



(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 I484688 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：098137206

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 03 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/485 (2010.01)**H01M10/36 (2010.01)*

(30)優先權：2008/12/05 日本

JP2008-310555

(71)申請人：J X 日鑛日石金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：長瀨隆一 NAGASE, RYUICHI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

JP 2005-123180A

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

鋰離子電池用正極活性物質、使用該正極活性物質之二次電池用正極及使用二次電池正極之鋰離子二次電池

(57)摘要

一種鋰離子電池用正極活性物質，其特徵在於，以依據 JIS K5101-13-1 之方法所測得之對 NMP (N-甲基吡咯烷酮)的吸油量為每 100g 粉末在 30mL 以上、50mL 以下，以具有尖晶石構造或層狀構造之 $\text{Li}_a\text{Fe}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($1.0 < a/(w+x+y+z) < 1.3$, $0.8 < w+x+y+z < 1.1$) 所表示，且含有 Fe、Ni、Mn、Co 之成分中至少 3 成分以上。係關於一種油電混合車等車用或是負載調平等固定式等之大型用途的鋰離子電池用的正極活性物質，其課題在於提供一種具有必要之性能且塗佈性優異之正極活性物質、使用該正極活性物質之二次電池用正極、及使用二次電池正極之鋰離子二次電池。

公告本

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：98137206

※申請日：98.11.3

※IPC 分類：H01M 4/485 (2010.01)

H01M 10/36 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鋰離子電池用正極活性物質、使用該正極活性物質之二次電池用正極及使用二次電池正極之鋰離子二次電池

二、中文發明摘要：

一種鋰離子電池用正極活性物質，其特徵在於，以依據 JIS K5101-13-1 之方法所測得之對 NMP(N-甲基吡咯烷酮)的吸油量為每 100g 粉末在 30mL 以上、50mL 以下，~~※~~具有尖晶石構造或層狀構造之 $\text{Li}_a\text{Fe}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($1.0 < a/(w+x+y+z) < 1.3$, $0.8 < w+x+y+z < 1.1$) 所表示，且含有 Fe、Ni、Mn、Co 之成分中至少 3 成分以上。係關於一種油電混合車等車用或是負載調平等固定式等之大型用途的鋰離子電池用的正極活性物質，其課題在於提供一種具有必要之性能且塗佈性優異之正極活性物質、使用該正極活性物質之二次電池用正極、及使用二次電池正極之鋰離子二次電池。

三、英文發明摘要：

無

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）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：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種鋰離子電池用之正極活性物質，特別是關於一種可保有作為電池之良好機能，且具有優異之塗佈性之鋰離子電池用正極活性物質、使用該正極活性物質之二次電池用正極及使用該二次電池用正極之鋰離子二次電池。

【先前技術】

近年來，作為高能量密度電池，非水系之鋰二次電池的需求急速增高。該鋰二次電池，係由正極、負極、以及將存在於該等電極間之電解質加以保持之隔板的三個基本要素所構成。

正極及負極，係以如下方式被使用：於金屬箔或金屬網等集電器上載持活性物質、導電材、結合材，以及視需要於分散介質中混合分散有可塑劑之漿料。

鋰離子電池之正極活性物質，一般係使用含有鋰之過渡金屬氧化物。具體而言，係鈷酸鋰(LiCoO_2)、鎳酸鋰(LiNiO_2)、錳酸鋰(LiMn_2O_4)等，而為了改善特性（高容量化、循環特性、保存特性、減低內部電阻、充放電特性）、提高安全性，正進行將該等加以複合化。(參照專利文獻 1、專利文獻 2、專利文獻 3、專利文獻 4)。

最近，於車用、負載調平(load leveling)用等之大型用途中，係要求與迄今為止之行動電話用、個人電腦用不同

之特性，於車用中，係要求高容量、低電阻，而於負載調平中，則要求高容量、長壽命。

為了得到此等之特性，粉末特性自以前就很重要，但作為電極之製造上的課題，塗佈性係重要的因素。即使在少量程度之測試中可得到特定的特性，若量產時之塗佈性具有問題，則亦不可採用來作為材料。

然而，以往之鋰離子電池之正極活性物質，並無以改善特性(高容量化、循環特性、保存特性、減低內部電阻、充放電特性)、提高安全性為目的，而研究塗佈性的例子。

如上述，正極活性物質之塗佈性非常重要，即使鋰離子電池之正極活性物質本身其高容量化、循環特性、保存特性、減低內部電阻、充放電特性良好，若塗佈性不佳，則亦會發生下列問題：集電器與正極活性物質之密合不充分而產生空隙，且於充放電循環之過程中，容易發生脫落而產生空隙，導致電阻值上升，結果無法充分得到電池容量，不能充分確保電池之循環壽命。

