

公告本

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：92133828

※ 申請日期：92/12/02

※IPC 分類：H01M4/48

壹、發明名稱：(中文/英文)

(中文) 二次鋰電池用正極材料，其製造方法及二次鋰電池

(英文) POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, METHOD
FOR PRODUCING THE SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

(中文) 川鐵礦業股份有限公司

(英文) KAWATETSU MINING CO., LTD. (川鉄鉱業株式会社)

代表人：(中文/英文)

山本貞一 / YAMAMOTO Teiichi

住居所或營業所地址：(中文/英文)

(中文) 日本國東京都台東區蔵前 2 丁目 17 番 4 號

(英文) 17-4, Kuramae 2-chome, Taito-ku, Tokyo 111-0051 Japan

國 籍：(中文) 日本 (英文) Japan

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 濱野嘉昭 / HAMANO Yoshiaki (浜野嘉昭)

(2) 近内秀文 / KONNAI Hidefumi

住居所地址：(中文/英文)

(中文) (1) 日本國千葉縣千葉市中央區新浜町 1 番地 川鉄鉱業株式会社 技術
研究所內

(2) 同(1)

(英文) (1) c/o Research Laboratory of KAWATETSU MINING CO., LTD., 1,
Niihama-cho, Chuo-ku, Chiba-shi, Chiba 260-0826 Japan

(2) ditto (1)

國 籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎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；2002/12/06；2002-355937

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

(2) ditto (1)

國 籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎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；2002/12/06；2002-355937

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種二次鋰電池用正極材料，其製造方法，及使用此正極材料之二次鋰電池。更特定言之，其係關於一種經由改良具有 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 系統組成物之二次鋰電池用正極材料而製得之新穎材料，其製造方法，及使用此新穎材料之二次鋰電池。

【先前技術】

近年來，看到二次鋰電池用正極材料的各種改良。關於高容量二次電池用正極材料，可列舉具有 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 系統組成物之材料。

舉例來說，一種正極材料係以化學式 $\text{Li}_{1-x-a}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y-b}\text{B}_y\text{O}$ 表示之化合物，其中

A：鋁或鋇之一鹼土金屬元素，或選自鎂、鈣、鋁及鋇之至少兩鹼土金屬元素

B：除 Ni 外之至少一過渡金屬元素

X：A 之總莫耳數，且 $0 < X \leq 0.10$

Y：B 之總莫耳數，且 $0 < Y \leq 0.30$

a： $-0.10 \leq a \leq 0.10$

b： $-0.15 \leq b \leq 0.15$

(參見，例如，日本專利特開平 9-17430 (2-8 頁))。

另一種正極材料係以化學式 $\text{Li}_{1-x-a}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y-b}\text{B}_y\text{O}$ 表示之化合物，且其形成作為平均直徑 0.01 微米至 5.0 微米之原粒子之聚集體之平均直徑 5.0 微米至 50 微米之二次粒子，其

中

A：鋁或銀

B：至少一過渡金屬元素

X：鋁或銀之總莫耳數，且 $0 < X \leq 0.10$

Y：除 Ni 外之所有過渡金屬元素之總莫耳數，且 $0 < Y \leq 0.30$

a： $-0.10 \leq a \leq 0.10$

b： $-0.15 \leq b \leq 0.15$

(參見，例如，日本專利特開平 10-79250 (2-7 頁))。

雖然前述材料當使用於二次鋰電池用正極材料中時之二次電池的循環性能優異，但並未提及其之熱安定性、容量、速率性能、及充電／放電效率。

本發明人對二次鋰電池用正極材料進行研究，進一步檢驗類似於前述技術之 Li-Ni-Co-Ba-O 系統技術中之 Ba 的量，而提出一種在有限範圍之 Ba 含量下產生高熱安定性及大容量之材料(參見，例如，日本專利特開 2001-173285 (3-11 頁))。

由於對二次鋰電池用正極材料之性質改良持續研究的結果，本發明人發展出一種具更優異充電／放電效率及循環性能的材料。

【發明內容】

因此，本發明之一目的為提供一種具如此優異性能之二次鋰電池用之新穎正極材料，其製造方法，及一種二次鋰電池。

本發明提供一種安全性高、容量高、循環性能優異、及充電／放電效率高之二次鋰電池用正極材料。

本發明係一種二次鋰電池用正極材料粉末，其包含 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 系統成分之任一者為主成分，其中構成粉末之顆粒具有非晶相之氧化物。

