

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97137282

※申請日期：97年09月26日

※IPC分類：H01M 4/52 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 鋰複合金屬氧化物及非水電解質蓄電池
(英)

4/52
0019 53/00
H01M 2/16

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 住友化學股份有限公司

(英) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

代表人：(中) 1. 米倉 弘昌

(英) 1. YONEKURA, HIROMASA

地址：(中) 日本國東京都中央區新川二丁目二七番一號

(英) 27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JAPAN

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 彼得洛 塞德里克

(英) PITTELOUD, CEDRIC

國籍：(中) 瑞士

(英) SWITZERLAND

2. 姓名：(中) 今成 裕一郎

(英) IMANARI, YUICHIRO

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 中根 堅次

(英) NAKANE, KENJI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97137282

※申請日期：97年09月26日

※IPC分類：H01M 4/52 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 鋰複合金屬氧化物及非水電解質蓄電池
(英)

4/52
0019 53/00
H01M 2/16

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 住友化學股份有限公司

(英) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

代表人：(中) 1. 米倉 弘昌

(英) 1. YONEKURA, HIROMASA

地址：(中) 日本國東京都中央區新川二丁目二七番一號

(英) 27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JAPAN

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 彼得洛 塞德里克

(英) PITTELOUD, CEDRIC

國籍：(中) 瑞士

(英) SWITZERLAND

2. 姓名：(中) 今成 裕一郎

(英) IMANARI, YUICHIRO

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 中根 堅次

(英) NAKANE, KENJI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎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 ; 2007/09/28 ; 2007-253866 有主張優先權
2. 日本 ; 2008/06/11 ; 2008-152623 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於鋰複合金屬氧化物及非水電解質蓄電池。詳言之，係關於非水電解質蓄電池用正極活性物質所用之鋰複合金屬氧化物及非水電解質蓄電池。

【先前技術】

鋰複合金屬氧化物為於鋰蓄電池等之非水電解質蓄電池中被使用作為正極活性物質。鋰蓄電池已被實用化作為行動電話和筆記型電腦等的電源，更且，於汽車用途和電力貯藏用途等之中、大型用途中，亦被嘗試應用。

先前的鋰複合金屬氧化物，於國際公開第 02/073718 號說明書中，已揭示於含有硝酸錳、硝酸鎳及硫酸鐵之水溶液中，加入氫氧化鈉水溶液，取得錳－鎳－鐵共沈化合物，將該化合物及鋰化合物之混合物，以 1000℃ 煅燒取得鋰複合金屬氧化物，記載該氧化物的 BET 比表面積為 $0.9\text{m}^2/\text{g}$ 。

但是，將如上述先前之鋰複合金屬氧化物使用作為正極活性物質所得的非水電解質蓄電池，於要求高電流速率中要求高輸出功率之用途，即汽車用途和電動工具等之動力工具用途中並未充分。

【發明內容】

本發明之目的為在於提供於高電流速率中可顯示高輸

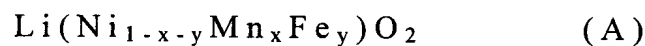
出功率的非水電解質蓄電池及其中有用的鋰複合金屬氧化物、鋰複合金屬氧化物之製造方法。

本發明者等人為鑑於上述情事而進行各種檢討之結果，發現下述發明為符合上述目的，並且完成本發明。

即，本發明為提供下述之發明。

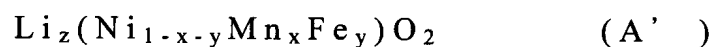
<1>一種鋰複合金屬氧化物，其特徵為含有 Ni、Mn 及 Fe，且 BET 比表面積為 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

<2>如前述 <1>記載之鋰複合金屬氧化物，其為以下式 (A) 表示。



(式中， $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$)

<3>如前述 <1>記載之鋰複合金屬氧化物，其為以下式 (A') 表示。



(式中， $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ 、 $0.5 \leq z \leq 1.5$)

<4>如前述 <1> ~ <3> 中任一項記載之鋰複合金屬氧化物，其中相對於 Ni、Mn 及 Fe 之合計量(莫耳)的 Mn 量(莫耳)為 0.1 以上 0.7 以下。

<5>如前述 <1> ~ <4> 中任一項記載之鋰複合金屬氧化物，其中相對於 Ni、Mn 及 Fe 之合計量(莫耳)的 Fe 量(莫耳)

為 0.01 以上 0.5 以下。

<6>一種鋰複合金屬氧化物之製造方法，其特徵為令含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液與鹼接觸取得共沈物，並將該共沈物及鋰化合物之混合物以未達 900℃ 之溫度保持且煨燒。

<7>如前述 <6>記載之鋰複合金屬氧化物之製造方法，其為依序包含下列 (1)、(2)及 (3)之步驟。

(1)令含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液與鹼接觸取得共沈物漿料的步驟。

(2)由該共沈物漿料，取得共沈物的步驟。

(3)將混合該共沈物與鋰化合物所得之混合物以未達 900℃ 之溫度保持且煨燒取得鋰複合金屬氧化物的步驟。

<8>如前述 <7>記載之鋰複合金屬氧化物之製造方法，其中前述 (2)之步驟為下列之 (2') 步驟。

(2')將該共沈物漿料固液分離後，洗淨、乾燥，取得共沈物之步驟。

<9>如前述 <6>~ <8>中任一項記載之鋰複合金屬氧化物之製造方法，其中含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 的水溶液為將 Ni 之氯化物、Mn 之氯化物及 Fe 之氯化物溶解於水所得的水溶液。

<10>如前述 <9>記載之鋰複合金屬氧化物之製造方法，其中 Fe 之氯化物為二價 Fe 之氯化物。

<11>如前述 <6>~ <10>中任一項記載之鋰複合金屬氧化物之製造方法，其中煨燒中的氛圍氣為大氣氛圍氣。

<12>如前述 <6> ~ <11> 中任一項記載之鋰複合金屬氧化物之製造方法，其中煨燒中的保持溫度為 650°C ~ 850°C 之範圍。

<13>如前述 <6> ~ <12> 中任一項記載之鋰複合金屬氧化物之製造方法，其中於含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液中，相對於 Ni、Mn 及 Fe 之合計量(莫耳)之 Mn 量(莫耳)為 0.1 以上 0.7 以下。

<14>如前述 <6> ~ <13> 中任一項記載之鋰複合金屬氧化物之製造方法，其中於含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液中，相對於 Ni、Mn 及 Fe 之合計量(莫耳)之 Fe 量(莫耳)為 0.01 以上 0.5 以下。

<15>一種鋰複合金屬氧化物，其特徵為根據如前述 <6> ~ <14> 中任一項記載之鋰複合金屬氧化物之製造方法而得。

<16>一種共沈物，其為令含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液與鹼接觸所得的共沈物，其特徵為以 $\text{CuK}\alpha$ 作為線源，且於繞射角 2θ 之測定範圍為 10° 以上 45° 以下之粉末 X 射線繞射測定所得之粉末 X 射線繞射圖形中，繞射角 2θ 為 17° 以上 20° 以下之範圍提供繞射波峰(繞射波峰 A)。

