

五、發明說明 (3)

揭示含有 C o 而具有比前述 L i - M n - N i 系複合氧化物更高之能量密度。但是本發明人等檢討使用這些方法所製造之活性物質其充放電循環性能仍不充分。

本發明人等精心檢討鋰二次電池用正極活性物質之 L i - M n - N i 系複合氧化物 (特別是 L i - M n - N i - C o - 系複合氧化物) 時 , 詳細檢討 L i , M n , N i , C o 及 O₂ 結構中 , 同樣位於 6 b 面之 M n 元素、N i 元素及 C o 元素在組成物中所佔有之比例 (以下簡稱「M n、N i 及 C o 比例」) 及電化學特性。

增加 N i 比例 ($N i / (M n + N i + C o)$)、但是 $M n + N i + C o = 1$) 可增加放電容量。N i 比例 = 0 . 5 以上之區域可具有同樣效果之文獻 , 例如有美國專利 6 , 0 4 0 , 0 9 0 號公報 , 日本特開 2 0 0 0 - 2 6 0 4 8 0 號公報 , 特開 2 0 0 0 - 2 6 0 4 7 9 號公報 , 特開 2 0 0 0 - 2 6 8 8 7 8 號公報 , 特開 2 0 0 0 - 3 5 3 5 2 5 號公報 , 特開平 1 0 - 2 5 5 8 4 8 號公報 , 特開平 8 - 3 7 0 0 7 號公報。本發明人等檢討發現具有這些範圍之組成的活性物質確實初期放電容量高 , 但是充電時之熱安定性及充放電循環性能仍然不佳。

關於 M n 比例 ($M n / (M n + N i + C o)$)、但是 $M n + N i + C o = 1$) 超過 0 . 5 之組成之報告 , 在 L i - M n - N i 系有日本特開 2 0 0 0 - 2 2 3 1 5 7 號公報 , 特開 2 0 0 0 - 2 9 4 2 4 2 號公報 , 而 L i - M n - N i - C o - 系有特開 2 0 0 0 - 1 4 9 9 4 2 號

五、發明說明 (23)

小槻勉；牧村嘉也；有吉欽吾．“2 D 2 1 鋰・鎳・錳複合氧化物之差入電極功能”第41屆電池討論會演講稿集．電化學會電池技術委員會編．名古屋，2000-11，電化學會電池技術委員會編．2000，p．462-463中記載 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 在充電時， Li 離子抽離時，結晶晶格尺寸縮小，依據此記載內容時，在晶間或材料上產生微細龜裂較多等造成全細孔容積（比表面積）較大的材料係因充電時之收縮變形，在結晶粒子上產生龜裂等之不良影響，使電池之充放電循環性能降低。

在結晶結構中具有與 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 相同空間群為 $R\bar{3}/m$ 之層狀結構者，此時充電時因此，含有適度之晶間或微細龜裂，即使具有一定以上之全細孔容積（比表面積），在充電時，可緩和對於正極活性物質之膨脹變形，可提高電池之充放電循環性能。

雖然機構不明瞭，但是 Mn 及 Ni 之一部分被 Co 元素等之不同元素 M 固溶取代，複合氧化物在充電時， Li 離子被抽離時，可同時發現結晶晶格尺寸縮小之鋰・鎳・錳複合氧化物之特性，及結晶晶格尺寸擴大之 LiCoO_2 之特性，可緩和正極活性物質之膨脹收縮的程度，或即使收縮其收縮變形也低於不以不同元素 M 固溶取代的情形，因此可得到充放電循環性能更優異且具有更高容量的電池。

$\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 之粒子密度過高時，放電

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (25)

N i 以外之元素) 表示之複合氧化物中理想之組成。

首先，表示 N i 含量之 $0.5 - y$ 理想為 $0.2 \leq 0.5 - y \leq 0.4$ ，即 $0.05 \leq y \leq 0.3$ ，因此，與 $LiNiO_2$ 系之 N i 元素 0.5 以上之材料不同，可形成高溫安定性優異，或充電時之電池之熱安定性更優異者。表示 M n 含量之 $0.5 - x$ 理想為 $0.2 \leq 0.5 - x \leq 0.45$ ，即 $0.05 \leq x \leq 0.3$ ，因此， R_3/m 結構安定，在 4 V 附近可達成高放電容量。又 $-0.1 \leq x - y \leq 0.02$ 更理想，藉此可形成單一之 R_3/m 結構安定，即使充放電循環也可維持結晶結構安定。

複合氧化物之組成為含有不同元素 M 較佳。藉此可達到複合氧化物之高密度化，不僅可形成充放電循環性能優異，且為高容量之電池。

不同元素 M 例如有 L i、M n、N i 以外之元素，且可固溶取代 M n 及 N i 之元素為佳。例如有 B, B e, V, C, S i, P, S c, C u, Z n, G a, G e, A s, S e, S r, M o, P d, A g, C d, I n, S n, S b, T e, B a, T a, W, P b, B i, F e, C r, T i, Z r, N b, Y, A l, N a, K, M g, C a, C o, C s, L a, C e, N d, S m, E u, T b 等。

其中使用 A l, M g 及 C o 中任一種或混合多種元素來使用時，以少量不同元素 M 促進固相反應，可製造高效率放電性能優異之電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

總

五、發明說明(27)

$y' + z' \leq 1.30$) 表示之複合氧化物。依據這種構成時，可製造具有高能量密度，充放電循環性能優異之電池， $z' > 0$ ，且為含有 Co 之複合氧化物時，可製造高效率放電性能及充放電循環性能優異之電池。

又，組成式 $Li_w Mn_x \cdot Ni_y \cdot Co_z \cdot O_2$ 中， x' 、 y' 、 z' 在三元狀態圖中，(x' 、 y' 、 z') 存在於以點 A' (0.41、0.39、0.2)、點 B' (0.35、0.45、0.2)、點 C (0.25、0.35、0.4)、點 D (0.31、0.29、0.4) 為頂點之四角形 A' B' C D 之線上或內部之範圍的數值較佳，又存在於以點 A'' (0.375、0.375、0.25)、點 B'' (0.33、0.42、0.25)、點 C (0.25、0.35、0.4)、點 D (0.31、0.29、0.4) 為頂點之四角形 A'' B'' C D 之線上或內部之範圍的數值更佳。藉此可形成可製造兼具高效率放電性能及充放電循環性能優異之電池的正極活性物質。