更特定言之，本發明係一種二次鋰電池用正極材料粉末，其中顆粒具有分散於顆粒內之非晶相的氧化物。

此外，本發明係一種二次鋰電池用正極材料粉末，其中顆粒具有形成於顆粒表面上之非晶相的氧化物。

另外，本發明係一種二次鋰電池用正極材料粉末，其中顆粒具有分散於顆粒內及形成於顆粒表面上之非晶相。

本發明中之非晶相之氧化物的組成成分包含選自包括 Li、Na、K、Si、Ba、B、P、及 Al 之一或複數個元素之氧化物較佳，其將可容易地形成非晶相之氧化物。

根據本發明之二次鋰電池用正極材料一般係具有以 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Ba}_d\text{MeO}_x$ 表示之總組成物的複合氧化物，其中

M：選自包括 Na、K、Si、B、P、及 Al 之一或複數個元素

$$a/(b+c) : 0.9 \text{ 至 } 1.1$$

$$b/(b+c) : 0.5 \text{ 至 } 0.95$$

$$c/(b+c) : 0.05 \text{ 至 } 0.5$$

$$d/(b+c) : 0.0005 \text{ 至 } 0.01$$

$$e/(b+c) : \text{低於 } 0.01 (\text{不包括 } 0)$$

$$b+c=1$$

x：未特別指定。

前述之二次鋰電池用正極材料可利用以下方法製得。

(1)將包含選自包括 Li、Na、K、Si、Ba、B、P、及 Al 之一或複數個元素之用於形成非晶相之氧化物之成分與 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 系統原料混合，及將所得之混合物燃燒。此配置可製造具有分散於作為原粒子之聚集體之二次顆粒內之非晶相之氧化物的二次鋰電池用正極材料。

(2)將 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 系統原料燃燒，將包含選自包括 Li、Na、K、Si、Ba、B、P、及 Al 之一或複數個元素之用於形成非晶相之氧化物之成分加至由燃燒所產生之粉末，及將所得之混合物再燃燒。此配置可製造具有形成於各顆粒表面上之非晶相之氧化物的二次鋰電池用正極材料。

(3)將包含選自包括 Li、Na、K、Si、Ba、B、P、及 Al 之一或複數個元素之用於形成非晶相之氧化物之成分與 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 系統原料混合，及將所得之混合物燃燒。然後將包含選自包括 Li、Na、K、Si、Ba、B、P、及 Al 之一或複數個元素之用於形成非晶相之氧化物之成分進一步混合於經燃燒之混合物中，及將所得之混合物再燃燒。此配置可製造具有分散於顆粒內及亦於各顆粒表面上之非晶相之氧化物的二次鋰電池用正極材料。

本發明亦提供一種二次鋰電池，其具有包含任何前述之二次鋰電池用正極材料的正極。

【實施方式】

本發明提供一種包含 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 系統成分為主成分之二次鋰電池用正極材料粉末，其特徵在於構成粉末之顆粒具有非晶相之氧化物：

其中非晶相之氧化物係

(A)分散於顆粒內，

(B)形成於顆粒之表面上，或

(C)分散於顆粒內及形成於其之表面上。

尚未完全明瞭非晶相之氧化物的作用，但認為其具有以下特性：非晶相改良電解質的滲透率，及因此而提高放電容量及充電／放電效率的效果。另一方面，防止即使係在由充電／放電操作所造成之 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 系統複合氧化物晶體之膨脹或收縮過程中之正極材料的掉落，亦使其可改良循環性能。其亦可有效防止在製造電極之過程中之膠凝化及提高電極之密度。

並不需可產生非晶相之氧化物之添加元素諸如 Li、Na、K、Si、Ba、B、P、及 Al 的全部量皆提供作為產生非晶相之氧化物的材料。可產生非晶相之氧化物之元素的一部分量可適當地包含於 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 系統晶體中。

