



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201311568 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：101126022

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 19 日

(51)Int. Cl.：

C01G53/04 (2006.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2011/07/20

南韓

10-2011-0072132

(71)申請人：韓華石油化學股份有限公司 (南韓) HANWHA CHEMICAL CORPORATION (KR)
南韓

(72)發明人：朴世雄 PARK, SEI UNG (KR)；柳周錫 RYU, JU SUK (KR)；宋圭鎬 SONG, KYU HO (KR)；吳始珍 OH, SI JIN (KR)；李東錫 LEE, DONG SUEK (KR)；林成在 LIM, SEONG JAE (KR)；丁基澤 JUNG, KI TAEG (KR)；韓奎承 HAN, KYOO SEUNG (KR)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：21 共 73 頁

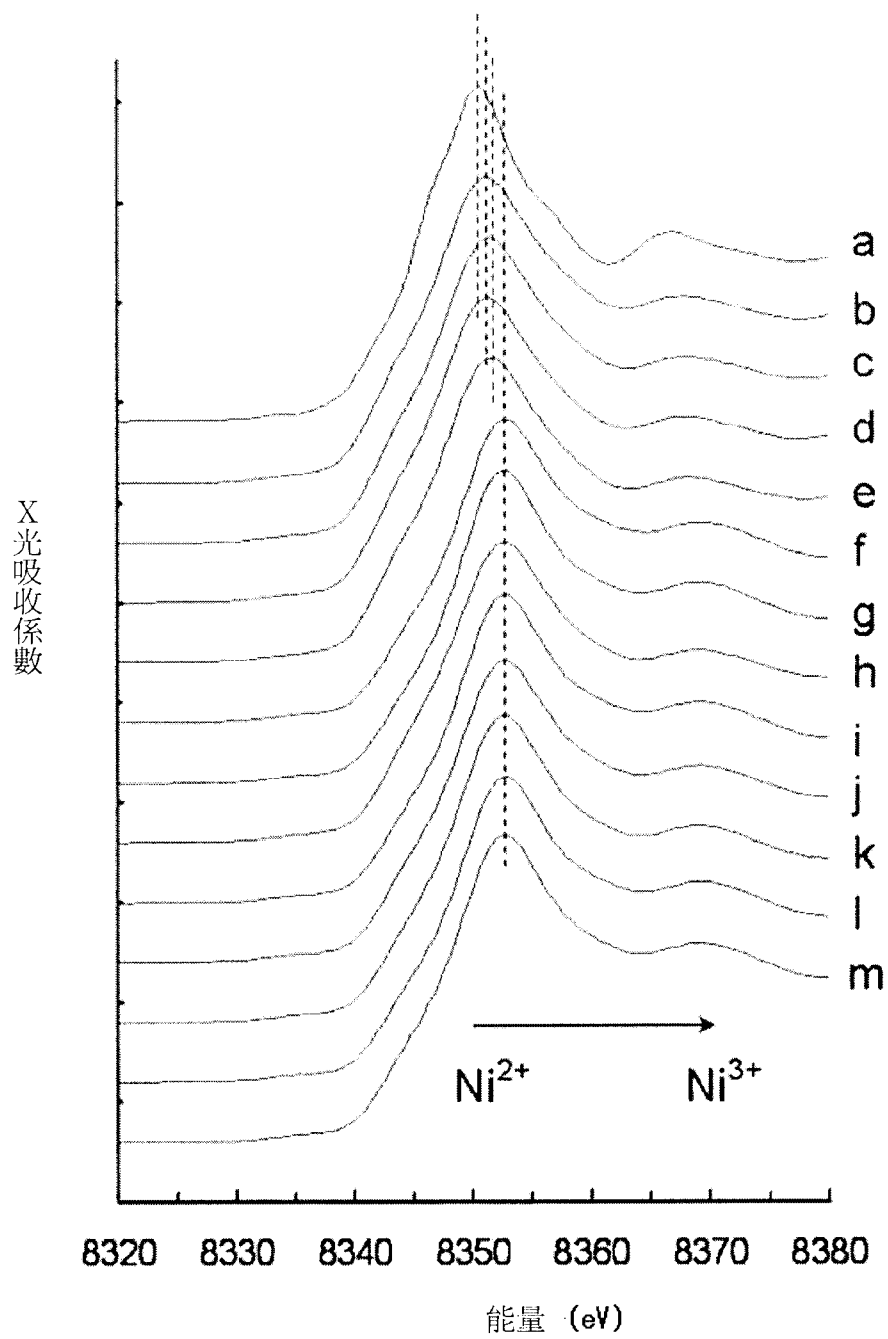
(54)名稱

層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物及其製造方法

SINGLE PHASE LITHIUM-DEFICIENT MULTI-COMPONENT TRANSITION METAL OXIDES
HAVING A LAYERED CRYSTAL STRUCTURE AND A METHOD OF PRODUCING THE SAME

(57)摘要

本發明係有關於一種層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物，係以 $\text{Li}_{1-a}\text{M1}_{1-x-y-z}\text{M2}_x\text{M3}_y\text{M4}_z\text{O}_2$ 表示(其中，M1 係具有+3 之氧化數之一種以上之過渡金屬，M2 係具有+4 之氧化數之一種以上之過渡金屬，M3 係具有+5 之氧化數之一種以上之過渡金屬，M4 係具有+2 之氧化數之一種以上之過渡金屬， $x+2y-z>0$ ， $x+y+z<1$ ， $0<a<1$ ， $0<x<0.75$ ， $0\leq y<0.6$ ， $0\leq z<0.3$)。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201311568 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：101126022

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 19 日

(51)Int. Cl.：

C01G53/04 (2006.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2011/07/20

南韓

10-2011-0072132

(71)申請人：韓華石油化學股份有限公司 (南韓) HANWHA CHEMICAL CORPORATION (KR)
南韓

(72)發明人：朴世雄 PARK, SEI UNG (KR)；柳周錫 RYU, JU SUK (KR)；宋圭鎬 SONG, KYU HO (KR)；吳始珍 OH, SI JIN (KR)；李東錫 LEE, DONG SUEK (KR)；林成在 LIM, SEONG JAE (KR)；丁基澤 JUNG, KI TAEG (KR)；韓奎承 HAN, KYOO SEUNG (KR)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：21 共 73 頁

(54)名稱

層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物及其製造方法

SINGLE PHASE LITHIUM-DEFICIENT MULTI-COMPONENT TRANSITION METAL OXIDES
HAVING A LAYERED CRYSTAL STRUCTURE AND A METHOD OF PRODUCING THE SAME

(57)摘要

本發明係有關於一種層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物，係以 $\text{Li}_{1-a}\text{M1}_{1-x-y-z}\text{M2}_x\text{M3}_y\text{M4}_z\text{O}_2$ 表示(其中，M1 係具有+3 之氧化數之一種以上之過渡金屬，M2 係具有+4 之氧化數之一種以上之過渡金屬，M3 係具有+5 之氧化數之一種以上之過渡金屬，M4 係具有+2 之氧化數之一種以上之過渡金屬， $x+2y-z>0$ ， $x+y+z<1$ ， $0<a<1$ ， $0<x<0.75$ ， $0\leq y<0.6$ ， $0\leq z<0.3$)。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101126022

C01G 53/04 (2006.01)

※申請日：101.7.19

※IPC 分類：

H01M 4/505 (2010.01)

4/525 (2010.01)

10/052 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物及其製造方法

SINGLE PHASE LITHIUM-DEFICIENT MULTI-COMPONENT
TRANSITION METAL OXIDES HAVING A LAYERED CRYSTAL
STRUCTURE AND A METHOD OF PRODUCING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明係有關於一種層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物，係以 $\text{Li}_{1-a}\text{M1}_{1-x-y-z}\text{M2}_x\text{M3}_y\text{M4}_z\text{O}_2$ 表示(其中，M1係具有+3之氧化數之一種以上之過渡金屬，M2係具有+4之氧化數之一種以上之過渡金屬，M3係具有+5之氧化數之一種以上之過渡金屬，M4係具有+2之氧化數之一種以上之過渡金屬， $x+2y-z>0$ ， $x+y+z<1$ ， $0<a<1$ ， $0<x<0.75$ ， $0\leq y<0.6$ ， $0\leq z<0.3$)。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

技術領域

本發明係有關於一種層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物及其製造方法。

【先前技術】

背景技術

鋰二次電池顯示比鎳鎘電池(Ni//Cd)、鎳氫電池(Ni//MH)等其他二次電池高之能量密度，具有長充、放電壽命及低磁放電率之優點。因此，具有作為行動電話、筆記型電腦、遊戲機、無線吸塵器等攜帶型電氣電子機器之電源的功用。最近，用於各種機能融合在一台電子機器中之攜帶用數位融合電子資訊通訊機、電動自行車、電動機車、服務機器人、電動車、電力儲存裝置等的高能量密度、高容量、高輸出、長壽命電池特性之鋰二次電池的市場正急速地擴大。特別是如輸送系統用或電力儲存用電池，雖然電池之大小中大型化但是強烈要求高安全性及廉價。為滿足如此要求事項之努力集中在以其他過渡金屬化合物代替一般之正極活物質。

如此努力之例子包括在作為正極活物質最廣泛使用之層狀型結晶結構之鋰鈷氧化物中代替高價之鈷而取代為相對低價之鎳、錳、鐵、鋁等，作成如 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ 等之鋰多成分系過渡金屬氧化物。如此之

鋰多成分系過渡金屬氧化物係依取代之過渡金屬之種類及數目、過渡金屬別取代比率而有所區別，但是亦依可因充、放電產生之相變形態而有所區別。因充、放電造成之過渡金屬氧化數變化係與具有+1之電荷之鋰離子脫離、插入以使正極活物質之電荷為中性有關。因此，可逆地改變得到之過渡金屬之氧化數範圍越廣，且可逆地脫離、插入得到之鋰量越多(即，Li之組成比變動幅度越大)，放電容量越增加。Li_{1-x}CoO₂時，相對於只可在0≤x<0.5之範圍內不相變地可逆充、放電者，Li_{1-x}Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂可在0≤x<0.8之範圍內不相變地可逆充、放電，且Li_{1-x}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O₂可在0≤x≤1之範圍內不相變地可逆充、放電是已知的。由於如此組成比變動幅度之差異，與比現有鋰鈷氧化物鋰比較，多成分系過渡金屬氧化物會具有高能量密度、高容量之電池特性。

鋰多成分系過渡金屬氧化物含有之過渡金屬氧化數會因充、放電而增加或減少。但是，含有之全部過渡金屬氧化數不會因充、放電而改變。一例子是以低旋轉Ni²⁺、Co³⁺、Mn⁴⁺構成之LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO₂，在充電初期Ni²⁺參與，且在充電末期Co³⁺參與。相反地，與充、放電無關，但是Mn⁴⁺有助於全體層狀形結晶結構之安定性。

LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO₂以低旋轉Ni²⁺、Co³⁺、Mn⁴⁺構成之原因可透過與過渡金屬離子之結晶場安定化能量(crystal field stabilization energy)比較及第1計算(first principles calculation)來理解。如果滿足化合物之電荷中性，則一般

而言，鎳與錳離子之電子配置係 Ni^{2+} 與 Mn^{4+} 比 Ni^{3+} 與 Mn^{3+} 更好。但是，如果鎳、錳、鈷之平均氧化數不是+3，則化學式 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 無法滿足電荷中性，因此成為不存在之化合物。

鎳、錳、鈷之平均氧化數小於+3之鋰鎳/錳/鈷氧化物可以如下四種形態存在。

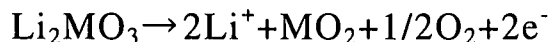
第一，如 NiO 與 Li_2MnO_3 之不純物混合時，如此之不純物沒有可逆之電化學活性，因此電池特性降低。

第二，為滿足電荷中性 Ni^{2+} 過剩地存在且過剩之 Ni^{2+} 佔據 Li^+ 之位置的化合物，即非高比率鎳之鎳-過剩型鋰鎳/錳/鈷氧化物。這可以化學式 $(\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_a)[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y]\text{O}_2$ 表示，但是鎳量與過剩之程度成正比且生成3維結晶結構化合物，因此不易視為單相層狀型結晶結構化學物。該化合物與習知之 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ 同樣地，電化學特性不良。上述化學式 $(\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_a)[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y]\text{O}_2$ 中之()內之離子全部位在過渡金屬氧化物層間之八面體位置，[]內之離子全部位在過渡金屬氧化物層內部之八面體位置。僅供參考地，鎳高比率係指過渡金屬氧化物層內部之鎳、錳、鈷之莫耳數之和為1且鎳比率比錳比率及鈷比率高。又，鎳過剩係指過渡金屬氧化物層內部之鎳、錳、鈷之莫耳數之和為1，且鎳進一步位在過渡金屬氧化物層間之八面體位置，並且鋰鎳/錳/鈷氧化物中含有之鎳、錳、鈷之莫耳數之和超過1之情形。

第三，為滿足電荷中性 Li^+ 佔據過渡金屬氧化物層之過渡金屬離子位置之鋰過剩且氧空乏的鋰鎳/錳/鈷氧化物。這

可以化學式 $\text{Li}[\text{Li}_\delta\text{Ni}_{1-x-y-\delta}\text{Mn}_x\text{Co}_y]\text{O}_{2-0}$ 表示。這亦不是完整層狀型結晶結構，且與過剩鋰之莫耳數與空乏氧之和莫耳數成正比而成為網結晶結構之化合物。

第四，不是非層狀型結晶結構之單相鋰多成分系過渡金屬氧化物而是作為鋰-過剩型化合物提及之混合物或複合物的 $\text{Li}_2\text{MO}_3\text{-LiMO}_2$ 或 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{M}_{1-x}]\text{O}_2\text{-LiMO}_2$ 。 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{M}_{1-x}]\text{O}_2\text{-LiMO}_2$ 可視為類似於上述第三形態之化合物，但是與固溶液(solid solution)之第三形態之化合物不同，且係結晶範圍區分之混合物或複合物。又，第三形態之化合物在氧-空乏型化合物方面亦有差異。 Li_2MO_3 係如以下反應式地反應，因此，可暫時地具有電化學活性，但是無法參與安全之可逆的充、放電。



上述四個形態之化合物含有不參與可逆的充、放電之不純物、混合物或複合物，因此藉由該等化合物構成之電池之電化學特性不良。一例子是單相層狀型結晶結構鋰多成分過渡金屬氧化物之理論放電容量為278mAh/g左右，但是習知之鋰鎳/錳/鈷氧化物之實際放電量為180mAh/g左右。雖然存在有顯示200mAh/g以上初期放電容量之化合物，但是含有無可逆電化學活性之不純物、混合物或複合物，因此如此之放電容量不在長充、放電期間持續地維持。

維持低旋轉 Ni^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{4+} 且鎳之莫耳數比錳之莫耳數高或低時，化學式 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 無法滿足電荷中性之要件，因此不存在，且如果是表觀化學式

$\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_{1+a-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+\delta}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、或 是 $\text{Li}_{1-\theta}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 之化合物，則滿足電荷中性。在此，表示過剩鋰量之 δ 係與鎳及錳之莫耳數差 $1-2x-y$ 相同，且表示空乏鋰量之 θ 係與鎳及錳之莫耳數差 $2x+y-1$ 相同。

另一方面，氧之氧化數為-2，且鋰之氧化數為+1，因此如果是鋰與氧以1：2存在之化合物，則不僅Ni、Mn、Co之組合而且即使是任何過渡金屬之組合，只要過渡金屬之平均氧化數為+3，便可滿足電荷中性。因此，如果是 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ，則為滿足電荷中性，必須滿足如下之關係式。

$$2(1-x-y)+4x+3y=2+2x+y=3(\text{過渡金屬之平均氧化數})$$
$$2x+y=1$$

如果是 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ，則鎳之莫耳比 $(1-x-y)$ 與錳之莫耳比 (x) 相同時，即， $1-x-y=x$ 時，導出先前所述之關係式 $(1=2x+y)$ 。由此可知如果在 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 中鎳之莫耳比與錳之莫耳比不相同，則 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 會無法滿足電荷中性之要件。

為製造高能量密度與高容量之電池，在正極活物質中與充、放電有關之鎳之比率必須比與充、放電無關之錳高，但是，此時鋰之莫耳比通常會比1高。例如，當Ni：Mn：Co為0.5：0.3：0.2時，如果只考慮低旋轉 Ni^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{4+} 之電子配置與電荷中性，則可導出表觀化學式 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ，但是該化合物實際上不存在。其他例子是在Ni：Mn：Co為0.6：0.2：0.2時，如果只考慮低旋

轉 Ni^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{4+} 之電子配置與電荷中性，則可導出表觀化學式 $\text{Li}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ，但是該化合物實際上亦不存在。另一例子是在 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}$ 為 $0.8:0.1:0.1$ 時，如果只考慮低旋轉 Ni^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{4+} 之電子配置與電荷中性，則可導出表觀化學式 $\text{Li}_{1.7}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ，但是該化合物實際上亦不存在。

上述化合物實際上不存在之原因是因為相當於 δ 之過剩鋰可放置之空間不在單相層狀型結晶結構內。因此， Ni^{2+} 之莫耳數比 Mn^{4+} 之莫耳數高時，可存在於作為鋰-過剩型化合物提及之混合物或複合物而不是層狀型結晶結構之單相多成分系過渡金屬氧化物。

雖然有揭示層狀型結晶結構之鋰多成分系過渡金屬氧化物之先前文獻，但是該等氧化物除了 Ni^{2+} 之莫耳數比 Mn^{4+} 之莫耳數低或相同之情形以外，在不是單相方面與本發明之單相化合物不同。

例如，過渡金屬之平均氧化數比+3低時，可以作為鋰-過剩型化合物提及之固溶液、混合物或複合物存在而不是層狀型結晶結構之單相鋰多成分系過渡金屬氧化物。這與層狀型結晶結構且單相之本發明的鋰-空乏型化合物不同。

以其他例子為例，如果可以化學式 LiMO_2 (M是2種以上之過渡金屬)表示之化合物是層狀型結晶結構之單相鋰多成分系過渡金屬氧化物，則必須是空間群 $R-3m$ 之結晶構造。但是，在一部份先前技術中提示之鋰多成分系過渡金屬氧化物係空間群 $P3_112$ 之結晶結構。如果是空間群 $R-3m$ ，

則氧層為ABCABC形態之立方粗密結構。相反地，如果是空間群 $P3_112$ ，則氧層為ABACABAC形態之單一立方粗密結構或非單一立方粗密結構之立方粗密結構與六方粗密結構組合的結構，因此一部份之先前技術之鋰多成分系過渡金屬氧化物(空間群 $P3_112$)與本發明之鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物(空間群 $R-3m$)在結晶結構方面不同。

此外，與習知之鋰多成分系過渡金屬氧化物比較時，本發明之鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物之過渡金屬氧化數不同，且在鋰空乏之非化學計量化合物方面亦不同。

在與習知之層狀型結晶結構鋰多成分系過渡金屬氧化物相關之大部份中，過渡金屬之平均氧化數為+3，或小於+3。例如，美國專利US6,964,828及歐洲專利EP-2-101-370係有關於以 $\text{Li}[\text{M}^1_{(1-x)}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 < x < 1$ ， M^1 係非Cr之一種以上之過渡金屬)， $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2y)/3}\text{M}^2_y\text{Mn}_{(2-y)/3}]\text{O}_2$ ($0 < y < 0.5$ ， M^2 係非Cr之一種以上之過渡金屬)， $\text{Li}[\text{Li}_{(1-y)/3}\text{M}^3_y\text{Mn}_{(2-2y)/3}]\text{O}_2$ ($0 < y < 0.5$ ， M^3 係非Cr之一種以上之過渡金屬)， $\text{Li}[\text{M}^4_y\text{M}^5_{1-2y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$ ($0 < y < 0.5$ ， M^4 係非Cr之過渡金屬， M^5 係非Cr且與 M^4 不同之過渡金屬)表示之鋰多成分系過渡金屬氧化物。

