



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I511360 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：102147600 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/525 (2010.01)* *H01M4/505 (2010.01)*  
*H01M4/58 (2010.01)* *H01M10/052 (2010.01)*

(30)優先權：2012/12/21 日本 2012-280170

(71)申請人：杰富意礦物股份有限公司 (日本) JFE MINERAL COMPANY, LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：浜野嘉昭 HAMANO, YOSHIAKI (JP)；岩崎洋介 IWASAKI, YOSUKE (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

(56)參考文獻：

CN	101120464A	JP	2004-200160A
JP	2011-23335A	JP	2012-174569A

審查人員：周志浩

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 27 頁

## (54)名稱

鋰二次電池用正極材料與其製造方法以及鋰二次電池

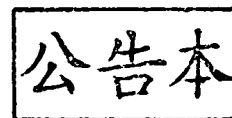
POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)摘要

本發明的鋰二次電池用正極材料的特徵在於：其是整體組成以  $\text{Li}_a \text{Ni}_b \text{M}_c \text{N}_d \text{L}_e \text{O}_x$  表示的複合氧化物；其中，M 為選自 Mn 及 Co 中的一種或兩種元素；N 為選自由 Mg、Al、Ti、Cr 及 Fe 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素；L 為選自由 B、C、Na、Si、P、S、K、Ca 及 Ba 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素； $a/(b+c+d)$  為 0.80~1.30； $b/(b+c+d)$  為 0.30~0.95； $c/(b+c+d)$  為 0.05~0.60； $d/(b+c+d)$  為 0.005~0.10； $e/(b+c+d)$  為 0.0005~0.010； $b+c+d=1$ ；x 為 1.5~2.5。

A positive electrode material for a lithium secondary battery of the invention is characterized by: being a composite oxide represented by  $\text{Li}_a \text{Ni}_b \text{M}_c \text{N}_d \text{L}_e \text{O}_x$  in a total composition; wherein M is one or two element(s) selected from Mn and Co; N is one or two or more element(s) selected from a group consisted of Mg, Al, Ti, Cr and Fe; L is one or two or more element(s) selected from a group consisted of B, C, Na, Si, P, S, K, Ca and Ba;  $a/(b+c+d)$  ranges from 0.80 to 1.30;  $b/(b+c+d)$  ranges from 0.30 to 0.95;  $c/(b+c+d)$  ranges from 0.05 to 0.60;  $d/(b+c+d)$  ranges from 0.005 to 0.10;  $e/(b+c+d)$  ranges from 0.0005 to 0.010;  $b+c+d$  is equal to 1; and x ranges from 1.5 to 2.5.

## 發明摘要



※ 申請案號 : 102147600

※ 申請日 : 102.12.20

※IPC 分類 : H01M4/525 (2010.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/58 (2010.01)

H01M10/52 (2010.01)

## 【發明名稱】

鋰二次電池用正極材料與其製造方法以及鋰二次電池

POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY  
BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND  
LITHIUM SECONDARY BATTERY

## 【中文】

本發明的鋰二次電池用正極材料的特徵在於：其是整體組成以  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_c\text{N}_d\text{L}_e\text{O}_x$  表示的複合氧化物；其中，M 為選自 Mn 及 Co 中的一種或兩種元素；N 為選自由 Mg、Al、Ti、Cr 及 Fe 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素；L 為選自由 B、C、Na、Si、P、S、K、Ca 及 Ba 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素； $a/(b+c+d)$  為 0.80~1.30； $b/(b+c+d)$  為 0.30~0.95； $c/(b+c+d)$  為 0.05~0.60； $d/(b+c+d)$  為 0.005~0.10； $e/(b+c+d)$  為 0.0005~0.010； $b+c+d=1$ ；x 為 1.5~2.5。

## 【英文】

A positive electrode material for a lithium secondary battery of the invention is characterized by: being a composite oxide represented by  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_c\text{N}_d\text{L}_e\text{O}_x$  in a total composition; wherein M is one or two element(s) selected from Mn and Co; N is one or two or

more element(s) selected from a group consisted of Mg, Al, Ti, Cr and Fe; L is one or two or more element(s) selected from a group consisted of B, C, Na, Si, P, S, K, Ca and Ba;  $a/(b+c+d)$  ranges from 0.80 to 1.30;  $b/(b+c+d)$  ranges from 0.30 to 0.95;  $c/(b+c+d)$  ranges from 0.05 to 0.60;  $d/(b+c+d)$  ranges from 0.005 to 0.10;  $e/(b+c+d)$  ranges from 0.0005 to 0.010;  $b+c+d$  is equal to 1; and  $x$  ranges from 1.5 to 2.5.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：** 無

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

鋰二次電池用正極材料與其製造方法以及鋰二次電池

POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

## 【技術領域】

● 【0001】 本發明是有關於一種含有含鋰複合氧化物的新穎鋰二次電池用正極材料 (positive electrode material for a lithium secondary battery) 及其製造方法。

## 【先前技術】

● 【0002】 近年來，隨著設備向可攜化、無電線化方向發展，對於小型、輕量且具有高能量密度的二次電池、尤其是鋰二次電池的期待增大。關於鋰二次電池用的正極活性物質 (positive electrode material)，已知有  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$  等鋰與過渡金屬的複合氧化物。將如  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  般使鈷或鎳固溶的岩鹽層狀複合氧化物 (composite oxide having a layered rock salt structure) 用於正極活性物質的鋰二次電池可達成 180 mAh/g ~ 200 mAh/g 的相對較高的電容密度。又，於 2.5 V ~ 4.5 V 的高電壓區域顯示出良好的可逆性。

【0003】 尤其是最近，作為可表現出高電容的材料，開始採用以  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  為代表的鋰-鎳-鈷複合氧化物。將該等用於正極材料，並將可吸附、釋出鋰的碳材料等用作負極材料的高電壓、高

能量密度的鋰二次電池向商品化方向發展。

【0004】 正極材料是於鋰二次電池的電池特性及安全性方面發揮最重要作用的物質。近年來，業界正研究  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$  等複合金屬氧化物。