記載有關於塗佈之技術的文獻，雖然具有下述之專利文獻(參照專利文獻 5)，但是其內容僅為輕描淡寫。亦即，此專利文獻 5，係一種對鋰離子電池用正極活性物質規定吸油量之先前技術，主要介紹以鋰鈦氧化物氧化物作為正極活性物質，使吸油量為每 100g 在 30g 以上、60g 以下，且平均粒徑 $1\sim 50\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.5\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 、粒子投影像之圓形度在 0.950 以上的技術。

又，提出下列課題：因形狀不均一流動性變差，導致

電極製作時與導電劑、黏合劑之混合時的處理並不佳，而難以均勻混合，且電解液之吸收、保持不十分，難以塗佈於集電器，因此無法製作循環特性優異之電池；因此，藉由使二次粒子之形狀為粒徑齊一之球狀，使處理良好，可良好地塗佈於集電器，並且設定規定之範圍的吸油量，藉此使電解液吸收、保持容易，而可製作循環特性優異之電池。

又，塗佈性中關於塗佈的部分，僅是稍微介紹了使正極活性物質之形狀為球狀有效而已(參照該文獻 5 段落[0027])。

且，此時，吸油量僅是因單純有助於循環特性而受到注意，並無吸油量與塗佈性之關聯。

專利文獻 1：日本特開平 1-294364 號公報

專利文獻 2：日本特開平 11-307094 號公報

專利文獻 3：日本特開 2005-285572 號公報

專利文獻 4：日本特開 2003-59490 號公報

專利文獻 5：日本特開 2001-192208 號公報

【發明內容】

本發明係關於一種油電混合車等車用或是負載調平等固定式等之大型用途的鋰離子電池用的正極活性物質，其課題在於提供一種具有必要之性能且塗佈性優異之正極活性物質、使用該正極活性物質之二次電池用正極、及使用該二次電池用正極之鋰離子二次電池。

有鑑於上述之課題，本發明提供以下之發明。

1)一種鋰離子電池用正極活性物質，其特徵在於，以依據 JIS K5101-13-1 之方法所測得之對 NMP(N-甲基吡咯烷酮(N-methylpyrrolidone))的吸油量為每 100g 粉末在 30mL 以上、50mL 以下，以具有尖晶石構造或層狀構造之 $\text{Li}_a\text{Fe}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($1.0 < a / (w+x+y+z) < 1.3$ ， $0.8 < w+x+y+z < 1.1$) 所表示，且含有 Fe、Ni、Mn、Co 之成分中至少 3 成分以上。

2)如上述 1)所記載之鋰離子電池用正極活性物質，其平均粒徑在 $4\mu\text{m}$ 以上、 $8\mu\text{m}$ 以下，比表面積在 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $1.6\text{m}^2/\text{g}$ 以下，敲緊密度在 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

3)一種鋰離子二次電池用正極，係使用有上述 1)或 2)所記載之正極活性物質。

4)一種鋰離子二次電池，係使用有上述 3)所記載之鋰離子二次電池用正極。

5)如 4)所記載之鋰離子二次電池，其係使用於車載或負載調平等之大型電池。

本發明之鋰離子電池用正極活性物質，藉由使依據 JIS K5101-13-1 之方法所測得之對 NMP(N-甲基吡咯烷酮)的吸油量為每 100g 粉末在 30mL 以上、50mL 以下，而具有可提供一種塗佈性優異且具高電池特性之正極活性物質的優異效果。

【實施方式】

本發明，其大型用途鋰離子電池用正極活性物質，不僅可顯現出特性，而且更理解其塗佈性為主要的因素，藉由規定與塗佈性有關的吸油量，特別是規定對塗佈時大多會使用之 NMP 的吸油量與塗佈性、粉末特性及特性顯現的關係，而提供一種塗佈性優異且具有高電池特性的正極活性物質。

本發明之鋰離子電池用正極活性物質，以依據 JIS K5101-13-1 之方法所測得之對 NMP(N-甲基吡咯烷酮)的吸油量為每 100g 粉末在 30mL 以上、50mL 以下，以具有尖晶石構造或層狀構造之 $\text{Li}_a\text{Fe}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($1.0 < a/(w+x+y+z) < 1.3$, $0.8 < w+x+y+z < 1.1$) 所表示，且含有 Fe、Ni、Mn、Co 之成分中至少 3 成分以上。