上述組成式中，w、 x' 、 y' 及 z' 之數值可藉由決定後述之熱處理（燒結）前之混合物所含有之各過渡金屬化合物之混合比來任意設定。

上述組成式之理想範圍係以 Mn 量與 Ni 量之相對關係來決定。換言之，Mn 量大於 Ni 量時，開始生成 Li_2MnO_3 之鋰錳氧化物，放電容量降低。而 Ni 量大於 Mn 量時，結晶結構形成屬於安定之空間群 $R\bar{3}m$ 之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (30)

粒子形成多孔質，鋰－錳－鎳複合氧化物之密度降低。此時雖顯示高效率放電性能，但是構成元素產生溶解，導致負極上電阻增加，或電解液產生氧化分解使保存性能低，或充電時之熱安定性有降低的傾向。

由以上得知，複合氧化物之全細孔容積在 $0.001 \text{ ml/g} \sim 0.006 \text{ ml/g}$ (比表面積： $0.3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.6 \text{ m}^2/\text{g}$) 之範圍內，可得到兼具優異之高效率放電性能與高充放電循環性能之電池。

對於電池要求低溫高效率放電性能所代表之高效率放電性能時，如前述，即使電池之能量密度有若干降低，複合氧化物也需要增加全細孔容積，但是增加太多全細孔容積 (比表面積) 之電池，有充放電循環性能降低的問題。全細孔容積 (比表面積) 較大之材料一般為晶間或微細龜裂較多的材料。

本發明之實施形態之正極活性物質，其複合氧化物如前述，理想為使用 $\text{Cu K}\alpha$ 線之粉末 X 光繞射圖之 2θ ： $44.1 \pm 1^\circ$ 之繞射波峰對 2θ ： $18.6 \pm 1^\circ$ 之繞射波峰之相對強度比為 0.65 以上 1.05 以下之複合氧化物，藉此可得到結晶結構安定，且充放電循環性能優異之電池。

此作用效果雖不明確，但是前述粉末 X 光繞射圖中， 2θ ： $44.1 \pm 1^\circ$ 之繞射波峰對 2θ ： $18.6 \pm 1^\circ$ 之繞射波峰之相對強度比為結晶性指標，燒結溫度越高，燒結時間越長，多全細孔容積越小，則相對強度越大的傾

五、發明說明 (34)

很難得到目標組成之複合氧化物等之製作上的問題，或粒子之高密度化造成電池之性能降低的問題。此可能是因為超過 1100℃ 時，一次粒子成長速度增加，複合氧化物之結晶粒子太大所產生的，此外局部之 Li 之缺損量增加，形成不安定結構也是原因。溫度越高時，Li 元素所佔有的面與 Mn、Ni、Co 元素所佔有之面之間極易產生元素取代，抑制 Li 傳導造成放電容量降低。

燒結溫度為 950℃ 以上 1025℃ 以下，可製作高能量密度（放電容量），充放電循環性能優異之電池。

燒結時間理想為 3 小時～50 小時。燒結時間超過 50 小時，但是因 Li 之揮發實質上會使電池性能變差。又燒結時間低於 3 小時，則結晶成長不良，電池性能變差。

「至少含有 Li 成分、Mn 成分及 Ni 成分之 Li-Mn-Ni 複合氧化物前驅物」其 Mn 及 Ni 為均勻混合之化合物為佳。又「至少含有 Li 成分、Mn 成分、Ni 成分及 M 成分之 Li-Mn-Ni-M 複合氧化物前驅物」其 Mn、Ni 及 M 為均勻混合之化合物為佳。只要是滿足這種條件之製造方法即無特別限定，在本發明之構成範圍內，吸留、釋放鋰離子之結晶結構之安定性必須高，因此，以「氫氧化鈉水溶液等之鹼水溶液使 Mn、Ni 及 M 之酸性水溶液沉澱之共沉澱製法」可製造特別是具有高電池性能之正極活性物質。如日本特開平 10-125319 號公報所述，反應系中含有對於金屬而言為過量之銨離子的條件下

五、發明說明 (36)

本說明書中，M化合物係指具有Li，Mn，Ni以外之元素的化合物。M之具體例如前述者。M為Al之化合物時，為硝酸鋁等，M為Mg之化合物時，為硫酸鎂等，M為Co之化合物時，為氫氧化鈷、碳酸鈷、硫酸鈷、硝酸鈷等。

以下說明製造可成為Li-Mn-Ni複合氧化物前驅物之構成成分之Mn與Ni之共沉澱物(Mn-Ni複合共沉澱物)及成為Li-Mn-Ni-M複合氧化物前驅物之構成成分之Mn與Ni與M之共沉澱物(Mn-Ni-M複合共沉澱物)。

Mn-Ni複合共沉澱物之製作係Mn與Ni均勻混合之共沉澱為佳，Mn-Ni-M複合共沉澱物之製作係Mn、Ni與M均勻混合之共沉澱為佳。Mn-Ni共沉澱物之製作例，例如以氫氧化鈉使Mn、Ni之酸性水溶液沉澱來製作。

Mn-Ni-M複合共沉澱物之製作係將含有Mn元素、Ni元素及M元素之酸性水溶液以氫氧化鈉沉澱來製作。

此時對於反應系中之金屬而言含有過量之銨離子的條件下，可製作均勻球狀，且高密度之前驅物粒子。

Mn-Ni複合共沉澱物、Mn-Ni-M複合共沉澱物之製作可使用分批式或連續沉澱法，為了得到均勻球狀，且高密度之前驅物粒子時，使用連續沉澱法較佳。

藉由具有特定共沉澱步驟之本發明之正極活性物質之

五、發明說明 (38)

一般，依據公知之粉體混合法，將起始原料微粉碎成次微米或微米粒子，添加 LiOH 等之鋰源進行燒結，在技術上也可得到鋰-錳-鎳複合氧化物中各元素均勻固相混合之複合氧化物，但是粉體必須微粉碎，或燒結時粉體須壓製成型等，步驟繁雜。又即使可得到，但是複合氧化物被微細化而無法得到滿足之電池性能。 Ni-Mn 之均勻混合狀態會影響充電時之熱安定性及充放電循環性能，而 Ni-Mn 之不均勻混合狀態可能會產生以往 LiNiO_2 所引起之熱安定性不良的缺點及 Li_2MnO_3 等之 Li-Mn 氧化物所引起之充放電循環性能不良之粒子局部存在的狀態。