另一方面，含有過渡金屬之平均氧化數+3以上之鋰多成分系過渡金屬氧化物亦是習知的，但是該等鋰多成分系過渡金屬氧化物在不是單相化合物而是混合物或複合物方面及具體組成有差異方面，與本發明之單相鋰-空乏型化合

物不同。例如，美國專利US7,468,223係有關於以 $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ ($0 < x < 1$ ，M係具有+3之平均氧化數之一種以上之過渡金屬離子，M'係具有+4之平均氧化數之一種以上之過渡金屬離子)表示之混合物或複合物。同樣地，美國專利申請案公開US2009/0155691係有關於以 $x\text{LiA}_\alpha \cdot \text{Ni}_\alpha \text{Co}_\beta \text{Mn}_\gamma \text{Mo}_\delta \text{M}_y \text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{Mn}_\gamma \text{M}''_\phi \text{O}_3$ (A係Na，K係Na與K之混合物，M係Mg、Zn、Al、Ga、B、Zr、Si、Ti、Nb、W或其中2種以上之混合物， $0 \leq x \leq 1$ 、 $0.01 \leq \alpha' \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq \alpha \leq 1$ 、 $0 \leq \beta \leq 1$ 、 $0.01 \leq \gamma \leq 1$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.2$ 、 $0 \leq \phi \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.15$)表示之混合物或複合物。

在韓國專利申請案公開10-2010-0030612中揭示含有包含Ni、Mn、Co之混合過渡金屬之過渡金屬之平均氧化數比+3大，且滿足 $1.1 < m(\text{Ni})/m(\text{Mn}) < 1.5$ 及 $0.4 < m(\text{Ni}^{2+})/m(\text{Mn}^{4+}) < 1$ 之條件的層狀型結晶結構鋰多成分系過渡金屬氧化物。但是，在上述韓國專利申請案公開中揭示之化合物含有大量具有+2之氧化數之鎳，且在作為鋰二次電池之電極物質之性能面方面亦比本發明之化合物差很多。

日本專利申請案公開2005-332691係有關於以透過充、放電或酸處理 $\text{ANi}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ 而使A脫離之製造方法得到 $\text{A}_x\text{Ni}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ 之表示之A多成分系過渡金屬氧化物。但是，完全沒有對相當於前驅物之 $\text{ANi}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ 的資訊。不對 $\text{ANi}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ 含有之Ni之氧化數依據z比率別進行選擇性控制之通常 $\text{ANi}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ 不是單相化合物而是混合物或複合物，

因此與本發明之層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物不同。

【發明內容】

發明內容

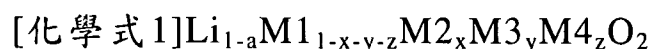
欲解決之課題

本發明欲解決之課題係提供一種與電極活物質之現有鋰多成分系過渡金屬氧化物比較，可謀求電池之高能量密度、高容量、高安定性及長壽命特性之層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物及其製造方法。

解決課題之手段

本發明係依據層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物顯示優異高能量密度、高容量、高安定性及長壽命特性之發現者。

本發明之化合物係以下述化學式1表示之層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物。



在上述式中，M1係具有+3之氧化數之一種以上之過渡金屬，M2係具有+4之氧化數之一種以上之過渡金屬，M3係具有+5之氧化數之一種以上之過渡金屬，M4係具有+2之氧化數之一種以上之過渡金屬， $x+2y-z>0$ ， $x+y+z<1$ ， $0<a<1$ ， $0<x<0.75$ ， $0\leq y<0.6$ ， $0\leq z<0.3$ 。

又，本發明如下所述地提供包含如下階段之以上述化學式1表示之層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物的製造方法。

(a)生成溶解有過渡金屬之第1水溶液及溶解有鹼化劑之第2水溶液的階段；

(b)將上述第1水溶液及上述第2水溶液與亞臨界或超臨界狀態之水混合而生成多成分系過渡金屬氧化物前驅物的階段；

(c)使上述多成分系過渡金屬氧化物前驅物含有之具有+2以下氧化數之過渡金屬之一部份或全部氧化成具有+3之氧化數的階段；

(d)將上述階段(c)之產物與鋰前驅物化合物混合且燒成的階段。

效果

使用本發明之層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物作為電極活物質而製造之電極極板係與電極活物質全部實質地與充、放電有關，且極板之全部區域均一地與充、放電有關，因此具有維持高能量密度、維持高容量、高安定性及長壽命的優點。

圖式簡單說明

第1a圖是在溫度25°C依據pH得到之鋁化合物、鎳化合物、鈷化合物、錳化合物之溶解度曲線。第1b圖是在溫度25°C依據pH得到之多種金屬化合物之溶解度曲線。

第2圖是在實施例1合成之化合物之X光繞射光譜(XRD)圖。

第3圖之圖形a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m分別是NiO、比較例1、比較例2、比較例3、實施例9、實施

例1、實施例2、實施例3、實施例4、實施例5、實施例6、實施例7、實施例8中合成之化合物的Ni K-邊X光吸收近邊結構(K-edge XANES)光譜。

第4圖之圖形a、b、c、d、e分別是對NiO、比較例1、實施例1、實施例2、實施例3中合成之化合物之Ni K-邊延伸X光吸收精細結構(K-edge EXAFS)光譜的傅立葉轉換結果。

第5圖之圖形a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l分別是比较例1、比較例2、比較例3、實施例1、實施例2、實施例3、實施例4、實施例5、實施例6、實施例7、實施例8、實施例9中合成之化合物的Mn K-edge XANES光譜。

第6圖之圖形a、b、c、d分別是对比較例1、實施例1、實施例2、實施例3中合成之化合物之Mn K-edge EXAFS光譜的傅立葉轉換結果。

第7圖之圖形a、b、c、d、e、f、g分別是比较例1、比較例2、比較例3、實施例1、實施例2、實施例3、實施例4中合成之化合物的Co K-edge XANES光譜。

第8圖之圖形a、b分別是对比較例1、實施例1中合成之化合物之Co K-edge EXAFS光譜的傅立葉轉換結果。

第9圖係使用在實施例1中合成之化合物作為正極活物質之鋰二次電池之0.2C充、放電圖表。

第10圖係在實施例2中合成之化合物之X光繞射光譜圖。

第11圖係使用在實施例2中合成之化合物作為正極活

物質之鋰二次電池之0.2C充、放電圖表。

第12圖係在實施例3中合成之化合物之X光繞射光譜圖。

第13圖係在實施例4中合成之化合物之X光繞射光譜圖。

第14圖係在實施例5中合成之化合物之X光繞射光譜圖。

第15圖係在實施例6中合成之化合物之X光繞射光譜圖。

第16圖係在實施例7中合成之化合物之X光繞射光譜圖。

第17圖係在實施例8中合成之化合物之X光繞射光譜圖。

第18圖係在實施例9中合成之化合物之X光繞射光譜圖。

第19圖係使用在實施例9中合成之化合物作為正極活物質之鋰二次電池之0.2C充、放電圖表。

第20圖係在比較例1中合成之化合物之X光繞射光譜圖。

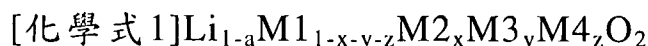
第21圖係使用在比較例1中合成之化合物作為正極活物質之鋰二次電池之0.1C(細實線)，0.2C(粗實線)，0.5C(-----)充、放電圖表。

【實施方式】

用以實施發明之具體內容

以下，就本發明詳細說明。

本發明之層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物係以下述化學式1表示。



在上述式中，M1係具有+3之氧化數之一種以上之過渡金屬，M2係具有+4之氧化數之一種以上之過渡金屬，M3係具有+5之氧化數之一種以上之過渡金屬，M4係具有+2之氧化數之一種以上之過渡金屬， $x+2y-z>0$ ， $x+y+z<1$ ， $0<a<1$ ， $0<x<0.75$ ， $0\leq y<0.6$ ， $0\leq z<0.3$ 。

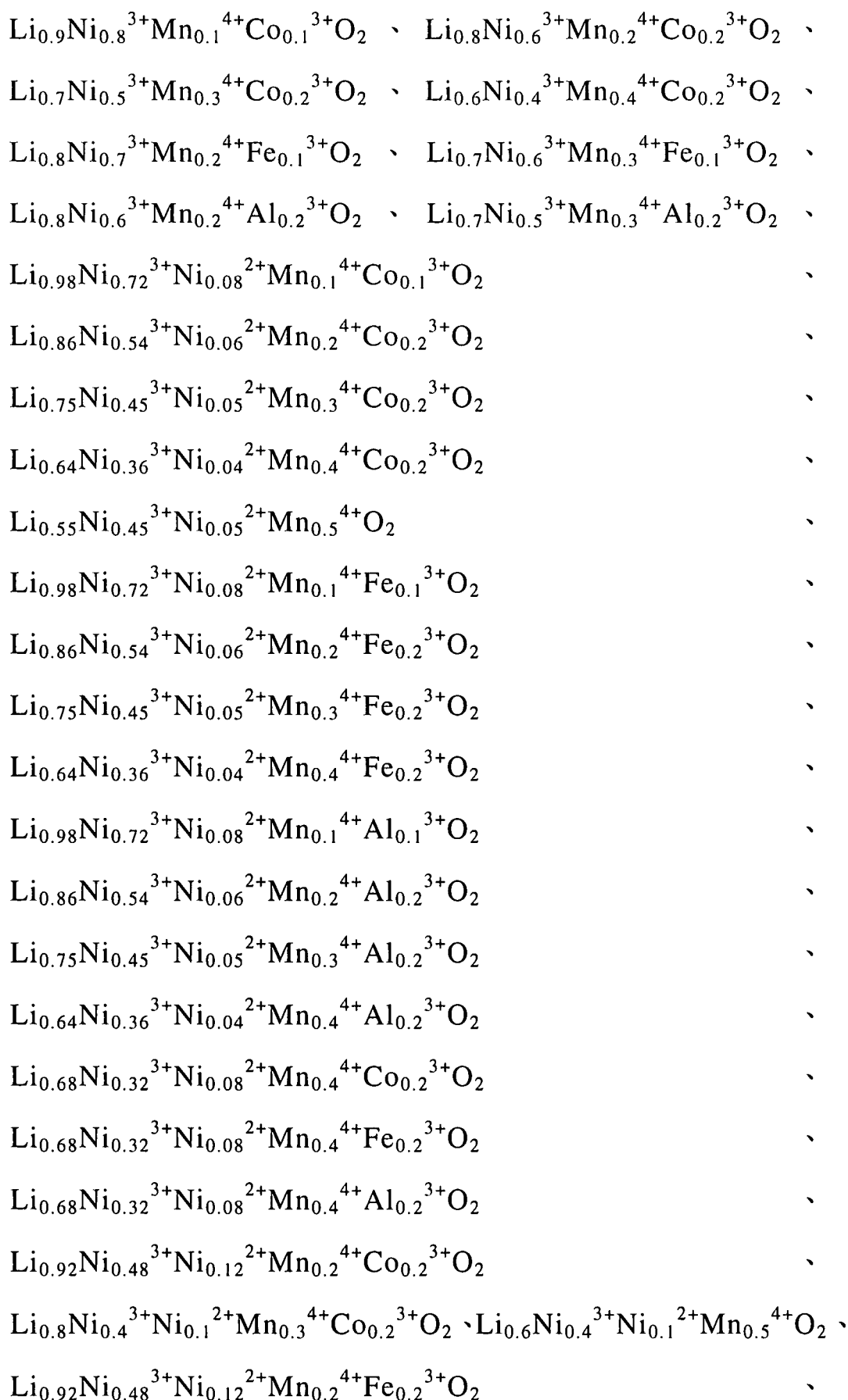
在化學式1中，可為 $0\leq z<0.2$ ，可為 $0\leq z<0.1$ ，可為 $0.1\leq z<0.2$ ，亦可為 $0.2\leq z<0.3$ 。

以化學式1表示之化合物之構成成分亦可替換為選自鋰以外之鹼金屬、鹼土族金屬、稀土族金屬群組之一種以上的元素。

又，M1可為選自於由 Ni^{3+} 、 Co^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{3+} 、 V^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、及 La^{3+} 構成群組之一種以上，M2可為選自於由 Ni^{4+} 、 Co^{4+} 、 Mn^{4+} 、 Ti^{4+} 、及 V^{4+} 構成群組之一種以上，M3可為選自於由 V^{5+} 、 Mn^{5+} 、 Mo^{5+} 、及 W^{5+} 構成群組之一種以上，M4可為選自於由 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{2+} 、 V^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、及 Sr^{2+} 構成群組之一種以上。

較佳地，M1係 Ni^{3+} ，或具有+3之氧化數之一種以上之過渡金屬與 Ni^{3+} 之組合。為了與該 Ni^{3+} 組合，過渡金屬可選自於由 Co^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{3+} 、 V^{3+} 、 Sc^{3+} 、

Y^{3+} 、及 La^{3+} 構成之群組。屬於化學式1之化合物例子包括：



$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.4}^{3+}\text{Ni}_{0.1}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.92}\text{Ni}_{0.48}^{3+}\text{Ni}_{0.12}^{2+}\text{Mn}_{0.2}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.4}^{3+}\text{Ni}_{0.1}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.35}^{3+}\text{Ni}_{0.15}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.72}\text{Ni}_{0.28}^{3+}\text{Ni}_{0.12}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}^{3+}\text{Ni}_{0.15}^{2+}\text{Mn}_{0.5}^{4+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.35}^{3+}\text{Ni}_{0.15}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.72}\text{Ni}_{0.28}^{3+}\text{Ni}_{0.12}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.35}^{3+}\text{Ni}_{0.15}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.72}\text{Ni}_{0.28}^{3+}\text{Ni}_{0.12}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}^{3+}\text{Ni}_{0.16}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}^{3+}\text{Ni}_{0.16}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}^{3+}\text{Ni}_{0.16}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.3}^{3+}\text{Ni}_{0.2}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}^{3+}\text{Ni}_{0.2}^{2+}\text{Mn}_{0.5}^{4+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.3}^{3+}\text{Ni}_{0.2}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.3}^{3+}\text{Ni}_{0.2}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.25}^{3+}\text{Ni}_{0.25}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}^{3+}\text{Ni}_{0.2}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}^{3+}\text{Ni}_{0.25}^{2+}\text{Mn}_{0.5}^{4+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.25}^{3+}\text{Ni}_{0.25}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}^{3+}\text{Ni}_{0.2}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.25}^{3+}\text{Ni}_{0.25}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、 及
 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}^{3+}\text{Ni}_{0.2}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 。

在化學式1中，鋰離子之莫耳比範圍係與作為層狀型結

晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物之構成成分的鋰離子相關。實際上，製造電極活物質之鋰多成分系過渡金屬氧化物時，補償燒成步驟期間揮發之鋰，或為使鋰二次電池之放電容量最大化，通常導入過量之鋰前驅物化合物作為反應物，因此製造之產物含有之鋰離子莫耳比有時會比化學式1中之鋰離子莫耳比高。但是，為達如上述目的導入之鋰離子不存在本發明之層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物中，而是以具有電化學活性之不純物形態存在。

本發明之鋰-空乏型化合物可作為電極活物質使用。

使用本發明之鋰-空乏型化合物之電極的製造方法可使用在電極製造領域中習知之一般方法。例如，使用本發明之鋰-空乏型化合物作為電極活物質，且與導電劑、黏結劑混合後，製造電極漿液，並將製成之電極漿液塗布在電流收集體上，藉此可製造電極。

本發明提供包含(a)含有本發明之鋰-空乏型化合物之正極，(b)負極，(c)分離膜，及(d)電解質之電化學元件。電化學元件包含產生電化學反應之全部元件，具體例子包括各種二次電池、燃料電池、太陽能電池、記憶體元件、及以混合電容(P-EDLC)為首之電容等。特別適合作為包含二次電池中，鋰金屬二次電池、鋰離子二次電池、鋰離子聚合物二次電池或鋰金屬聚合物二次電池等之鋰二次電池的正極活物質。

本發明之電化學元件可藉由該技術領域中習知之一般

方法在正極與負極之間放入多孔性分離膜，且投入電解質來製造。

與本發明之正極一起使用之負極、電解質、分離膜沒有特別限制，且可使用可用於習知電化學元件之一般者。

本發明之層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物係依據活用亞臨界數或超臨界水之水熱合成法得到以原子單位均一地混合之多成分系過渡金屬氧化物前驅物，且通過選擇性氧化數控制使得到之前驅物之過渡金屬中具有小於+3之氧化數之過渡金屬之全部或只能維持單相層狀型結晶結構之量之一部份變化成+3之氧化數後，將氧化數經選擇性控制之產物與鋰前驅物混合，然後可透過燒成步驟製造。

通常，鋰多成分系過渡金屬氧化物可藉由固相反應法、熔融鹽燒結法、溶膠-凝膠法、噴霧熱分解法、共沈-燒成法等種種方法製造。但是，如此之習知方法無法輕易得到所希望組成、均一組成或較佳氧化狀態。

如固相反應法、熔融鹽燒結法、溶膠-凝膠法、噴霧熱分解法地由初期製造步驟前驅物化合物參與之製造法等極難依據過渡金屬別選擇性控制氧化數，因此如此之製造法等無法得到所希望之單相層狀型結晶結構鋰多成分系過渡金屬氧化物，且由於是含有非活性之不純物及/或不可逆地氧化、還原之物質之混合物或是複合物，所以作為電極物質不佳。又，以通常之製造方法製造之現有鋰多成分系過渡金屬氧化物由於含有之過渡金屬之均一度低，所以雖然

進行充、放電，但是嚴重時，只有極板局部之部份與充、放電有關且由於局部地膨脹與收縮甚至可變成兩極板解體，因此產生如充、放電容量減少與電池壽命縮短之問題。

藉由固相反應法製造時，在與用以形成鋰多成分系過渡金屬氧化物之原料物質一起微細地粉碎或研磨之過程中進行種種過渡金屬原料物質之某種程度的混合，但是透過如此機械之混合之原子單位之均一混合幾乎不可能。又，在固相反應之燒成過程中依據過渡金屬別選擇性地控制至適當氧化數是非常困難的。即使在氧化環境氣體中燒成亦難以控制至適當氧化數，因此不純物之生成亦無法抑制且亦生成作為鋰-空乏型化合物提及之固溶液、混合物或複合物。

藉由溶膠-凝膠法製造時，種種過渡金屬鹽溶解於溶劑中，且過渡金屬離子自發地均一混合在溶液中，因此鋰多成分系過渡金屬氧化物含有之多成分系過渡金屬之均一度高，但是如藉由固相反應法製造地，凝膠化過程與燒成過程中也難以依據過渡金屬別選擇性地控制至適當氧化數。

藉由共沈-燒成法製造時，如由第1a圖及第1b圖可知，沈澱物之過渡金屬氫氧化物之溶解度在所給予之共沈條件下每個過渡金屬都有大差異[參考文獻：Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Marcel Pourbaix, Pergamon Press]。因此，決不能得到過渡金屬以特定比率存在之鋰多成分系過渡金屬氧化物以與最終氧化物存在之過渡金屬之比率相同之比率使過渡金屬鹽溶液共

沈反應。考慮不同過渡金屬氫氧化物間之溶解度差異，必須調整溶液內之過渡金屬之濃度或量進行共沈反應。但是，共沈產物全體可以所希望之比率含有過渡金屬，但是，結果不同過渡金屬氫氧化物間之溶解度差係依據沈澱物粒子之深度偏離所希望之過渡金屬比率，且各個沈澱物粒子之中含有不同比率之過渡金屬，不得不生成缺少固溶液之特性之共沈產物。因此，藉由共沈-燒成法製造無法得到以原子單位均一混合之鋰多成分系過渡金屬氧化物。

在超臨界水熱合成法之情形中，混合之多成分系過渡金屬溶液與超臨界水之反應中全部反應物之溶解度瞬間變成0，且均一混合之過渡金屬係在混合均一度與混合比率沒有變化之情形下瞬間地生成多成分系過渡金屬氧化物，因此可取得以原子單位均一混合之多成分系過渡金屬氧化物前驅物。因此，在本發明中，依據活用亞臨界水或超臨界水之水熱合成法得到以原子單位均一地混合之多成分系過渡金屬氧化物前驅物，且使得到之多成分系過渡金屬氧化物前驅物依據過渡金屬別選擇性地變化氧化數後，將其產物與鋰前驅物化合物混合，然後進行燒成步驟，製造作為目的之層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物。