此處所稱之塗佈性，並非僅指將糊漿塗佈於集電器等時之性狀。當然使用的是可均勻且滑溜地進行塗佈之糊漿。

於本發明特別被視為問題的是，在均勻且滑溜地對集電器之表面進行塗佈後，加以乾燥去除糊漿內之溶劑，再進行加壓作為正極，但是該加壓後之表面會發生剝落或凹凸不平等。亦即，本發明之塗佈性，係指塗佈後之接著性、密合性為良好之意。

此時，集電器與正極活性物質之密合性會因不夠充分而產生空隙，或在充放電循環的過程發生剝落而容易產生空隙，因此使得電阻值上升，無法充分得到電池容量，且無法充分確保電池的循環壽命。

本發明人等，係著眼於此種量產時會造成問題的塗佈性，而對可滿足電池之特性，且塗佈性亦優異之粉體特性進行了詳細的研究。其結果，發現藉由使用以依據 JIS K5101-13-1 之方法所測得之對 NMP(N-甲基吡咯烷酮)的吸油量在特定範圍內且具有特定組成之含有鋰的過渡金屬氧化物，可得到高容量且低電阻，循環壽命亦為優異。

吸油量若每 100g 粉末未達 30mL 時，則如下述實施例所示，塗佈性將會不夠充分。又，當吸油量為每 100g 粉末超過 50mL 時，亦同樣地塗佈性將會變差。亦即存在適當的吸油量。

此吸油量係每 100g 粉末在 30mL 以上、50mL 以下。作為於以往整體之粉體特性(粒度分布、比表面積及敲緊密度等)不曾有過之可簡便掌握材料表面特性的手段而言，吸油量為有效的手段。

所提供之正極材，為含有鋰之過渡金屬氧化物。較佳為具有周期表內之過渡金屬的 1 種或 1 種以上之與鋰的複合氧化物，過渡金屬特別是以 Mn、Fe、Co、Ni 為佳。結晶構造並無特別加以限制，只要是鋰可插入、脫離的構造即可。通常，以尖晶石構造或層狀構造為佳。

又，Li 相對全部金屬的比例，以超過 1.0、未達 1.3 為佳。其係由於若在 1.0 以下時，則將難以保持穩定的結晶構造，若在 1.3 以上，則無法確保高容量之故。亦即，必須要在 $(1.0 < a / (w+x+y+z) < 1.3, 0.8 < w+x+y+z < 1.1)$ 的範圍。

JIS K5101-13-1 之吸油量的測定，係以下述方法來

進行。將一定量的樣品(5g)置於玻璃板等之測定板，然後以滴定管每次 4、5 滴緩慢地加入吸收之油(此時為 NMP)。每次，皆以平刮刀將油揉入樣品。

重複上述動作，持續滴下至產生油與樣品之凝塊為止。之後，每次滴下 1 滴，重複使其完全揉合。然後，以糊漿具有滑溜之硬度時為終點。使此糊漿成為不會破裂、散掉之可展開且稍稍附著於測定板之程度者。使至終點前所需要的時間為 20~25 分鐘。將至終點之滴下量換算成每 100g 樣品，來作為吸油量。

並且，於粉體特性，較佳為平均粒徑在 $4\mu\text{m}$ 以上、 $8\mu\text{m}$ 以下，比表面積在 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $1.6\text{m}^2/\text{g}$ 以下，敲緊密度在 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。較理想為，平均粒徑在 $5\mu\text{m}$ 以上、 $7\mu\text{m}$ 以下，比表面積在 $1.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下，敲緊密度在 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。若脫離此等之範圍，則有時會難以確保高容量，且會對塗佈性造成影響。

亦即，藉由使平均粒徑在 $4\mu\text{m}$ 以上、 $8\mu\text{m}$ 以下，比表面積在 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $1.6\text{m}^2/\text{g}$ 以下，敲緊密度在 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，即藉由使平均粒徑、比表面積、敲緊密度在特定的範圍，可得到高容量、低電阻、循環壽命更加優異之材料。

可使用此等之正極活性物質，來製作鋰離子電池用之正極，並且使用此正極來製造鋰離子電池。

實施例

以下，根據實施例及比較例來加以說明。另，本實施例僅為一例示，本發明並非受限於此例示。亦即，亦包含本發明之技術思想所含之其他態樣或變形。

(實施例 1 及比較例 1)