非晶相之氧化物之一成分係選自包括 Li、Na、K、Si、Ba、B、P、及 Al 之一或複數個元素。有其他形成非晶相之元素。其他元素之例子為 Ca、Mg、Zn、Ti、Sr、Zr、S、Fe、Ge、As、W、Mo、Te、F 等等。此等元素可包含於包括

選自前述由 Li、Na、K、Si、Ba、B、P、及 Al 所組成之群之一或複數個元素的非晶相氧化物中。

以下將說明限制數值的理由。

本發明已經由改良包含 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 系統成分為主成分之習知之二次鋰電池用正極材料而完成。

當將作為根據本發明之二次鋰電池用正極材料之複合氧化物之總組成物表示為 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Ba}_d\text{M}_e\text{O}_x$ ，且假定 Ni 及 Co 之總莫耳數為 1 (即 $b+c=1$) 時，以下的數值代表個別成分的各別莫耳數。

將 Li 之量設為 0.9 至 1.1 莫耳。如 Li 之量小，則所得之晶體結構包含大量的鋰瑕疵，以致容量降低。如 Li 之量過大，則將產生水合物或碳酸鹽，其會導致在電極製造過程中的膠凝化。因此，將 Li 之量限制於 0.9 至 1.1 莫耳之範圍。

Co 有增進熱安定性的特性。另一方面，大量的 Co 會使放電容量減低，因此將 Co 之量設為 0.05 至 0.5 莫耳。

為增進熱安定性，以 0.0005 至 0.01 莫耳之量包含 Ba。超過 0.01 莫耳之 Ba 含量將會使放電容量減低。

將非晶相之氧化物之量設為低於 0.01 莫耳。但其不包括零。如非晶相之氧化物之量超過 0.01 莫耳，則放電容量會減低。非晶相之氧化物需存在於本發明之材料粉末的顆粒內或其之表面上。因此，不包括零。

根據本發明，包含選自包括 Li、Na、K、Si、Ba、B、P、

及 Al 之一或複數個元素之用於形成非晶相之氧化物之成分係以低於 0.01 莫耳之極小量混合至 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 系統原料中。將所得之混合物燃燒可產生具有在各顆粒內之非晶相之氧化物的二次鋰電池用正極材料。所產生之非晶相之氧化物係以點分散於 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 系統材料之各顆粒中。

此外，將 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 系統材料燃燒及研磨。將包含選自包括 Li、Na、K、Si、Ba、B、P、及 Al 之一或複數個元素之用於形成非晶相之氧化物之成分以低於 0.01 莫耳之極小量加入及混合至由研磨所產生之粉末中。將所產生之混合物再燃燒可產生具有以點分散於各顆粒表面上之非晶相之氧化物的二次鋰電池用正極材料。

以下將說明本發明之實施例。

製備適合使用作為 Ni 源及 Co 源之原料的 Ni-Co-(OH)₂，以致 Co 係對 Ni 及 Co 之總量以 0.05 至 0.5 之莫耳比包含。在製造過程中，經由，例如，濕式溶液合成將 Ni-Co-(OH)₂ 之密實二次顆粒之粉末製成為具有 5 至 20 微米之平均顆粒直徑及 1.8 克／立方公分或以上之敲緊 (tap) 密度較佳。當合成鋰複合氧化物時，作為起始物料之 Ni-Co-(OH)₂ 的形態及密實度一般會反映於合成得之鋰複合氧化物上。

關於包含選自 Li、Na、K、Si、Ba、B、P、Al 等等之一或多種元素之用於形成非晶相之氧化物之原料，可適當地使用氧化物或經由燃燒形成氧化物之材料。

由於硝酸鹽在燃燒過程中具高度反應性，而可增進非晶相之形成，且具有高氧化力，因而其可容易地提供具有活性性質之作為主成分之 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 正極材料，故使用 Li 、 Na 、 K 、或 Ba 之硝酸鹽為較佳且適當。然而，本發明並不限於此。

關於 Si 或 Al ，具有 100 平方米／克或以上之 BET 比表面積之非晶形微細顆粒為較佳且適當。然而，本發明並不限於此。

包含選自 Li 、 Na 、 K 、 Si 、 Ba 、 B 、 P 、 Al 等等之一或多個元素之氧化物系統非晶相對於根據本發明之正極材料粉末有效。

雖然可將前述之原料使用於形成氧化物系統非晶相，但亦可使用玻璃粉末。

雖然燃燒溫度係視待形成之非晶相之氧化物的類型而適當地選擇，但為防止 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 系統複合氧化物作為主成分之性質的退化，燃燒係在 900°C 或以下之氧化大氣中進行較佳。