控制本發明之鋰-空乏型化合物成分之組成比之變數包括過渡金屬前驅物化合物水溶液之濃度、鹼化劑水溶液之濃度、次氯酸鈉水溶液之濃度、過氧化氫水溶液之濃度、混合液之pH、反應溫度、反應壓力、鋰前驅物化合物之莫

耳數、燒成條件，因此藉由該等變數之組合可控制鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物之組成比率。

本發明之鋰-空乏型化合物之製造方法的一例子係包含以下階段：(a)生成溶解有過渡金屬之第1水溶液及溶解有鹼化劑之第2水溶液；(b)混合上述第1水溶液及上述第2水溶液與亞臨界或超臨界狀態之水而生成多成分系過渡金屬氧化物前驅物；(c)使上述多成分系過渡金屬氧化物前驅物含有之具有小於+3之氧化數之過渡金屬之全部或只能維持單相層狀型結晶結構之量之一部份選擇性地氧化成+3之氧化數；(d)將上述階段(c)之產物與鋰前驅物化合物混合且燒成。

本發明之鋰-空乏型化合物之製造方法的另一例子係包含以下階段：(i)生成溶解有M1之前驅物化合物、M2之前驅物化合物、M3之前驅物化合物、及/或M4之前驅物化合物之第1水溶液(第1水溶液可為上述前驅物化合物中之一部份溶解之水溶液的組合，亦可為該等前驅物化合物全部溶解於一種水溶液中之形態)與溶解有鹼化劑之第2水溶液；(ii)混合上述第1水溶液及上述第2水溶液與亞臨界或超臨界狀態之水而生成M1/M2/M3/M4氧化物前驅物後，冷卻、洗淨、濃縮及/或乾燥；(iii)為了選擇性地氧化上述階段(ii)之結果物含有之過渡金屬，使上述階段(ii)之產物與在常壓下溫度50~100°C之濃度0.0001~0.05M之次氯酸鈉水溶液或依需要添加經稀釋之過氧化氫水之混合液反應2~24小時後，洗淨、濃縮及乾燥經氧化之M1/M2/M3/M4氧化物前

驅物；(iv)混合上述階段(iii)之產物與鋰前驅物化合物且燒成。

以下更詳細地說明本發明之鋰-空乏型氧化物之製造方法。

階段(a)：生成溶解有M1、M2、M3、及/或M4前驅物化合物之第1水溶液

M1之前驅物化合物、M2之前驅物化合物、M3之前驅物化合物、及/或M4之前驅物化合物沒有特別限制，只要是可離子化之化合物即可。較佳的是水溶性化合物。如此之前驅物化合物之非限制例係含有過渡金屬之烷氧化物、硝酸鹽、醋酸鹽、鹵化物、碳酸鹽、草酸鹽、硫酸鹽或含有該等之組合的鹽等。硝酸鹽、硫酸鹽、醋酸鹽是特別理想的。

階段(b)：生成溶解有鹼化劑之第2水溶液

溶解於第2水溶液中之鹼化劑之濃度必須是超過來自上述階段(a)之水溶液含有之M1、M2、M3、及/或M4前驅物化合物之酸性基(NO_3 、 SO_4 等)之總莫耳數的莫耳數濃度。鹼化劑沒有特別限制，只要使反應液具有鹼性即可。鹼化劑之非限制例包括鹼金屬氫氧化物(NaOH 、 KOH 等)、鹼土族金屬氫氧化物($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等)、氮化合物(氨水、硝酸銨等)或該等之混合物等。

階段(c)：生成M1/M2/M3/M4氧化物前驅物

將上述第1水溶液及第2水溶液以同一流速投入在常溫下180~550巴(bar)狀態之混合器中，同時將溫度

200~700°C之蒸餾水以比上述第2水溶液之流量速度高10~20倍之流量速度投入上述混合器混合，且最終混合液在維持在溫度200~700°C、壓力180~550bar之反應器中滯留5~10秒且生成M1/M2/M3/M4氧化物前驅物。

用以生成M1/M2/M3/M4氧化物前驅物之反應器中之相關物質的混合比率、反應壓力及反應溫度必須適合可製造M1/M2/M3/M4氧化物前驅物。亞臨界或超臨界條件係指在200~700°C之範圍之高溫下180~550bar之壓力的狀態。反應器宜持續地維持亞臨界或超臨界條件，且宜為連續式反應器。

階段(d)：選擇性地控制M1/M2/M3/M4氧化物前驅物之氧化數

使上述階段(c)之產物與在常壓下50~100°C之濃度0.0001~0.05M之次氯酸鈉水溶液反應2~24小時。為了抑制過多之氧化數變化，宜依需要使在上述次氯酸鈉水溶液中添加經稀釋之過氧化氫水之混合液與M1/M2/M3/M4氧化物前驅物反應2~24小時。

選擇性地控制氧化數係指使在M1/M2/M3/M4氧化物前驅物含有之多成分系過渡金屬中具有小於+3之氧化數之過渡金屬之全部，或只可維持單相層狀型結晶結構之量之一部份氧化成為+3氧化數。過渡金屬必須控制成平均氧化數比+3適當地高。平均氧化數比+3低或過高時，得到不只層狀型結晶結構之單相鋰多成分系過渡金屬氧化物而且不純物亦共存之混合物。

階段(e)：混合上述階段(d)之產生與鋰前驅物化合物後，燒成且生成層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物

鋰前驅物化合物之非限制例包括 Li_2CO_3 、 LiOH 、 LiF 或該等之混合物等。

燒成溫度範圍沒有特別限制，但是 $500\sim 1000^\circ\text{C}$ 是理想的。如果是小於 500°C 之低溫，則產物之結晶性不足且物質未充分安定化，並且如充、放電容量、電池壽命、輸出等之電池性能降低。超過 1000°C 時，過度燒結之結果會招致如分解之問題。

燒結調劑在以高溫燒成上述階段(e)之混合物時，使燒成溫度下降，或者可為了使燒結密度增加而使用，其非限制例包括如氧化鋁、 B_2O_3 、 MgO 等之金屬氧化物或其前驅物，如 LiF 、 LiOH 、 Li_2CO_3 等之 Li 化合物等。摻雜劑及塗布劑係在產物用於電池時，為了提高耐久性在正極活物質之結構內部摻雜金屬氧化物，或為了在結晶外部塗布金屬氧化物超微粒子而使用。其非限制性例包括氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦、氧化鎂等金屬氧化物或其前驅物等。

以下，透過實施例及比較例更詳細地說明本發明。下述實施例係用以舉例說明本發明，且不因該等實施例限制本發明之範圍。

實施例1： $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$

製造秤量硝酸鎳($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.8莫耳，硝酸錳($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.1莫耳及硝酸鈷($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.1莫

耳且使其溶解於蒸餾水中之第1水溶液，及稀釋25%氨水140.18g作為鹼化劑之第2水溶液。

依下述階段(a)、(b)、(c)之順序處理上述2種水溶液，製造 $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 。

(a)將上述2種水溶液分別以8g/分之流量速度投入常溫下壓力250巴狀態之混合器中，並且將溫度450°C之蒸餾水以96g/分之流量速度投入混合器混合，且最終混合液在與維持在溫度400°C、壓力250巴之與混合器連結的反應器中滯留5~10秒，且生成、冷卻、洗淨、濃縮鎳/錳/鈷氧化物前驅物而生成漿液的階段；

(b)將上述階段(a)之前驅物漿液滯留在常壓下溫度80°C之濃度0.01M之次氯酸鈉水溶液5小時、洗淨、濃縮及乾燥的階段；

(c)混合上述階段(b)之產物與碳酸鋰(Li_2CO_3)0.525莫耳，且在氧環境氣體之溫度950°C下燒成10小時而得到鋰-空乏型鋰鎳/錳/鈷氧化物的階段。

第2圖顯示對製造之最終生成物之X光繞射光譜(XRD)圖。分析該XRD圖之結果，確認製造之最終生成物是空間群R-3m層狀型結構之結晶質。在38°之2 θ 附近區域之(006)與(102)結晶面峰顯示不重疊且獨立之峰，並且在65°之2 θ 附近區域之(108)與(110)結晶面峰顯示不重疊且獨立之峰，這顯示生成物之結晶性非常高且呈單相。又，使用感應耦合電漿發光光譜分析裝置(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, ICP-AES)進行分析，

且確認上述化合物含有之鎳、錳及鈷之莫耳比率分別為0.80、0.10、0.10。

透過XANES(X光吸收近邊結構，X-ray Absorption Near Edge Structure)與EXAFS(延伸X光吸收精細結構，Extended X-ray Absorption Fine Structure)之組合的X光吸收光譜(XAS)測量結果(第3圖之圖形a、b、c，第4圖之圖形a、b、c，第5圖之圖形a、b，第6圖之圖形a、b，第7圖之圖形a、b，第8圖之圖形a、b)，確認上述化合物含有之鎳、錳及鈷之氧化數分別為+3、+4、+3，且確認上述化合物為 $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 。(如前所述，為了使鋰二次電池之放電容量最大化、提高充、放電效率，在鋰-空乏型鋰鎳/錳/鈷氧化物製造過程中過量地添加Li，但是在上述組成比中Li之莫耳比不是為達到如此目的而過量添加之Li者，亦即只顯示構成本發明之鋰-空乏型鋰鎳/錳/鈷氧化物之構成成分的Li量。這在下述其他實施例中亦同)。

第9圖是使用在實施例1中合成之化合物 $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 作為正極活物質之鋰二次電池之0.2C充、放電圖表，且顯示初期放電容量231.8mAh/g與50次充、放電後99.1%之容量維持率的優異電池特性。這與在使用現有之 $\text{Li}_{1\pm\delta}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 作為正極活物質之鋰二次電池時，放電容量150~180mAh/g比較，顯示非常優異之電池特性。

實施例2： $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

製造秤量硝酸鎳($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.6莫耳，硝酸錳

($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.2 莫耳及硝酸鈷($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.2 莫耳且使其溶解於蒸餾水中之第1水溶液，及稀釋25%氨水140.18g作為鹼化劑之第2水溶液。

依下述階段(a)、(b)、(c)之順序處理上述2種水溶液，製造 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

(a)將上述2種水溶液分別以8g/分之流量速度投入常溫下壓力250巴狀態之混合器中，並且將溫度450°C之蒸餾水以96g/分之流量速度投入混合器混合，且最終混合液在與維持在溫度400°C、壓力250巴之與混合器連結的反應器中滯留5~10秒，且生成、冷卻、洗淨、濃縮鎳/錳/鈷氧化物前驅物而生成漿液的階段；

(b)將上述階段(a)之前驅物漿液滯留在常壓下溫度80°C之濃度0.009M之次氯酸鈉水溶液5小時、洗淨、濃縮及乾燥的階段；

(c)混合上述階段(b)之產物與碳酸鋰(Li_2CO_3)0.525 莫耳，且在氧環境氣體之溫度950°C下燒成10小時而得到鋰-空乏型鋰鎳/錳/鈷氧化物的階段。

第10圖顯示對製造之最終生成物之XRD圖。分析該XRD圖之結果，確認製造之最終生成物是空間群R-3m層狀型結構之結晶質。在38°之2θ附近區域之(006)與(102)結晶面峰顯示不重疊且獨立之峰，並且在65°之2θ附近區域之(108)與(110)結晶面峰顯示不重疊且獨立之峰，這顯示生成物之結晶性非常高且呈單相。又，使用感應耦合電漿發光光譜分析裝置進行分析，且確認上述化合物含有之鎳、錳及鈷

之莫耳比率分別為0.60、0.20、0.20。

透過XANES與EXAFS之組合的XAS測量結果(第3圖之圖形f，第5圖之圖形e，第7圖之圖形e)，確認上述化合物含有之鎳、錳及鈷之氧化數分別為+3、+4、+3，且確認上述化合物為 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

第11圖是使用在實施例2中合成之化合物 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 作為正極活物質之鋰二次電池之0.2C充、放電圖表，且顯示初期放電容量242.7mAh/g與50次充、放電後99.7%之容量維持率的優異電池特性。這與在使用現有之 $\text{Li}_{1\pm\delta}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 作為正極活物質之鋰二次電池時，放電容量150~180mAh/g比較，顯示非常優異之電池特性。

實施例3： $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

製造秤量硝酸鎳 $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 0.5莫耳，硝酸錳 $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 0.3莫耳及硝酸鈷 $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 0.2莫耳且使其溶解於蒸餾水中之第1水溶液，及稀釋25%氨水140.18g作為鹼化劑之第2水溶液。

依下述階段(a)、(b)、(c)之順序處理上述2種水溶液，製造 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

(a)將上述2種水溶液分別以8g/分之流量速度投入常溫下壓力250巴狀態之混合器中，並且將溫度450°C之蒸餾水以96g/分之流量速度投入混合器混合，且最終混合液在與維持在溫度400°C、壓力250巴之與混合器連結的反應器中滯留5~10秒，且生成、冷卻、洗淨、濃縮鎳/錳/鈷氧化物前

驅物而生成漿液的階段；

(b)將上述階段(a)之前驅物漿液滯留在常壓下溫度80°C之濃度0.008M之次氯酸鈉水溶液5小時、洗淨、濃縮及乾燥的階段；

(c)混合上述階段(b)之產物與碳酸鋰(Li_2CO_3)0.525莫耳，且在氧環境氣體之溫度950°C下燒成10小時而得到鋰-空乏型鋰鎳/錳/鈷氧化物的階段。

第12圖顯示對製造之最終生成物之XRD圖。分析該XRD圖之結果，確認製造之最終生成物是空間群R-3m層狀型結構之結晶質。在38°之2 θ 附近區域之(006)與(102)結晶面峰顯示不重疊且獨立之峰，並且在65°之2 θ 附近區域之(108)與(110)結晶面峰顯示不重疊且獨立之峰，這顯示生成物之結晶性非常高且呈單相。又，使用感應耦合電漿發光光譜分析裝置進行分析，且確認上述化合物含有之鎳、錳及鈷之莫耳比率分別為0.50、0.30、0.20。

透過XANES與EXAFS之組合的XAS測量結果(第3圖之圖形d，第4圖之圖形d，第5圖之圖形c，第6圖之圖形c，第7圖之圖形c)，確認上述化合物含有之鎳、錳及鈷之氧化數分別為+3、+4、+3，且確認上述化合物為 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

實施例4： $\text{Li}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

製造秤量硝酸鎳($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.4莫耳，硝酸錳($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.4莫耳及硝酸鈷($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.2莫耳且使其溶解於蒸餾水中之第1水溶液，及稀釋25%氨水

140.18g作為鹼化劑之第2水溶液。

依下述階段(a)、(b)、(c)之順序處理上述2種水溶液，製造 $\text{Li}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

(a)將上述2種水溶液分別以8g/分之流量速度投入常溫下壓力250巴狀態之混合器中，並且將溫度450°C之蒸餾水以96g/分之流量速度投入混合器混合，且最終混合液在與維持在溫度400°C、壓力250巴之與混合器連結的反應器中滯留5~10秒，且生成、冷卻、洗淨、濃縮鎳/錳/鈷氧化物前驅物而生成漿液的階段；

(b)將上述階段(a)之前驅物漿液滯留在常壓下溫度80°C之濃度0.007M之次氯酸鈉水溶液5小時、洗淨、濃縮及乾燥的階段；

(c)混合上述階段(b)之產物與碳酸鋰(Li_2CO_3)0.525莫耳，且在氧環境氣體之溫度950°C下燒成10小時而得到鋰-空乏型鋰鎳/錳/鈷氧化物的階段。

第13圖顯示對製造之最終生成物之XRD圖。分析該XRD圖之結果，確認製造之最終生成物是空間群R-3m層狀型結構之結晶質。在38°之2θ附近區域之(006)與(102)結晶面峰顯示不重疊且獨立之峰，並且在65°之2θ附近區域之(108)與(110)結晶面峰顯示不重疊且獨立之峰，這顯示生成物之結晶性非常高且呈單相。又，使用感應耦合電漿發光光譜分析裝置進行分析，且確認上述化合物含有之鎳、錳及鈷之莫耳比率分別為0.40、0.40、0.20。

透過XANES與EXAFS之組合的XAS測量結果(第3圖之

圖形e，第4圖之圖形e，第5圖之圖形d，第6圖之圖形d，第7圖之圖形d)，確認上述化合物含有之鎳、錳及鈷之氧化數分別為 +3 、 +4 、 +3 ，且確認上述化合物為 $\text{Li}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

實施例5： $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$

製造秤量硝酸鎳 $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})0.7$ 莫耳，硝酸錳 $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})0.2$ 莫耳及硫酸鐵 $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})0.1$ 莫耳且使其溶解於蒸餾水中之第1水溶液，及稀釋25%氨水140.18g作為鹼化劑之第2水溶液。

依下述階段(a)、(b)、(c)之順序處理上述2種水溶液，製造 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 。

(a)將上述2種水溶液分別以8g/分之流量速度投入常溫下壓力250巴狀態之混合器中，並且將溫度450°C之蒸餾水以96g/分之流量速度投入混合器混合，且最終混合液在與維持在溫度400°C、壓力250巴之與混合器連結的反應器中滯留5~10秒，且生成、冷卻、洗淨、濃縮鎳/錳/鐵氧化物前驅物而生成漿液的階段；

(b)將上述階段(a)之前驅物漿液滯留在常壓下溫度80°C之濃度0.009M之次氯酸鈉水溶液及濃度0.001M之過氧化氫水溶液5小時、洗淨、濃縮及乾燥的階段；

(c)混合上述階段(b)之產物與碳酸鋰 $(\text{Li}_2\text{CO}_3)0.525$ 莫耳，且在氧環境氣體之溫度950°C下燒成10小時而得到鋰-空乏型鋰鎳/錳/鐵氧化物的階段。

第14圖顯示對製造之最終生成物之XRD圖。分析該

XRD圖之結果，確認製造之最終生成物是空間群R-3m層狀型結構之結晶質。在 38° 之 2θ 附近區域之(006)與(102)結晶面峰顯示不重疊且獨立之峰，並且在 65° 之 2θ 附近區域之(108)與(110)結晶面峰顯示不重疊且獨立之峰，這顯示生成物之結晶性非常高且呈單相。又，使用感應耦合電漿發光光譜分析裝置進行分析，且確認上述化合物含有之鎳、錳及鐵之莫耳比率分別為0.70、0.20、0.10。

透過XANES與EXAFS之組合的XAS測量結果(第3圖之圖形g，第5圖之圖形f)、EDTA(乙二胺四乙酸)適當結果及碘適當結果，確認上述化合物含有之鎳、錳及鐵之氧化數分別為+3、+4、+3，且確認上述化合物為 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 。

實施例6： $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$

製造秤量硝酸鎳($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.6莫耳，硝酸錳($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.3莫耳及硫酸鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.1莫耳且使其溶解於蒸餾水中之第1水溶液，及稀釋25%氨水140.18g作為鹼化劑之第2水溶液。

依下述階段(a)、(b)、(c)之順序處理上述2種水溶液，製造 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 。

(a)將上述2種水溶液分別以8g/分之流量速度投入常溫下壓力250巴狀態之混合器中，並且將溫度 450°C 之蒸餾水以96g/分之流量速度投入混合器混合，且最終混合液在與維持在溫度 400°C 、壓力250巴之與混合器連結的反應器中滯留5~10秒，且生成、冷卻、洗淨、濃縮鎳/錳/鐵氧化物前