將 Mn 化合物、 Ni 化合物及鈷化合物一同燒結可得到 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 型之複合氧化物，但是 Mn 、 Ni 、 Co 個元素之固溶取代慢，無法充分得到複合氧化物，即使為了得到充分之複合氧化物而延長燒結時間時，複合氧化物之結晶成長過度，比表面積減少，因此電池之放電容量有降低的傾向。

但是依據本發明之正極活性物質之製造方法所具有之共沉澱步驟時，將 Ni 化合物、 Mn 化合物及 M' 化合物溶解於水中，可使 Ni 元素、 Mn 元素及 M' 元素均勻混合，因此接著添加鹼化合物，可得到各元素均勻混合狀態之複合共沉澱物。依此方法所得之正極活性物質，其中至少 Ni 元素與 Mn 元素比以往更均勻混合，因此可推測可製得放電容量優異之電池。上述複合共沉澱物為 Ni-Mn

五、發明說明 (67)

1 . 0 2 。將此混合物填充於鋁製鉢內，使用電爐以 1 0 0 °C / 小時的速度升溫至 1 0 3 0 °C，在 1 0 3 0 °C 下保持 1 5 小時，以 1 0 0 °C / 小時的速度冷卻至 6 0 0 °C，然後放置冷卻。將製得之燒結體粉碎後，使用 7 5 μm 的篩分級得到 $D_{50} = 10 . 2 \mu\text{m}$ 之鋰－鎳－錳複合氧化物（複合氧化物 A 5）。比表面積為 1 . 8 m^2 / g 。全細孔容積為 0 . 0 0 7 ml / g 。

該粉末使用 Cu K α 線之 X 光繞射測定的結果與複合氧化物 A 1 相同的繞射波峰，得知已合成屬於空間群 R 3 / m 之層狀結構之結晶性高之單相。晶格常數 $a = 2 . 8 8 9$ 、晶格常數 $c = 1 4 . 3 0$ 、結晶晶格體積 $V = 0 . 1 0 3 4 \text{ nm}^3$ 。

$2\theta = 44 . 12^\circ$ 之波峰對 $2\theta = 18 . 60^\circ$ 之波峰之相對強度比為 0 . 7 7，各波峰之半寬度分別為 $0 . 212^\circ$ 及 $0 . 282^\circ$ 。元素分析的結果，該粉末之組成為 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 。

（複合氧化物 A 6；以往之粉體混合法）

將電解二氧化錳粉末（ $\gamma - \text{MnO}_2$ 、純度 9 2 %）以濕式粉碎機粉碎成平均粒徑 2 . 0 μm 。將氫氧化鎳粉末以濕式粉碎機粉碎成平均粒徑 2 . 0 μm 。使鎳與錳之元素比成為 1 : 1 的狀態混合二氧化錳粉末與氫氧化鎳粉末。

秤取製得之鎳－錳混合粉末及氫氧化鋰－水鹽粉末，

五、發明說明 (68)

然後充分混合，使 $Li / (Ni + Mn)$ 成為 1.02 的狀態。將此混合物填充於鋁製鉢內，使用電爐以 $100^\circ C$ / 小時的速度升溫至 $1000^\circ C$ ，在 $1000^\circ C$ 下保持 15 小時，以 $100^\circ C$ / 小時的速度冷卻至 $600^\circ C$ ，然後放置冷卻。將製得之燒結體粉碎後，使用 $75 \mu m$ 的篩分級得到 $D_{50} = 9.5 \mu m$ 之鋰-鎳-錳複合氧化物（複合氧化物 A6）。比表面積為 $1.8 m^2 / g$ 。全細孔容積為 $0.006423 ml / g$ 。

該粉末使用 $Cu K \alpha$ 線之 X 光繞射測定的結果與複合氧化物 A1 相同的繞射波峰，得知已合成屬於空間群 $R3 / m$ 之層狀結構之結晶性高之單相。晶格常數 $a = 2.891$ 、晶格常數 $c = 14.30$ 、結晶晶格體積 $V = 0.1035 nm^3$ 。

$2\theta = 44.12^\circ$ 之波峰對 $2\theta = 18.56^\circ$ 之波峰之相對強度比為 0.77，各波峰之半寬度分別為 0.188° 及 0.259° 。元素分析的結果，該粉末之組成為 $Li_{1.02}Mn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 。

（複合氧化物 A7；以往之粉體混合法）

將電解二氧化錳粉末（ $\gamma - MnO_2$ 、純度 92%）以濕式粉碎機粉碎成平均粒徑 $2.0 \mu m$ 。將氫氧化鎳粉末以濕式粉碎機粉碎成平均粒徑 $2.0 \mu m$ 。使鎳與錳之元素比成為 1 : 1 的狀態混合二氧化錳粉末與氫氧化鎳粉末。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (83)

斷續使用加熱器使反應槽內溶液溫度固定為 50°C 。

原料溶液投入開始 5 小時後，採取可能為反應晶析物之氫氧化物或氧化物之鈷沉澱物覆蓋表面之鎳－錳複合共沉澱物之漿料。將採取之漿料以水洗、過濾。然後以 100°C 乾燥 20 小時，得到鈷沉澱物覆蓋表面之鎳－錳複合共沉澱物之 $D_{50} = 11.2\ \mu\text{m}$ 之乾燥粉末。使用 YUASAIONIX 公司製 4SU-8 U2 在氮之脫離側測定此粉末之比表面積。結果為 $15.6\ \text{m}^2/\text{g}$ 。

秤取製得之鎳－錳－鈷複合共沉澱物粉末及氫氧化鋰－水鹽粉末，然後充分混合，使 $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ 成為 1.02。將此混合物填充於鋁製鉢內，使用電爐以 $100^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 的速度升溫至 1000°C ，在 1000°C 下保持 15 小時，以 $100^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 的速度冷卻至 600°C ，然後放置冷卻。將製得之燒結體粉碎後，使用 $75\ \mu\text{m}$ 的篩分級得到 $D_{50} = 12.6\ \mu\text{m}$ 之鋰－鎳－錳－鈷複合氧化物（複合氧化物 C7）。

比表面積為 $0.3\ \text{m}^2/\text{g}$ 。全細孔容積為 $0.001285\ \text{ml}/\text{g}$ 。

該粉末使用 CuK α 線之 X 光繞射測定的結果與複合氧化物 A1 相同的繞射波峰，得知已合成屬於空間群 $R3/m$ 之層狀結構之結晶性高之單相。晶格常數 $a = 2.877$ 、晶格常數 $c = 14.28$ 、結晶晶格體積 $V = 0.1023\ \text{nm}^3$ 。