<17>如前述 <16> 記載之共沈物，其中於前述粉末 X 射線繞射圖形中，令繞射角 2θ 為 10° 以上 13° 以下之範圍中的最大強度為 I_B 時， I_B 除以繞射波峰 A 之強度 I_A 的波峰強度比(I_B/I_A)之值為 0 以上 0.5 以下。

<18>一種鋰複合金屬氧化物，其特徵為令如前述 <16> 或

<17>記載之共沈物、與鋰化合物的混合物以未達 900℃ 之溫度保持且煨燒而得。

<19>如前述 <18>記載之鋰複合金屬氧化物，其中煨燒中的氛圍氣為大氣氛圍氣。

<20>如前述 <18>或 <19>記載之鋰複合金屬氧化物，其中煨燒中的保持溫度為 650℃ ~ 850℃ 之範圍。

<21>一種非水電解質蓄電池用正極活性物質，其特徵為以前述 <1> ~ <5> 中任一項，或 <15>、或 <18> ~ <20> 中任一項記載之鋰複合金屬氧化物作為主成分。

<22>一種非水電解質蓄電池用正極，其特徵為具有如前述 <21>記載之非水電解質蓄電池用正極活性物質。

<23>一種非水電解質蓄電池，其特徵為具有如前述 <22>記載之非水電解質蓄電池用正極。

<24>如前述 <23>記載之非水電解質蓄電池，其為進一步具有間隔件。

<25>如前述 <24>記載之非水電解質蓄電池，其中間隔件為由耐熱多孔層與多孔質薄膜層合而成之層合薄膜所構成的間隔件。

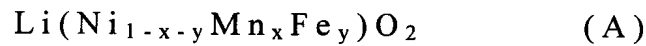
【實施方式】

以下，詳細說明本發明之較佳的實施形態，但本發明不被限定於下述實施形態。

本發明之鋰複合金屬氧化物為含有 Li 作為必須成分，含有 Ni、Mn 及 Fe，且 BET 比表面積為 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上

30m²/g 以下。若 BET 比表面積為未達 2m²/g 或超過 30m²/g，則所之非水電解質蓄電池於高電流速率中輸出功率為不足。於更加提高本發明效果之意義下，鋰複合金屬氧化物的 BET 比表面積為 3m²/g 以上為佳，且以 5m²/g 以上為更佳。又，於充填性之觀點下較佳的 BET 比表面積為 15m²/g 以下，10m²/g 以下為更佳。

於取得更高容量之非水電解質蓄電池的意義下，本發明之鋰複合金屬氧化物為以下列式(A)表示為佳。



(此處， $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$)

於本發明之鋰複合金屬氧化物中，於取得更高容量之非水電解質蓄電池的意義下，較佳的 Mn 量為相對於 Ni、Mn 及 Fe 之合計量(莫耳)，Mn 量(莫耳)為 0.1 以上 0.7 以下，更佳為 0.2 以上 0.5 以下。另外，相對於 Ni、Mn 及 Fe 之合計量(莫耳)之 Mn 量(莫耳)為與式(A)中之 x 表示相同意義。即，於式(A)中，較佳之 x 範圍為 $0.1 \leq x \leq 0.7$ ，更佳為 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 。又，於提高非水電解質蓄電池之循環性的觀點下，鋰複合金屬氧化物中之 Mn 量(莫耳)為比 Ni 量(莫耳)更大為佳。

於本發明之鋰複合金屬氧化物中，於取得更高容量之非水電解質蓄電池的意義下，較佳的 Fe 量為相對於 Ni、Mn 及 Fe 之合計量(莫耳)，Fe 量(莫耳)為 0.01 以上 0.5 以

下。另外，相對於 Ni、Mn 及 Fe 之合計量(莫耳)之 Fe 量(莫耳)為與式(A)中之 y 表示相同意義。即，於式(A)中，較佳之 y 範圍為 $0.01 \leq y \leq 0.5$ 。

又，本發明為提供令含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液與鹼接觸取得共沈物，並將該共沈物及鋰化合物之混合物以未達 900°C 之溫度保持且煅燒之鋰複合金屬氧化物的製造方法。於前述接觸時，根據水溶液中之 Ni、Mn 及 Fe 濃度、與水溶液接觸之鹼形態(水溶液狀或固體)，有時共沈物亦以粉體型式取得，但以取得共沈物漿料型式為佳。另外，關於含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液、鹼、該水溶液與該鹼之接觸方法、鋰化合物、共沈物之混合方法、混合物之煅燒方法等可使用後述者、或方法。

本發明之鋰複合金屬氧化物之製造方法為依序包含下列(1)、(2)及(3)之步驟的製造方法為佳。

(1)令含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液與鹼接觸，取得共沈物漿料的步驟。

(2)由該共沈物漿料，取得共沈物的步驟。

(3)將混合該共沈物與鋰化合物所得之混合物以未達 900°C 之溫度保持且煅燒取得鋰複合金屬氧化物的步驟。

於上述(1)之步驟中，含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液為以含有 Ni、Mn 及 Fe 作為各原料並且使用個別的氯化物，將 Ni 之氯化物、Mn 之氯化物及 Fe 之氯化物於水中溶解所得的水溶液為佳。Fe 之氯化物為二價之 Fe 氯化物為佳。又，含有 Ni、Mn 及 Fe 之各原料難溶解於水時

，例如，此些原料為氧化物、氫氧化物、金屬材料時，令此些原料溶解於含有鹽酸的水溶液中，取得含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 的水溶液。

於步驟(1)中，鹼可列舉 LiOH(氫氧化鋰)、NaOH(氫氧化鈉)、KOH(氫氧化鉀)、Li₂CO₃(碳酸鋰)、Na₂CO₃(碳酸鈉)、K₂CO₃(碳酸鉀)及(NH₄)₂CO₃(碳酸銨)所組成群中選出一種以上之無水物及/或該一種以上之水合物。於步驟(1)中，使用上述鹼的水溶液為佳。鹼水溶液可列舉氨水。鹼水溶液中的鹼濃度通常為 0.5~10M 左右、較佳為 1~8M 左右。又，由製造費用方面而言，所使用之鹼以使用 NaOH、KOH 之無水物及/或水合物為佳。

於步驟(1)中的接觸方法可列舉於含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液中添加鹼水溶液並混合的方法，於鹼水溶液中添加含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液並混合的方法，於水中添加含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液及鹼水溶液並混合的方法。於此等混合時，伴隨攪拌為佳。又，於上述之接觸方法中，於鹼水溶液中添加含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液並混合的方法因易於控制 pH，故為較佳使用。此時，於鹼水溶液中，隨著添加混合含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 的水溶液，令混合液的 pH 有降低的傾向，一邊將此 pH 調節至 9 以上，較佳為 10 以上，一邊添加含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 的水溶液為佳。又，含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液及鹼水溶液中，若令任一者或兩者之水溶液一邊保持於 40℃~80℃ 之溫度一邊接觸，則可取得更加均勻