(實施例)

(實施例 1-10、17-19)

關於 Ni 及 Co 源之原料，經由反應性結晶方法製備經調整成具有 0.1、0.2、及 0.3 之 $\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Co})$ 莫耳比之三類型的 Ni-Co-(OH)_2 。

關於其他的起始原料，使用市售的化學物質，其係：

作為 Li 源之 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，

作為 Na 源之 NaNO_3 ，

作為 K 源之 KNO_3 ，

作為 Ba 源之 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ，

作為 B 源之 H_3BO_3 ，

作為 Al 源之 Al_2O_3 ，

作為 Si 源之 SiO_2 ，及

作為 P 源之 P_2O_5 。

關於 Al_2O_3 及 SiO_2 ，使用非晶形微細顆粒。

將此等起始原料選擇及稱重，以獲致目標的摻混組成物。然後將起始原料充分地混合，以使用作為燃燒用之原料。燃燒係於氧大氣中進行。首先，將原料在 400°C 下維持 4 小時，以致將原料中之濕氣移除，然後在表 1 所示之條件下，在 $5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之加熱速率下，加熱至燃燒溫度並維持一段時間。於冷卻後，將所得之經燃燒材料自爐中取出。

將取出之經燃燒材料研磨，而提供正極材料粉末。將所得之粉末利用雷射繞射方法進行顆粒大小分佈測量，及進行化學分析。表 1 顯示利用顆粒大小分佈測量測得之平均顆粒直徑及由化學分析所產生之個別元素之各別莫耳數對 $\text{Ni}+\text{Co}$ 之總莫耳數 ($\text{Ni}+\text{Co}=1$)。

然後由所得之正極材料粉末製造二次鋰電池用之正極，及利用說明於後之方法評估二次鋰電池之特性。表 2 顯示評估結果。

(比較實施例 1-3)

經由使用如實施例中所使用之相同原料及進行相同的燃燒方法，而進行正極材料粉末及正極之製造，僅除了改變摻混組成物。

以與實施例相同之方式將二次鋰電池之成分及特性示於表 1 及 2。

以下將顯示評估正極特性之方法。

將 N-甲基-2-吡咯啉酮加至總計 90 質量%之於實施例及比較實施例中製得之各二次鋰電池用正極材料、5 質量%之乙炔黑、及 5 質量%之聚偏二氟乙烯，及將其全體一起充分地捏合。將厚度 20 微米之鋁基板各塗布所得之混合物，並乾燥，利用輥式壓合機加壓成 80 微米厚度，及衝孔以提供直徑各 14 毫米之樣品。然後將樣品在 150℃ 下，真空乾燥 15 小時，以提供正極。將鋰金屬片材使用作為負極材料，同時將由聚丙烯製成之多孔性薄膜使用作為隔離物。關於電解質，使用經由將 1 莫耳之 LiPF_6 溶解於 1 公升之體積比 1:1 之碳酸乙二酯 (EC) / 碳酸二甲酯 (DMC) 混合物中而製備得之溶液。於經氬置換的手套箱中組裝試驗電池。經由在 3.0 至 4.2 伏特之範圍內，在 1.0 毫安培 / 平方公分之恒定的電流密度下進行充電 / 放電測量，而測定放電容量及充電 / 放電效率。經由在 3.0 至 4.2 伏特之範圍內，在 5.0 毫安培 / 平方公分之恒定的電流密度下進一步進行充電 / 放電測量，及根據以下之數值表示式計算，而測量速率性能：

速率性能 (%) = { (在 5.0 毫安培 / 平方公分下之放電容量)

／(在 1.0 毫安培／平方公分下之放電容量)}×100。

循環性能係經由組裝類似的試驗電池，及在 3.0 至 4.2 伏特之範圍內，在 5.0 毫安培／平方公分之恒定的電流密度下進行充電／放電測量，及根據以下之數值表示式計算，而測量直至 100 個循環：