$2\theta = 44.20^{\circ}$ 之波峰對 $2\theta = 18.60^{\circ}$ 之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明()
84

波峰之相對強度比為 0 . 6 6 , 各波峰之半寬度分別為 0 . 0 5 9 ° 及 0 . 1 1 8 ° 。元素分析的結果, 該粉末之組成為 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{2/12}\text{O}_2$ 。

(複合氧化物 C 8)

將(複合氧化物 C 1) 所得之高密度鎳 - 錳複合共沉澱物 5 0 g 投入添加 3 2 % 氫氧化鈉水溶液使 P H = 1 1 . 6 之氫氧化鈉水溶液 1 公升中。使用具備 7 0 m m $\varnothing$ 葉片型之攪拌葉片之攪拌機, 以 1 3 5 0 r p m 攪拌, 使用加熱器將反應槽內溶液溫度保持 5 0 ° C 。

將 1 . 5 莫耳 / 公升硫酸鈷水溶液及 6 莫耳 / 公升硫酸銨水溶液分別以體積比 5 . 0 : 1 . 4 0 (公升) 的比例混合, 作為塗佈共沉澱用之原料溶液。

對於高密度鎳 - 錳複合共沉澱物 5 0 g 時, 秤量塗佈共沉澱用之原料溶液使 $(\text{Ni} + \text{Mn}) / \text{Co} = 2 0 / 1$ (莫耳比) 。

將此原料溶液滴入反應槽內。又, 以斷續投入 3 2 % 氫氧化鈉水溶液使反應槽內溶液 P H 固定為 1 1 . 3 。以斷續使用加熱器使反應槽內溶液溫度固定為 5 0 ° C 。

原料溶液投入開始 5 小時後, 採取可能為反應晶析物之氫氧化物或氧化物之鈷沉澱物覆蓋表面之鎳 - 錳複合共沉澱物之漿料。將採取之漿料以水洗、過濾。然後以 1 0 0 ° C 乾燥 2 0 小時, 得到鈷沉澱物覆蓋表面之鎳 - 錳複合共沉澱物之 $D_{50} = 1 1 . 0 \mu\text{m}$ 之乾燥粉末

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (87)

C o) 成爲 1 . 0 2 。將此混合物填充於鋁製鉢內，使用電爐以 1 0 0 ° C / 小時的速度升溫至 1 0 0 0 ° C ，在 1 0 0 0 ° C 下保持 1 5 小時，以 1 0 0 ° C / 小時的速度冷卻至 6 0 0 ° C ，然後放置冷卻。將製得之燒結體粉碎後，使用 7 5 μ m 的篩分級得到 $D_{50} = 10 . 6 \mu$ m 之鋰－鎳－錳－鈷複合氧化物（複合氧化物 C 9 ）。

比表面積爲 0 . 6 m² / g 。全細孔容積爲 0 . 0 0 1 9 7 9 m l / g 。

該粉末使用 C u K α 線之 X 光繞射測定的結果與複合氧化物 A 1 相同的繞射波峰，得知已合成屬於空間群 R 3 / m 之層狀結構之結晶性高之單相。

2 $\theta = 44 . 40^\circ$ 之波峰對 2 $\theta = 18 . 60^\circ$ 之波峰之相對強度比爲 0 . 8 5 ，各波峰之半寬度分別爲 0 . 1 7 2 ° 及 0 . 1 4 2 ° 。

複合氧化物 C 9 係使用 C u K α 線之 X 光繞射測定的結果，在 2 $\theta = 18 . 58^\circ$ 、 3 5 . 5 6 ° 、 3 7 . 7 2 ° 、 3 8 . 2 0 ° 、 4 4 . 2 8 ° 、 4 8 . 4 4 ° 、 5 8 . 4 0 ° 、 6 4 . 1 2 ° 、 6 3 . 7 6 ° 、 6 8 . 0 2 ° 發現繞射波峰，由結晶性高之六方晶之單相所構成之 α - N a F e O₂ 型層狀結構，晶格常數 a = 2 . 8 8 1 、晶格常數 c = 1 4 . 3 3 、結晶晶格體積 V = 0 . 1 0 3 0 n m³ 。元素分析的結果，該粉末之組成爲 L i_{1 . 0 2} M n_{0 . 4 5} N i_{0 . 4 5} C o_{0 . 1} O₂ 。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (101)

為 $1.3 \mu\text{m}$ 。粉體分佈之計測使用日本堀場製作所雷射繞射／散射式粒度分佈測定裝置 (HORIBA LA-910)。此時之 BET 比表面積為 $0.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。

(複合氧化物 C 1 8)

除了篩選製得之粉體使 D 50 % 為 $7 \mu\text{m}$ ，D 10 % 為 $3.4 \mu\text{m}$ 外，其餘與 (複合氧化物 C 1 7) 相同得到粉體 (複合氧化物 C 1 8)。此時之 BET 比表面積為 $0.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。

(複合氧化物 C 1 9)

除了篩選製得之粉體使 D 50 % 為 $10 \mu\text{m}$ ，D 10 % 為 $6 \mu\text{m}$ 外，其餘與 (複合氧化物 C 1 7) 相同得到粉體 (複合氧化物 C 1 9)。此時之 BET 比表面積為 $1.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。

(複合氧化物 C 2 0)

除了篩選製得之粉體使 D 50 % 為 $0.8 \mu\text{m}$ ，D 10 % 為 $0.4 \mu\text{m}$ 外，其餘與 (複合氧化物 C 1 7) 相同得到粉體 (複合氧化物 C 2 0)。此時之 BET 比表面積為 $9.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。

(複合氧化物 C 2 1)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (102)

除了篩選製得之粉體使 D 5 0 % 為 $2 \mu m$, D 1 0 % 為 $0.4 \mu m$ 外 , 其餘與 (複合氧化物 C 1 7) 相同得到粉體 (複合氧化物 C 2 1) 。此時之 B E T 比表面積為 $7.0 m^2 / g$ 。

(複合氧化物 C 2 2)

除了篩選製得之粉體使 D 5 0 % 為 $12.5 \mu m$, D 1 0 % 為 $7 \mu m$ 外 , 其餘與 (複合氧化物 C 1 7) 相同得到粉體 (複合氧化物 C 2 2) 。此時之 B E T 比表面積為 $0.3 m^2 / g$ 。