藉由使用 Ni、Mn、Co 之氯化物溶液與碳酸鋰的濕法，製得前驅物之碳酸鹽。將其乾燥後，進行氧化處理，製得正極材料。正極材中之 Li、Ni、Mn、Co 含量係以 ICP 來加以測定， $\text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co} = 1 : 1 : 1$ ，確認 Li 與全部金屬之比 (Li／金屬比) 為 1.05。此係代表之正極材料。

變換各種氧化處理的條件，製得表 1 所示之吸油量的正極材料。吸油量的測定係依據 JIS K5101-13-1 來進行。

令平均粒徑為藉由雷射繞射法所測得之粒度分布中 50% 的直徑，比表面積為 BET 值，敲緊密度為 200 次敲緊後之密度。將此等之結果記載於表 1。

[表 1]

(Ni : Mn : Co = 1 : 1 : 1)

試樣 號碼	NMP 吸油量	塗佈性	平均粒徑	比表面積	敲緊密度	初期 放電量
	mL/100g		μm	m^2/g	g/cc	mAh/g
1B	20	×	5.5	1.47	1.6	150
2B	20	×	3.0	1.80	1.3	140
3B	20	×	4.5	1.67	1.4	145
4B	20	×	5.5	1.47	1.4	145
5A	30	○	5.3	1.36	2.0	155
6A	40	○	5.8	1.30	1.8	156
7A	40	○	3.5	1.70	1.4	153
8A	40	○	4.6	1.63	1.4	154
9A	40	○	5.5	1.45	1.4	155
10A	50	○	6.0	1.25	1.7	153
11B	60	×	6.2	1.12	1.6	148

使用此正極材料與作為導電材之乙炔黑、作為黏合劑之聚偏二氟乙烯，分別以 85 : 8 : 7 之比例加以秤量，然後將材料與導電材混合於有機溶劑(N-甲基吡咯烷酮)中溶解有黏合劑者，進行漿體化，塗佈於 Al 箔上，乾燥後進行加壓，製成正極。

以目視確認加壓後塗佈的狀態，從塗佈面之平滑性、塗佈之容易度、加壓後膜有無剝落等，以 ○× 來加以評價。加壓後之膜無發生剝落、膜表面呈平滑者評價為 ○，塗佈面發生有條紋者、或因為剝落而在表面產生有凹凸者則評

價為×。

製作相對電極為 Li 之評價用的 2032 型硬幣電池(coin cell)，使用將 1M-LiPF₆ 溶解於 EC-DMC(1:1)者作為電解液，充電條件為 4.3V，放電條件為 3.0V，進行充放電。初期放電量之確認係以 0.1C 之充放電的放電量來加以確認。此結果同樣地彙整於表 1。

表 1 所示之試樣號碼 5A~10A 為實施例 1，試樣號碼 1B~4B 及試樣號碼 11B 則為比較例 1。

試樣號碼 1B~4B 的 NMP 吸油量皆為 20mL/100g，塗佈性皆為×。另，試樣號碼 11B 的 NMP 吸油量雖然為 60mL/100g，但是塗佈性為×。亦即，過量的吸油量，塗佈性係呈不佳的結果。另，平均粒徑、比表面積、敲緊密度在本案請求項 2 所規定之範圍外者，初期放電量有更加變低的傾向，顯示出塗佈性之不良會進一步使得充放電特性之下降更為惡化。

相對於此，於本發明之範圍的試樣號碼 5A~10A(實施例 1)的 NMP 吸油量，皆為 30mL/100g~50mL/100g，塗佈性皆良好，為○。另，關於平均粒徑、比表面積、敲緊密度，稍微脫離本案請求項 2 所規定之範圍者，雖然初期放電量有些許變低的傾向，但並非影響初期放電量之主要因素。

亦即，可知吸油量在本發明之範圍者，平均粒徑、比表面積、敲緊密度之些許的變更，並不會對初期放電量造成太大的影響。然而，平均粒徑、比表面積、敲緊密度當

然還是以在本發明之適合的範圍為佳。

(實施例 2 及比較例 2)

藉由使用 Fe、Ni、Mn、Co 之氯化物溶液與碳酸鋰的濕法，製得前驅物之碳酸鹽。將其乾燥後，變換各種氧化處理的條件，製得表 2 之組成的正極材料 $\text{Li}_a\text{Fe}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 。正極材中之 Li、Fe、Ni、Mn、Co 含量係以 ICP 來加以測定。

吸油量的測定係依據 JIS K5101-13-1 來進行。令平均粒徑為藉由雷射繞射法所測得之粒度分布中 50% 的直徑，比表面積為 BET 值，敲緊密度為 200 次敲緊後之密度。將此等之結果記載於表 2。