【0005】 該等正極材料中， $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$  等 Mn 系正極材料的合成較容易，且相對廉價，但有放電容量（discharge capacity）較小的缺點。 $\text{LiCoO}_2$  等 Co 系正極材料具有良好的導電率與較高的電池電壓，進而具有優異的電極特性，但有作為主原料的 Co 金屬稀少且昂貴的問題。 $\text{LiNiO}_2$  等 Ni 系正極材料在上述正極材料中是使用相對廉價的 Ni 金屬作為主原料，於理論放電量上與  $\text{LiCoO}_2$  差別不大，但於構成電池的情形時，於實際可擷取的電容方面優異。但是，有合成困難的缺點。

【0006】 專利文獻 1 中記載有一種電極活性物質，其為包含  $\text{Li}_a\text{M}_b\text{O}_2$  的電極活性物質， $\text{M} = \text{A}_z\text{A}'_{z'}\text{M}'_{1-z-z'}$ ，

M'為 Mn、Ni、Co，A 為選自 Al、Mg、Ti、Cr 中的金屬，A'為選自 F、Cl、S、Zr、Ba、Y、Ca、B、Be、Sn、Sb、Na、Zn 中的元素（請求項 3）。該電極活性物質為具有粒度分佈的粉體，為根據粒度使組成 M 變化（請求項 5）的技術。

【0007】 於先前技術中，對成分不同的各種正極材料進行了研究，但是，對於由先前技術的正極材料所獲得的鋰二次電池，對放電容量、充放電效率、比率特性（rate performance）及安全性要求進一步改良。尤其是若正極材料為於大氣氛圍下的經時質量變化較大的組成物，則有對使用其的鋰二次電池的品質產生影響的問題。

先前技術文獻

專利文獻

【0008】 專利文獻 1：日本專利特表 2007-517368 號公報

### 【發明內容】

【0009】 本發明提供一種新穎的用於鋰二次電池的正極活性物質的材料（以下稱為正極材料），其安全性較高，電容較大，比率特性優異，且不會劣化，具有 Li-Ni-Co-O 系、Li-Ni-Mn-O 系、或 Li-Ni-Mn-Co-O 系的組成。

【0010】 為了解決上述課題，本發明提供一種包含於 Li-Ni-Co（或 Mn）-O 材料中進而具有兩種以上的其他元素成分的複合氧化物組成的鋰二次電池用正極材料、其製造方法、及使用該新穎材料的鋰二次電池。

【0011】 （1）一種鋰二次電池用正極材料，其特徵在於其是整體組成以  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_c\text{N}_d\text{L}_e\text{O}_x$  表示的複合氧化物，

其中，

M：選自 Mn 及 Co 中的一種或兩種元素；

N：選自由 Mg、Al、Ti、Cr 及 Fe 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素；

L：選自由 B、C、Na、Si、P、S、K、Ca 及 Ba 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素；

$a/(b+c+d)$ ：0.80~1.30

$b/(b+c+d)$ ：0.30~0.95

$c/(b+c+d)$ ：0.05~0.60

$$d / (b + c + d) : 0.005 \sim 0.10$$

$$e / (b + c + d) : 0.0005 \sim 0.010$$

$$b + c + d = 1 ;$$

$$x : 1.5 \sim 2.5 .$$

【0012】 (2) 如 (1) 所述的鋰二次電池用正極材料，其於大氣氛圍、25°C、濕度 60% 的環境下，240 小時後的質量變化為 0.60 質量%以下。

【0013】 (3) 如 (1) 或 (2) 所述的鋰二次電池用正極材料，其中賦予 95.5 MPa 的荷重時的成型體的密度為 3.20 g/cc 以上。

【0014】 (4) 如 (1) 至 (3) 中任一項所述的鋰二次電池用正極材料，其中平均粒徑為 0.1 μm 以上的一次粒子凝聚而形成二次粒子。

【0015】 (5) 如 (4) 所述的鋰二次電池用正極材料，其中於上述複合氧化物的二次粒子的粒度分佈中，個數基準的  $D_{90}$  與  $D_{10}$  的差為 5.0 μm 以上。

【0016】 (6) 一種鋰二次電池用正極材料的製造方法，其是如上述 (1) 所述的鋰二次電池用正極材料的製造方法，其於將原料元素或包含原料元素的化合物加以混合，並於 700°C ~ 950°C 下進行焙燒的焙燒步驟後包括水洗步驟。

【0017】 (7) 一種鋰二次電池，其包括：正極，其具有包含如上述 (1) 至 (5) 中任一項所述的鋰二次電池用正極材料的正極活性物質；負極，其具有負極活性物質；以及離子傳導介質，其介於上述正極與上述負極之間而傳導鋰離子。

【0018】 (8) 如 (1) 至 (5) 中任一項所述的鋰二次電池用正極

材料，其中上述複合氧化物是將 Li 化合物、使選自 Mn 及 Co 中的一種或兩種以上的元素與 Ni 元素一併共沈澱而成的氫氧化物、與選自上述以外的元素的氧化物、硝酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、乙酸鹽、及磷酸鹽中的一種或兩種以上的化合物加以混合，並進行焙燒而製造的複合氧化物。

[發明之效果]

【0019】 本發明的鋰二次電池用正極材料是安全性較高，電容較大，比率特性優異，且不會劣化的平衡性良好的優異正極材料。

【圖式簡單說明】

【0020】

無。

【實施方式】

【0021】 以下，對本發明進行說明。

[鋰二次電池用正極材料]

本發明的正極材料是整體組成以  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_c\text{N}_d\text{L}_e\text{O}_x$  表示的複合氧化物。此處，

M：選自 Mn 及 Co 中的一種或兩種元素

N：選自由 Mg、Al、Ti、Cr 及 Fe 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素

L：選自由 B、C、Na、Si、P、S、K、Ca 及 Ba 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素；

$a/(b+c+d) : 0.80 \sim 1.30$

$b/(b+c+d) : 0.30 \sim 0.95$

$$c / (b + c + d) : 0.05 \sim 0.60$$

$$d / (b + c + d) : 0.005 \sim 0.10$$

$$e / (b + c + d) : 0.0005 \sim 0.010$$

$$b + c + d = 1 ; \text{ 及 } x : 1.5 \sim 2.5 .$$

此處，為 Li ( 鋰 )、Ni ( 鎳 )、Mn ( 錳 )、Co ( 鈷 )、Mg ( 鎂 )、Al ( 鋁 )、Ti ( 鈦 )、Cr ( 鉻 )、Fe ( 鐵 )、B ( 硼 )、C ( 碳 )、Na ( 鈉 )、Si ( 矽 )、P ( 磷 )、S ( 硫 )、K ( 鉀 )、Ca ( 鈣 )、Ba ( 鋇 )、O ( 氧 )。