對於複合氧化物 C 1 7 ~ C 2 2 之粉體進行測定之粒度分佈曲線之重要部分如圖 1 8 所示。

(複合氧化物 C 2 3)

使用 (複合氧化物 A 1) 所使用之反應槽 1 1 , 此反應槽 1 1 內裝入 1 3 公升的水。再添加 3 2 % 氫氧化鈉水溶液使 P H = 1 1 . 6 。使用具備 $70 mm \varnothing$ 葉片型之攪拌葉片 1 2 a 之攪拌機 1 2 , 以 1 3 5 0 r p m 攪拌 , 使用加熱器將反應槽內溶液溫度保持 $50^{\circ}C$ (參照圖 1) 。

將 0 . 7 0 1 莫耳 / 公升硫酸鎳水溶液、0 . 7 0 1 莫耳 / 公升硫酸錳水溶液、0 . 3 5 1 莫耳 / 公升硫酸鈷溶液、1 . 0 莫耳 / 公升硫酸銨溶液及 0 . 0 1 0 莫耳 / 公升胂水溶液分別以體積比 1 : 1 : 1 : 1 : 1 (公升) 的比例混合 , 作為 N i / M n / C o = 0 . 4 / 0 . 4 /

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (120)

表 2

複合氧 化物	結晶結構						
	空間群	波峰 強度比	半寬度 18.6±1°	半寬度 44.1±1°	晶格常數		結晶晶格體 積 V(nm³)
A 1	R3/m	0.86	0.141	0.141	a	c	0.1033
A 2	R3/m	0.98	0.188	0.141	2.894	14.33	0.1039
A 3	R3/m	0.72	0.118	0.118	2.889	14.30	0.1034
A 4	R3/m	0.63	0.118	0.176	2.895	14.28	0.1036
A 5	R3/m	0.51	0.212	0.282	2.889	14.30	0.1034
A 6	R3/m	0.60	0.188	0.259	2.891	14.30	0.1035
A 7	R3/m	0.76	0.188	0.259	2.883	14.30	0.1029
A 8	R3/m+C2/m	0.70	-	-	-	-	-
A 9	R3/m	0.88	0.141	0.094	2.885	14.29	0.1030
A 10	R3/m	1.15	0.107	0.090	2.886	14.27	0.1029

晶格常數 a , c , 結晶晶格體積 $V (\text{nm}^3)$ 係對於金屬鋰電位時 , 在

3.2 ~ 3.3V 狀態的數值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (124)

表 6

複合 氧化 物	組 成	燒 結 前 前 驅 物			燒 結 後 複 合 氧 化 物		
		比表面積 (m^2/g)	D_{50} (μm)	塗佈共 沈澱	比表面積 (m^2/g)	全細孔容積 (ml/g)	D_{50} (μm)
D1	$\text{LiMn}_{0.495}\text{Ni}_{0.495}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	32.3	10.8	無	0.6	0.001945	10.5
D2	$\text{LiMn}_{0.594}\text{Ni}_{0.396}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	35.1	11.4	無	0.7	0.002285	10.9
D3	$\text{LiMn}_{0.396}\text{Ni}_{0.594}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	31	9.9	無	0.6	0.001945	9.7
E1	$\text{LiMn}_{0.495}\text{Ni}_{0.495}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	28.8	9.6	無	0.5	0.001605	9.4
E2	$\text{LiMn}_{0.594}\text{Ni}_{0.396}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	33	10.4	無	0.6	0.001945	9.9
E3	$\text{LiMn}_{0.396}\text{Ni}_{0.594}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	26.9	11	無	0.5	0.001605	10.4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (129)

n m、c 軸方向之結晶之尺寸 (L c) 5 5 n m) 及粘著劑之聚偏氟乙烯 (P V d F)，添加溶劑之 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮 (N M P)，充分混練後得到負極膏。將前述負極膏塗佈於厚度 1 5 μ m 之銅箔集電體之單面後，壓製加工裁斷成 1 c m² 之圓盤狀。

(非水電解質之調製)

將含氟系電解質鹽之 L i P F₆ 以 1 m o l / l 溶解於碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯之體積比 1 : 1 之混合溶劑，製作非水電解質。非水電解質中之水份量為 2 0 p p m 以下。

(硬幣型電池之製作)

使用上述之構件，在露點為 - 5 0 °C 以下之乾燥氣氛下，與硬幣型電池 (I 型) 相同製作硬幣型電池 (III 型)。

(充放電循環性能試驗)

分別製作 2 個硬幣型電池 (III 型)，進行 5 循環之初期充放電。此時之充放電條件為電流 0 . 1 I t A (1 0 小時率)、4 . 2 V 之定電流定電壓充電，而放電條件為電流 0 . 1 I t A (1 0 小時率)、終止電壓 3 . 0 V 之定電流放電。接著充放電循環試驗之充電係電流 0 . 5 I t A、4 . 2 V、3 小時之定電流定電壓充電，而放電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (135)

燒結時間等所製造之鋰－錳－鎳複合氧化物，但是上述製得者為高密度之鋰－錳－鎳複合氧化物。

(比表面積與全細孔容積之關係)

由氮吸附等溫線之脫離側計算依據以往方法之鋰－錳－鎳複合氧化物與依據本發明之製造方法所限定之共沉澱法之高密度活性物質（鋰－錳－鎳複合氧化物）之全細孔容積與比表面積。

結果因共沉澱步驟時之水溶液之 P H、燒結時間或燒結溫度及添加不同元素，改變製得之複合氧化物之全細孔容積及比表面積。

(對於燒結條件之全細孔容積與比表面積之關係)

燒結溫度為 8 5 0 ℃ 之複合氧化物 A 4，其比表面積為 3 . 5 m² / g。全細孔容積為 0 . 0 1 2 2 m l / g，粒子容積 (0 . 2 2 0 m l / g) 之 5 . 5 %。

燒結溫度為 1 0 3 0 ℃ 之複合氧化物 A 1，其比表面積為 0 . 8 9 m² / g，全細孔容積為 0 . 0 0 3 3 m l / g，可降低至粒子容積 (0 . 2 2 0 m l / g) 之 1 . 5 %。

(對於燒結溫度之比表面積與充放電循環性能之關係)

如製作 L i M n 0 . 5 N i 0 . 5 O₂ 時比表面積與充放電循環性能對於燒結溫度之關係圖 (參照圖 8) 所示，提高

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (138)