[表 2]

試樣 號碼	組成		NMP 吸油量 mL/100g	塗 佈 性	平均 粒徑	比表 面積	敲緊 密度	初期 放電量
	w+x+y+z	a/(w+x+y+z)			μm	m^2/g	g/cc	mAh/g
21B	0.8	0.98	20	×	4.5	1.32	1.7	125
22A'	0.8	1.05	30	○	5.5	1.28	1.7	135
23B	0.8	1.32	20	×	6.3	1.22	1.8	128
24A'	1.0	0.98	30	○	5.2	1.48	1.7	150
25A	1.0	1.05	30	○	5.8	1.34	1.6	156
26A'	1.0	1.32	30	○	6.5	1.29	1.5	154
27B	1.1	0.98	20	×	4.2	1.58	1.1	142
28A'	1.1	1.05	30	○	4.9	1.55	1.2	148
29B	1.1	1.32	20	×	5.8	1.48	1.2	146

使用此正極材料與作為導電材之乙炔黑、作為黏合劑之聚偏二氟乙烯，分別以 85：8：7 之比例加以秤量，然後將材料與導電材混合於有機溶劑(N-甲基吡咯烷酮)中溶解有黏合劑者，進行漿體化，塗佈於 Al 箔上，乾燥後進行加壓，製成正極。

以目視確認加壓後塗佈的狀態，從塗佈面之平滑性、塗佈之容易度、加壓後膜有無剝落等，以○×來加以評價。加壓後之膜無發生剝落、膜表面呈平滑者評價為○，塗佈面發生有條紋者、或因為剝落而在表面產生有凹凸者則評價為×。

製作相對電極為 Li 之評價用的 2032 型硬幣電池，使用將 1M-LiPF₆ 溶解於 EC-DMC(1：1)者作為電解液，充電條件為 4.3V，放電條件為 3.0V，進行充放電。初期放電量之確認係以 0.1C 之充放電的放電量來加以確認。此結果同樣地彙整於表 2。

表 2 所示之試樣號碼 21B、23B、27B、29B 為比較例 2，試樣號碼 22A、24A'、25A、26A'、28A' 則為包含於本發明之實施例 2。

試樣號碼 21B 之 $a/(w+x+y+z)$ 稍微較小，吸油量小。此結果，塗佈性差。金屬元素與 Li 之組成 $(w+x+y+z、a/(w+x+y+z))$ 皆在本案請求項 1 所規定之範圍外。當組成在本發明之範圍外時，初期放電量有變低的傾向。

23B、27B、29B 亦同樣地吸油量小。此結果，塗佈性差。

相對於此，試樣號碼 22A、24A'、25A、26A'、28A' 任一者吸油量皆大，此結果，塗佈性獲得提升。

亦即，當金屬元素與 Li 之組成 $(w+x+y+z \cdot a / (w+x+y+z))$ 皆在本案請求項 1 所規定之範圍外時，初期放電量有變低的傾向。而金屬元素與 Li 之組成 $(w+x+y+z \cdot a / (w+x+y+z))$ 組成在本案請求項 1 所規定之範圍者，可得到充放電量亦高的結果。另，平均粒徑、比表面積、敲緊密度，除了試樣號碼 28A' 外，雖然皆在本案請求項 2 所規定之範圍內，但是此時，初期放電量些許變低。然而，可知其並非影響初期放電量之主要因素。平均粒徑、比表面積、敲緊密度當然以在本案請求項 2 所規定之範圍內為佳。

於組成在請求項範圍內之情形，以下述實施例來說明金屬元素之不同所造成的影響。

(實施例 3 及比較例 3)

藉由使用 Ni、Mn、Fe 之氯化物溶液與碳酸鋰的濕法，製得前驅物之碳酸鹽。將其乾燥後，進行氧化處理，製得正極材料。正極材中之 Li、Ni、Mn、Fe 含量係以 ICP 來加以測定， $Ni:Mn:Fe=6:3:1$ ，確認 Li 與全部金屬之比 (Li/金屬比) 為 1.02。

變換各種氧化處理的條件，製得表 3 所示之吸油量的正極材料。

吸油量、平均粒徑、比表面積及敲緊密度之測定，係以與上述實施例相同的方法來進行，將此等之結果記載於表 3。

又，正極之製造方法與加壓後塗佈狀況之評價及硬幣電池之初期放電量評價，亦以與上述實施例相同的方法來進行，並將此結果彙整於表 3。

[表 3]

(Ni : Mn : Fe = 6 : 3 : 1)