**【0022】** 上述成分表示將 Ni 與 M 與 N 的合計設為 1 莫耳 ( 即  $b + c + d = 1$  ) 時的成分的莫耳數。

**【0023】** Li 成分設為 0.80 莫耳 ~ 1.30 莫耳。若 Li 較少，則成為鋰空位較多的結晶構造，於用於鋰二次電池用正極時電池的電容減少。若過多，則生成氫氧化鋰或碳酸鋰等水合物或碳酸化物，於製造電極時成為凝膠化狀態，因此設為 0.80 莫耳 ~ 1.30 莫耳的範圍。較佳為設為 0.85 莫耳 ~ 1.20 莫耳的範圍。

**【0024】** Ni 成分設為 0.30 莫耳 ~ 0.95 莫耳。若過少，則電池的電容減少，若過多，則穩定性差。較佳為設為 0.50 莫耳 ~ 0.95 莫耳的範圍，更佳為設為 0.60 莫耳 ~ 0.95 莫耳的範圍。

**【0025】** M 成分的 Mn 及 Co 會提高熱穩定性，但若過多，則使放電容量降低，因此設為 0.05 莫耳 ~ 0.60 莫耳的範圍。較佳為 0.05 莫耳 ~ 0.40 莫耳。M 成分與 N 成分亦可預先與 Ni 生成共沈澱水合物，製成正極材料用原料。

**【0026】** N 成分的選自由 Mg、Al、Ti、Cr 及 Fe 所組成的群組中的一種或兩種以上的成分設為 0.005 莫耳 ~ 0.10 莫耳的範圍。較佳為 0.005 莫耳 ~ 0.07 莫耳。若為該範圍，則有結晶性適度降低，可

使 Li 離子擴散變得良好的效果。若分配超過 0.10 莫耳，則會導致電池的電容降低。

【0027】 若包含 L 成分的選自由 B、C、Na、Si、P、S、K、Ca 及 Ba 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素，則所獲得的正極材料於大氣氛圍、常溫環境下，經時的質量變化較少。作為 L 成分，較佳為 C、S、Ba。為了提高熱穩定性，於 0.0005 莫耳～0.010 莫耳的範圍含有 L 成分。若過少，則所製造的二次電池的正極難以獲得合適的熱穩定性，於大氣氛圍、常溫環境下，經時的質量變化變大。又，若分配超過 0.010 莫耳，則電容極度降低。較佳為設為 0.001 莫耳～0.008 莫耳的範圍。

【0028】 本發明的鋰二次電池用正極材料的特徵在於：於以 Li、Ni、Mn 及/或 Co 為基礎的氧化物組成中，添加作為 N 成分的選自由 Mg、Al、Ti、Cr 及 Fe 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素，與作為 L 成分的選自由 B、C、Na、Si、P、S、K、Ca 及 Ba 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素。添加 N 成分及 L 成分的作用效果未必明確，但藉由添加 N 成分，會於高倍率放電性能方面獲得特別顯著的效果，因此較佳。但是，有因成分的組合與該等的量比而損害電池性能的平衡性或安全性的情形，於此種情形時，有即使添加 N 成分，放電性能亦不提高的情況。因此，有效的是將 N 成分與 L 成分組合。

【0029】 認為藉由添加 N 成分元素，正極材料的結晶性適度降低，對 Li 離子的遷移路徑產生影響，Li 離子傳導性提高。認為 L 成分元素對固定所存在的剩餘 Li 的效果與正極材料晶系中的各主要元素的結合狀態產生影響，有防止正極材料結晶中的 Li 脫離的

效果，推定其結果為，減少於大氣氛圍、常溫環境下經時的質量變化，而防止大氣中的正極材料的劣化。

**【0030】** 本發明的鋰二次電池用正極材料的特徵在於：製成於以 Co 及/或 Mn 置換 Ni 的一部分時，使之含有少量 N 成分，進而組合含有比 N 成分更少量的 L 成分而獲得的複合氧化物。於本發明中，Co、Mn、Ba 有助於作為鋰二次電池的高安全性。認為若將 Al、Mg 添加至本發明的系統中，則有提高循環特性的效果，Al、Ti、Cr、Fe 有提高比率特性的效果。

**【0031】** 本發明的鋰二次電池用正極材料於大氣氛圍、25°C、濕度 60%的環境下，240 小時後的質量變化較佳為 0.60 質量%以下。更佳為 0.50 質量%以下，進而較佳為 0.45 質量%以下。測定是於控制為大氣氛圍、溫度 25±3°C、濕度 60±5%的環境下，對經過 240 小時前後的質量變化進行測定。

**【0032】** 一般而言，可認為包含鎳的鋰二次電池用正極材料容易吸收水與二氧化碳。若吸收大氣中的水分，則會生成鋰水合物，所生成的鋰水合物吸收二氧化碳之後，生成碳酸氫鋰或碳酸鋰。

**【0033】** 於使用包含鎳的鋰二次電池用正極材料的二次電池中，若正極材料吸收水分，則會發生通常使用的作為電解質鹽的  $\text{LiPF}_6$  的水解，藉由水解而生成氫氟酸或磷酸等酸。所生成的酸會分解電池的構成材料的一部分，並釋出各種氣體。因此，有因所產生的氣體的影響，而於二次電池上產生鼓起，導致安全性降低的情況。

**【0034】** 若於大氣氛圍、25°C、濕度 60%的固定環境下，240 小時後的質量變化為 0.60 質量%以下，則由上述現象引起的正極混

合劑糊（塗料）的凝膠化及電池的鼓起減少。於本發明的系統中，藉由添加作為 L 成分元素的 Ba、Ca、K、Na、S、C、Si、P、B 中的至少一個，可抑制質量變化率。