以 Mg 進行 1 % 固溶取代時，可維持與未取代體相同之層狀結構，得到高密度之粒子。 Mg 之固溶取代顯示增加充放電循環性能之傾向。又如比較例 3 - 1 所示， Mn 量遠大於 Ni 量時，因生成具有空間群 $C2/m$ 之結構之

Li_2MnO_3 之雜質，使放電容量降低。又如比較例 3 - 2 所示， Ni 量遠大於 Mn 量時，初期之放電容量雖高於未固溶取代體，但是充放電循環性能反而降低。

如實施例 4 - 1 所示，對於 $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 以 Al 進行 1 % 固溶取代時，也顯示與實施例 3 - 1 相同之傾向。

這些元素之取代效果係藉由取代元素促進結晶化，可抑制充放電之結晶結構之變化。

(放電容量與充放電循環性能對於 X 光繞射圖之相對強度比之關係)

圖 10 係表示 $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 使用 $CuK\alpha$ 線之粉末 X 光繞射圖之 $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ 之繞射波峰對 $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ 之繞射波峰之相對強度比與放電容量之關係圖。

如圖 10 所示，相對強度比超過 1.05 時，放電容量大幅降低。

此乃是依據使用粉末 X 光繞射圖之 * * 分析時，前述相對強度比係與各構成元素所佔有之面間之元素取代有關。燒結溫度高、燒結時間長等使例如鎳、錳或鈷元素與鋰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (140)

之半寬度之關係)

圖 1 2 係表示 $\text{Li Mn}_{0.5} \text{Ni}_{0.5} \text{O}_2$ 使用 $\text{Cu K } \alpha$ 線之粉末 X 光繞射圖之 $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ 之半寬度與放電容量之關係圖。 $18.6 \pm 1^\circ$ 之半寬度在 0.050 以上 0.200 以下之範圍內，與放電容量無關。

圖 1 3 係表示 $\text{Li Mn}_{0.5} \text{Ni}_{0.5} \text{O}_2$ 使用 $\text{Cu K } \alpha$ 線之粉末 X 光繞射圖之 $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ 之半寬度與充放電循環性能之關係圖。實施例之電池中， $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ 之半寬度與充放電循環性能無關。

但是依據習知之中和法或粉體混合法所製造之 $\text{Li Mn}_{0.5} \text{Ni}_{0.5} \text{O}_2$ ，其 $2\theta = 18.6 \pm 1^\circ$ 之半寬度約為 0.200 附近，充放電循環性能有降低的傾向。

此乃是因為依據習知之中和法與粉體混合法混合燒結之 $\text{Li Mn}_{0.5} \text{Ni}_{0.5} \text{O}_2$ ，其 Ni 與 Mn 未均勻混合，半寬度變寬的緣故。因有一部分之組成比之 Mn 材料較多或 Ni 材料較多，因此可發現 Li Mn O_2 之低充放電循環性能低及 Li Ni O_2 之充電時之熱安定性低。

(放電容量與充放電循環性能對於 $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ 之半寬度之關係)

圖 1 4 係表示 $\text{Li Mn}_{0.5} \text{Ni}_{0.5} \text{O}_2$ 使用 $\text{Cu K } \alpha$ 線之粉末 X 光繞射圖之 $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ 之半寬度與放電容量之關係圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

$\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 組成之實施例之電池中，放電容量在 $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ 之半寬度約為 0.100° 附近，有降低的傾向。

圖 15 係表示 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 使用 $\text{CuK}\alpha$ 線之粉末 X 光繞射圖之 $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ 之半寬度與充放電循環性能之關係圖。

$\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 組成之實施例之電池中，充放電循環性能在 $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ 之半寬度為 0.170 附近，有降低的傾向。又依據習知之中和法或粉體混合法所製造之電池，因 $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ 之半寬度超過 0.250 ，結晶不均勻，因此充放電循環性能有降低的傾向。

由以上得知 $2\theta = 44.1 \pm 1^\circ$ 之半寬度在 0.100° 以上 0.200° 以下時，可維持優異之充放電循環性能與高放電量。

(晶格間距離與結晶晶格體積對於充電量之關係)

如圖 16 所示，以不同元素 M 固溶取代以 $\text{Li}_a\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_{0.5-y}\text{M}_{x+y}\text{O}_2$ 表示之複合氧化物，特別是 M 為 Co 之 $\text{Li}_a\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_{0.5-y}\text{Co}_{x+y}\text{O}_2$ (實施例 2-1 之電池之正極活性物質之複合氧化物 C1)，其充電前之 a 軸、c 軸之晶格間距離皆比 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、(實施例 1-1 之電池之正極活性物質之複合氧化物 A1) 縮小，且結晶晶格體積降低。又充電狀態之 c 軸之晶格

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (142)

間距離方面，複合氧化物 C 1 略高於複合氧化物 A 1，但是充電狀態之 c 軸之晶格間距離方面，大致維持充電前之縮小差距，如圖 1 7 所示，以不同元素 M 固溶取代時之結晶晶格體積（複合氧化物 C 1）小於未以不同元素 M 固溶取代時之結晶晶格體積（複合氧化物 A 1）。

因此，藉由不同元素 M，即使全細孔容積小也容易確保放電容量，其原因並非結晶晶格體積增加，使 Li 離子之活動之自由度增加所造成的，而是影響不同元素 M 所鍵結之氧的電子狀態，使 Li 離子之活動自由度增加的緣故。

塗佈共沉澱法所製造之高密度之鋰－鎳－錳－鈷複合氧化物係利用燒結之單相複合氧化物，

其充放電循環性能稍微優於由共沉澱法所成之複合氧化物，因此，Co 之添加效果具有降低表面之收縮變形的效果。

由以上實施例的結果得知以 Co 多於取代量為 10% 以上之 $\text{Li}_a\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_{0.5-y}\text{M}_{x+y}\text{O}_2$ 作為正極活性物質使用時，可得到與以往之鋰電池之互換性優異之 4.3 V ~ 3.0 V 之工作電壓及可得到 160 mAh/g 之高放電容量。

正極活性物質使用 Li 較多之以組成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_{0.5-y}\text{M}_{x+y}\text{O}_2$ 表示之複合氧化物時，也進行相同的評價。a 超過 1.1 時，初期放電容量有降低的傾向。此乃是因為未反應之鋰變成 Li_2CO_3 ，

五、發明說明 (148)

由表 1 1 之結果得知，將粒度分佈之 5 0 % 粒徑為 $0.8 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下，且 1 0 % 粒徑為 $0.4 \mu\text{m}$ 以上 $7 \mu\text{m}$ 以下之複合氧化物用於正極活性物質之實施例 5 - 1 ~ 5 - 3 之電池，其放電容量高（參照第 5 0 循環之放電容量）、充放電循環性能（參照容量維持率）優於實施例 5 - 4 ~ 5 - 6 之電池。