試樣號碼	NMP 吸油量	塗佈性	平均粒徑	比表面積	敲緊密度	初期放電量
	mL／100g		μm	m ² ／g	g／cc	mAh／g
30B	20	×	5.8	1.50	1.6	160
31B	20	×	3.8	1.70	1.3	155
32B	20	×	5.6	1.68	1.4	153
33B	20	×	5.5	1.48	1.4	158
34A	30	○	5.5	1.32	2.0	174
35A	40	○	5.8	1.38	1.8	175
36A′	40	○	3.6	1.72	1.4	172
37A′	40	○	4.8	1.64	1.4	173
38A′	40	○	5.5	1.48	1.4	173
39A	50	○	6.0	1.25	1.7	173
39B	60	×	6.5	1.18	1.8	162

表 3 所示之試樣號碼 34A、35A、36A′、37A′、38A′、39A 為包含於本發明之實施例 3。相對於此，試樣號碼 30B、31B、32B、33B、39B 則為比較例 3。

試樣號碼 30B、31B、32B、33B 之比較例 3 的 NMP 吸油量皆為 20mL／100g，塗佈性皆為×

油量為 60mL/100g，塗佈性為×。亦即，過量的吸油量，塗佈性係呈不佳的結果。另，平均粒徑、比表面積、敲緊密度在本案請求項 2 所規定之範圍外者，初期放電量有更加變低的傾向，顯示出塗佈性之不良會進一步使得充放電特性之下降更為惡化。

相對於此，於本發明之範圍的試樣號碼 34A、35A、36A'、37A'、38A'、39A 的 NMP 吸油量，皆為 30mL/100g ~ 50mL/100g，塗佈性皆良好，為○。另，關於平均粒徑、比表面積、敲緊密度，稍微脫離本案請求項 2 所規定之範圍者，雖然初期放電量有些許變低的傾向，但並非影響初期放電量之主要因素。

亦即，可知吸油量在本發明之範圍者，平均粒徑、比表面積、敲緊密度之些許的變更，並不會對初期放電量造成太大的影響。然而，平均粒徑、比表面積、敲緊密度當然還是以在本發明之適合的範圍為佳。

(實施例 4 及比較例 4)

藉由使用 Ni、Co、Fe 之氯化物溶液與碳酸鋰的濕法，製得前驅物之碳酸鹽。將其乾燥後，進行氧化處理，製得正極材料。正極材中之 Li、Ni、Co、Fe 含量係以 ICP 來加以測定，Ni:Co:Fe=7:2:1，確認 Li 與全部金屬之比(Li/金屬比)為 1.04。

變換各種氧化處理的條件，製得表 4 所示之吸油量的正極材料。吸油量、平均粒徑、比表面積及敲緊密度之測定，係以與上述實施例相同的方法來進行，將此等之結果

記載於表 4。

又，正極之製造方法與加壓後塗佈狀況之評價及硬幣電池之初期放電量評價，亦以與上述實施例相同的方法來進行，並將此結果彙整於表 4。

[表 4]

(Ni : Co : Fe = 7 : 2 : 1)

試樣 號碼	NMP 吸油量	塗佈性	平均粒徑	比表面積	敲緊密度	初期 放電量
	mL/100g		μm	m^2/g	g/cc	mAh/g
40B	20	×	6.5	1.37	1.6	170
41B	20	×	3.6	1.72	1.3	165
42B	20	×	5.2	1.68	1.4	158
43B	20	×	6.6	1.42	1.4	161
44A	30	○	6.2	1.28	2.0	188
45A	40	○	5.8	1.30	1.9	187
46A'	40	○	3.5	1.68	1.4	185
47A'	40	○	5.5	1.64	1.4	184
48A'	40	○	6.3	1.33	1.4	186
49A	50	○	6.2	1.22	1.7	184
49B	60	×	6.2	1.12	1.6	172

表 4 所示之試樣號碼 44A、45A、46A'、47A'、48A'、49A 為包含於本發明之實施例。相對於此，試樣號碼 40B ~ 43B、49B 則為脫離本發明之比較例。

試樣號碼 40B ~ 43B 之比較例 4 的 NMP 吸油量皆為

20mL/100g，塗佈性皆為×。另，49B 比較例的 NMP 吸油量為 60mL/100g，塗佈性為×。亦即，過量的吸油量，塗佈性係呈不佳的結果。另，平均粒徑、比表面積、敲緊密度在本案請求項 2 所規定之範圍外者，初期放電量有更加變低的傾向，顯示出塗佈性之不良會進一步使得充放電特性之下降更為惡化。