【0035】 本發明的鋰二次電池用正極材料較佳為平均粒徑為 0.1  $\mu\text{m}$  以上的一次粒子凝聚而形成二次粒子。因存在小於 0.1  $\mu\text{m}$  的粒子，而使熱穩定性降低，因此較佳為平均粒徑為 0.1  $\mu\text{m}$  以上的一次粒子凝聚而形成二次粒子的正極材料。對於本發明的正極材料，利用電子顯微鏡以 3000 倍進行觀察而觀察到多面體的一次粒子凝聚成大致球狀的二次粒子。

【0036】 本發明提供一種鋰二次電池用正極材料，其使正極所使用的混合劑整體的密度增加而提高正極電極的每單位體積的電容，可最大限度地滿足電池特性。

【0037】 因此，有效的是增大正極材料的粒子間的填充率，較佳為於粒子間有適當的粒度分佈。

【0038】 於本發明中，將作為整體組成以  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_c\text{N}_d\text{L}_e\text{O}_x$  表示的複合氧化物，

M：選自 Mn 及 Co 中的一種或兩種元素

N：選自由 Mg、Al、Ti、Cr 及 Fe 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素，

L：選自由 B、C、Na、Si、P、S、K、Ca 及 Ba 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素，

$a/(b+c+d)$ ：0.80~1.30

$b/(b+c+d)$ ：0.30~0.95

$c/(b+c+d)$ ：0.05~0.60

$$d / (b + c + d) : 0.005 \sim 0.10$$

$$e / (b + c + d) : 0.0005 \sim 0.010$$

$$b + c + d = 1, \text{ 及 } x : 1.5 \sim 2.5$$

的正極材料的一次粒子的平均粒徑設為  $0.1 \mu\text{m}$  以上，形成由一次粒子凝聚而成的二次粒子，若該二次粒子具有相對較廣的粒度分佈，則粒子的填充率較高。粒子的填充率可以擠壓粉末而製造成顆粒後測定顆粒的密度而得的壓實密度之形式測定。一次粒子的平均粒徑的上限並無特別限定，實際上設為  $5 \mu\text{m}$  以下。

**【0039】** 本發明的鋰二次電池用正極材料於賦予  $95.5 \text{ MPa}$  的荷重時的成型體的密度較佳為  $3.20 \text{ g/cc}$  以上。上限越高越好，但超過  $4.50 \text{ g/cc}$  不切實際。若壓實密度為該範圍，則電極的每單位容積的電容增加。更佳為壓實密度為  $3.40 \text{ g/cc}$  以上。

**【0040】** 加壓成形體的密度亦稱為壓實密度、加壓密度、或顆粒密度（製成錠劑形時），對於鋰二次電池正極用材料，顯示較敲緊密度更接近於製品的特性。對於本發明的正極材料，若與敲緊密度相比，則有敲緊密度大、小的兩種製品相反地壓實密度小、大的情況。認為其原因在於，壓實密度表示表面狀態與粒度分佈的綜合特性。認為於本發明的系統中， $\text{Mg}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$  的添加使壓實密度提高，藉由添加  $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{B}$  可抑制質量增加率。

**【0041】** 本發明的鋰二次電池用正極材料可以壓實密度變高的方式，調整二次粒子的粒度分佈。若使用壓實密度較高的正極材料，則正極的電極密度增高，每單位體積的放電容量增高。若小於  $3 \mu\text{m}$  的二次粒子的比例增多，則電極的塗佈性變差，因此當二

次粒子的平均粒徑為 3  $\mu\text{m}$  以上時，電極的塗佈性優異，因此較理想。

【0042】 粒度分佈的測定是藉由雷射繞射散射式測定方法而求出全部粒度範圍的分佈。「 $D_{10}$ 、 $D_{90}$ 」意指個數基準的粒度分佈中的累計值 10%及 90%下的粒徑，藉由雷射繞射散射式測定方法而求出。關於本發明的正極材料，更佳為  $D_{90}-D_{10}$  為 5.0  $\mu\text{m}$  以上。若為該範圍，則壓實密度增高，正極材料的每單位體積的電容增加，且所獲得的電池電容增高。進而較佳為  $D_{90}-D_{10}$  為 7.0  $\mu\text{m}$  以上且 20.0  $\mu\text{m}$  以下。

【0043】 關於將粒徑分佈調整為適當範圍的方法，可適當地調整焙燒前的粒徑範圍，或者亦可於燒結後視需要進行壓碎，並利用過濾器進行分級而調整粒徑分佈。

【0044】 若正極材料的壓實密度較高，則正極的每單位體積的電容增加，可有助於電池電容的增大。但是，有時於軋製步驟時會根據正極材料的粒徑及種類，而引起破裂、剝離脫落等，從而無法提高密度。亦可視需要改變製造條件，而製造具有不同平均粒徑的兩種以上的粉體，並將其等於適當範圍內混合。可調整製造條件中的焙燒溫度、粉碎條件，而獲得壓實密度較高的正極材料。

#### 【0045】 [鋰二次電池用正極材料的製造方法]

以下，對本發明的正極材料的製造方法進行說明，但並不限定於以下說明。

【0046】 作為用於製造作為本發明的正極材料的複合氧化物的原料，可使用氧化物或藉由製造步驟中的合成時的焙燒反應而成為氧化物者。

【0047】 向用於製造作為本發明的正極材料的複合氧化物的原料中，混合包含 Li 及 Ni，選自 Mn 及 Co 中的一種或兩種元素，及選自由 Mg、Al、Ti、Cr 及 Fe 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素，及選自由 B、C、Na、Si、P、S、K、Ca 及 Ba 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素的成分，並對其進行焙燒。藉此，可製造鋰二次電池用正極材料。

【0048】 本發明的複合氧化物的合成方法並無特別限定，可藉由固相反應法、經過自溶液的析出並對其進行焙燒的方法、噴霧燃燒法、熔鹽法等各種方法而合成。

【0049】 若揭示其一例，則可藉由如下方式合成：以根據作為目標的鋰鎳複合氧化物的組成的比例分別混合鋰源、鎳源等，並根據所形成的複合氧化物的種類適當地選擇焙燒溫度，於選自由氧氣、氮氣、氫氣及氨氣所組成的群組中的一種或兩種以上的氣體的氛圍下，於 700°C ~ 950°C 左右的溫度下進行焙燒。上述焙燒是依序進行於氧氣氛圍下於 300°C ~ 500°C 下保持 2 小時 ~ 6 小時的預焙燒、與於預焙燒後以 5°C/min ~ 30°C/min 進行升溫的升溫階段、繼該升溫階段之後於 700°C ~ 950°C 下保持 2 小時 ~ 30 小時的最終焙燒階段的焙燒步驟，亦較佳為藉由包含將經焙燒的複合氧化物與水混合並進行攪拌的水洗步驟與脫水步驟及乾燥步驟的製造方法而製造複合氧化物。