循環性能(%)={ (第 100 個循環的放電容量)／(第 1 個循環的放電容量) }×100。

如下製備供釘穿透試驗用之二次鋰電池。

將 89 質量%之於實施例 3 中合成得之二次鋰電池用正極材料粉末、6 質量%之乙炔黑、及 5 質量%之聚偏二氟乙烯以前述之比例混合。將 N-甲基-2-吡咯啉酮加至混合物，並充分捏合。將厚度 20 微米之鋁基板塗布所得之混合物，並乾燥，然後加壓，由此製得正極。同時，將 N-甲基-2-吡咯啉酮加至總計 92 質量%之碳黑、3 質量%之乙炔黑、及 5 質量%之聚偏二氟乙烯，及將其全體一起充分捏合。將厚度 14 微米之銅基板塗布所得之混合物，並乾燥，然後加壓，由此製得負極。正極及負極之各別的厚度為 75 微米及 100 微米。經由使用經由將 1 莫耳之 LiPF_6 溶解於 1 公升之體積比 1:1 之碳酸乙二酯(EC)／碳酸甲酯乙酯(MEC)溶液混合物中而製備得之溶液作為電解質，使用由聚丙烯製成之多孔性薄膜作為隔離物，及使用經層合鋁之薄膜袋，而製備得厚度 4 毫米之 60 毫米×35 毫米之矩形電池。在 160 毫安培之電流值下，進行充電直至 4.2 伏特。在相同電流值下，測量放電容量直至 3.0 伏特，其係 800 毫安培

小時。

利用相同的方法，使用在個別條件下合成得之各別的二次鋰電池用正極材料，製造根據實施例第 6、9、11、14、16 及 17 號及比較實施例第 1 至 3 號之電池。經由將各電池在 160 毫安培之恒定電流值下及利用恒定電壓充電 8 小時直至 4.2 伏特，而進行釘穿透試驗。然後利用直徑 2.5 毫米之釘在 15 毫米／秒之速率下，將各電池之中心部分穿透，及觀察於穿透後之電池狀態。在無發煙、無起火、及無破裂的情況下，判定電池通過試驗。如觀察到任何發煙、起火等等，則判定電池失效。

(實施例 11-16)

經由使用如實施例 1-10 所使用之相同原料及相同燃燒方法，而製得起始產物。將表 3 所示之額外成分加至起始產物，於氧大氣中進行再燃燒，及將經燃燒之材料研磨，而提供正極材料粉末。在實施例 11、13、14、及 15 中，非晶相之氧化物係形成於各顆粒之表面上。在實施例 12 及 16 中，非晶相之氧化物係形成於各顆粒內及其之表面上。表 3 分別顯示利用雷射繞射及化學分析測得之個別元素的各別平均顆粒直徑及莫耳比。由製得之正極材料粉末製造二次鋰電池用之正極，及評估電池性能，其之結果示於表 4。本發明之實施例中之二次鋰電池的放電容量高、充電／放電效率高、速率性能及循環性能優異，且亦通過釘穿透試驗。

表 1

	編號	燃燒溫度 (°C)	停留時間(Hr)	總組成物	平均顆粒直徑 (μm)
實施例	1	800	5	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.007}\text{P}_{0.005}$	7.3
	2	775	4	$\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.005}\text{P}_{0.006}$	7.5
	3	725	10	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.003}\text{Si}_{0.008}$	6.9
	4	750	8	$\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Ba}_{0.007}\text{Si}_{0.009}$	11.1
	5	800	5	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.004}\text{B}_{0.005}$	7.7
	6	775	10	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.002}\text{B}_{0.008}$	7.5
	7	725	6	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Ba}_{0.001}\text{Al}_{0.008}$	11.3
	8	750	8	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Ba}_{0.005}\text{Al}_{0.006}$	15.3
	9	770	10	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.003}\text{Na}_{0.004}\text{B}_{0.005}$	8.1
	10	750	3	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.003}\text{K}_{0.004}\text{Si}_{0.005}$	7.9
	17	750	5	$\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.003}\text{B}_{0.0001}$	8.5
	18	770	5	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.002}\text{Na}_{0.0003}$	7.5
	19	750	8	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.003}\text{K}_{0.0005}$	8.3
比較實施例	1	720	10	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Ba}_{0.001}$	11.1
	2	800	5	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$	7.5
	3	750	8	$\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Ba}_{0.02}$	14.9