驅物而生成漿液的階段；

(b)將上述階段(a)之前驅物漿液滯留在常壓下溫度80°C之濃度0.008M之次氯酸鈉水溶液及濃度0.001M之過氧化氫水溶液5小時、洗淨、濃縮及乾燥的階段；

(c)混合上述階段(b)之產物與碳酸鋰(Li_2CO_3)0.525莫耳，且在氧環境氣體之溫度950°C下燒成10小時而得到鋰-空乏型鋰鎳/錳/鐵氧化物的階段。

第15圖顯示對製造之最終生成物之XRD圖。分析該XRD圖之結果，確認製造之最終生成物是空間群R-3m層狀型結構之結晶質。在38°之2 θ 附近區域之(006)與(102)結晶面峰顯示不重疊且獨立之峰，並且在65°之2 θ 附近區域之(108)與(110)結晶面峰顯示不重疊且獨立之峰，這顯示生成物之結晶性非常高且呈單相。又，使用感應耦合電漿發光光譜分析裝置進行分析，且確認上述化合物含有之鎳、錳及鐵之莫耳比率分別為0.60、0.30、0.10。

透過XANES與EXAFS之組合的XAS測量結果(第3圖之圖形h，第5圖之圖形g)、EDTA適當結果及碘適當結果，確認上述化合物含有之鎳、錳及鐵之氧化數分別為+3、+4、+3，且確認上述化合物為 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ 。

實施例7： $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$

製造秤量硝酸鎳($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.6莫耳，硝酸錳($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.2莫耳及硝酸鋁($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)0.2莫耳且使其溶解於蒸餾水中之第1水溶液，及稀釋25%氨水140.18g作為鹼化劑之第2水溶液。

依下述階段(a)、(b)、(c)之順序處理上述2種水溶液，製造 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ 。

(a)將上述2種水溶液分別以8g/分之流量速度投入常溫下壓力250巴狀態之混合器中，並且將溫度450°C之蒸餾水以96g/分之流量速度投入混合器混合，且最終混合液在與維持在溫度400°C、壓力250巴之與混合器連結的反應器中滯留5~10秒，且生成、冷卻、洗淨、濃縮鎳/錳/鋁氧化物前驅物而生成漿液的階段；

(b)將上述階段(a)之前驅物漿液滯留在常壓下溫度80°C之濃度0.009M之次氯酸鈉水溶液5小時、洗淨、濃縮及乾燥的階段；

(c)混合上述階段(b)之產物與碳酸鋰(Li_2CO_3)0.525莫耳，且在氧環境氣體之溫度950°C下燒成10小時而得到鋰-空乏型鋰鎳/錳/鋁氧化物的階段。

第16圖顯示對製造之最終生成物之XRD圖。分析該XRD圖之結果，確認製造之最終生成物是空間群R-3m層狀型結構之結晶質。在38°之2θ附近區域之(006)與(102)結晶面峰顯示不重疊且獨立之峰，並且在65°之2θ附近區域之(108)與(110)結晶面峰顯示不重疊且獨立之峰，這顯示生成物之結晶性非常高且呈單相。又，使用感應耦合電漿發光光譜分析裝置進行分析，且確認上述化合物含有之鎳、錳及鋁之莫耳比率分別為0.60、0.20、0.20。

透過XANES與EXAFS之組合的XAS測量結果(第3圖之圖形i，第5圖之圖形h)，確認上述化合物含有之鎳、錳及鋁

之氧化數分別為+3、+4、+3，且確認上述化合物為 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ 。

實施例8： $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$

製造秤量硝酸鎳 $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 0.5莫耳，硝酸錳 $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 0.3莫耳及硝酸鋁 $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ 0.2莫耳且使其溶解於蒸餾水中之第1水溶液，及稀釋25%氨水140.18g作為鹼化劑之第2水溶液。

依下述階段(a)、(b)、(c)之順序處理上述2種水溶液，製造 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ 。

(a)將上述2種水溶液分別以8g/分之流量速度投入常溫下壓力250巴狀態之混合器中，並且將溫度450°C之蒸餾水以96g/分之流量速度投入混合器混合，且最終混合液在與維持在溫度400°C、壓力250巴之與混合器連結的反應器中滯留5~10秒，且生成、冷卻、洗淨、濃縮鎳/錳/鋁氧化物前驅物而生成漿液的階段；

(b)將上述階段(a)之前驅物漿液滯留在常壓下溫度80°C之濃度0.008M之次氯酸鈉水溶液5小時、洗淨、濃縮及乾燥的階段；

(c)混合上述階段(b)之產物與碳酸鋰 (Li_2CO_3) 0.525莫耳，且在氧環境氣體之溫度950°C下燒成10小時而得到鋰-空乏型鋰鎳/錳/鋁氧化物的階段。

第17圖顯示對製造之最終生成物之XRD圖。分析該XRD圖之結果，確認製造之最終生成物是空間群R-3m層狀型結構之結晶質。在38°之2θ附近區域之(006)與(102)結晶面

峰顯示不重疊且獨立之峰，並且在 65° 之 2θ 附近區域之(108)與(110)結晶面峰顯示不重疊且獨立之峰，這顯示生成物之結晶性非常高且呈單相。又，使用感應耦合電漿發光光譜分析裝置進行分析，且確認上述化合物含有之鎳、錳及鋁之莫耳比率分別為0.50、0.30、0.20。

透過XANES與EXAFS之組合的XAS測量結果(第3圖之圖形j，第5圖之圖形i)，確認上述化合物含有之鎳、錳及鋁之氧化數分別為+3、+4、+3，且確認上述化合物為 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ 。

實施例9： $\text{Li}_{0.73}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$

製造秤量硝酸鎳($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.5莫耳及硝酸錳($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.5莫耳且使其溶解於蒸餾水中之第1水溶液，及稀釋25%氨水140.18g作為鹼化劑之第2水溶液。

依下述階段(a)、(b)、(c)之順序處理上述2種水溶液，製造 $\text{Li}_{0.73}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 。

(a)將上述2種水溶液分別以8g/分之流量速度投入常溫下壓力250巴狀態之混合器中，並且將溫度 450°C 之蒸餾水以96g/分之流量速度投入混合器混合，且最終混合液在與維持在溫度 400°C 、壓力250巴之與混合器連結的反應器中滯留5~10秒，且生成、冷卻、洗淨、濃縮鎳/錳氧化物前驅物而生成漿液的階段；

(b)將上述階段(a)之前驅物漿液滯留在常壓下溫度 80°C 之濃度0.007M之次氯酸鈉水溶液5小時、洗淨、濃縮及乾燥的階段；

(c)混合上述階段(b)之產物與碳酸鋰(Li_2CO_3)0.525莫耳，且在氧環境氣體之溫度 950°C 下燒成10小時而得到鋰-空乏型鋰鎳/錳氧化物的階段。

第18圖顯示對製造之最終生成物之XRD圖。分析該XRD圖之結果，確認製造之最終生成物是空間群R-3m層狀型結構之結晶質。在 38° 之 2θ 附近區域之(006)與(102)結晶面峰顯示不重疊且獨立之峰，並且在 65° 之 2θ 附近區域之(108)與(110)結晶面峰顯示不重疊且獨立之峰，這顯示生成物之結晶性非常高且呈單相。又，使用感應耦合電漿發光光譜分析裝置進行分析，且確認上述化合物含有之鎳及錳之莫耳比率分別為0.50及0.50。

透過XANES與EXAFS之組合的XAS測量結果(第3圖之圖形e，第5圖之圖形l)，確認上述化合物含有之鎳及錳之氧化數分別為+3及+4，且確認上述化合物為 $\text{Li}_{0.73}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 。

第19圖是使用在實施例9中合成之化合物 $\text{Li}_{0.73}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 作為正極活物質之鋰二次電池之0.2C充、放電圖表，且顯示初期放電容量 242.7mAh/g 與40次充、放電後99.8%之容量維持率的優異電池特性。

比較例

比較例1：表觀化學式為 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.61}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 之化合物

製造混合氫氧化鈉水溶液及氨水，且pH調整至大約13之第1水溶液並且置入反應器中。製造分別以 1.2莫耳/dm^3 、

0.4莫耳/dm³、0.4莫耳/dm³之比率混合硫酸鎳、硝酸錳、硫酸鈷之第2水溶液。一面劇烈攪拌置入反應器之第1水溶液，一面將第2水溶液滴下至第1水溶液中而生成沈澱物，且將該沈澱物洗淨、過濾、乾燥而得到鎳/錳/鈷共沈物前驅物。以莫耳比1：1.05混合鎳/錳/鈷共沈物前驅物及鋰前驅物化合物，且在氧環境氣體之溫度950°C下燒成10小時得到鎳/錳/鈷氧化物。

第20圖顯示對製造之最終生成物之XRD圖。分析該XRD圖之結果，確認製造之最終生成物是層狀型結構之結晶質。又，使用感應耦合電漿發光光譜分析裝置進行分析，且確認上述化合物含有之鎳、錳及鈷之莫耳比率分別為0.61、0.20、0.19。

透過XANES與EXAFS之組合的XAS測量結果(第3圖之圖形b，第5圖之圖形a，第7圖之圖形a)、EDTA適當結果及碘適當結果，可確認上述化合物含有之鎳、錳及鈷之氧化數分別為+2.42、+4、+3，且只考慮電荷中性之要件時，上述化合物之表觀化學式為Li_{1.15}Ni_{0.61}Mn_{0.20}Co_{0.19}O₂。

比較例1之製造法係與包含許多先前介紹之習知技術之習知技術相同的方法，且其生成物中鎳/錳/鐵之平均氧化數係2.852並且比用以達成電荷中性之+3低。這表示雖然以氧環境氣體製造，但是以全鎳莫耳數為基準，仍留下58%之+2之氧化數的鎳。

第21圖係使用在比較例1中合成之化合物作為正極活物質Li_{1+δ}Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂之鋰二次電池之0.1C、0.2C、0.5C

充、放電圖表，且顯示0.2C速度控制之放電容量183.4mAh/g。又，與含有如此過渡金屬比率之實施例2中合成之 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 之0.2C速度控制之放電容量242.7mAh/g對比時顯示25%之大差異，且顯示鎳之氧化數差異造成電池特性差異之可能性。

比較例2：表觀化學式為 $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 之化合物

分別以1.05：0.6：0.2：0.2之莫耳比率將醋酸鋰、醋酸鎳、醋酸錳、醋酸鈷溶於蒸餾水與丙烯酸混合液中，製造混合水溶液。將得到之混合水溶液凝膠化(gelation)、乾燥，且在溫度500°C下燒成3小時及溫度900°C下燒成10小時而得到鋰鎳/錳/鈷氧化物。凝膠化、乾燥、燒成全部在氧環境氣體中進行。

使用上述化合物之感應耦合電漿發光光譜分析裝置進行分析，且確認上述化合物含有之鎳、錳及鈷之莫耳比率分別為0.60、0.20、0.20。

透過XANES與EXAFS之組合的XAS測量結果(第3圖之圖形c，第5圖之圖形b，第7圖之圖形b)、EDTA適當結果及碘適當結果，可確認上述化合物含有之鎳、錳及鈷之氧化數分別為+2.43、+4、+3，且只考慮電荷中性之要件時，上述化合物之表觀化學式為 $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

比較例3：表觀化學式為 $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 之化合物

分別以1.05：0.6：0.2：0.2之莫耳比率將醋酸鋰、醋酸

鎳、醋酸錳、醋酸鈷混合。在真空烘爐中在150°C下乾燥混合物3小時而得到前驅物。將前驅物在氧環境氣體之溫度500°C下燒成3小時及溫度950°C下燒成10小時而得到鋰鎳/錳/鈷氧化物。

使用上述化合物之感應耦合電漿發光光譜分析裝置進行分析，且確認上述化合物含有之鎳、錳及鈷之莫耳比率分別為0.60、0.20、0.20。

透過XANES與EXAFS之組合的XAS測量結果(第3圖之圖形d，第5圖之圖形c，第7圖之圖形c)、EDTA適當結果及碘適當結果，可確認上述化合物含有之鎳、錳及鈷之氧化數分別為+2.45、+4、+3，且只考慮電荷中性之要件時，上述化合物之表觀化學式為 $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

產業上之可利用性

本發明之鋰-空乏型氧合物可使用於各種二次電池、燃料電池、太陽能電池、記憶體元件、及以混合電容(P-EDLC)為首之電容等。特別適合作為包含二次電池中，鋰金屬二次電池、鋰離子二次電池、鋰離子聚合物二次電池或鋰金屬聚合物二次電池等之鋰二次電池的正極活物質。

【圖式簡單說明】

第1a圖是在溫度25°C依據pH得到之鋁化合物、鎳化合物、鈷化合物、錳化合物之溶解度曲線。第1b圖是在溫度25°C依據pH得到之多種金屬化合物之溶解度曲線。

第2圖是在實施例1合成之化合物之X光繞射光譜(XRD)圖。

第3圖之圖形a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m分別是NiO、比較例1、比較例2、比較例3、實施例9、實施例1、實施例2、實施例3、實施例4、實施例5、實施例6、實施例7、實施例8中合成之化合物的Ni K-邊X光吸收近邊結構(K-edge XANES)光譜。

第4圖之圖形a、b、c、d、e分別是對NiO、比較例1、實施例1、實施例2、實施例3中合成之化合物之Ni K-邊延伸X光吸收精細結構(K-edge EXAFS)光譜的傅立葉轉換結果。

第5圖之圖形a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l分別是比较例1、比較例2、比較例3、實施例1、實施例2、實施例3、實施例4、實施例5、實施例6、實施例7、實施例8、實施例9中合成之化合物的Mn K-edge XANES光譜。

第6圖之圖形a、b、c、d分別是对比較例1、實施例1、實施例2、實施例3中合成之化合物之Mn K-edge EXAFS光譜的傅立葉轉換結果。

第7圖之圖形a、b、c、d、e、f、g分別是比较例1、比較例2、比較例3、實施例1、實施例2、實施例3、實施例4中合成之化合物的Co K-edge XANES光譜。

第8圖之圖形a、b分別是对比較例1、實施例1中合成之化合物之Co K-edge EXAFS光譜的傅立葉轉換結果。

第9圖係使用在實施例1中合成之化合物作為正極活物質之鋰二次電池之0.2C充、放電圖表。

第10圖係在實施例2中合成之化合物之X光繞射光譜

圖。

第11圖係使用在實施例2中合成之化合物作為正極活物質之鋰二次電池之0.2C充、放電圖表。

第12圖係在實施例3中合成之化合物之X光繞射光譜圖。

第13圖係在實施例4中合成之化合物之X光繞射光譜圖。

第14圖係在實施例5中合成之化合物之X光繞射光譜圖。

第15圖係在實施例6中合成之化合物之X光繞射光譜圖。

第16圖係在實施例7中合成之化合物之X光繞射光譜圖。

第17圖係在實施例8中合成之化合物之X光繞射光譜圖。

第18圖係在實施例9中合成之化合物之X光繞射光譜圖。

第19圖係使用在實施例9中合成之化合物作為正極活物質之鋰二次電池之0.2C充、放電圖表。

第20圖係在比較例1中合成之化合物之X光繞射光譜圖。

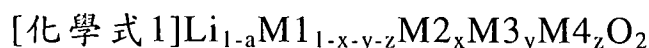
第21圖係使用在比較例1中合成之化合物作為正極活物質之鋰二次電池之0.1C(細實線)，0.2C(粗實線)，0.5C(-----)充、放電圖表。

【主要元件符號說明】

(無)

七、申請專利範圍：

1. 一種層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物，係以下述化學式1表示者：



在上述式中，M1係具有+3之氧化數之一種以上之過渡金屬，M2係具有+4之氧化數之一種以上之過渡金屬，M3係具有+5之氧化數之一種以上之過渡金屬，M4係具有+2之氧化數之一種以上之過渡金屬， $x+2y-z>0$ ， $x+y+z<1$ ， $0<a<1$ ， $0<x<0.75$ ， $0\leq y<0.6$ ， $0\leq z<0.3$ 。

2. 如申請專利範圍第1項之層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物，其中M1係 Ni^{3+} ，或具有+3之氧化數之一種以上之過渡金屬與 Ni^{3+} 之組合。
3. 如申請專利範圍第1項之層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物，其係 $0\leq z<0.2$ 。
4. 如申請專利範圍第1項之層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物，其係 $0\leq z<0.1$ 。
5. 如申請專利範圍第1項之層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物，其係 $0.1\leq z<0.2$ 。
6. 如申請專利範圍第1項之層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物，其係 $0.2\leq z<0.3$ 。
7. 如申請專利範圍第1項之層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物，其中M1係選自於由 Ni^{3+} 、 Co^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{3+} 、 V^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、及 La^{3+} 構成群組之一種以上，M2係選自於由 Ni^{4+} 、

Co^{4+} 、 Mn^{4+} 、 Ti^{4+} 、及 V^{4+} 構成群組之一種以上，M3係選自於由 V^{5+} 、 Mn^{5+} 、 Mo^{5+} 、及 W^{5+} 構成群組之一種以上，M4係選自於由 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{2+} 、 V^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、及 Sr^{2+} 構成群組之一種以上。

8. 如申請專利範圍第1項之層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物，其係選自於由
- $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.8}^{3+}\text{Mn}_{0.1}^{4+}\text{Co}_{0.1}^{3+}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}^{3+}\text{Mn}_{0.2}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.5}^{3+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}^{3+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.7}^{3+}\text{Mn}_{0.2}^{4+}\text{Fe}_{0.1}^{3+}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.6}^{3+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Fe}_{0.1}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}^{3+}\text{Mn}_{0.2}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.5}^{3+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.72}^{3+}\text{Ni}_{0.08}^{2+}\text{Mn}_{0.1}^{4+}\text{Co}_{0.1}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.86}\text{Ni}_{0.54}^{3+}\text{Ni}_{0.06}^{2+}\text{Mn}_{0.2}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.45}^{3+}\text{Ni}_{0.05}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}^{3+}\text{Ni}_{0.04}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}^{3+}\text{Ni}_{0.05}^{2+}\text{Mn}_{0.5}^{4+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.72}^{3+}\text{Ni}_{0.08}^{2+}\text{Mn}_{0.1}^{4+}\text{Fe}_{0.1}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.86}\text{Ni}_{0.54}^{3+}\text{Ni}_{0.06}^{2+}\text{Mn}_{0.2}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.45}^{3+}\text{Ni}_{0.05}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}^{3+}\text{Ni}_{0.04}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.72}^{3+}\text{Ni}_{0.08}^{2+}\text{Mn}_{0.1}^{4+}\text{Al}_{0.1}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.86}\text{Ni}_{0.54}^{3+}\text{Ni}_{0.06}^{2+}\text{Mn}_{0.2}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.45}^{3+}\text{Ni}_{0.05}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}^{3+}\text{Ni}_{0.04}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.68}\text{Ni}_{0.32}^{3+}\text{Ni}_{0.08}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、

$\text{Li}_{0.68}\text{Ni}_{0.32}^{3+}\text{Ni}_{0.08}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、 及

$\text{Li}_{0.68}\text{Ni}_{0.32}^{3+}\text{Ni}_{0.08}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 構成之群組。

9. 如申請專利範圍第1項之層狀型結晶結構之單相鋰-空
乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物，其係選自於由

$\text{Li}_{0.92}\text{Ni}_{0.48}^{3+}\text{Ni}_{0.12}^{2+}\text{Mn}_{0.2}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、

$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.4}^{3+}\text{Ni}_{0.1}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、

$\text{Li}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}^{3+}\text{Ni}_{0.1}^{2+}\text{Mn}_{0.5}^{4+}\text{O}_2$ 、

$\text{Li}_{0.92}\text{Ni}_{0.48}^{3+}\text{Ni}_{0.12}^{2+}\text{Mn}_{0.2}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、

$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.4}^{3+}\text{Ni}_{0.1}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、

$\text{Li}_{0.92}\text{Ni}_{0.48}^{3+}\text{Ni}_{0.12}^{2+}\text{Mn}_{0.2}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、

$\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.4}^{3+}\text{Ni}_{0.1}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、

$\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.35}^{3+}\text{Ni}_{0.15}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、

$\text{Li}_{0.72}\text{Ni}_{0.28}^{3+}\text{Ni}_{0.12}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、

$\text{Li}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}^{3+}\text{Ni}_{0.15}^{2+}\text{Mn}_{0.5}^{4+}\text{O}_2$ 、