【0050】 由於 Ni 系正極材料容易吸收水分，故而通常不利用水進行洗淨。但是，於本步驟中，若利用水洗步驟去除未反應的 Li，則使用該正極材料而獲得的鋰二次電池的混合劑膠（塗料）的凝膠化及電池的鼓起會減少。

【0051】 作為 Ni 源、Co 源、Mn 源，可利用氧化物、氫氧化物、硝酸鹽等，於包含 Ni、Co、Mn 的情形時，均勻的混合變得重要，因此例如利用濕式合成法所得的  $\text{Ni-Co-(OH)}_2$ 、 $\text{Ni-Mn-(OH)}_2$ 、 $\text{Ni-Co-Mn-(OH)}_2$  作為原料尤佳。 $\text{Ni-Co-(OH)}_2$ 、 $\text{Ni-Mn-(OH)}_2$ 、 $\text{Ni-Co-Mn-(OH)}_2$  是製備成 Co 及 Mn 相對於 Ni、Co 及 Mn 的合計量的比率以莫耳比計為 0.05~0.60。於該製造時，例如較理想為藉由濕式合成法而製造緻密的  $\text{Ni-Co-(OH)}_2$ 、 $\text{Ni-Mn-(OH)}_2$ 、 $\text{Ni-Co-Mn-(OH)}_2$  的二次粒子狀的粉狀物，此時以平均粒徑成為  $5\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$  且敲緊密度成為 1.8 g/cc 以上的方式進行調整。

【0052】 作為 Li 源，較佳為氫氧化物、硝酸鹽、碳酸鹽等。作為選自 N 成分的 Mg、Al、Ti、Cr 及 Fe，及 L 成分的 B、C、Na、Si、P、S、K、Ca 及 Ba 中的一種以上元素的化合物，是使用各元素的氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽及有機酸鹽等。

【0053】 作為較佳的製造方法，可將 Li 化合物、使 M 元素（選自 Mn 及 Co 中的一種或兩種元素）與 Ni 一併共沈澱而成的氫氧化物、及選自其他元素的原料的氧化物、硝酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、乙酸鹽、磷酸鹽中的一種或兩種以上的各成分的化合物加以混合，並進行焙燒而製造複合氧化物。

【0054】 進而，亦可將使 N 元素（選自由 Mg、Al、Ti、Cr 及 Fe 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素）、或者 L 元素（選自由 B、C、Na、Si、P、S、K、Ca 及 Ba 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素）共沈澱而成的氫氧化物，與選自其他元素的原料的氧化物、硝酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、乙酸鹽、磷酸鹽中的一種或兩種以上的各成分的化合物加以混合，並進行焙燒而製造複合

氧化物。

**【0055】 [鋰二次電池]**

使用本發明的正極材料而獲得鋰二次電池用正極的方法可依據常法實施。例如向本發明的正極活性物質的粉末中，混合乙炔黑 (Acetylene black)、石墨、科琴黑 (Ketjen black) 等碳系導電材料以及結合材料，藉此形成正極混合劑。結合材料可使用聚偏二氟乙烯 (Polyvinylidene fluoride)、聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene)、聚醯胺 (polyamide)、羧甲基纖維素 (carboxymethyl cellulose)、丙烯酸系樹脂等。

**【0056】** 將使上述正極混合劑分散於 N-甲基吡咯啉酮 (N-Methylpyrrolidone) 等分散介質中而成的漿料塗佈於鋁箔等正極集電體上，並進行乾燥及擠壓軋製，而於正極集電體上形成正極活性物質層。

**【0057】** 於將本發明的正極活性物質用於正極的鋰二次電池中，作為電解質溶液的溶質，較佳為使用以  $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  等作為陰離子的鋰鹽中的任一種以上。碳酸酯為環狀、鏈狀均可使用。作為環狀碳酸酯，可例示碳酸丙二酯 (Propylene carbonate)、碳酸乙二酯 (Ethylene carbonate, EC) 等。作為鏈狀碳酸酯，可例示碳酸二甲酯 (Dimethyl carbonate)、碳酸二乙酯 (Diethyl carbonate, DEC)、碳酸甲乙酯 (Ethyl methyl carbonate)、碳酸甲丙酯 (Methyl propyl carbonate)、碳酸甲酯異丙酯 (Methyl isopropyl carbonate) 等。

**【0058】** 隔離膜 (separator) 是使用多孔質聚乙烯 (polyethylene)、多孔質聚丙烯 (polypropylene) 膜等。

【0059】 將本發明的正極材料用於正極的鋰電池的負極活性物質是可吸附、釋出鋰離子的材料。形成負極活性物質的材料並無特別限定，例如可列舉鋰金屬、鋰合金、碳材料、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、以元素週期表 14、15 族的金屬作為主體的氧化物等。

【0060】 使用本發明的正極材料的鋰二次電池的形狀並無特別限制。

【0061】 可根據用途選擇使用筒形（圓筒形或角柱形）包裝罐的筒形電池、或使用扁平形（以俯視為圓形或方形的扁平形）包裝罐的扁平形電池、以層壓膜（laminated film）作為包裝體的軟質包裝（soft package）電池等。

[實施例]

【0062】 （實施例 1）

原料的 Ni 源與 Co 源是藉由濕式溶液合成法製作將 Ni 及 Co 的莫耳比加以調整而獲得的 Ni-Co-(OH)<sub>2</sub>。其他起始原料是使用市售的試劑。Li 源是使用鋰水合物，Al 源是使用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，Ba 源是使用 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。