組成的共沈物，且為佳。

於步驟(1)中，如上述處理，生成共沈物，取得共沈物漿料。

於取得更高容量之非水電解質蓄電池之意義下，於步驟(1)之含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液中，相對於 Ni、Mn 及 Fe 之合計量(莫耳)令 Mn 量(莫耳)為 0.1 以上 0.7 以下為佳。

又，於取得更高容量之非水電解質蓄電池之意義下，於含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液中，相對於 Ni、Mn 及 Fe 之合計量(莫耳)令 Fe 量(莫耳)為 0.01 以上 0.5 以下為佳。

於步驟(2)中，由上述共沈物漿料，取得共沈物。若可取得共沈物，則步驟(2)為根據任何方法均可，但於操作性之觀點下，以過濾等之固液分離方法為較佳使用。使用共沈物漿料，以噴霧乾燥等之加熱令液體揮發的方法亦可取得共沈物。

於步驟(2)中，以固液分離取得共沈物之情形中，前述(2)之步驟為下列之(2')之步驟為佳。

(2')將該共沈物漿料固液分離後，洗淨、乾燥，取得共沈物的步驟。

於步驟(2')中，於固液分離後所得之固形成分中過剩存在鹼、Cl 之情形中，經由洗淨液洗淨，則可將其除去，於有效率洗淨固形成分之意義下，使用水作為洗淨液為佳。另外，視需要，亦可使用乙醇、丙酮等之水溶性有機

溶劑作為洗淨液。又，洗淨亦可進行 2 次以上，例如，以水進行洗淨後，以如前述之水溶性有機溶劑再度洗淨亦可。

於步驟(2')中，洗淨後、乾燥，取得共沈物。乾燥通常以熱處理進行，但亦可以送風乾燥、真空乾燥等。以熱處理進行時，通常以 50~300℃ 進行，較佳為 100℃~200℃ 左右。

根據步驟(2')所得之共沈物的 BET 比表面積通常為 10m²/g 以上 100m²/g 以下左右。共沈物的 BET 比表面積可根據乾燥溫度而調節。共沈物的 BET 比表面積於促進後述煅燒時之反應性的意義下，以 20m²/g 以上為佳，且以 30m²/g 以上為更佳。又，於操作性之觀點下，共沈物的 BET 比表面積為 90m²/g 以下為佳，且以 85m²/g 以下為更佳。又，共沈物通常由 0.001μm 以上 0.1μm 以下粒徑之初級粒子、與初級粒子凝集形成的 1μm 以上 100μm 以下粒徑的二級粒子的混合物所構成。初級粒子、二級粒子的粒徑為以掃描型電子顯微鏡(以下，稱為 SEM)觀察，則可測定。二級粒子的粒徑為 1μm 以上 50μm 以下為佳，且以 1μm 以上 30μm 以下為更佳。

上述之共沈物，即，令含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液與鹼接觸所得的共沈物，為以 CuKα 作為線源，且令繞射角 2θ 之測定範圍為 10° 以上 45° 以下之粉末 X 射線繞射測定所得之粉末 X 射線繞射圖形中，於繞射角 2θ 為 17° 以上 20° 以下之範圍提供繞射波峰(繞射波峰 A)

為佳。將此類共沈物使用作為鋰複合金屬氧化物的原料，並以未達 900°C 之溫度保持且煅燒所得的鋰複合金屬氧化物，可用於高電流速率中，可顯示更高輸出功率之非水電解質蓄電池的正極。

又，共沈物為於前述粉末 X 射線繞射圖形中，令繞射角 2θ 為 10° 以上 13° 以下範圍中之最大強度視為 I_B 時， I_B 除以繞射波峰 A 之強度 I_A 的波峰強度比 (I_B/I_A) 之值為 0 以上 0.5 以下為更佳。

另外，於前述粉末 X 射線繞射圖形中，前述繞射波峰 A 為意指於 2θ 為 17° 以上 20° 以下之範圍中強度為最大的繞射波峰。又， 2θ 為 10° 以上 13° 以下之範圍中最大強度 I_B 為於該範圍具有繞射波峰之情形中，成為強度最大之繞射波峰的強度，且於不具有繞射波峰之情形中 I_B 變成 0。另外，於前述粉末 X 射線繞射圖形中關於繞射波峰之有無，於背景強度視為 I_0 ，任意繞射角中之強度視為 I_x 時， I_x 除以 I_0 時之強度比 I_x/I_0 為未達 1.5 之情況，將其以無繞射波峰者加以處理。

於步驟 (3) 中，將上述所得之共沈物與鋰化合物混合所得之混合物煅燒取得鋰複合金屬氧化物。鋰化合物可列舉由氫氧化鋰、氯化鋰、硝酸鋰及碳酸鋰所組成群中選出一種以上之無水物及 / 或該一種以上之水合物。混合可為乾式混合、濕式混合之任一種，由簡便性之觀點，以乾式混合為佳。混合裝置可列舉攪拌混合、V 型混合機，W 型混合機、螺條混合機、鼓式混合機、球磨等。

前述煅燒中的保持溫度於調整鋰複合金屬氧化物之 BET 比表面積的意義下為重要因子。通常，保持溫度愈高，則 BET 比表面積有變小之傾向。例如，於步驟(3)中，以 900°C 保持且煅燒時所得之鋰複合金屬氧化物的 BET 比表面積為小至 0.3m²/g，於高電流速率中的輸出功率不足。保持溫度若比其愈低，則 BET 比表面積有愈大之傾向。保持溫度為 650°C 以上 850°C 以下之範圍為佳。以前述保持溫度保持之時間，通常為 0.1~20 小時，較佳為 0.5~8 小時。直到前述保持溫度的升溫速度通常為 50°C~400°C/小時，由前述保持溫度至室溫為止的升溫速度通常為 10°C~400°C/小時。又，煅燒之氛圍氣可使用大氣、氧、氮、氫或其混合氣體，但以大氣氛圍氣為佳。

前述煅燒時，混合物亦可含有反應促進劑。反應促進劑，更具體而言可列舉 NaCl、KCl、NH₄Cl 等之氯化物、LiF、NaF、KF、HN₄F 等之氟化物、硼酸，較佳為前述氯化物，且更佳為 KCl。混合物為含有反應促進劑，可令混合物煅燒時的反應性提高，且可調整所得鋰複合金屬氧化物的 BET 比表面積。通常，煅燒之保持溫度為相同時，混合物中之反應促進劑的含量愈多，則 BET 比表面積有變小的傾向。又，亦可併用 2 種以上反應促進劑。反應促進劑可於共沈物與鋰化合物混合時，添加混合即可。又，反應促進劑可於鋰複合金屬氧化物中殘留，且亦可經由洗淨、蒸發等加以除去。