相對於此，於本發明之範圍的試樣號碼 44A、45A、46A'、47A'、48A'、49A 實施例 4 的 NMP 吸油量，皆為 30mL/100g~50mL/100g，塗佈性皆良好，為○。另，關於平均粒徑、比表面積、敲緊密度，稍微脫離本案請求項 2 所規定之範圍者，雖然初期放電量有些許變低的傾向，但並非影響初期放電量之主要因素。

亦即，可知吸油量在本發明之範圍者，平均粒徑、比表面積、敲緊密度之些許的變更，並不會對初期放電量造成太大的影響。然而，平均粒徑、比表面積、敲緊密度當然還是以在本發明之適合的範圍為佳。

(實施例 5 及比較例 5)

藉由使用 Mn、Co、Fe 之氯化物溶液與碳酸鋰的濕法，製得前驅物之碳酸鹽。將其乾燥後，進行氧化處理，製得正極材料。正極材中之 Li、Mn、Co、Fe 含量係以 ICP 來加以測定，Mn:Co:Fe=1:8:1，確認 Li 與全部金屬之比(Li/金屬比)為 1.02。

變換各種氧化處理的條件，製得表 5 所示之吸油量的正極材料。

吸油量、平均粒徑、比表面積及敲緊密度之測定，係以與上述實施例相同的方法來進行，將此等之結果記載於表 5。

又，正極之製造方法與加壓後塗佈狀況之評價及硬幣電池之初期放電量評價，亦以與上述實施例相同的方法來進行，並將此結果彙整於表 5。

[表 5]

(Mn : Co : Fe = 1 : 8 : 1)

試樣號碼	NMP 吸油量	塗佈性	平均粒徑	比表面積	敲緊密度	初期放電量
	mL/100g		μm	m^2/g	g/cc	mAh/g
50B	20	×	5.5	1.27	1.7	145
51B	20	×	3.2	1.72	1.3	135
52B	20	×	5.2	1.62	1.4	140
53B	20	×	5.6	1.37	1.4	138
54A	30	○	5.8	1.28	2.0	152
55A	40	○	5.2	1.40	1.8	150
56A'	40	○	3.8	1.66	1.3	149
57A'	40	○	4.6	1.62	1.4	151
58A'	40	○	5.5	1.45	1.4	150
59A'	50	○	6.0	1.22	1.7	149
59B	60	×	6.2	1.17	1.6	142

表 5 所示之試樣號碼 54A、55A、56A'、57A'、58A'、59A' 為包含於本發明之實施例 5。相對於此，試樣號碼 50B、

51B、52B、53B、59B 則為比較例 5。

試樣號碼 50B、51B、52B、53B(比較例 5)的 NMP 吸油量皆為 20mL/100g，塗佈性皆為×。另，此比較例之試樣號碼 59B 的 NMP 吸油量為 60mL/100g，塗佈性為×。亦即，過量的吸油量，塗佈性係呈不佳的結果。另，平均粒徑、比表面積、敲緊密度在本案請求項 2 所規定之範圍外者，初期放電量有更加變低的傾向，顯示出塗佈性之不良會進一步使得充放電特性之下降更為惡化。

相對於此，於本發明之範圍的試樣號碼 54A、55A、56A'、57A'、58A'、59A'的 NMP 吸油量，皆為 30mL/100g～50mL/100g，塗佈性皆良好，為○。另，關於平均粒徑、比表面積、敲緊密度，稍微脫離本案請求項 2 所規定之範圍者，雖然初期放電量有些許變低的傾向，但並非影響初期放電量之主要因素。

亦即，可知吸油量在本發明之範圍者，平均粒徑、比表面積、敲緊密度之些許的變更，並不會對初期放電量造成太大的影響。然而，平均粒徑、比表面積、敲緊密度當然還是以在本發明之適合的範圍為佳。

(實施例 6 及比較例 6)

藉由使用 Fe、Ni、Mn、Co 之氯化物溶液與碳酸鋰的濕法，製得前驅物之碳酸鹽。將其乾燥後，進行氧化處理，製得正極材料。正極材中之 Li、Mn、Co、Fe 含量係以 ICP 來加以測定，Fe：Ni：Mn：Co=1：6：1：2，確認 Li 與全部金屬之比(Li/金屬比)為 1.05。