【0063】 以成為目標調配組成的方式稱量該等起始原料之後，充分地混合，製成焙燒用的原料。焙燒是於氧氣氛圍下進行，首先於 400°C 下保持 4 小時，主要去除原料中的水分之後，以 5°C/分鐘的升溫速度進行升溫，並以 800°C 的焙燒溫度及保持時間 4 小時進行保持，冷卻後自爐內取出焙燒物。壓碎所取出的焙燒物，而獲得正極材料粉末。將所獲得的粉末與水混合並進行攪拌之後，進行脫水、乾燥。於下文記載的條件下，進行粒度分佈測定、化學

組成分析、及其他評價測定。將評價結果示於表 1。表中的「-」表示該項目未實施，無法測定。

**【0064】**（實施例 2～實施例 22、比較例 1～比較例 9）

關於原料的 Ni 源、Co 源、Li 源、Al 源、Ba 源，使用與實施例 1 相同的原料。再者，實施例 11、實施例 12、實施例 13、實施例 22 及比較例 7 的 Mn 源是使用藉由濕式溶液合成法製作將 Ni、Co 及 Mn 的莫耳比加以調整而獲得的 Ni-Co-Mn-(OH)<sub>2</sub> 而得的原料。又，比較例 5 的 Ni 源是使用 Ni-(OH)<sub>2</sub>，比較例 6 的 Ni 源、Mn 源是使用藉由濕式溶液合成法製作將 Ni 及 Mn 的莫耳比加以調整而獲得的 Ni-Mn-(OH)<sub>2</sub> 而得的原料。其他起始原料是使用市售的試劑。S 源是使用硫粉末，C 源是使用碳黑，Si 源是使用 SiO<sub>2</sub>，K 源是使用 KNO<sub>3</sub>，Mn 源是使用 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，Mg 源是使用 MgO，Ti 源是使用 TiO<sub>2</sub>，Fe 源是使用 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，P 源是使用 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，Ca 源是使用 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O，Cr 源是使用 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，Na 源是使用 NaNO<sub>3</sub>，B 源是使用 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>。除了調配組成的變更以外，焙燒步驟、水洗步驟以與實施例 1 相同的方式進行，而製造正極材料粉末。又，於與實施例 1 相同的條件下進行評價，並將結果示於表 1。再者，實施例 13、實施例 22 及比較例 9 不進行水洗步驟。

**【0065】** 繼而，由該等製作鋰二次電池用正極，以如下方式對電池特性進行評價，將結果示於表 1。

**【0066】** 於實施例、比較例的鋰二次電池用正極材料粉末 90 質量%、乙炔黑 5 質量%及聚偏二氟乙烯 5 質量%中，添加 N-甲基-2-吡咯啉酮，並充分地混練之後，以約 150 μm 的厚度塗佈於鋁集電體上，以 200 kg/cm<sup>2</sup> 左右進行加壓後，對沖裁為直徑 14 mm 的圓

板者於 150°C 下進行 15 小時的真空乾燥，製成正極。負極是使用鋰金屬片體，隔離膜是使用聚丙烯製多孔質膜（商品名 Celgard # 2400）。又，使 1 莫耳  $\text{LiClO}_4$  溶解於碳酸乙二酯（EC）/碳酸二甲酯（DMC）的體積比 1：1 的混合溶液 1 L 中，製成非水電解液。

【0067】 於利用氬氣進行置換的手套箱內，使用該等，組裝成試驗單元，將電流密度設為  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  的固定值，且將電壓設為 2.75 V~4.25 V 的範圍進行充放電，測定初次放電容量。進而，根據下式算出初次充放電效率。

● 【0068】 初次充放電效率 = [ ( 初次放電容量 ) / ( 初次充電容量 ) ] × 100

【0069】 比率特性的測定是進而於  $2.0 \text{ mA/cm}^2$  的定電流密度下於 2.75 V~4.25 V 下進行充放電測定，並根據下式算出。

【0070】 比率特性 (%) = [ (  $2.0 \text{ mA/cm}^2$  下的放電容量值 ) / (  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  下的放電容量值 ) ] × 100

【0071】 < 評價方法 >

● 【0072】 (1) 粉體特性

1) 一次粒子的平均粒徑：利用電子顯微鏡觀察所獲得的正極用材料，並測定粒徑。

2) 二次粒子的粒度分佈

利用雷射繞射散射式測定裝置求出全部粒度範圍的分佈。

「 $D_{10}$ 、 $D_{90}$ 」意指個數基準的粒度分佈中的累計值 10% 及 90% 下的粒徑。

3) 壓實密度

於直徑 20 mm 的模具內放入一定量的試樣，施加 95.5 MPa

的壓力時，根據試樣的高度的測定值與試樣質量算出密度。

【0073】 敲緊密度表示在未特別加壓的情況下粗粒與微粒自然地混合的粉體進行填充的特性。壓實密度表示於加壓下粗粒與微粒如何填充的特性。

#### 【0074】 (2) 化學組成

對所獲得的粉末進行定量組成分析，求出各元素相對於 Ni + M 成分 + N 成分 = 1 莫耳的莫耳比，將整體組成示於表 1。

#### 【0075】 (3) 質量增加

稱量規定量的所獲得的正極材料，置於樣品瓶中，並保管於保持為大氣氛圍、 $25\pm 3^{\circ}\text{C}$ 、濕度  $60\pm 5\%$  的設為固定的環境的恆溫恆濕槽中，對 240 小時後的質量的增加率進行測定。將由多個試樣的測定值的平均值獲得的計算值設為質量增加率。

#### 【0076】 (4) 釘刺試驗

釘刺試驗用電池是以下述方式試製。將所合成的鋰二次電池用正極材料粉末 89 質量%與乙炔黑 6 質量%及聚偏二氟乙烯 5 質量%進行混合，添加 N-甲基-2-吡咯啉酮，並充分地混練後，塗佈於厚度為  $20\ \mu\text{m}$  的鋁集電體上，並進行乾燥、加壓，而製作正極。負極是於碳黑 92 質量%、乙炔黑 3 質量%及聚偏二氟乙烯 5 質量%中添加 N-甲基-2-吡咯啉酮，並充分地混練後，塗佈於厚度為  $14\ \mu\text{m}$  的銅集電體上，並進行乾燥、加壓而製作。正極及負極各自的電極厚度為  $75\ \mu\text{m}$  及  $100\ \mu\text{m}$ 。電解液是使用於碳酸乙二酯 (EC) /碳酸甲乙酯 (MEC) 的體積比 1:1 的混合溶液 1 升中溶解  $\text{LiPF}_6$  1 mol 而成者，隔離膜是使用聚丙烯製多孔質膜、鋁層壓板 (aluminum laminate)，試製尺寸為  $60\ \text{mm}\times 35\ \text{mm}\times$  厚度 4 mm 的方