（實施例 6 - 1）

（正極之製作）

正極活性物質為複合氧化物 C 1 6，如下述製作圖 1 9 之方形非水電解質電池。

以重量比 8 5 : 1 0 : 5 混合複合氧化物 C 1 6、導電劑之乙炔黑及粘著劑之聚偏氟乙烯（P V d F），添加溶劑之 N - 甲基吡咯烷酮，混練分散調製正極塗佈液。前述聚偏氟乙烯係使用固形份溶解分散後之溶解液，固形份以重量換算。將前述正極塗佈液塗佈於厚度 $20 \mu\text{m}$ 之鋁箔集電體之兩面，調整整體之厚度成為 $230 \mu\text{m}$ ，製作正極板。將前述正極板裁斷成寬 6 1 m m、高 1 0 7 m m 之形狀，板末端安裝厚度 $20 \mu\text{m}$ 、寬 1 0 m m 之鋁導板，作為正極板 7。

改變該正極活性物質 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 之 x 值進行 X 光繞射測定。由所得之 a 軸及 c 軸之結晶子之大小所計算之結晶晶格體積變動如圖 2 0 所示。x 值為 0 . 6 時之結晶晶格體積係對於 x 值為 0 時之結晶晶格體積時，約

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

總

五、發明說明 (154)

粒徑之尺寸 L_c 為約 $60 \sim 100 \text{ nm}$ 、真比重為 2.24 g/cc 、比表面積為 $1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 之碳質材料，但是只要式正極活性物質與結晶晶格體積變動率之關係在前述範圍內之材料時，即無特別限制。

前述（電池性能評價）係針對方形電池來作說明，但是如上述之特性並不限於此構造，圓筒型、扁平型、硬幣型等形狀之電池也可得到相同的效果。

（實施例 7 - 1）

如下述試作如圖 27 所示之 800 mAh 之非水電解質二次電池。

以重量比 $45 : 45 : 5 : 5$ 混合鋰鈷氧化物（日本化學工業（股）製商品名 cellseet C-10）、複合氧化物 C9、乙炔黑及粘著劑之聚偏氟乙烯（PVdF），添加溶劑之 N-甲基吡咯烷酮，混練分散調製塗佈液。前述聚偏氟乙烯係使用固形份溶解分散後之溶解液，固形份以重量換算。將前述塗佈液塗佈於厚度 $10 \mu\text{m}$ 之鋁箔集電體之兩面，調整整體之厚度成為 $100 \mu\text{m}$ ，製作具有 20 mg/cm^2 之正極活性物質之正極板。將前述正極板裁斷成寬 61 mm 、長 445 mm 之形狀，除去板末端之正極，以超音波焊接安裝厚度 $100 \mu\text{m}$ 、寬 3 mm 之鋁製正極端子 32，作為正極板。

以人造石墨（粒徑 $6 \mu\text{m}$ ）作為負極碳材料使用，混合粘著劑之苯乙烯丁二烯橡膠 2 重量%及增粘劑之羧甲基

六、申請專利範圍 1

第 91108148 號 專利申請案

中文申請專利範圍更正本

中華民國 95 年 11 月 13 日更正

1. 一種正極活性物質，其特徵係具有以組成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_{0.5-y}\text{M}_{x+y}\text{O}_2$ ($0 < a < 1.3$ 、 $-0.1 \leq x - y \leq 0.1$ 、 M 為 Li 、 Mn 、 Ni 以外之元素) 表示之複合氧化物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之正極活性物質，其中該 M 為至少一種選自由 Al 、 Mg 及 Co 所成群之元素，且前述組成式中之係數含有滿足下述關係式之複合氧化物，

$$0.05 \leq x < 0.3$$

$$0.05 \leq y < 0.3$$

$$-0.1 \leq x - y \leq 0.02$$

$$0 < a < 1.3$$

$$x + y < 0.5。$$

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之正極活性物質，其中該 M 為 Co 。

4. 一種正極活性物質，其特徵係含有以 $\text{Li}_w\text{Mn}_{x'}\text{Ni}_{y'}\text{Co}_{z'}\text{O}_2$ (x' 、 y' 、 z' 係在三元狀態圖中，(x' 、 y' 、 z') 存在於以點 $A(0.51, 0.49, 0)$ 、點 $B(0.45, 0.55, 0)$ 、點 $C(0.25, 0.35, 0.4)$ 、點 $D(0.31, 0.29, 0.4)$ 為頂點之四角形 $ABCD$ 之線上或內部之數值， $0 \leq w / (x' + y' + z') \leq 1.30$) 表示之複合氧化物。

5. 如申請專利範圍第 1、2、4 項中任一項之正極

六、申請專利範圍 2

活性物質，其中該複合氧化物係全細孔容積為 0.001ml/g 以上， 0.006ml/g 以下，且使用 $\text{CuK}\alpha$ 線之粉末 X 光繞射圖之 $2\theta : 44.1 \pm 1^\circ$ 之繞射波峰對 $2\theta : 18.6 \pm 1^\circ$ 之繞射波峰之相對強度比為 0.65 以上 1.05 以下。

6.如申請專利範圍第 1、2、4 項中任一項之正極活性物質，其中該複合氧化物係比表面積為 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上， $1.6\text{m}^2/\text{g}$ 以下，且使用 $\text{CuK}\alpha$ 線之粉末 X 光繞射圖之 $2\theta : 44.1 \pm 1^\circ$ 之繞射波峰對 $2\theta : 18.6 \pm 1^\circ$ 之繞射波峰之相對強度比為 0.65 以上 1.05 以下。

7.如申請專利範圍第 5 項之正極活性物質，其中 $2\theta : 18.6 \pm 1^\circ$ 之繞射波峰之半寬度為 0.05° 以上 0.20° 以下，且該 $2\theta : 44.1 \pm 1^\circ$ 之繞射波峰之半寬度為 0.10° 以上 0.20° 以下。