表 2

	編號	總組成物	第 1 次放電容量 (mAh/g)	第 1 次充電/放電效率 (%)	速率性能 (%)	循環性能 (%)	釘穿透試驗
實施例	1	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.007}\text{P}_{0.005}$	187	91.6	89.2	93.7	未進行
	2	$\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.005}\text{P}_{0.006}$	188	91.1	89.4	94.2	未進行
	3	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.003}\text{Si}_{0.008}$	189	90.6	89.7	92.8	通過
	4	$\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Ba}_{0.007}\text{Si}_{0.009}$	187	91.2	88.7	94.5	未進行
	5	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.004}\text{B}_{0.005}$	186	91.3	89.6	94.3	未進行
	6	$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.002}\text{B}_{0.008}$	188	92.3	89.7	93.5	通過
	7	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Ba}_{0.001}\text{Al}_{0.008}$	188	91.2	89.9	93.7	未進行
	8	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Ba}_{0.005}\text{Al}_{0.006}$	187	91.4	89.7	94.1	未進行
	9	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.003}\text{Na}_{0.004}\text{B}_{0.005}$	186	90.2	88.8	94.9	通過
	10	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.003}\text{K}_{0.004}\text{Si}_{0.005}$	188	90.9	88.7	93.4	未進行
	17	$\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.003}\text{B}_{0.0001}$	187	91.2	89.5	93.5	通過
	18	$\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.002}\text{Na}_{0.0003}$	188	91.8	89.0	93.8	未進行
	19	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ba}_{0.003}\text{K}_{0.0005}$	188	91.0	89.1	94.0	未進行
比較實施例	1	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Ba}_{0.001}$	180	86.5	84.2	91.5	通過
	2	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$	188	83.5	81.5	80.7	失效
	3	$\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Ba}_{0.02}$	160	84.2	82.8	82.7	失效

表 3

起始燃燒				再燃燒			終產物	
編號	化合物組成物	燃燒溫度 (°C)	停留時間 (Hr)	添加成分	燃燒溫度 (°C)	停留時間 (Hr)	總組成物	平均顆粒直徑 (μm)
11	Li-Ni-Co-O	800	5	LiNO ₃ , Ba(NO ₃) ₂ , P ₂ O ₅	600	3	Li _{1.06} Ni _{0.7} Co _{0.3} Ba _{0.003} P _{0.007}	11.3
12	Li-Ni-Co-Ba-Si-O	775	4	SiO ₂	500	2	Li _{1.05} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.002} Si _{0.005}	7.2
13	Li-Ni-Co-Ba-O	725	10	LiNO ₃ , H ₃ BO ₃	600	5	Li _{1.04} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.003} B _{0.009}	7.1
14	Li-Ni-Co-Ba-O	750	8	Al ₂ O ₃	600	2	Li _{1.08} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.003} Al _{0.007}	7.4
15	Li-Ni-Co-Ba-O	800	5	NaNO ₃ , H ₃ BO ₃	650	2	Li _{1.01} Ni _{0.9} Co _{0.1} Ba _{0.004} Na _{0.004} B _{0.005}	15.1
16	Li-Ni-Co-Ba-K-Si-O	775	10	LiNO ₃ , Ba(NO ₃) ₂ , KNO ₃ , SiO ₂	775	1	Li _{1.04} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.004} K _{0.004} Si _{0.003}	7.2

表 4

編號	總組成物	第 1 次放電容量 (mAh/g)	第 1 次充電/放電效率 (%)	速率性能 (%)	循環性能 (%)	釘穿透試驗
11	Li _{1.06} Ni _{0.7} Co _{0.3} Ba _{0.003} P _{0.007}	191	92.0	89.2	92.4	通過
12	Li _{1.05} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.002} Si _{0.005}	193	90.7	89.6	94.2	未進行
13	Li _{1.04} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.003} B _{0.009}	190	90.7	89.4	92.6	未進行
14	Li _{1.08} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.003} Al _{0.007}	190	91.5	88.7	92.5	通過
15	Li _{1.01} Ni _{0.9} Co _{0.1} Ba _{0.004} Na _{0.004} B _{0.005}	190	91.0	89.5	92.7	未進行
16	Li _{1.04} Ni _{0.8} Co _{0.2} Ba _{0.004} K _{0.004} Si _{0.003}	192	90.8	89.2	93.8	通過