$\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.35}^{3+}\text{Ni}_{0.15}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、

$\text{Li}_{0.72}\text{Ni}_{0.28}^{3+}\text{Ni}_{0.12}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、

$\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.35}^{3+}\text{Ni}_{0.15}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、

$\text{Li}_{0.72}\text{Ni}_{0.28}^{3+}\text{Ni}_{0.12}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、

$\text{Li}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}^{3+}\text{Ni}_{0.16}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、

$\text{Li}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}^{3+}\text{Ni}_{0.16}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、 及

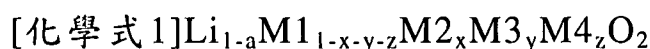
$\text{Li}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}^{3+}\text{Ni}_{0.16}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 構成之群組。

10. 如申請專利範圍第1項之層狀型結晶結構之單相鋰-空
乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物，其係選自於由

$\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.3}^{3+}\text{Ni}_{0.2}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、

$\text{Li}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}^{3+}\text{Ni}_{0.2}^{2+}\text{Mn}_{0.5}^{4+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.3}^{3+}\text{Ni}_{0.2}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.3}^{3+}\text{Ni}_{0.2}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.25}^{3+}\text{Ni}_{0.25}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}^{3+}\text{Ni}_{0.2}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Co}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}^{3+}\text{Ni}_{0.25}^{2+}\text{Mn}_{0.5}^{4+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.25}^{3+}\text{Ni}_{0.25}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}^{3+}\text{Ni}_{0.2}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Fe}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、
 $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.25}^{3+}\text{Ni}_{0.25}^{2+}\text{Mn}_{0.3}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 、 及
 $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}^{3+}\text{Ni}_{0.2}^{2+}\text{Mn}_{0.4}^{4+}\text{Al}_{0.2}^{3+}\text{O}_2$ 構成之群組。

11. 一種電極，包含如申請專利範圍第1項之層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物作為電極活物質。
12. 一種二次電池、燃料電池、太陽能電池、記憶體元件、或電容，係使用如申請專利範圍第1項之層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物作為電極活物質。
13. 一種層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物的製造方法，該層狀型結晶結構之單相鋰-空乏型鋰多成分系過渡金屬氧化物係以下述化學式1表示者：



在上述式中，M1係具有+3之氧化數之一種以上之過渡金屬，M2係具有+4之氧化數之一種以上之過渡金

屬，M3係具有+5之氧化數之一種以上之過渡金屬，M4係具有+2之氧化數之一種以上之過渡金屬， $x+2y-z>0$ ， $x+y+z<1$ ， $0<a<1$ ， $0<x<0.75$ ， $0\leq y<0.6$ ， $0\leq z<0.3$ ，

又，該製造方法包含：

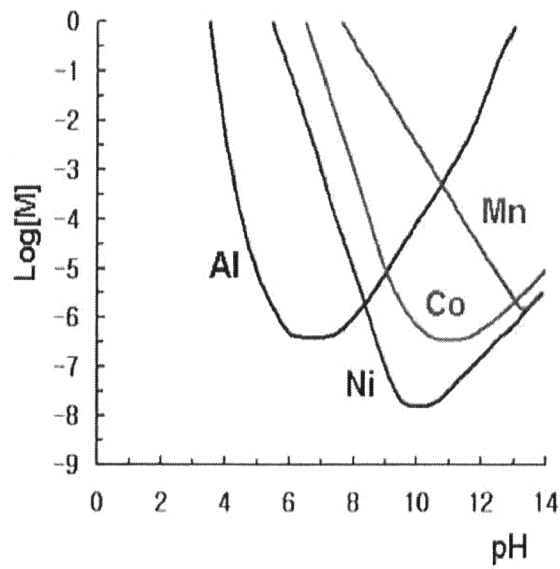
(a)生成溶解有過渡金屬之第1水溶液及溶解有鹼化劑之第2水溶液的階段；

(b)將上述第1水溶液及上述第2水溶液與亞臨界或超臨界狀態之水混合而生成過渡金屬氧化物前驅物的階段；

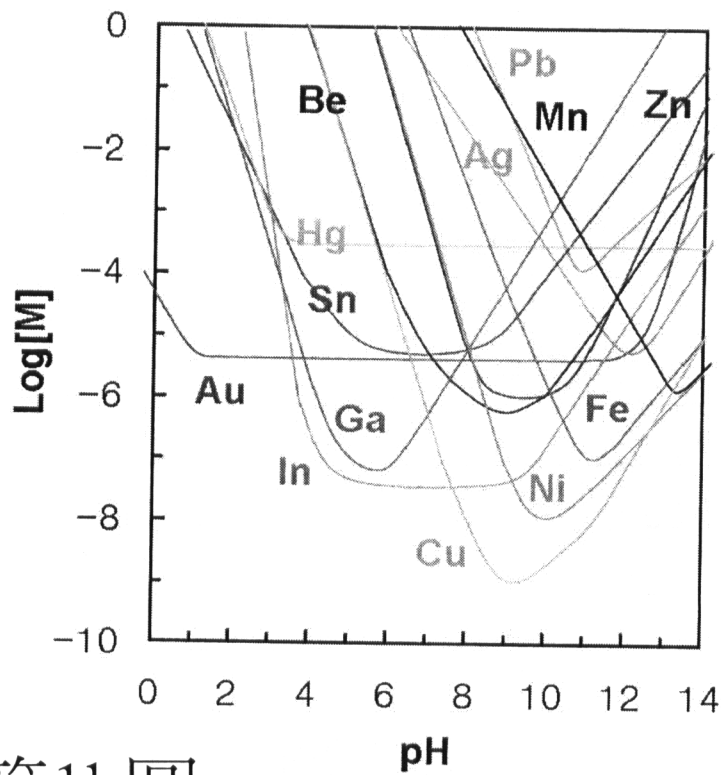
(c)使上述過渡金屬氧化物前驅物含有之具有小於+3之氧化數之過渡金屬之一部份或全部氧化成具有+3之氧化數的階段；