8.如申請專利範圍第 1、2、4 項中任一項之正極活性物質，其中該複合氧化物之構成為 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型層狀結構，同時結晶單位晶格為六方晶，對於金屬鋰之電位時， $3.2\text{V} \sim 3.3\text{V}$ 之狀態之前述六方晶之晶格常數 a 與晶格常數 c 與結晶晶格體積 V 滿足下述式，

$$2.860 \leq a \leq 2.890$$

$$14.20 \leq c \leq 14.33$$

$$0.1007\text{nm}^3 \leq V \leq 0.1034\text{nm}^3$$

式中 a ， c 為晶格常數，分別等於單位結晶晶格之 a 軸方向之長度及 c 軸方向之長度，以埃（Å）單位表示者。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

六、申請專利範圍 3

9.如申請專利範圍第 1、2、4 項中任一項之正極活性物質，其中該複合氧化物以 900℃ 以上 1100℃ 以下之溫度燒結 3 小時以上所得者。

10.如申請專利範圍第 1、2、4 項中任一項之正極活性物質，其中該複合氧化物之粒度分佈係 50% 粒徑為 0.8 μm 以上 10 μm 以下，且 10% 粒徑為 0.4 μm 以上 7 μm 以下。

11.如申請專利範圍第 1、2、4 項中任一項之正極活性物質，其中進一步含有鋰鈷氧化物。

12.如申請專利範圍第 1、2、4 項中任一項之正極活性物質，其中進一步含有「具有尖晶石結構，以 $\text{Li}_{1+s}\text{Mn}_{2-t}\text{M}'''_t\text{O}_4$ （但是 $0 \leq s \leq 0.3$ 、 $0 \leq t \leq 0.2$ 、 M''' 為選自 Mg，Al，Ti，V，Cr，Fe，Co 及 Ni 中之至少一種以上的元素）表示之鋰錳化合物」。

13.一種正極活性物質之製造方法，其特徵係含有以組成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_{0.5-y}\text{M}'_x\text{O}_2$ （但 $0.98 \leq a < 1.1$ 、 $0.1 \leq x - y \leq 0.1$ 、 M' 為選自 Al，Mg 及 Co 之至少一種的元素）表示之複合氧化物之正極活性物質的製造方法，經由「在鎳（Ni）化合物與錳（Mn）化合物溶解於水之水溶液中，或在 Ni 化合物、Mn 化合物及 M' 化合物（ M' 與前述相同）溶解於水之水溶液中，添加鹼化合物、還原劑及錯合劑，同時控制前述水溶液之 PH 為 10~13，使 Ni-Mn 複合共沉澱物或 Ni-Mn- M' 複合共沉澱物沉澱於前述水溶液中之共沉澱步驟」，製作前述複合氧化物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

六、申請專利範圍 4

14.如申請專利範圍第 13 項之正極活性物質之製造方法，其中共沉澱步驟中，將鎳（Ni）化合物水溶液、錳（Mn）化合物水溶液、M'化合物水溶液（M'為選自 Al，Mg 及 Co 中之至少一種的元素）、錯合劑水溶液及還原劑水溶液作為前述各水溶液，或前述各水溶液中之至少兩種以上混合之混合水溶液，連續供給反應槽內，同時將鹼化合物水溶液連續供給前述反應槽內，然後連續取出生成之 Ni-Mn-M'複合共沉澱物。

15.如申請專利範圍第 13 或 14 項之正極活性物質之製造方法，其中該還原劑使用肼。

16.如申請專利範圍第 13 或 14 項之正極活性物質之製造方法，其特徵係經由「以前述共沉澱步驟所得之 Ni-Mn 複合共沉澱物或 Ni-Mn-M'複合共沉澱物被分散，同時 M'化合物（M'為選自 Al，Mg 及 Co 中之至少一種的元素）被溶解之水溶解分散液中，添加鹼化合物及錯合劑，控制前述水溶解分散液之 pH 為 10~13，然後使元素 M'（M'與前述相同）之複合共沉澱物沉澱於以前述共沉澱步驟所得之 Ni-Mn 複合共沉澱物之表面或 Ni-Mn-M'複合共沉澱物之化合物的表面之塗覆共沉澱步驟」，製作前述複合氧化物。

17.如申請專利範圍第 13 或 14 項之正極活性物質之製造方法，其中錯合劑為在水溶液中可解離銨離子之化合物。

18.如申請專利範圍第 13 或 14 項之正極活性物質之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

六、申請專利範圍 5

製造方法，其中「在水溶液中可解離銨離子之化合物」為選自由硝酸銨、硫酸銨、鹽酸銨及氨水所成群之一種以上之化合物。

19.如申請專利範圍第 13 或 14 項之正極活性物質之製造方法，其中前述 M'為 Co。

20.如申請專利範圍第 13 或 14 項之正極活性物質之製造方法，其中經由「將前述共沉澱步驟或塗覆共沉澱步驟所得之 Ni-Mn 複合共沉澱物或 Ni-Mn-M'複合共沉澱物與鋰化合物一同以 900℃ 以上 1100℃ 以下之溫度，燒結 3 小時以上之燒結步驟」，製作前述複合氧化物。

21.一種非水電解質二次電池用正極，其特徵係含有如申請專利範圍第 1~12 項中任一項之正極活性物質。

22.一種非水電解質二次電池用正極，其特徵係含有如申請專利範圍第 1~12 項中任一項之正極活性物質；對於前述正極活性物質時為 1 重量%以上之導電性碳材料；因含有電解液而具有離子傳導性之粘著劑。

23.一種非水電解質二次電池，其特徵係具備如申請專利範圍第 21 或 22 項之非水電解質二次電池用正極，非水電解質二次電池用負極，非水電解質。

24.如申請專利範圍第 23 項之非水電解質二次電池，其中前述非水電解質二次電池用負極為含有可吸留、釋放鋰離子之負極材料。

25.如申請專利範圍第 23 或 24 項之非水電解質二次電池，其中該正極活性物質係隨著非水電解質二次電池之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍 6

充電釋放鋰離子，使結晶晶格體積產生收縮者，前述結晶晶格體積收縮率係對於非水電解質二次電池之放電末了狀態之前述正極活性物質之結晶晶格體積時為 4% 以下，負極材料係隨著前述非水電解質二次電池之充電吸留鋰離子，使結晶晶格體積產生膨脹，結晶晶格體積膨脹率係對於非水電解質二次電池之放電末了狀態之負極材料之結晶晶格體積時為 6% 以下，在非水電解質二次電池之一般之充放電範圍內，負極材料之前述膨脹率之值大於或等於前述正極活性物質之前述收縮率之值，在非水電解質二次電池之一般之充放電範圍內，負極材料之前述膨脹率之值與前述正極活性物質之收縮率之值之差為 0% 以上 3% 以下。