又，於前述煅燒後，將所得之鋰複合金屬氧化物，使

用球磨和噴射磨等予以粉碎亦可。經由粉碎，則可調整鋰複合金屬氧化物的 BET 比表面積。又，粉碎與煨燒亦可重複 2 次以上。又，鋰複合金屬氧化物視需要亦可進行洗淨或分級。

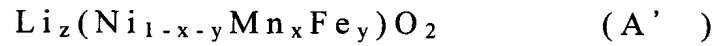
根據上述本發明之製造方法所得的鋰複合金屬氧化物，為於高電流速率中可顯示高輸出功率之非水電解質蓄電池中有用的鋰複合金屬氧化物。

本發明之鋰複合金屬氧化物為由 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下之平均粒徑的初級粒子所構成。通常，本發明之鋰複合金屬氧化物為由初級粒子、和初級粒子凝集所形成之 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下之平均粒徑的二級粒子的混合物所構成。初級粒子、二級粒子之粒徑為以 SEM 觀察，進行測定。於更加提高本發明效果之意義下，二級粒子的大小為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下為佳，且以 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下為更佳。

於更加提高本發明效果之意義下，本發明之鋰複合金屬氧化物以其構造為 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造，即被歸屬於 R-3m 空間群的結晶構造為佳。結晶構造於鋰複合金屬氧化物，可由 $\text{CuK}\alpha$ 作為線源之粉末 X 射線繞射測定所得之粉末 X 射線繞射圖形中加以鑑定。

又，本發明之鋰複合金屬氧化物中之 Li 組成為相對於 Ni、Mn 及 Fe 之合計量(莫耳)、Li 量(莫耳)通常為 0.5 以上 1.5 以下，於更加提高容量維持率之意義下，為 0.95 以上 1.5 以下為佳，且更佳為 1.0 以上 1.4 以下。式(A)以

下列之式(A')表示時，z 通常為 0.5 以上 1.5 以下，較佳為 0.95 以上 1.5 以下，更佳為 1.0 以上 1.4 以下。



(此處， $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ 、 $0.5 \leq z \leq 1.5$)

又，於不損害本發明效果範圍下，可令本發明之鋰複合金屬氧化物中的 Li、Ni、Mn、Fe 之一部分，以其他元素取代亦可。此處，其他元素可列舉 B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Mg、Sc、Y、Zr、Hf、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Tc、Ru、Rh、Ir、Pd、Cu、Ag、Zn 等元素。

又，於不損害本發明之效果之範圍下，可於構成本發明鋰複合金屬氧化物之粒子表面，附著與該鋰複合金屬氧化物不同的化合物。該化合物可列舉含有由 B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Mg 及過渡金屬元素所組成群中選出一種以上之元素的化合物，較佳為含有由 B、Al、Mg、Ga、In 及 Sn 所組成群中選出一種以上之元素的化合物，更佳為 Al 之化合物，且化合物具體而言可列舉前述元素的氧化物、氫氧化物、羥基氫氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽、有機酸鹽，較佳為氧化物、氫氧化物、羥基氫氧化物。又，亦可混合使用此些化合物。此些化合物中，特佳之化合物為氧化鋁。又，於附蓄後進行加熱亦可。

本發明之鋰複合金屬氧化物所構成的非水電解質蓄電池用正極活性物質，為適於非水電解質蓄電池。又，於本

發明中，非水電解質蓄電池用正極活性物質若以本發明之鋰複合金屬氧化物為主成分即可。

使用非水電解質蓄電池用正極活性物質，例如，如下處理，則可製造非水電解質蓄電池用正極。

非水電解質蓄電池用正極為含有正極活性物質、導電材及黏合劑的正極合劑，於正極集電體上擔持則可製造。前述導電材可使用碳質材料，碳質材料可列舉鉛粉末、碳黑、乙炔黑、纖維狀碳材料等。碳黑和乙炔黑為微粒且表面積大，故於正極合劑中少量添加則可提高正極內部的導電性，並且可提高充放電效率及速率特性，但若添加過多，則以黏合劑之正極合劑與正極集電體的黏著性降低，反而成為令內部電阻增加的原因。通常，正極合劑中之導電材的比例，相於正極活性物質 100 重量份為 5 重量份以上 20 重量份以下。於使用鉛化碳纖維、碳奈米管等之纖維狀碳材料作為導電材之情形中，亦可降低此比例。

前述黏合劑可使用熱塑性樹脂，具體而言，可列舉聚偏氟乙烯（以下，稱為 PVdF）、聚四氟乙烯（以下，稱為 PTFE）、四氟乙烯－六氟乙烯－偏氟乙烯系共聚物、六氟丙烯－偏氟乙烯系共聚物、四氟乙烯－全氟乙烯醚系共聚物等之氟樹脂、聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴樹脂等。又，亦可混合使用其二種以上。又，使用氟樹脂及聚烯烴樹脂作為黏合劑，且該氟樹脂相對於正極合劑之比例為 1～10 重量%、該聚烯烴樹脂之比例為 0.1～2 重量%含有，則可取得與正極集電體之黏著性優良的正極合劑。

前述正極集電體可使用 Al、Ni、不鏽鋼等，但就薄膜加工容易、廉價方面而言以 Al 為佳。令正極集電體擔持正極合劑的方法可列舉加壓成型之方法，或使用有機溶劑等予以漿料化，並於正極集電體上塗佈，乾燥後加壓固黏的方法。漿料化時，製作正極活性物質、導電材、黏合劑、有機溶劑所構成的漿料。有機溶劑可列舉 N,N-二甲胺基丙胺、二仲乙基三胺等之胺系溶劑、四氫呋喃等之醚系溶劑、甲基乙基酮等之酮系溶劑、醋酸甲酯等之酯系溶劑、二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等之醯胺系溶劑等。

將正極合劑往正極集電體塗佈的方法可列舉例如，狹縫型板塗佈法、網版塗佈法、幕塗法、刀塗法、照相凹版塗佈法、靜電噴霧法等。根據上列所舉之方法，則可製造非水電解質蓄電池用正極。

使用上述之非水電解質蓄電池用正極，如下處理，則可製造非水電解質蓄電池。即，將間隔件、負極、及上述之正極，經由層合及回捲取得的電極群，收納至電池罐內之後，含浸含有電解質之有機溶劑所構成的電解液則可製造。

前述電極群的形狀，例如，將該電極群於與回捲軸垂直方向上切斷時的剖面可列舉圓、橢圓、長方形、除去角的長方形等形狀。又，電池的形狀可列舉例如，紙型、錢幣型、圓筒型、角型等形狀。

