，且以最小電壓為 2.0V 以上 3.0V 以下之範圍的電壓進行放電。

21. 如申請專利範圍第 20 項之非水電解質二次電池之充放電方法，其中，將申請專利範圍第 17 至 19 項中任一項之非水電解質二次電池，於 40°C 以上 70°C 以下的溫度範圍中，藉由依序包含下列(1)及(2)的步驟之方法而進行充放電：

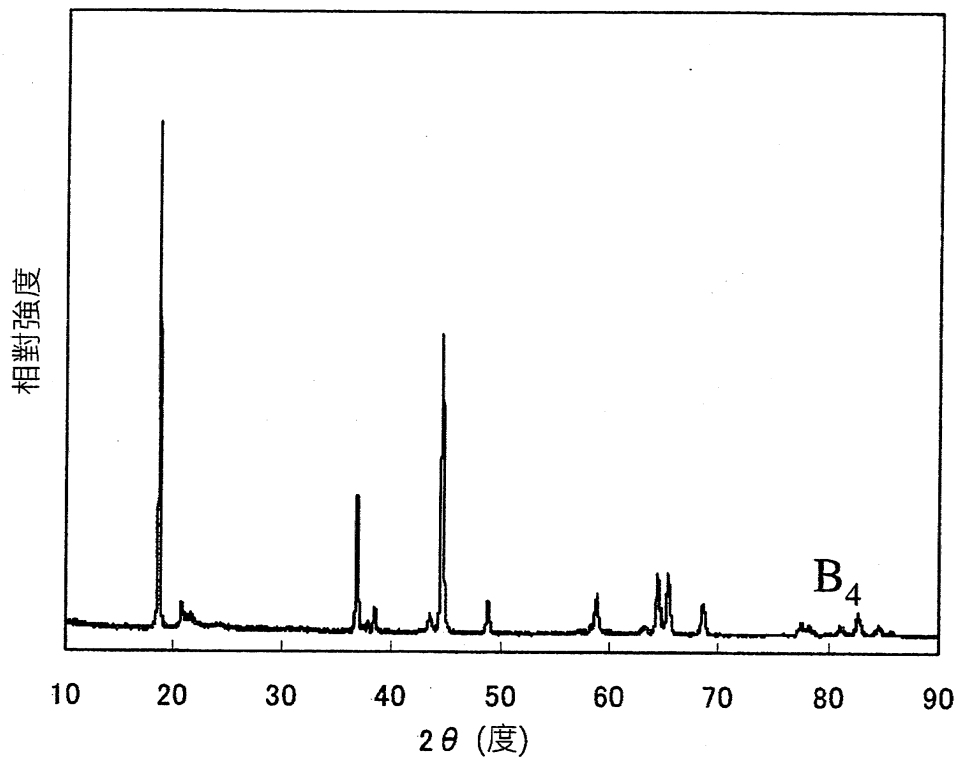
(1) 將非水電解質二次電池，以最大電壓為 4.3V 以上 4.8V 以下之範圍的電壓進行充電，且以最小電壓為 2.0V 以上 3.0V 以下之範圍的電壓進行放電；

(2) 以最大電壓為 4.0V 以上 4.4V 以下之範圍的電壓進行充電，且以最小電壓為 2.0V 以上 3.0V 以下之範圍的電壓進行放電。

22. 一種非水電解質二次電池，其係依據申請專利範圍第 20 或 21 項之非水電解質二次電池之充放電方法而進行充放電者。



第4圖



第5圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(4)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無元件符號

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式