(d)將上述階段(c)之產物與鋰前驅物化合物混合且燒成的階段。

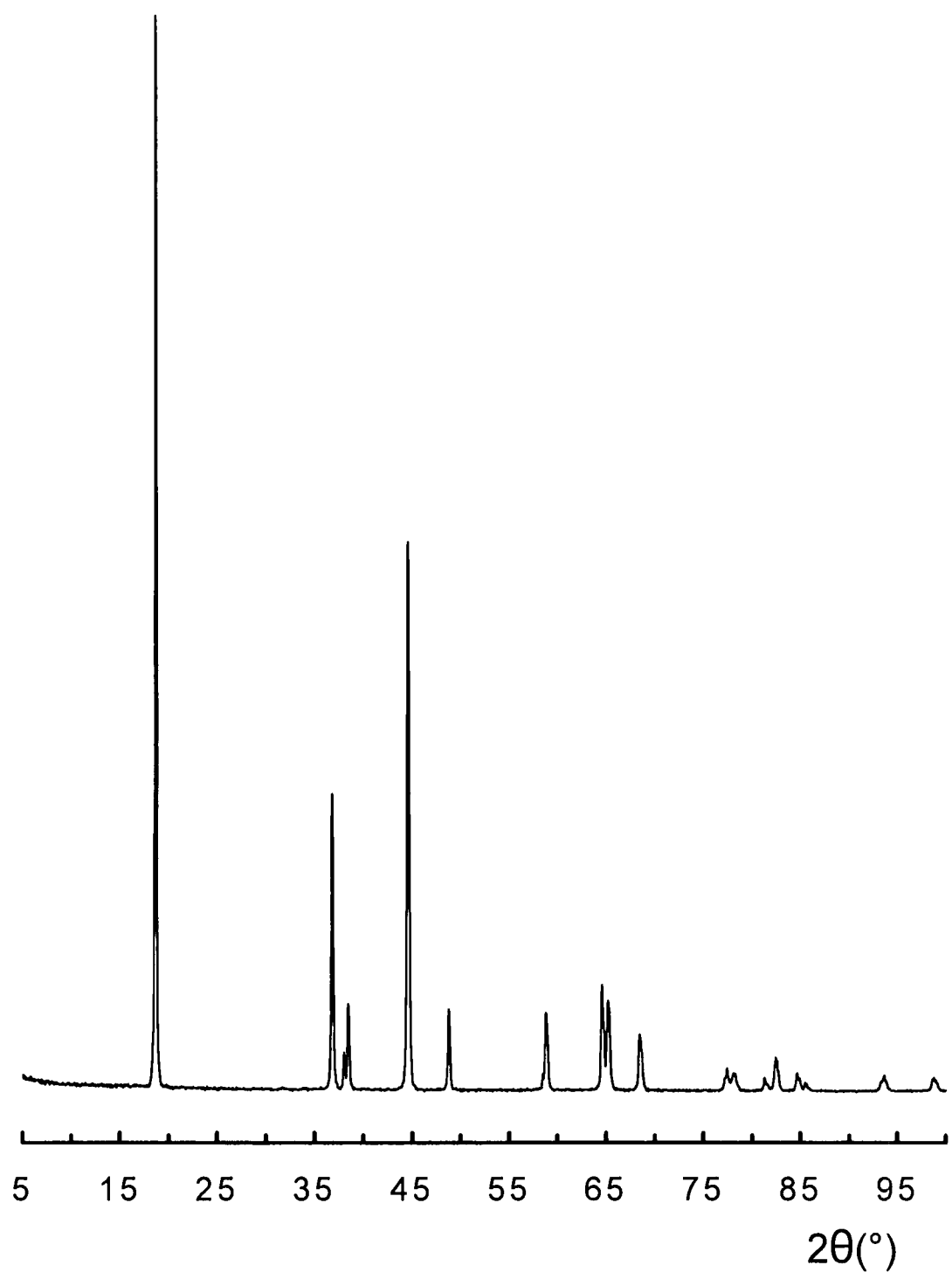
八、圖式：



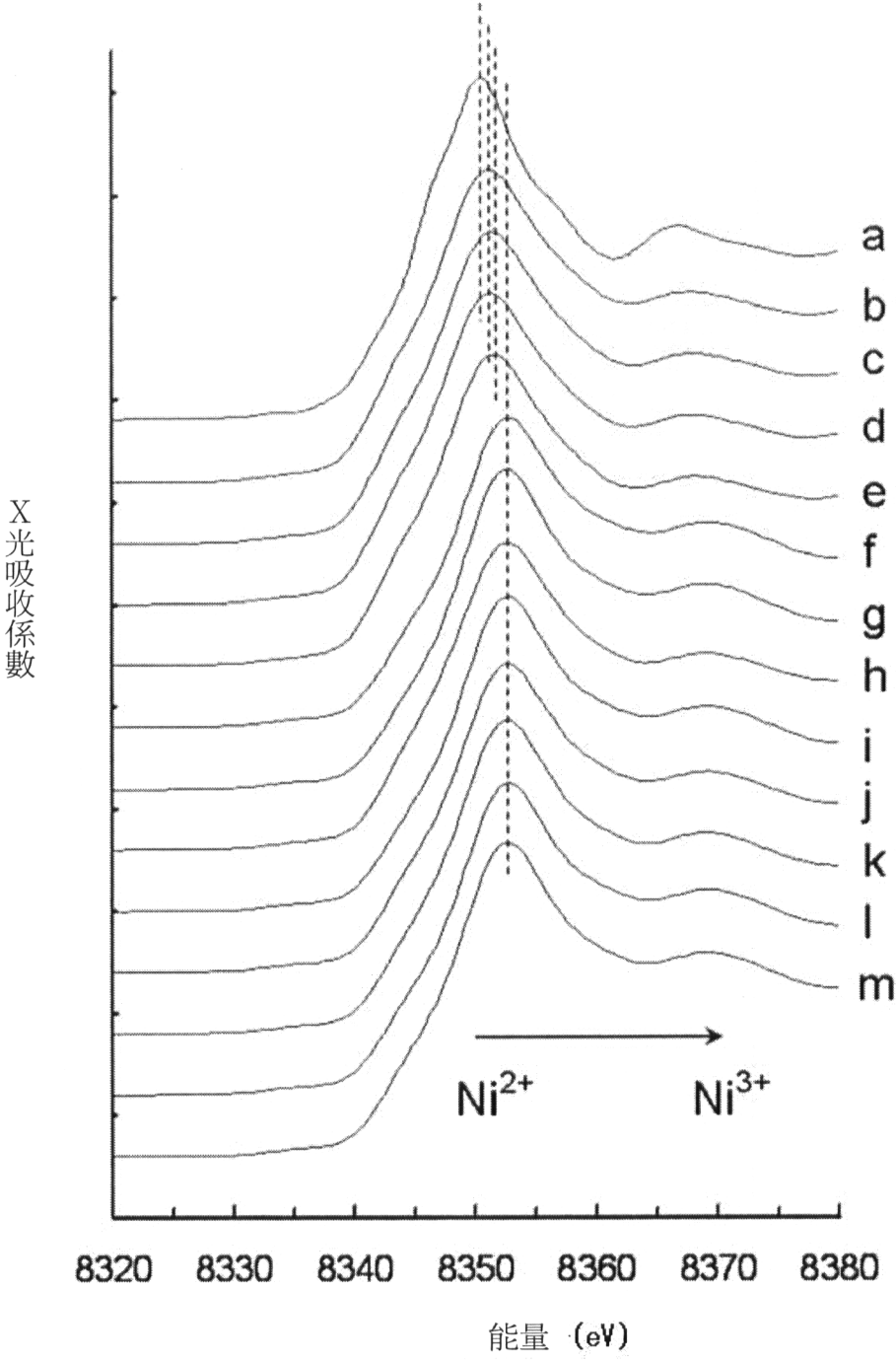
第1a圖



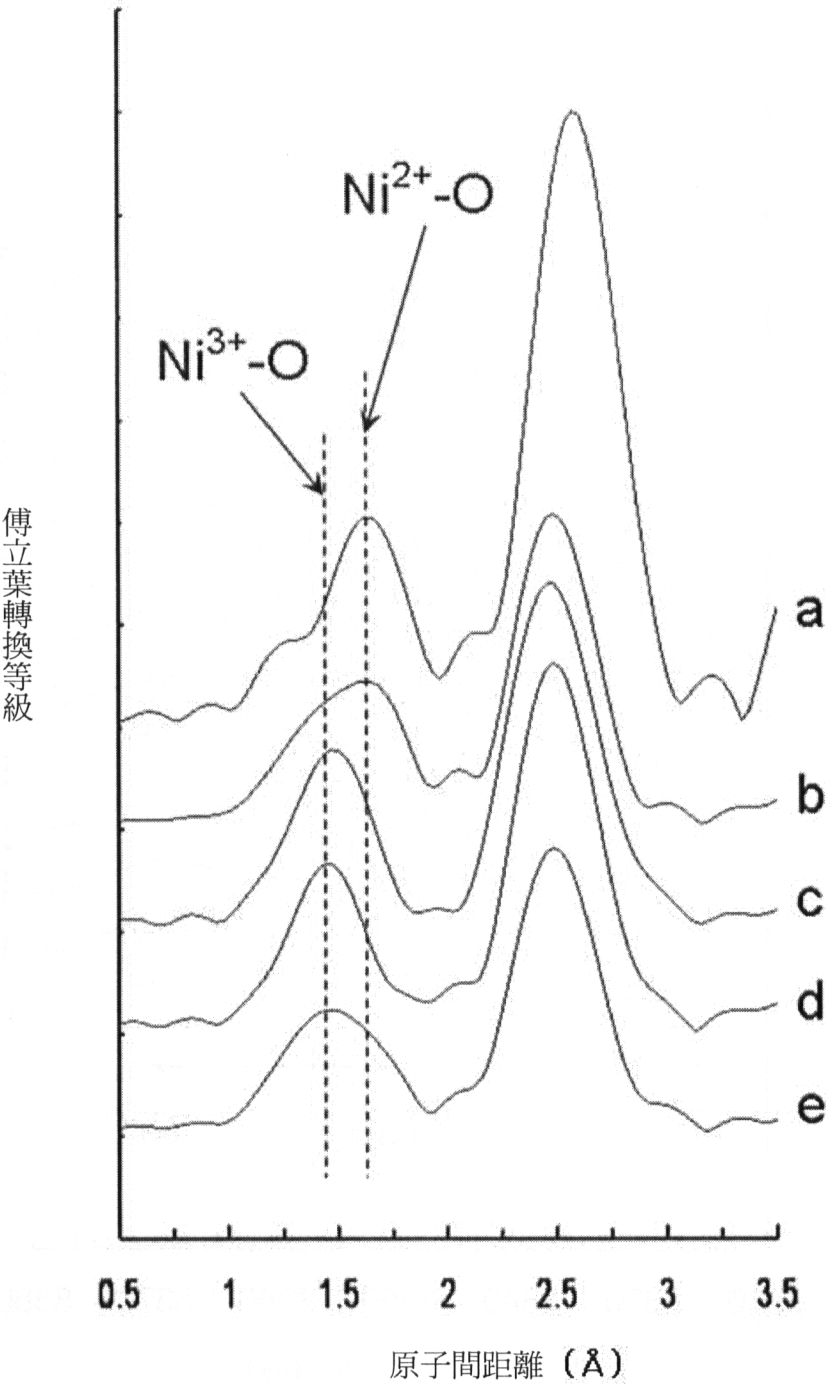
第1b圖



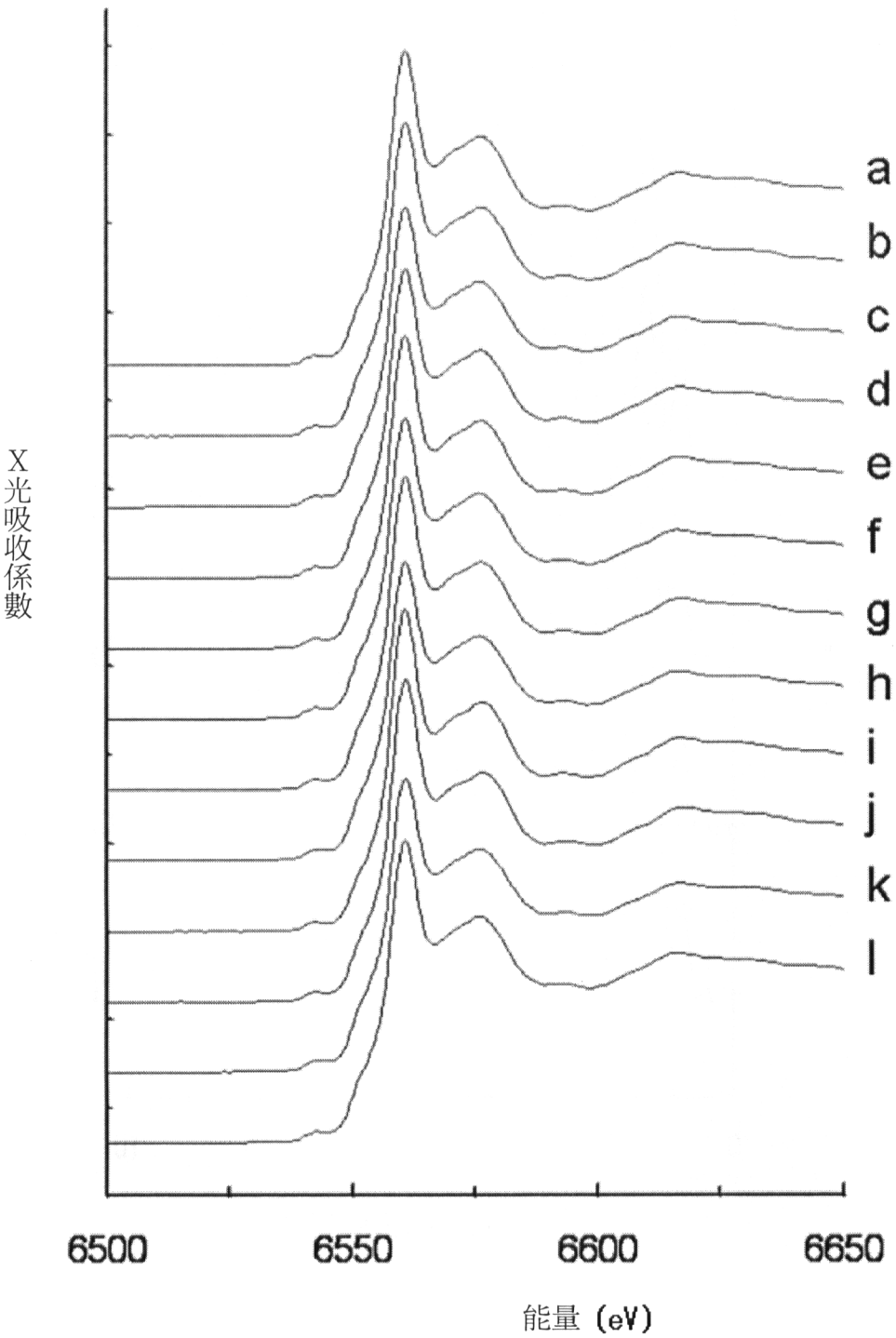
第2圖



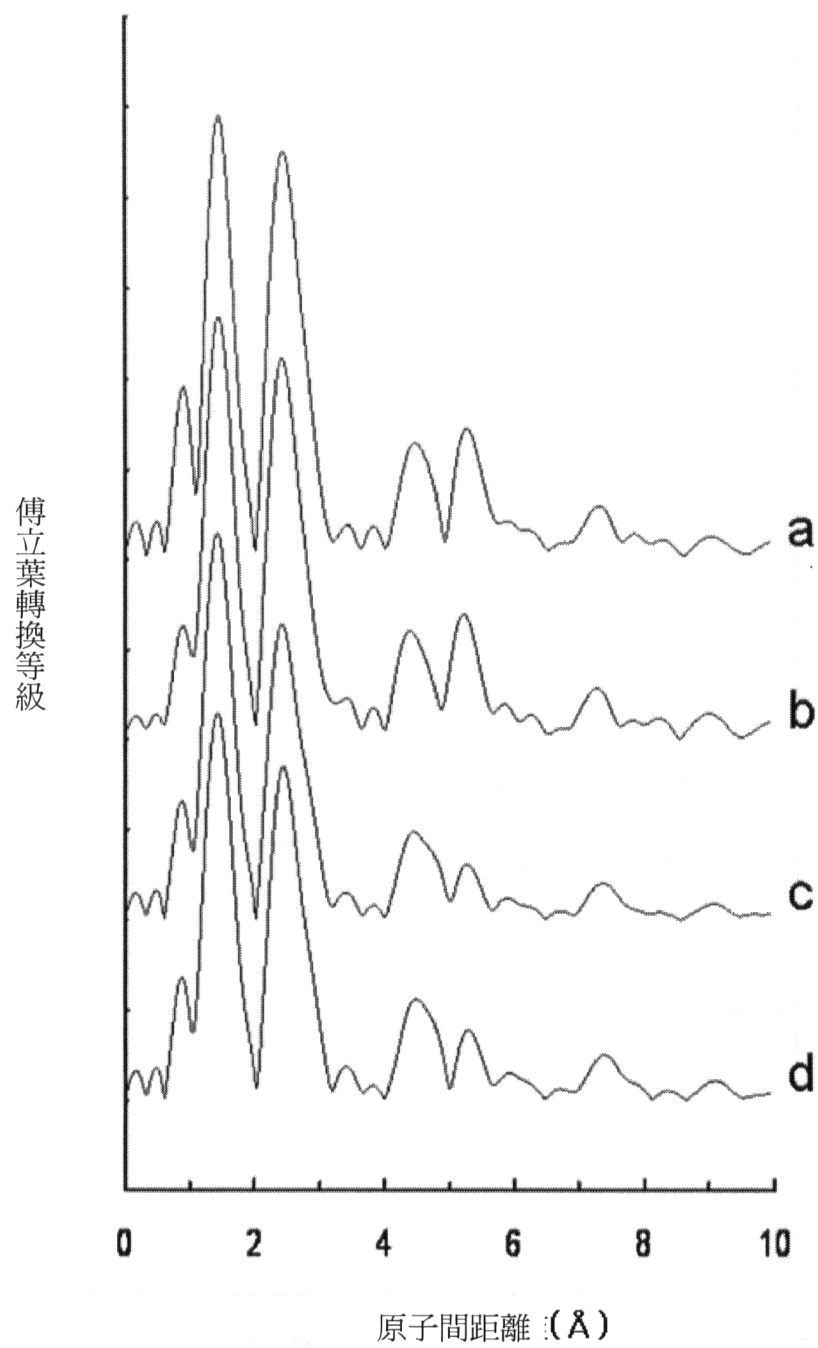
第3圖



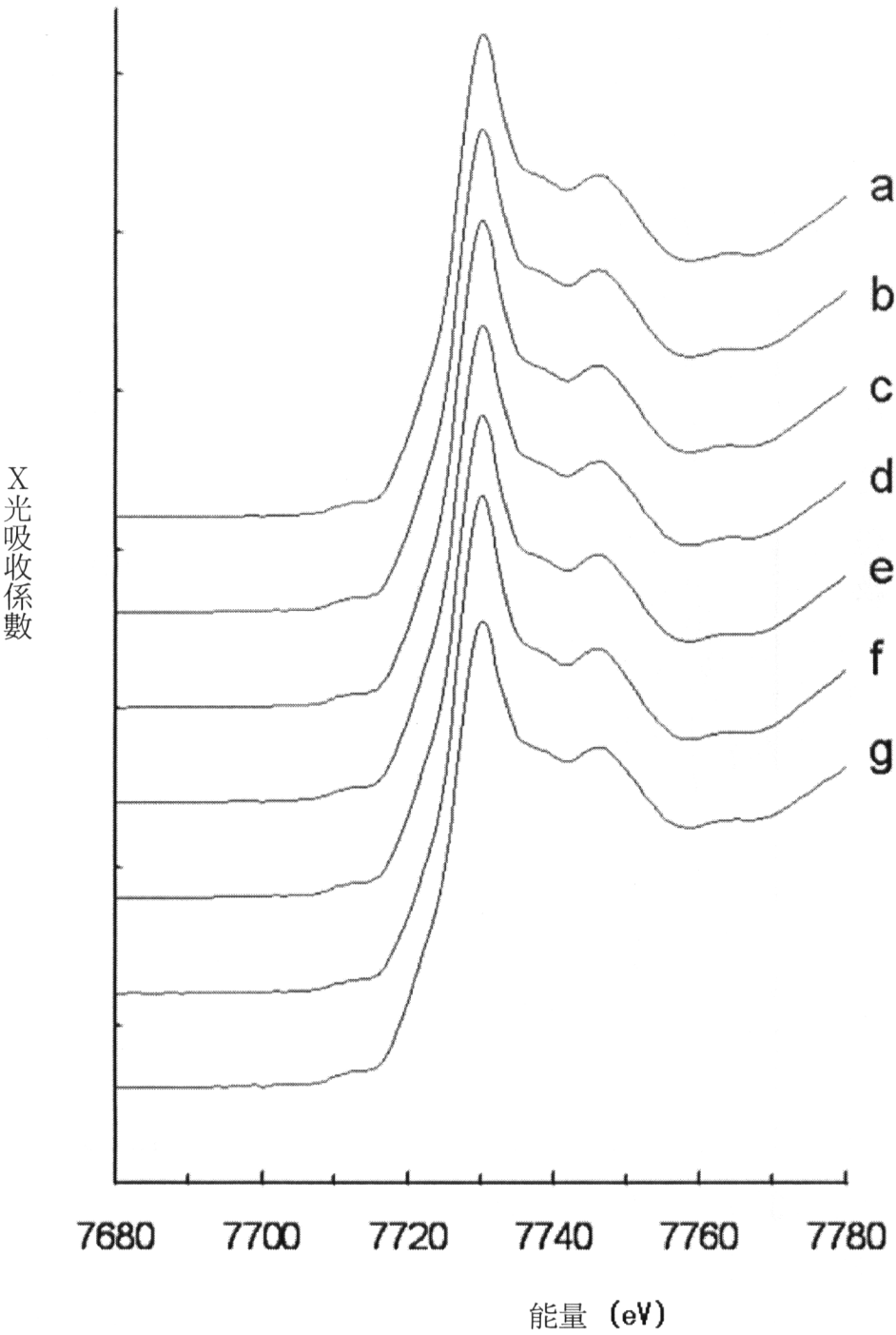
第4圖