前述負極若可在低於正極的電位下將鋰離子摻混、脫

摻混即可，可列舉將含有負極材料的負極合劑擔持於負極集電體所構成的電極、或負極材料單獨所構成的電極。負極材料可列舉碳質材料、硫屬化合物(氧化物、硫化物等)、氮化物、金屬或合金，可比正極更低之電位下將鋰離子摻混、脫摻混的材料。又，亦可混合使用此些負極材料。

關於前述之負極材料，可例示下列。前述碳質材料具體而言可列舉天然鉛、人造鉛等之鉛、焦炭、碳黑、熱分解碳類、碳纖維、有機高分子化合物煨燒物等。前述氧化物具體而言可列舉 SiO_2 、 SiO 等式 SiO_x (此處， x 為正實數)所示之矽的氧化物、 TiO_2 、 TiO 等式 TiO_x (此處， x 為正實數)所示之鈦的氧化物、 V_2O_5 、 VO_2 等式 VO_x (此處， x 為正實數)所示之鈦的氧化物、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO 等式 FeO_x (此處， x 為正實數)所示之鐵的氧化物、 SnO_2 、 SnO 等式 SnO_x (此處， x 為正實數)所示之錫的氧化物、 WO_3 、 WO_2 等一般式 WO_x (此處， x 為正實數)所示之鎢的氧化物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiVO_2 (例如 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$)等之含有鋰與鈦及/或鈦的複合金屬氧化物等。前述硫化物具體而言可列舉 Ti_2S_3 、 TiS_2 、 TiS 等式 TiS_x (此處， x 為正實數)所示之鈦的硫化物、 V_3S_4 、 VS_2 、 VS 等式 VS_x (此處， x 為正實數)所示之鈦的硫化物、 Fe_3S_4 、 FeS_2 、 FeS 等式 FeS_x (此處， x 為正實數)所示之鐵的硫化物、 Mo_2S_3 、 MoS_2 等式 MoS_x (此處， x 為正實數)所示之鉬的硫化物、 SnS_2 、 SnS 等式 SnS_x (此處， x 為正實數)所示之錫的硫化物、 WS_2 等式 WS_x (此處， x 為正實數)所示之鎢的硫化物、 Sb_2S_3 等式

SbS_x (此處， x 為正實數)所示之銻的硫化物、 Se_5S_3 、 SeS_2 、 SeS 等式 SeS_x (此處， x 為正實數)所示之硒的硫化物等。前述氮化物具體而言可列舉 Li_3N 、 $Li_{3-x}A_xN$ (此處， A 為 Ni 及 / 或 Co ， $0 < x < 3$)等之含鋰氮化物。此些碳質材料、氧化物、硫化物、氮化物亦可合併使用，且可為結晶質或非晶質之任一種。又，此些碳質材料、氧化物、硫化物、氮化物主要為擔持至負極集電體，使用作為電極。

又，前述金屬具體而言可列舉鋰金屬、矽金屬、錫金屬。又，前述合金除了 $Li-Al$ 、 $Li-Ni$ 、 $Li-Si$ 等鋰合金、 $Si-Zn$ 等之矽合金、 $Sn-Mn$ 、 $Sn-Co$ 、 $Sn-Ni$ 、 $Sn-Cu$ 、 $Sn-La$ 等之錫合金以外，亦可列舉 Cu_2Sb 、 $La_3Ni_2Sn_7$ 等之合金。此些金屬、合金主要單獨使用作為電極(例如以箔狀使用)。

上述負極材料中，由電位平坦性高、平均放電電位低、循環性佳等之觀點而言，較佳使用以天然鉛、人造鉛等之鉛作為主成分的碳質材料。碳質材料之形狀例如為天然鉛般的薄片狀、中碳微珠粒般之球狀、鉛化碳纖維般之纖維狀、或微粉末之凝集體等任一者均可。

前述之負極合劑視需要亦可含有黏合劑。黏合劑可列舉熱塑性樹脂，具體而言，可列舉 $PVdF$ 、熱塑性聚醯亞胺、羧甲基纖維素、聚乙烯、聚丙烯等。

前述之負極集電體可列舉 Cu 、 Ni 、不鏽鋼等，與鋰難作成合金之觀點、和易加工成薄膜之觀點而言，使用 Cu 為佳。令該負極集電體擔持負極合劑的方法為與正極

之情形相同，可列舉以加壓成型之方法、使用溶劑等予以漿料化並於負極集電體上塗佈、乾燥後加壓壓黏的方法等。

前述間隔件例如可使用具有聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴樹脂、氟樹脂、含氮芳香族聚合物等之材質所構成的多孔質膜、非織布、織布等形態的材料，又，使用 2 種以上前述之材質作成間隔件亦可，且前述材料被層合亦可。間隔件可列舉例如特開 2000-30686 號公報、特開平 10-324758 號公報等所記載的間隔件。間隔件的厚度就提高電池之體積能量密度、令內部電阻變小之觀點而言，則以只要保持機械強度之較薄者為佳，通常為 5~200 μm 左右、較佳為 5~40 μm 左右。

間隔件較佳具有含熱塑性樹脂的多孔質薄膜。於非水電解質蓄電池中，通常，以正極 - 負極間之短路等為原因而於電池內流過異常電流時，具有阻斷電流、阻止(關閉)流過過大電流之機能為佳。此處，關閉為在超過通常之使用溫度之情形中，將間隔件中之多孔質薄膜的微細孔閉塞而執行。於關閉後，即使電池內的溫度上升至某程度之高溫為止，亦不會經由此溫度而破膜，維持關閉的狀態為佳。此類間隔件可列舉耐熱多孔層與多孔質薄膜層合而成的層合薄膜，經由將該薄膜使用作為間隔件，則可更加提高本發明中蓄電池的耐熱性。此處，耐熱多孔層可於多孔質薄膜之單面層合，或者於兩面層合亦可。

以下，說明關於前述耐熱多孔層與多孔質薄膜層合而

成的層合薄膜。

於前述層合薄膜中，耐熱多孔層為比多孔質薄膜耐熱性更高之層，該耐熱多孔層可由無機粉末所形成，且亦可含有耐熱樹脂。耐熱多孔層為經由含有耐熱樹脂，可以塗佈等之容易的手法，形成耐熱多孔層。耐熱樹脂可列舉聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚碳酸酯、聚縮醛、聚砜、聚硫苯、聚醚酮、芳香族聚酯、聚醚砜、聚醚醯亞胺，由更加提高耐熱性之觀點，以聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚砜、聚醚醯亞胺為佳，更佳為聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺。再佳為芳香族聚醯胺(對位配向芳香族聚醯胺、間位配向芳香族聚醯胺)、芳香族聚醯亞胺、芳香族聚醯胺醯亞胺等之含氮芳香族聚合物，特佳為芳香族聚醯胺，於製造面最佳者為對位配向芳香族聚醯胺(以下，稱為「對芳醯胺」)。又，耐熱樹脂亦可列舉聚-4-甲基戊烯-1、環狀烯烴系聚合物。經由使用此些耐熱樹脂，則可更加提高層合薄膜的耐熱性，即，層合薄膜的熱破膜溫度。此些耐熱樹脂中，於使用含氮芳香族聚合物之情形中，因為其分子內的極性，故有時亦提高與電解液的相性，即，耐熱多孔層中的保液性，於非水電解質蓄電池製造時之電解液的含浸速度亦高，且比非水電解質蓄電池的充放電容量更高。