變換各種氧化處理的條件，製得表 6 所示之吸油量的正極材料。

吸油量、平均粒徑、比表面積及敲緊密度之測定，係以與上述實施例相同的方法來進行，將此等之結果記載於表 6。

又，正極之製造方法與加壓後塗佈狀況之評價及硬幣電池之初期放電量評價，亦以與上述實施例相同的方法來進行，並將此結果彙整於表 6。

[表 6]

(Fe : Ni : Mn : Co = 1 : 6 : 1 : 2)

試樣 號碼	NMP 吸油量	塗佈性	平均粒徑	比表面積	敲緊密度	初期 放電量
	mL/100g		μm	m^2/g	g/cc	mAh/g
60B	20	×	5.2	1.32	1.7	165
61B	20	×	3.3	1.80	1.3	162
62B	20	×	4.2	1.67	1.4	160
63B	20	×	5.1	1.52	1.4	160
64A	30	○	5.3	1.32	2.0	175
65A	40	○	5.8	1.40	1.8	176
66A'	40	○	3.5	1.62	1.4	174
67A'	40	○	4.8	1.64	1.4	174
68A'	40	○	5.8	1.52	1.4	175
69A	50	○	6.2	1.18	1.7	173
69B	60	×	6.4	1.24	1.6	163

表 6 所示之試樣號碼 64A、65A、66A'、67A'、68A'、69A 為包含於本發明之實施例 6。相對於此，試樣號碼 60B、61B、62B、63B、69B 則比較例 6。

試樣號碼 60B、61B、62B、63B(比較例 6)的 NMP 吸油量皆為 20mL/100g，塗佈性皆為×。另，包含於比較例 6 之 69B 的 NMP 吸油量為 60mL/100g，塗佈性為×。亦即，過量的吸油量，塗佈性係呈不佳的結果。另，平均粒徑、比表面積、敲緊密度在本案請求項 2 所規定之範圍外者，初期放電量有更加變低的傾向，顯示出塗佈性之不良會進一步使得充放電特性之下降更為惡化。

相對於此，於本發明之範圍的試樣號碼 64A、65A、66A'、67A'、68A'、69A(實施例 6)的 NMP 吸油量，皆為 30mL/100g~50mL/100g，塗佈性皆良好，為○。另，關於平均粒徑、比表面積、敲緊密度，稍微脫離本案請求項 2 所規定之範圍者，雖然初期放電量有些許變低的傾向，但並非影響初期放電量之主要因素。

亦即，可知吸油量在本發明之範圍者，平均粒徑、比表面積、敲緊密度之些許的變更，並不會對初期放電量造成太大的影響。然而，平均粒徑、比表面積、敲緊密度當然還是以在本發明之適合的範圍為佳。

從以上之實施例與比較例的比對可知，本發明之實施例所示者，任一者皆是作為鋰離子電池正極材用正極活性物質之優異的物質。

另，無論正極材之組成(w、x、y、z)、導電材之種類(乙

炔黑、石墨等)、黏合劑之種類(聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯醯胺樹脂等)為何，吸油量與塗佈性皆呈大致相同的傾向。

產業上之可利用性

本發明之鋰離子電池用正極活性物質，藉由使依據 JIS K5101-13-1 之方法所測得之對 NMP(N-甲基吡咯烷酮)的吸油量為每 100g 粉末在 30mL 以上、50mL 以下，而具有可提供一種塗佈性優異且具高電池特性之正極活性物質的優異效果，因此有益於今後所需之大型用途之鋰離子電池的正極材。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1.一種鋰離子電池用正極活性物質，其特徵在於：

以依據 JIS K5101-13-1 之方法所測得之對 NMP(N-甲基吡咯烷酮)的吸油量為每 100g 粉末在 30mL 以上、50mL 以下，以具有尖晶石構造或層狀構造之 $\text{Li}_a\text{Fe}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($1.0 < a / (w+x+y+z) < 1.3$ ， $0.8 < w+x+y+z < 1.1$) 所表示，且含有 Fe、Ni、Mn、Co 之成分中至少 3 成分以上。

2.如申請專利範圍第 1 項之鋰離子電池用正極活性物質，其平均粒徑在 $4\mu\text{m}$ 以上、 $8\mu\text{m}$ 以下，比表面積在 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $1.6\text{m}^2/\text{g}$ 以下，敲緊密度在 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

3.一種鋰離子二次電池用正極，係使用有申請專利範圍第 1 或 2 項之正極活性物質。

4.一種鋰離子二次電池，係使用有申請專利範圍第 3 項之鋰離子二次電池用正極。

5.如申請專利範圍第 4 項之鋰離子二次電池，其係使用於車載或負載調平等之大型電池。

八、圖式：

(無)