形電池。以 160 mA 的電流值充電至 4.2 V，以相同電流值放電至 3.0 V，測定放電容量，結果為 800 mA。

【0077】 於定壓下將電池充電 8 小時之後，於電池的中央部貫通直徑為 2.5 mm 的釘子，觀察此時電池的狀態。將未著火的情形設為合格，可見著火時設為不合格。

【0078】 [表 1]

No.	整體組成	二次粒子 粒度分佈 (D <sub>90</sub> -D <sub>10</sub> ) μm		壓實密度 g/cc	質量 增加率 %	初次 放電容量 mAh/g	初次充 放電效率 %	比率特性 %	釘刺試驗
實施例	1	Li1.03 Ni0.79 Co0.19 Al0.02 Ba0.003 O2	13.47	3.43	0.44	185	91.0	86.3	合格
	2	Li0.88 Ni0.72 Co0.26 Al0.02 Ba0.003 S0.005 Co0.001 O2	—	3.41	0.44	173	87.0	87.5	—
	3	Li1.01 Ni0.78 Co0.18 Al0.03 Ba0.007 Si0.003 O2	18.26	3.53	0.49	180	89.0	86.2	—
	4	Li1.12 Ni0.79 Co0.18 Al0.03 Ba0.003 K0.005 O2	12.81	3.58	0.43	182	88.8	87.7	—
	5	Li1.03 Ni0.92 Co0.05 Mn0.01 Al0.01 Mg0.01 Ba0.003 O2	11.34	3.46	0.40	193	91.1	85.0	合格
	6	Li1.07 Ni0.83 Co0.09 Mn0.04 Al0.01 Mg0.03 Ba0.003 S0.003 O2	—	3.45	0.39	183	90.0	85.1	—
	7	Li1.02 Ni0.90 Co0.05 Mn0.02 Al0.02 Mg0.01 Ba0.003 Co0.003 O2	—	3.48	0.39	191	90.3	85.4	—
	8	Li1.05 Ni0.85 Co0.09 Mn0.01 Al0.01 Mg0.01 Ti0.03 Ba0.003 O2	—	3.47	0.52	190	91.2	90.5	—
	9	Li1.03 Ni0.87 Co0.10 Mn0.01 Al0.01 Mg0.01 Ba0.003 Si0.001 O2	—	3.47	0.40	192	90.8	86.3	—
	10	Li1.00 Ni0.88 Co0.10 Mn0.01 Al0.02 Mg0.01 Ba0.003 F0.003 O2	—	3.45	0.45	192	90.5	87.0	—
	11	Li1.03 Ni0.89 Co0.16 Mn0.15 Al0.01 Ba0.0008 O2	13.11	3.41	0.31	176	90.3	88.7	合格
	12	Li1.02 Ni0.67 Co0.14 Mn0.14 Al0.05 Ba0.003 S0.003 O2	12.53	3.40	0.28	172	89.5	87.3	—
	13	Li1.03 Ni0.37 Co0.29 Mn0.30 Al0.04 Ba0.003 Si0.007 O2	—	3.36	0.43	148	86.7	88.5	—
	14	Li1.00 Ni0.81 Co0.09 Mn0.08 Al0.02 Ba0.005 O2	—	3.46	0.50	183	88.7	87.6	合格
	15	Li1.04 Ni0.81 Co0.09 Mn0.09 Al0.01 Ba0.003 S0.003 Co0.002 O2	8.58	3.40	0.43	181	88.6	88.0	—
	16	Li1.03 Ni0.82 Co0.09 Mn0.07 Al0.02 Ba0.003 Ca0.003 O2	—	3.45	0.49	184	90.1	88.3	—
	17	Li1.00 Ni0.79 Co0.08 Mn0.09 Al0.03 Ba0.003 K0.005 O2	11.59	3.48	0.45	180	87.4	88.1	—
	18	Li1.03 Ni0.90 Co0.06 Al0.03 Mg0.02 Ba0.003 S0.003 O2	—	3.49	0.45	189	89.9	86.3	—
	19	Li0.98 Ni0.85 Co0.09 Mn0.03 Al0.03 Ba0.003 S0.003 Co0.002 O2	8.88	3.41	0.44	182	87.5	87.8	—
	20	Li1.00 Ni0.82 Co0.09 Mn0.01 Al0.08 S0.001 Co0.006 O2	15.82	3.35	0.57	172	86.8	89.4	—
	21	Li1.04 Ni0.82 Co0.09 Mn0.03 Mg0.05 Cr0.01 Na0.003 Co0.003 O2	—	3.42	0.58	176	88.2	84.0	—
	22	Li1.17 Ni0.41 Co0.25 Mn0.33 Fe0.01 Ba0.004 B0.003 O2	13.25	3.45	0.42	151	91.2	82.5	—
比較例	1	Li1.03 Ni0.79 Co0.18 Al0.02 O2	—	3.22	0.78	189	90.0	80.3	不合格
	2	Li1.03 Ni0.81 Co0.19 O2	14.22	3.31	0.71	195	95.0	76.2	不合格
	3	Li0.75 Ni0.85 Co0.10 Al0.05 K0.003 O2	4.55	3.19	1.11	139	72.2	63.8	不合格
	4	Li0.78 Ni0.79 Co0.19 Al0.02 Ba0.003 O2	4.29	3.30	1.08	145	76.0	57.8	—
	5	Li1.10 Ni0.82 Mn0.02 Mg0.15 Ti0.01 S0.003 O2	10.01	3.56	0.78	139	79.0	82.6	合格
	6	Li1.12 Ni0.30 Mn0.66 Al0.03 Ti0.01 Ba0.003 K0.003 O2	12.57	3.16	0.18	128	82.5	92.2	合格
	7	Li1.02 Ni0.15 Co0.65 Mn0.17 Al0.01 Ti0.01 Fe0.01 Na0.003 O2	9.45	3.45	0.22	129	88.0	91.6	—
	8	Li1.03 Ni0.89 Co0.06 Mn0.03 Al0.02 Mg0.01 O2	9.45	3.27	0.77	189	90.8	85.1	不合格
	9	Li1.03 Ni0.79 Co0.19 Al0.02 Ba0.003 O2	3.98	3.24	2.33	168	73.1	68.0	合格
	10	Li1.02 Ni0.78 Co0.19 Al0.03 Ba0.015 O2	8.56	3.35	0.50	125	78.7	72.2	—