此類層合薄膜的熱破膜溫度為依賴耐熱樹脂的種類，根據使用場面、使用目的，選擇使用。更具體而言，使用上述含氮芳香族聚合物作為耐熱樹脂時將熱破膜溫度控制

於 400℃ 左右，又，使用聚-4-甲基戊烯-1 時控制於 250℃ 左右，使用環狀烯烴系聚合物時控制於 300℃ 左右。又，耐熱多孔層為由無機粉末所構成之情形中，亦可將熱破膜溫度例如控制於 500℃ 以上。

上述對芳醯胺為經由對位配向芳香族二胺與對位配向芳香族二羧酸鹵化物之縮合聚合而取得者，醯胺鍵為以芳香族環之對位或以其為準的配向位(例如，4,4'-伸聯苯、1,5-萘、2,6-萘等之反方向以同軸或平行延伸的配向位)所結合之重複單位所實質構成者。具體而言，可例示聚(對伸苯基四酞醯胺)、聚(對苳醯胺)、聚(4,4'-苯甲醯苯胺對酞醯胺)、聚(對伸苯基-4,4'-伸聯苯二羧酸醯胺)、聚(對伸苯基-2,6-萘二羧酸醯胺)、聚(2-氨基-對伸苯基對酞醯胺)、對伸苯基對酞醯胺/2,6-二氨基對伸苯基對酞醯胺共聚物等之對位配向型或具有對位配向型為準之構造的對芳醯胺。

前述之芳香族聚醯亞胺以芳香族之二酸酐與二胺之縮聚所製造的全芳香族聚醯胺為佳。該二酸酐的具體例可列舉均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、2,2'-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐等。該二胺之具體例可列舉脛基二苯胺、對苯二胺、二苯酮二胺、3,3'-亞甲基二苯胺、3,3'-二胺基二苯酮、3,3'-二胺基二苯砒、1,5'-萘二胺等。又，可適當使用可溶於溶劑的聚醯亞胺。此類聚醯亞胺可列舉例如，3,3',4,4'-二苯砒四羧酸二酐、與芳香族

二胺之縮聚物的聚醯亞胺。

前述之芳香族聚醯胺醯亞胺可列舉使用芳香族二羧酸及芳香族二異氰酸酯並且由其縮合聚合所得者，使用芳香族二酸酐及芳香族二異氰酸酯並且由其縮合聚合所得者。芳香族二羧酸的具體例可列舉間酞酸、對酞酸等。又，芳香族二酸酐之具體例可列舉偏苯三酸酐等。芳香族二異氰酸酯之具體例可列舉 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、鄰乙酸酯纖維二異氰酸酯、間-二甲苯二異氰酸酯等。

又，於更加提高離子穿透性之意義下，耐熱多孔層的厚度只要不損害機械強度則以薄者為佳，以 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、更且以 $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下、特別以 $1\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下為佳。又，耐熱多孔層為具有微細孔，其孔之大小(直徑)通常為 $3\mu\text{m}$ 以下，較佳為 $1\mu\text{m}$ 以下。又，耐熱多孔層為含有耐熱樹脂之情形中，更且，耐熱多孔層亦可含有後述的填充劑。

於前述層合薄膜中，多孔質薄膜為具有微細孔，且具有關閉機能為佳。此時，多孔質薄膜為含有熱塑性樹脂。多孔質薄膜中之微細孔的大小通常為 $3\mu\text{m}$ 以下、較佳為 $1\mu\text{m}$ 以下。多孔質薄膜的空孔率通常為 30~80 體積%、較佳為 40~70 體積%。於非水電解質蓄電池中，於超過通常之使用溫度時，含有熱塑性樹脂的多孔質薄膜為經由構成其的熱塑性樹脂軟化，而可閉塞微細孔。

前述熱塑性樹脂若選擇不溶解於非水電解質蓄電池之

電解液者即可。具體而言，可列舉聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴樹脂、熱塑性聚胺基甲酸酯樹脂，且亦可使用 2 種以上之混合物。於更低溫軟化且關閉之意義下，含有聚乙烯為佳。聚乙烯具體而言可列舉低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、線狀聚乙烯等之聚乙烯，且亦可列舉分子量為 100 萬以上之超高分子量聚乙烯。於更加提高多孔質薄膜之突刺強度的意義下，構成該薄膜之熱塑性樹脂至少含有超高分子量聚乙烯為佳。又，於多孔質薄膜的製造面中，有時熱塑性樹脂為含有低分子量(重量平均分子量 1 萬以下)之聚烯烴所構成的蠟為佳。

又，層合薄膜中之多孔質薄膜的厚度通常為 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ ，較佳為 $3 \sim 25 \mu\text{m}$ 。又，於本發明中，層合薄膜之厚度通常為 $40 \mu\text{m}$ 以下、較佳為 $20 \mu\text{m}$ 以下。又，耐熱多孔層之厚度視為 $A(\mu\text{m})$ 、多孔質薄膜之厚度視為 $B(\mu\text{m})$ 時， A/B 值為 0.1 以上 1 以下為佳。

又，耐熱多孔層為含有耐熱樹脂之情形中，耐熱多孔層亦可含有 1 種以上的填充劑。填充劑的材質可由有機粉末、無機粉末或其混合物之任一者中選擇。構成填充劑之粒子以其平均粒徑為 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下為佳。

前述有機粉末可列舉例如，苯乙烯、乙烯酮、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸甲酯等單獨或 2 種以上之共聚物、聚四氟乙烯、四氟乙烯-6-氟丙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物、聚偏氟乙烯等之氟系樹脂；蜜胺樹

脂；脲樹脂；聚烯烴；聚甲基丙烯酸酯等之有機物所構成的粉末。該有機粉末可單獨使用，且亦可混合使用 2 種以上。此些有機粉末中，就化學安定性方，以聚四氟乙烯粉末為佳。

前述無機粉末可列舉例如，金屬氧化物、金屬氮化物、金屬碳化物、金屬氫氧化物、碳酸鹽、硫酸鹽等之無機物所構成的粉末，其中，亦以導電性低的無機物所構成之粉末為較佳使用。若具體例示，則可列舉氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、或碳酸鈣等所構成的粉末。該無機粉末可單獨使用，且亦可混合使用 2 種以上。此些無機粉末中，就化學安定性方面，以氧化鋁粉末為佳。此處，構成填充劑的全部粒子為氧化鋁粒子為更佳，且再佳者為構成填充劑的全部粒子為氧化鋁粒子，且其一部分或全部為約球狀的氧化鋁粒子的實施形態。因此，耐熱多孔層為由無機粉末所形成之情形中，若使用上述例示之無機粉末即可，且視需要混合使用黏合劑亦可。