伍、中文發明摘要：

本發明提供一種安全性高、容量高、循環性能優異、及充電／放電效率高之二次鋰電池用正極材料。此二次鋰電池用正極材料係包含 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 系統成分為主成分，且具有混合於各顆粒中或形成於顆粒表面之非晶相之氧化物的粉末。

陸、英文發明摘要：

A positive electrode material for a lithium secondary battery, which is high in safety, high in capacity, excellent in cycle performance, and high in charge/discharge efficiency, is provided. The positive electrode material for a lithium secondary battery is a powder containing a Li-Ni-Co-O or Li-Ni-Co-Ba-O system component as a main component and having an amorphous phase of an oxide mixed in each of particles or formed at the surface of the particle.

$e/(b+c)$ ：低於 0.01 (不包括 0)

$b+c=1$

x：未特別指定。

7. 一種二次鋰電池用正極材料之製造方法，該方法包括：

將包含選自包括 Li、Na、K、Si、Ba、B、P、及 Al 之一或複數個元素之用於形成非晶相之氧化物之成分與 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 系統原料混合，因此製得混合物；及

將混合物燃燒。

8. 一種二次鋰電池用正極材料之製造方法，該方法包括：

將 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 系統原料燃燒；

將包含選自包括 Li、Na、K、Si、Ba、B、P、及 Al 之一或複數個元素之用於形成非晶相之氧化物之成分加至由燃燒所產生之粉末；

將該粉末與該成分混合，因此製得混合物；及

將該混合物再燃燒。

9. 一種二次鋰電池用正極材料之製造方法，該方法包括：

將包含選自包括 Li、Na、K、Si、Ba、B、P、及 Al 之一或複數個元素之用於形成非晶相之氧化物之成分與 Li-Ni-Co-O 或 Li-Ni-Co-Ba-O 系統原料混合，因此製得混合物；

將混合物燃燒；

將包含選自包括 Li、Na、K、Si、Ba、B、P、及 Al 之一或複數個元素之用於形成非晶相之氧化物之成分進一步與經燃燒之混合物混合，因此製得再一混合物；及

將該再一混合物再燃燒。

10. 一種二次鋰電池，其具有包含如申請專利範圍第 1 至 4 及 6 項中任一項之二次鋰電池用正極材料的正極。

11. 一種二次鋰電池，其具有包含如申請專利範圍第 5 項之二次鋰電池用正極材料的正極。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

拾、申請專利範圍：

1. 一種二次鋰電池用正極材料粉末，其包含 Li-Ni-Co-Ba-O 系統為主成分，其中構成該粉末之各顆粒具有非晶相之氧化物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之二次鋰電池用正極材料粉末，其中該顆粒具有分散於顆粒內之非晶相之氧化物。

3. 如申請專利範圍第 1 項之二次鋰電池用正極材料粉末，其中該顆粒具有形成於顆粒表面上之非晶相之氧化物。

4. 如申請專利範圍第 1 項之二次鋰電池用正極材料粉末，其中該顆粒具有分散於顆粒內及形成於顆粒表面上之非晶相之氧化物。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之二次鋰電池用正極材料粉末，其中該非晶相之氧化物的組成成分包含選自包括 Li、Na、K、Si、Ba、B、P、及 Al 之一或複數個元素之氧化物。

6. 一種二次鋰電池用正極材料粉末，其係具有以 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Ba}_d\text{M}_e\text{O}_x$ 表示之總組成物的複合氧化物粉末，且其之各顆粒具有非晶相之氧化物，其中

M：選自包括 Na、K、Si、B、P、及 Al 之一或複數個元素

$$a/(b+c) : 0.9 \text{ 至 } 1.1$$

$$b/(b+c) : 0.5 \text{ 至 } 0.95$$

$$c/(b+c) : 0.05 \text{ 至 } 0.5$$

$$d/(b+c) : 0.0005 \text{ 至 } 0.01$$