**【0079】** <實施例、比較例的說明>

相對於比較例 2 的 Li-Ni-Co-O 系，添加 Al 作為 N 成分且添加 Ba 作為 L 成分的本發明的實施例 1 獲得初次放電容量及初次充放電效率稍微降低，但比率特性、壓實密度提高，質量增加率較低，且釘刺試驗亦合格的特性平衡性優異的正極材料。進而，追加添加作為 M 成分的 Mn、作為 N 成分的 Mg 的實施例 5 於各特性方面進一步提高。

**【0080】** 相對於添加對質量增加率的降低有效果的 L 成分的實施例，未添加 L 成分的比較例 1、比較例 2、比較例 8 及省略水洗步驟的比較例 9 於質量增加率方面顯示出非常大的值，於將比較例 1、比較例 2、比較例 8 及比較例 9 用於正極材料的情形時，有正極電極的製造步驟中的發生凝膠化或電池鼓起等擔憂。

**【0081】** 若對於作為個數基準的粒度分佈的  $D_{90}-D_{10}$  為  $5.0 \mu\text{m}$  以上的實施例 1、實施例 3、實施例 4、實施例 5、實施例 17 與  $D_{90}-D_{10}$  小於  $5.0 \mu\text{m}$  的比較例 3、比較例 4、比較例 9，將壓實密度的測定結果進行比較，則差異明顯，例如，即便每單位質量的放電容量較高，每單位容積的電容的提高亦困難，可認為實施例 1、實施例 3、實施例 4、實施例 5、實施例 17 具有優異的電容特性。

**【0082】** 比較例 1、比較例 2、比較例 8 的複合氧化物是不含 L 成分元素的正極材料，熱穩定性較低，釘刺試驗不合格，所獲得的電池的安全性存在問題。

**【0083】** 實施例 1、實施例 3、實施例 11、實施例 20、實施例 22 的二次粒子的分佈充分廣。實施例 3、實施例 4、實施例 8、實施

例 9、實施例 18 的壓實密度較高。實施例 6、實施例 7、實施例 11、實施例 12、實施例 13 的質量增加率較低。實施例 5、實施例 7~實施例 10 的初次放電容量較高。實施例 1、實施例 5~實施例 11、實施例 16、實施例 22 的初次充放電效率較高。實施例 8、實施例 11、實施例 13、實施例 15~實施例 17、實施例 20 的比率特性較高。

[產業上之可利用性]

**【0084】** 關於使用本發明的鋰二次電池用正極材料的正極，其安全性較高，電容較大，比率特性優異，且特定氛圍下的質量增加率較小。使用該正極的鋰二次電池被廣泛地用作資訊相關設備、通訊設備、車輛等中的小型、輕量且高能量密度的電源。使用本發明的鋰二次電池用正極材料而製造的二次電池亦可同樣應用於使用筒形（圓筒形或方形柱形）包裝罐的筒形電池、或使用扁平形（以俯視為圓形或方形的扁平形）包裝罐的扁平形電池、以層壓膜為包裝體的軟質包裝電池。

**【符號說明】**

**【0085】**

無。

## 申請專利範圍

1. 一種鋰二次電池用正極材料，其特徵在於其是整體組成以  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_c\text{N}_d\text{L}_e\text{O}_x$  表示的複合氧化物，

其中，

M：選自 Mn 及 Co 中的一種或兩種元素；

N：選自由 Mg、Al、Ti、Cr 及 Fe 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素；

L：選自由 B、C、Na、Si、P、S、K、Ca 及 Ba 所組成的群組中的一種或兩種以上的元素；

$a/(b+c+d) : 0.80 \sim 1.30$

$b/(b+c+d) : 0.30 \sim 0.95$

$c/(b+c+d) : 0.05 \sim 0.60$

$d/(b+c+d) : 0.005 \sim 0.10$

$e/(b+c+d) : 0.0005 \sim 0.010$

$b+c+d=1$ ；

$x : 1.5 \sim 2.5$ ；

上述複合氧化物的平均粒徑為  $0.1 \mu\text{m}$  以上的一次粒子凝聚而形成二次粒子，

於上述複合氧化物的上述二次粒子的粒度分佈中，個數基準的  $D_{90}$  與  $D_{10}$  的差為  $5.0 \mu\text{m}$  以上。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的鋰二次電池用正極材料，其於大氣氛圍、 $25^\circ\text{C}$ 、濕度 60% 的環境下，240 小時後的質量變化為 0.60 質量%以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述的鋰二次電池用正極材料，其

中賦予 95.5 MPa 的荷重時的成型體的密度為 3.20 g/cc 以上。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述的鋰二次電池用正極材料，其中賦予 95.5 MPa 的荷重時的成型體的密度為 3.20 g/cc 以上。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的鋰二次電池用正極材料，其中上述複合氧化物是將 Li 化合物，使選自 Mn 及 Co 中的一種或兩種以上的元素與 Ni 元素一併共沈澱而成的氫氧化物，與選自上述以外的元素的氧化物、硝酸鹽、硫酸鹽、碳酸鹽、乙酸鹽、及磷酸鹽中的一種或兩種以上的化合物加以混合，並進行焙燒而製造的複合氧化物。

6. 一種鋰二次電池用正極材料的製造方法，其是如申請專利範圍第 1 項所述的鋰二次電池用正極材料的製造方法，其在將原料元素或包含原料元素的化合物加以混合，並於 700°C ~ 950°C 下進行焙燒的焙燒步驟後包括水洗步驟。

7. 一種鋰二次電池，其包括：正極，其具有包含如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的鋰二次電池用正極材料的正極活性物質；負極，其具有負極活性物質；以及離子傳導介質，其介於上述正極與上述負極之間而傳導鋰離子。