耐熱多孔層為含有耐熱樹脂時的填充劑含量為根據填充劑之材質比重而定，例如，於構成填充劑之全部粒子為氧化鋁粒子之情形中，視耐熱多孔層之總重量為 100 時，填充劑的重量通常為 5 以上 95 以下，20 以上 95 以下為佳，且更佳為 30 以上 90 以下。此些範圍為根據填充劑之材質比重而適當設定。

關於填充劑之形狀可列舉的球狀、板狀、柱狀、針狀、鬚狀、纖維狀等，且任一粒子均可使用，但由易於形成

均勻孔而言，以約球狀粒子為佳。約球狀粒子可列舉粒子之縱橫比(粒子之長徑/粒子之短徑)為 1 以上 1.5 以下之範圍值的粒子。粒子的縱橫比可根據電子顯微鏡照片測定。

於本發明中，間隔件由離子穿透性之觀點而言，以根據凱勒法之穿透度中，穿透度為 50~300 秒鐘/100cc 為佳，且以 50~200 秒鐘/100cc 為更佳。又，間隔件的空孔率通常為 30~80 體積%，較佳為 40~70 體積%。間隔件亦可層合空孔率不同的間隔件。

於蓄電池中，電解液通常由含有電解質的有機溶劑所構成。電解質可列舉 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiBOB (此處，BOB 為雙(草酸鹽)硼酸鹽)、低級脂肪族羧酸鋰鹽、 LiAlCl_4 等之鋰鹽，且亦可使用 2 種以上之混合物。鋰鹽通常使用其中含氟之 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 及 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 所組成群中選出至少一種者。

又，於前述電解液中，有機溶劑可使用例如碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、甲基碳酸乙酯、4-三氟甲基-1,3-二噁茂烷-2-酮、1,2-二(甲氧羰氧基)乙烷等之碳酸酯類；1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二甲氧基丙烷、五氟丙基甲醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲醚、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等之醚類；甲酸甲酯、醋酸甲酯、 γ -丁內酯等之酯類；乙腈、丁腈等之腈類；N,N-二甲基

甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等之醯胺類；3-甲基-2-噁唑烷酮等之胺甲酸酯類；環丁砜、二甲基亞砜、1,3-丙烷磺內酯等之含硫化合物、或於上述有機溶劑中再導入氟取代基者，通常混合使用其中之二種以上。其中亦以含有碳酸酯類的混合溶劑為佳，且環狀碳酸酯與非環狀碳酸酯、或環狀碳酸酯與醚類之混合溶劑為更佳。環狀碳酸酯與非環狀碳酸酯的混合溶劑為運作溫度範圍廣，負荷特性優，且使用天然鉛、人造鉛等之鉛材料為負極之活性物質時亦具有難分解性方面而言，以含有碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯及甲基碳酸乙酯之混合溶劑為佳。又，特別於取得優良之提高安全性效果方面而言，以使用 LiPF_6 等之含氟鋰鹽及具有氟取代基的有機溶劑為佳。含有五氟丙基甲醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲醚等之具有氟取代基的醚類和碳酸二甲酯的混合溶劑為大電流放電特性亦優良，為更佳。

亦可使用固體電解質代替上述之電解液。固體電解質可使用例如聚環氧乙烷系之高分子化合物、含有聚有機基矽氧烷鏈及/或聚氧伸烷基鏈之高分子化合物等的有機系高分子電解質。又，亦可使用於高分子化合物中保持非水電解質溶液之所謂的膠型物質。又，亦可使用 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 等之含硫化物的無機系固體電解質。使用此些固體電解質可更加提高安全性。又，於本發明之非水電解質蓄電池中，於使用固體電解質之情形中，固體電解質有時亦擔任間隔件的職務。於此情形中，不必要有間

隔件。

以下，說明本發明之實施例，但以下所示之實施例為說明本發明之較佳例示，當然並非限定本發明。

鋰複合金屬氧化物(正極活性物質)的評價、充放電試驗為如下進行。

1.充放電試驗

於正極活性物質和導電材(乙炔黑與鉛以外 1:9 混合者)之混合物中，將作為黏合劑之 PVdF N-甲基-2-吡咯烷酮(以下，稱為 NMP)溶液，以活性物質：導電材：黏合劑=86:10:4(重量比)之組成般加入混練作成漿料，並對作為集電體之厚度 40 μm 的 Al 箔塗佈該漿料且以 150 $^{\circ}\text{C}$ 進行真空乾燥 8 小時，取得正極。

對所得之正極，將作為電解質之碳酸伸乙酯(以下，稱為 EC 與碳酸二甲酯(以下，稱為 DMC)與甲基碳酸乙酯(以下，稱為 EMC)之 30:35:35(體積比)混合液中將 LiPF_6 以 1 莫耳/公升溶解者(以下，以 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ 表示)，作為間隔件之聚丙烯多孔質膜。又，作為負極的金屬鋰予以組合製作錢幣型電池(R2032)。

使用上述之錢幣型電池，於 25 $^{\circ}\text{C}$ 保持下，以下列所示之條件實施放電速率試驗。放電速率試驗為改變放電時的放電電流並測定放電容量，且根據下述，計算放電容量維持率。

<放電速率試驗>

充電最大電壓 4.3V、充電時間 8 小時、充電電流
 $0.264\text{mA}/\text{cm}^2$

放電時令放電最小電壓一定為 3.0V，且將各循環中的
充電電流如下改變進行放電。於 10C 中放電(高電流速
率)於放電容量愈高則愈高，意指顯示出高輸出功率。

第 1、2 循環之放電(0.2C)：放電電流 $0.264\text{mA}/\text{cm}^2$

第 3 循環之放電(1C)：放電電流 $1.32\text{mA}/\text{cm}^2$

第 4 循環之放電(3C)：放電電流 $3.96\text{mA}/\text{cm}^2$

第 5 循環之放電(5C)：放電電流 $6.60\text{mA}/\text{cm}^2$

第 6 循環之放電(10C)：放電電流 $13.2\text{mA}/\text{cm}^2$

<放電容量維持率>

放電容量維持率(%)=指定次數之循環中的放電容量/初次
放電容量 $\times 100$

2. 鋰複合金屬氧化物之 BET 比表面積的測定

將粉末 1 克於氮氛圍氣中 150°C ，乾燥 15 分鐘後，
使用 Micrometrix 製 Flowsorb II 2300 測定。

3. 鋰複合金屬氧化物的組成分析

令粉末溶解於鹽酸後，使用誘導結合電漿發光分析法
(精工儀器公司製 SPS3000，以下稱為 ICP-AES)測定。

4. 鋰複合金屬氧化物的 SEM 觀察

將構成鋰複合金屬氧化物的粒子放至貼於樣品台上的導電性薄片上，使用日本電子股份有限公司製 JSM-5510，照射加速電壓為 20kV 的電子射線並進行 SEM 觀察。平均粒徑為由 SEM 觀察所得之影像 (SEM 照片) 中任意抽出 50 個粒子，並測定各個粒徑，算出其平均值則可測定。