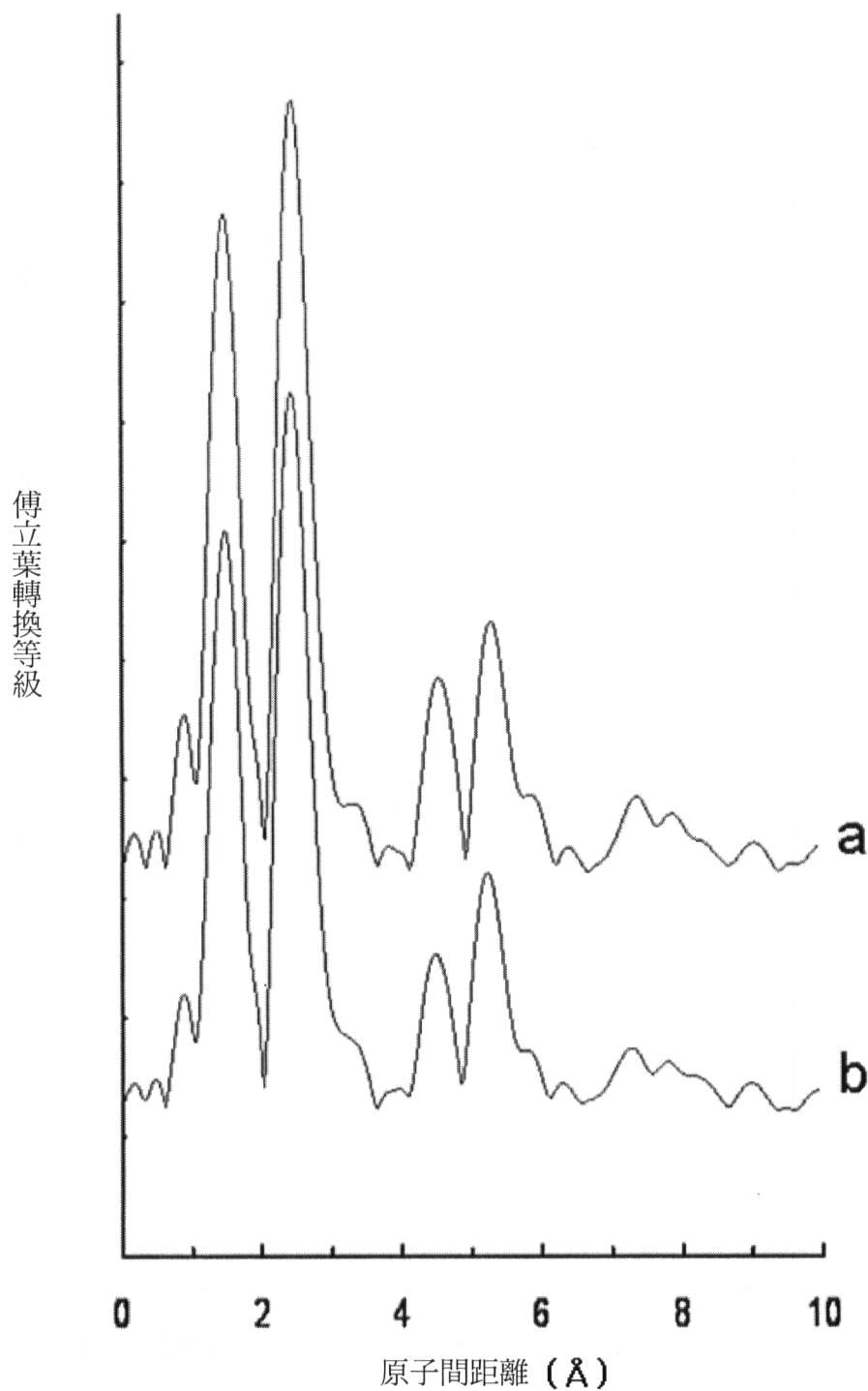
第5圖



第6圖

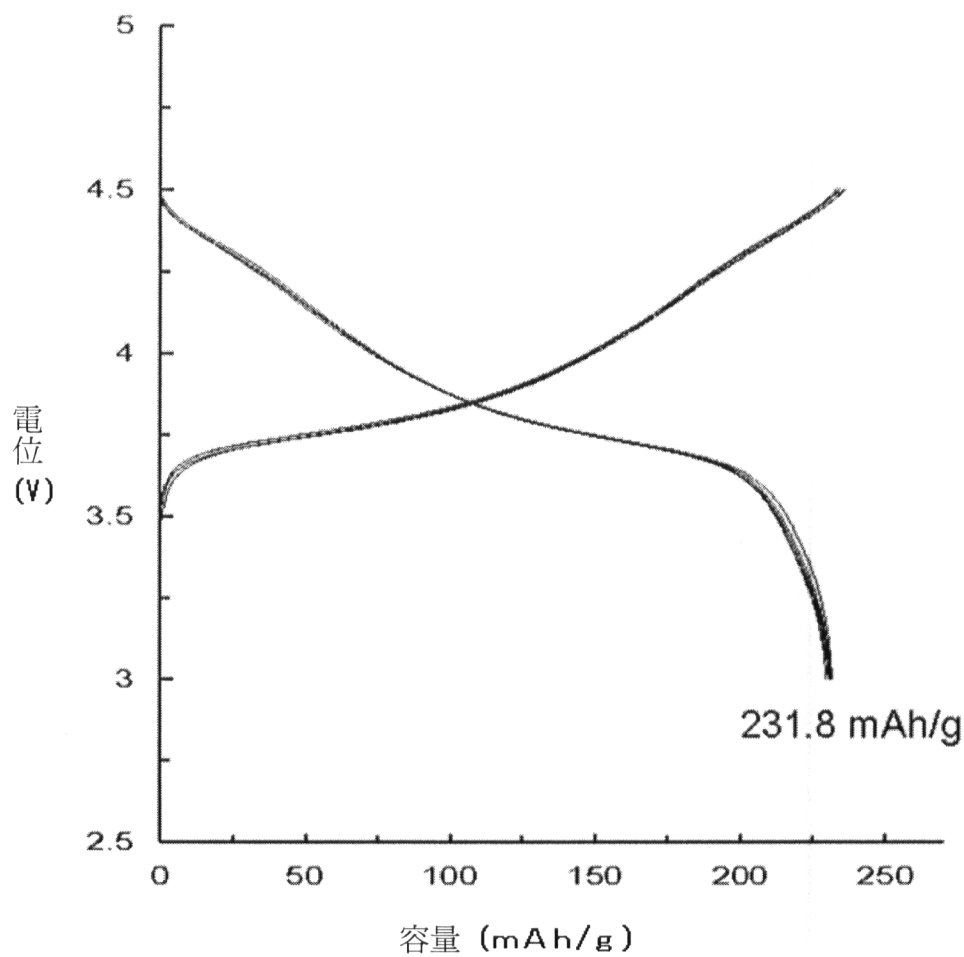


第7圖

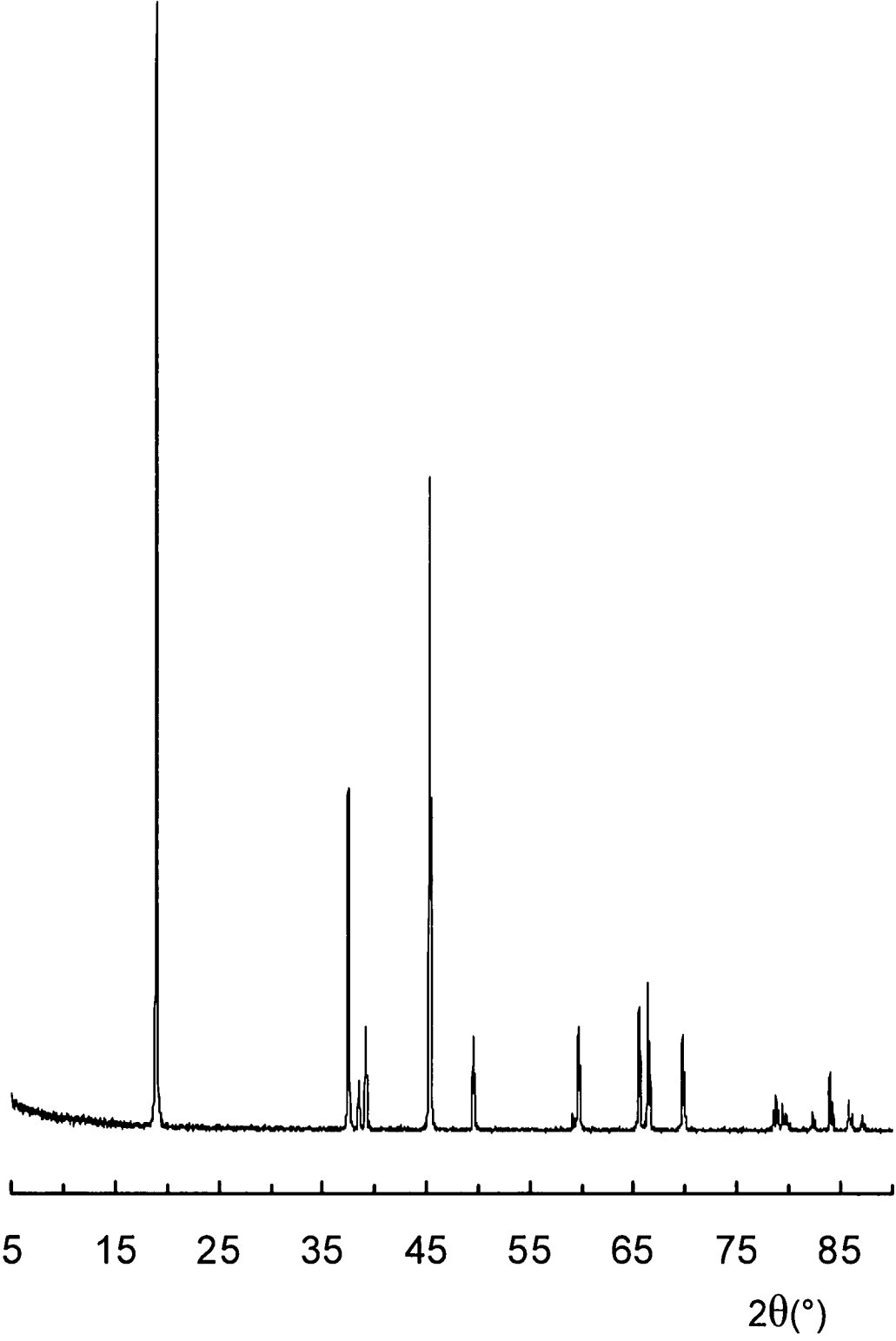


第8圖

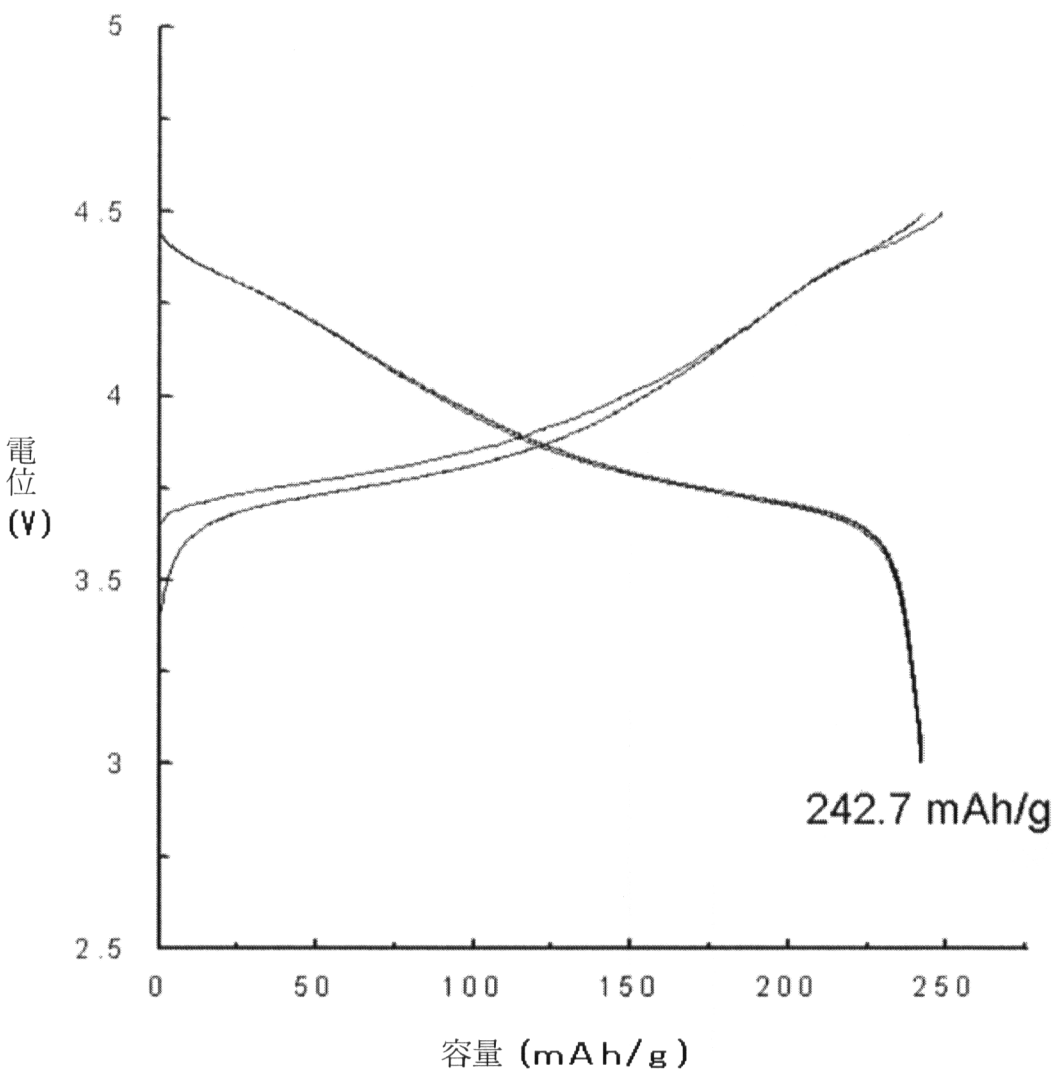




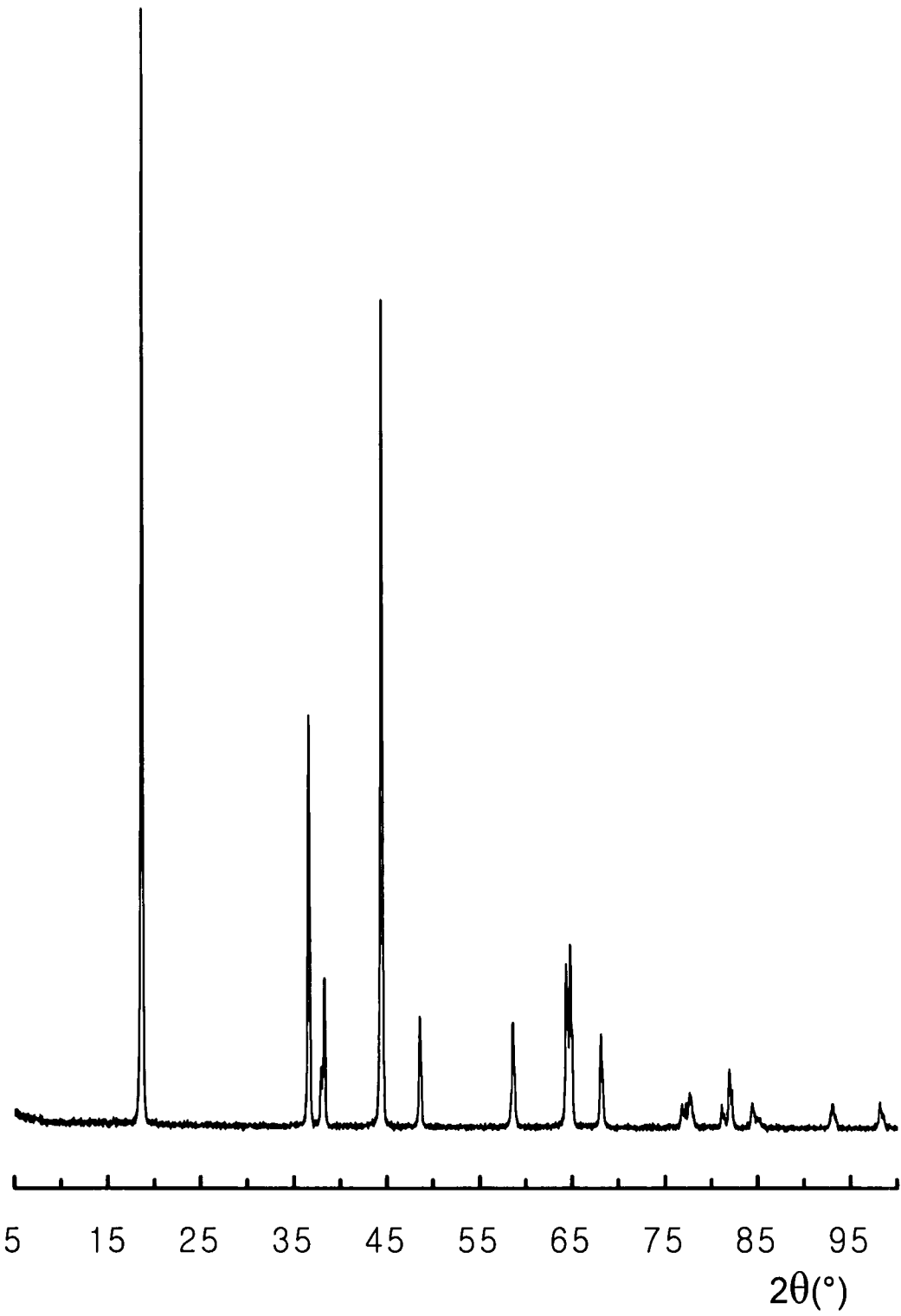
第9圖



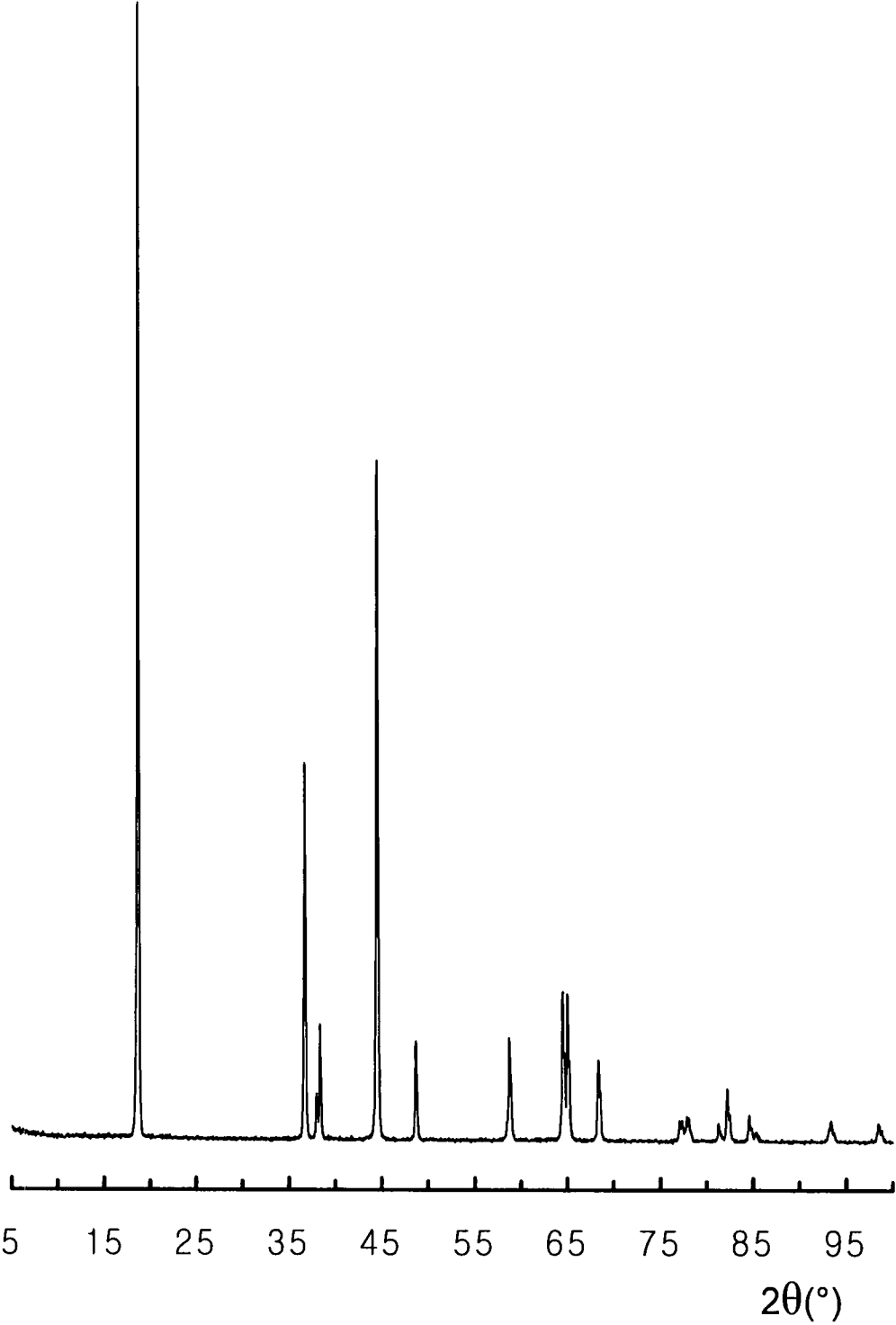
第10圖



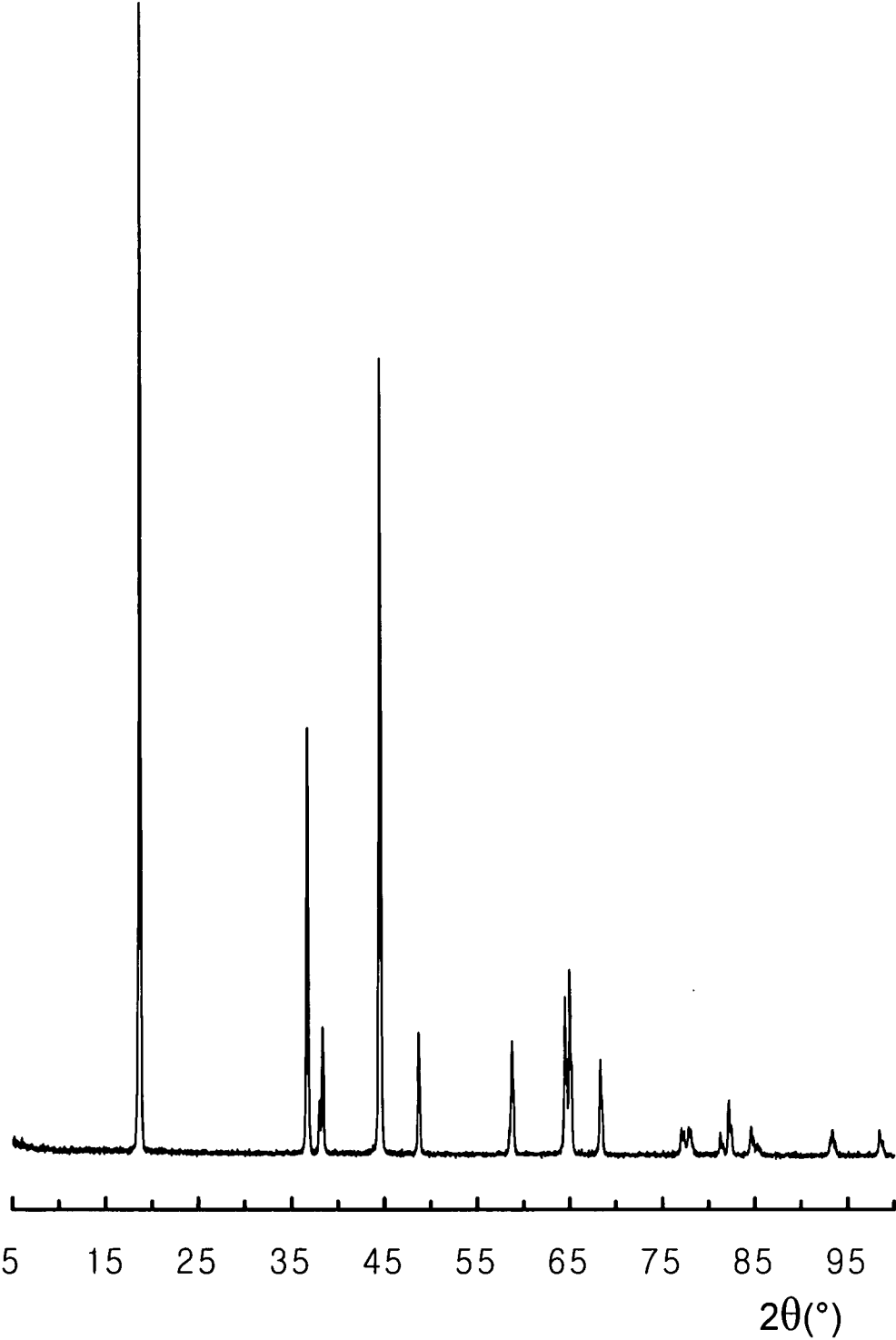
第11圖



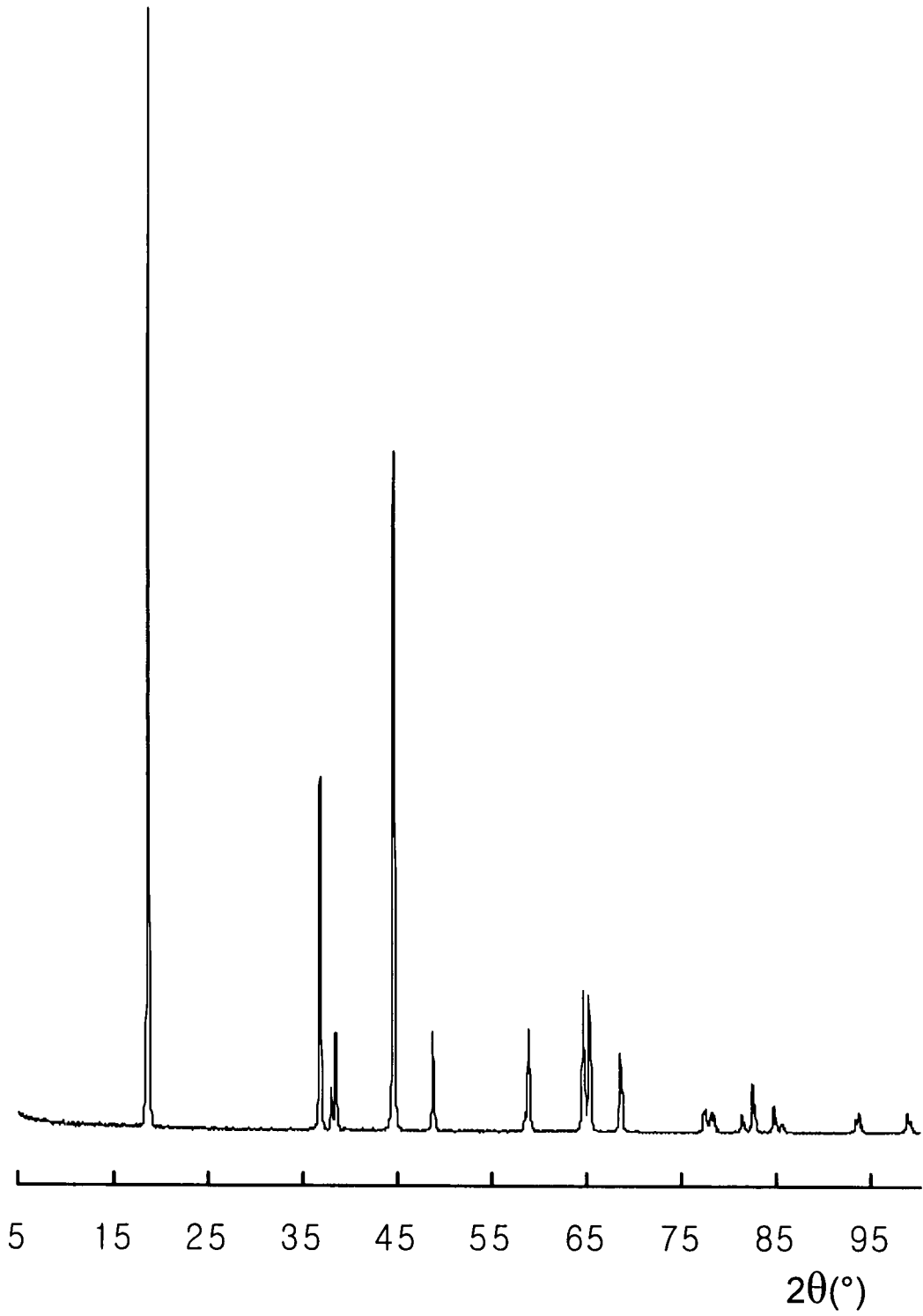
第12圖



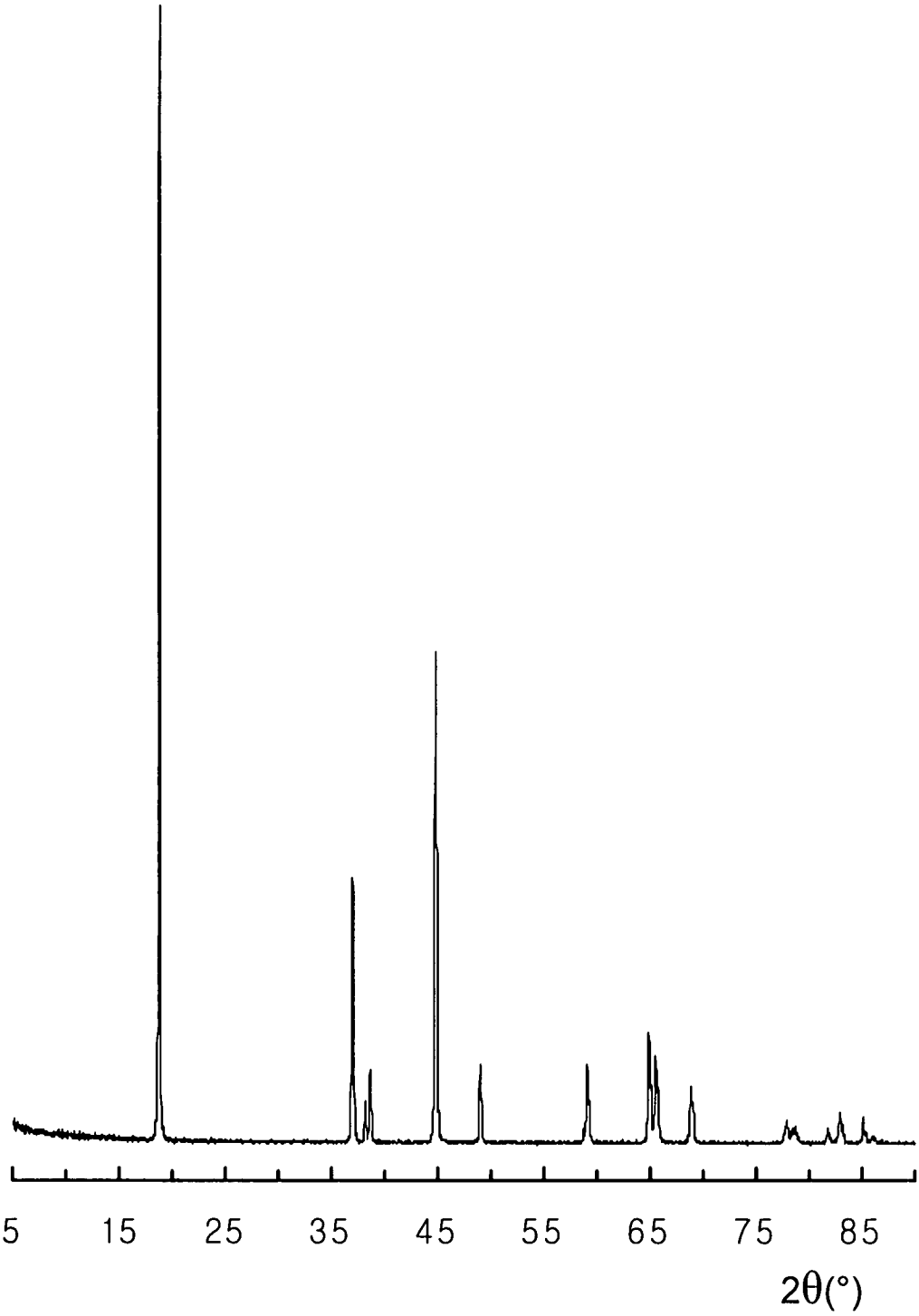
第13圖



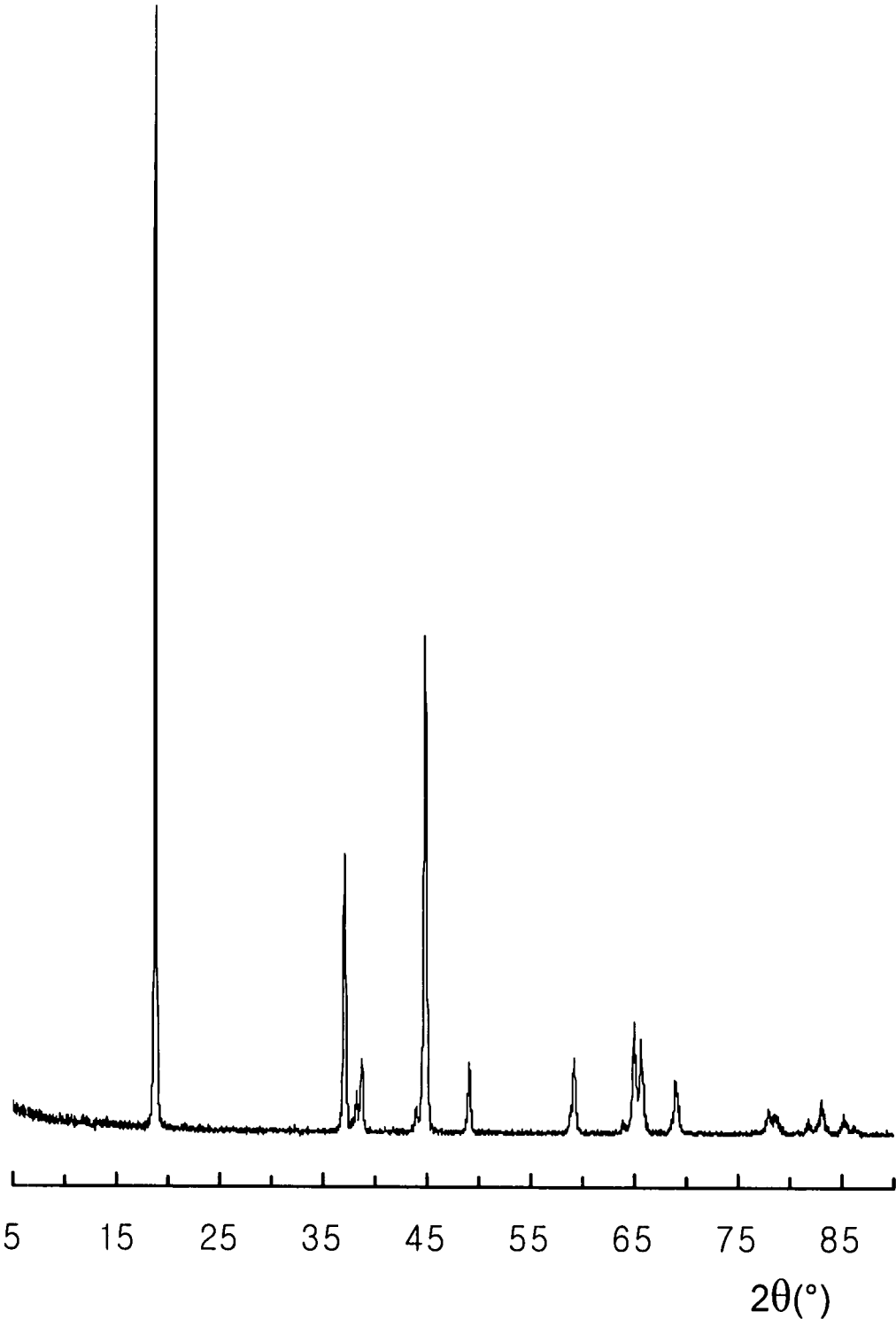
第14圖



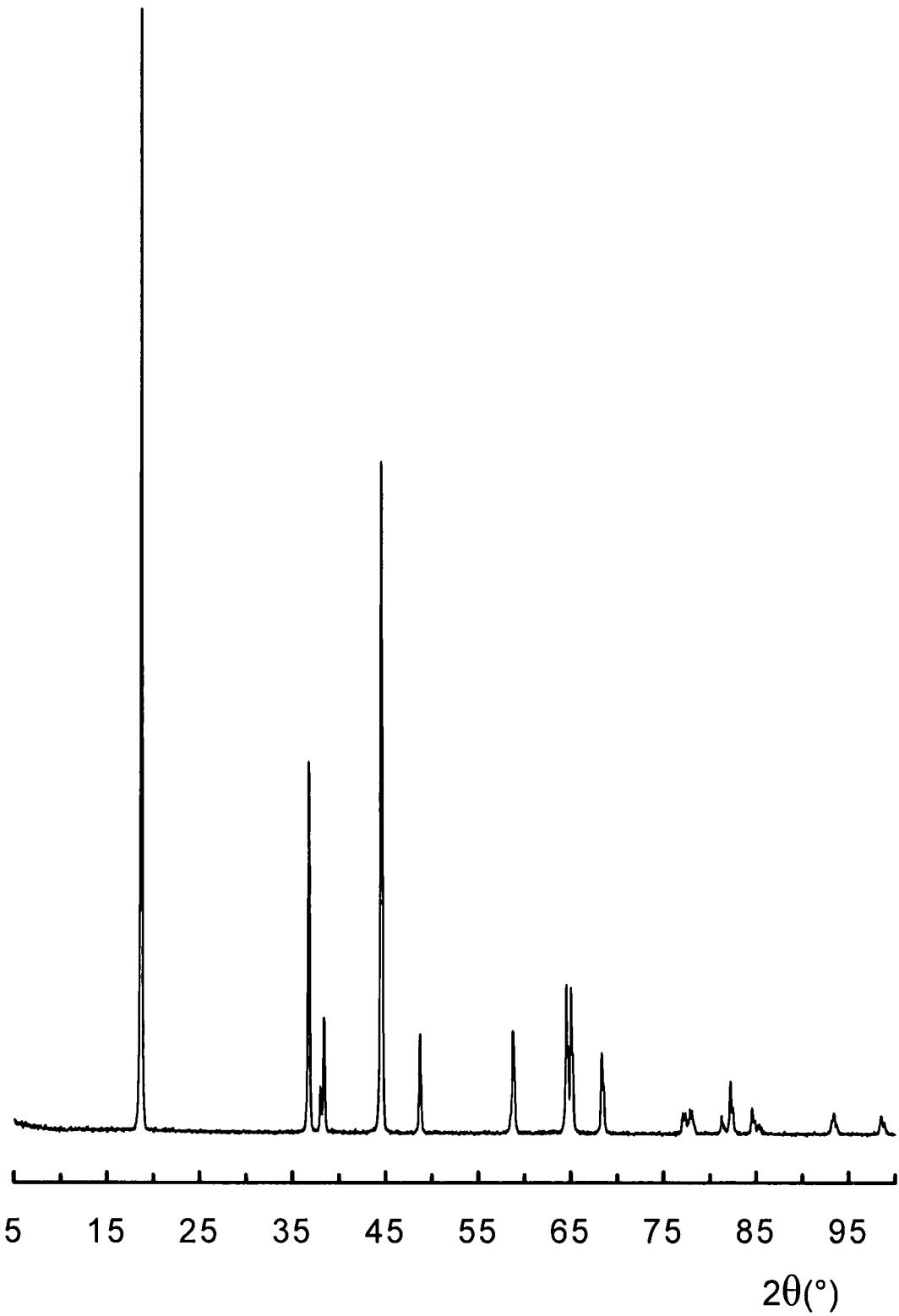
第15圖



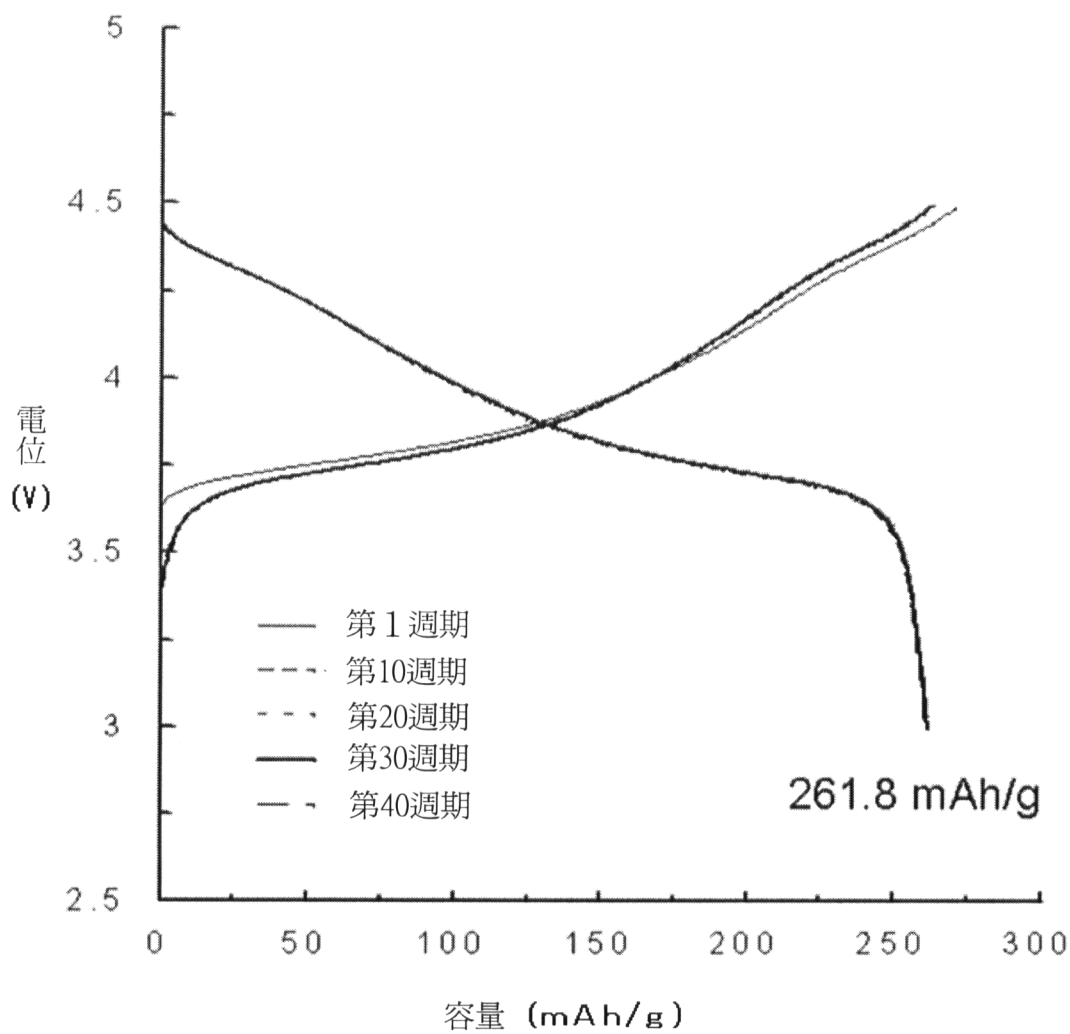
第16圖



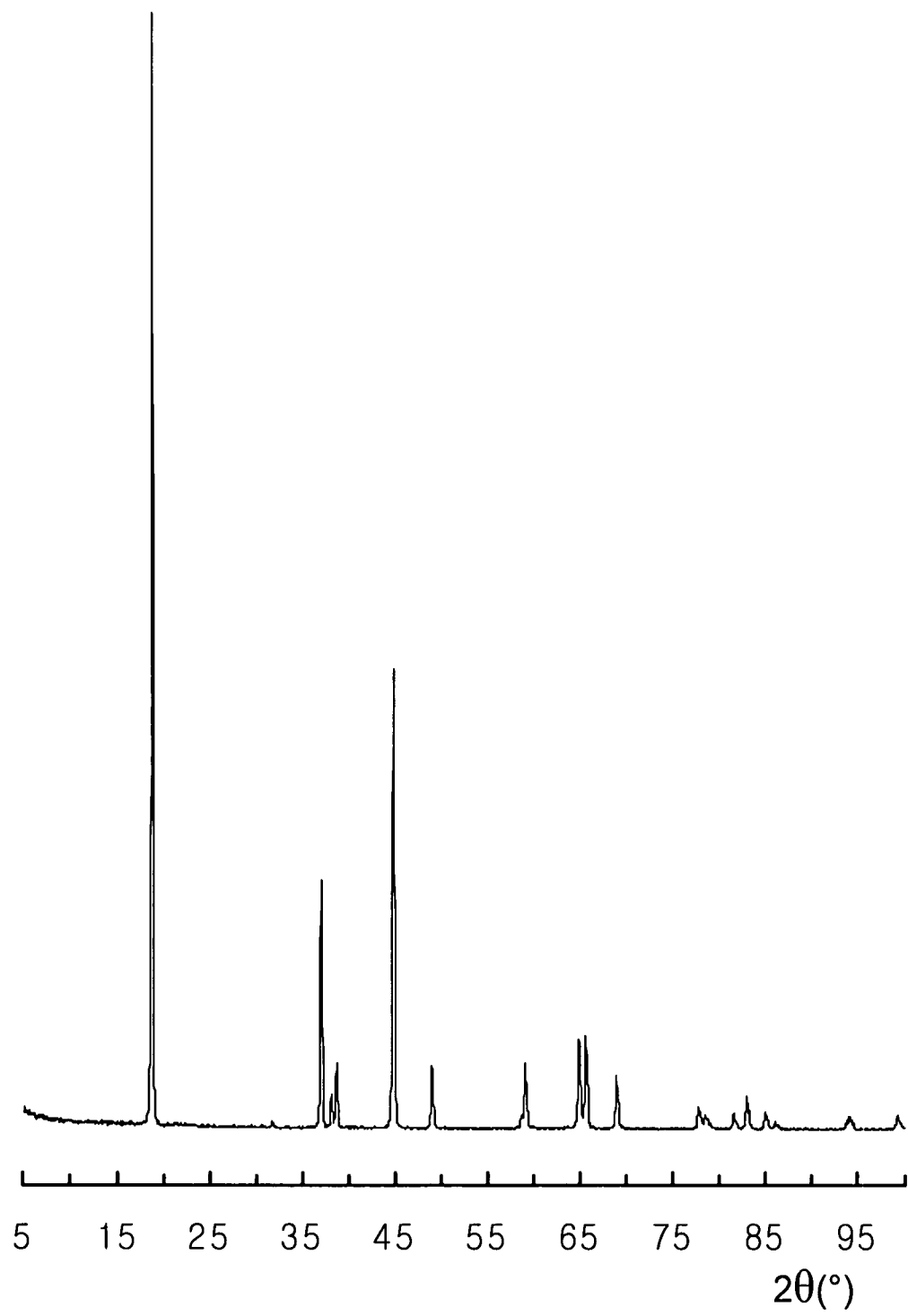
第17圖



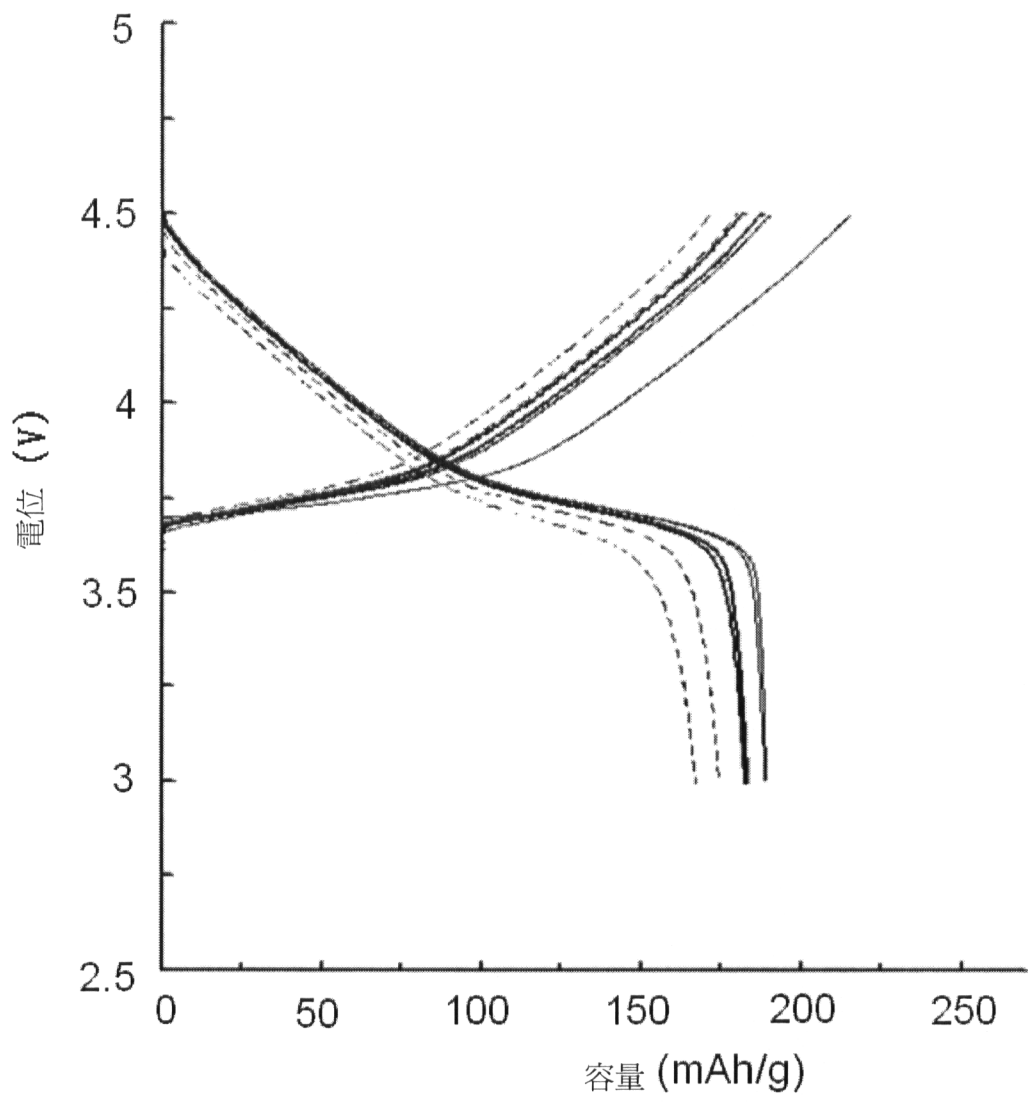
第18圖



第19圖



第20圖



第21圖