5. 鋰複合金屬氧化物的粉末 X 射線繞射測定

鋰複合金屬氧化物的粉末 X 射線繞射測定為使用理學股份有限公司製 RINT2500TTR 型進行。測定為將鋰複合金屬氧化物填充至專用之基板，使用 $\text{CuK}\alpha$ 線源，以繞射角 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ 之範圍進行，取得粉末 X 射線繞射圖型。

比較例 1

1. 鋰複合金屬氧化物之製造

分別秤量碳酸鋰 (Li_2CO_3 ：本莊 Chemical 股份有限公司製) 39.16 克和氫氧化鎳 ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ ：關西觸媒化學股份有限公司製) 38.23 克和氧化錳 (MnO_2 ：高純度化學股份有限公司製) 44.43 克和四(三氧化鈷) (Co_3O_4 ：正同化學工業股份有限公司製) 7.80 克和硼酸 (H_3BO_3 ：米山化學股份有限公司製) 1.85 克，以下述所示之條件使用球磨混合機予以混合則取得原料混合粉末。

粉碎介質：15mm ϕ 氧化鋁球 (5.8 公斤)

球磨之迴轉數：80rpm

球磨之容積：5公升

將前述原料混合粉末填充至氧化鋁鞘，於大氣氛圍氣中以 1040℃ 保持煅燒 4 小時，取得塊狀物。將此塊狀物使用噴射磨裝置(Hosokawa Micron 股份有限公司製 AFG-100)粉碎，取得粉末 A₁。

粉末 A₁ 之 ICP 組成分析結果，Li：Ni：Mn：Co 之莫耳比為 1.04：0.41：0.49：0.10。又，粉末 A₁ 之 BET 比表面積為 2.6m²/g，粉末 X 射線繞射測定之結果，係為歸屬於 R-3m 空間群的結晶構造。

2. 非水電解質蓄電池的放電速率試驗

使用粉末 A₁ 製作錢幣型電池，進行放電速率試驗時，於 0.2C、1C、3C、5C、10C 中的放電容量(mAh/g)分別為 140、120、97、82、58，容量維持率(%)分別為 100、86、69、59、41。

實施例 1

1. 鋰複合金屬氧化物之製造

於聚丙烯製燒杯內，於蒸餾水 200 毫升中，添加氫氧化鉀 83.88 克、攪拌溶解，令氫氧化鉀完全溶解，調製氫氧化鉀水溶液(鹼水溶液)。又，於玻璃製燒杯內，於蒸餾水 200 毫升中，添加氯化鎳(II)六水合物 13.90 克、氯化錳(II)四水合物 13.95 克及氯化鐵(III)六水合物 4.05 克、

攪拌溶解，取得鎳—錳—鐵混合水溶液。將前述氫氧化鉀水溶液一邊攪拌，一邊於其中滴下前述鎳—錳—鐵混合水溶液，生成共沈物，並且取得共沈物漿料。又，測定反應終點之 pH 時為 pH13。

其次，對於共沈物漿料，進行過濾、蒸餾水洗淨，並以 100℃ 乾燥取得共沈物 P₁。該共沈物 P₁ 於 SWM 觀察中的初級粒子的粒徑平均值為 0.03 μm，BET 比表面積為 83 m²/g。又，P₁ 之組成分析結果：Ni：Mn：Fe 之莫耳比為 0.41：0.49：0.10，P₁ 之粉末 X 射線繞射測定結果，於粉末 X 射線繞射圖型中，2θ 為 19.0～19.5° 之範圍內檢測到波峰 A，又於 2θ 為 10° 以上 13° 以下之範圍中於 11° 附近檢測到波峰，I_B/I_A 為 0.46。粉末 X 射線繞射圖形示於圖 1。

將前述共沈物 (P₁) 2.0 克與氫氧化鋰一水合物 1.16 克使用瑪瑙乳鉢予以乾式混合取得混合物。其次，將該混合物加入氧化鋁製煅燒容器，使用電爐於大氣氛圍氣中以 800℃ 保持 6 小時進行煅燒，冷卻至室溫，取得煅燒品，將其粉碎，並以蒸餾水經由傾析進行洗淨、過濾，且以 100℃ 乾燥 8 小時，取得粉末 B₁。

粉末 B₁ 之組成分析結果，Li：Ni：Mn：Fe 之莫耳比為 1.34：0.41：0.49：0.10。又，粉末 B₁ 之 BET 比表面積為 6.4 m²/g，粉末 B₁ 於 SEM 觀察中之初級粒子的粒徑平均值為 0.2 μm。又，粉末 X 射線繞射測定的結果，可知粉末 B₁ 的結晶構造為歸屬於 R-3m 空間群的結晶構造。

2. 非水電解質蓄電池的放電速率試驗

使用粉末 B_1 製作錢幣型電池，進行放電速率試驗時，於 $0.2C$ 、 $1C$ 、 $3C$ 、 $5C$ 、 $10C$ 中的放電容量 (mAh/g) 分別為 113、102、90、83、69，容量維持率 (%) 分別為 100、90、80、73、61，於 $10C$ 中之放電容量及容量維持率分別比 A_1 的放電容量及容量維持率更高。

實施例 2

1. 鋰複合金屬氧化物的製造

除了令氯化鎳 (II) 六水合物為 16.04 克、氯化錳 (II) 四水合物 13.36 克、氯化鐵 (III) 六水合物為 4.05 克以外，同實施例 1 處理，取得共沈物漿料。又，測定反應終點的 pH 時為 pH13。

其次，對於共沈物漿料，進行過濾、蒸餾水洗淨，並以 100°C 乾燥取得共沈物 P_2 。該共沈物 P_2 於 SEM 觀察中的初級粒子的粒徑平均值為 $0.05\mu\text{m}$ ，BET 比表面積為 $63\text{m}^2/\text{g}$ 。又， P_2 之組成分析結果：Ni : Mn : Fe 之莫耳比為 0.45 : 0.45 : 0.10， P_2 之粉末 X 射線繞射測定結果，於粉末 X 射線繞射圖型中， 2θ 為 $19.0^\circ \sim 19.5^\circ$ 之範圍內檢測到波峰 A，又於 2θ 為 10° 以上 13° 以下之範圍中於 11° 附近檢測到波峰， I_B/I_A 為 0.31。粉末 X 射線繞射圖形示圖 1。

將前述共沈物 (P_2) 2.0 克與氫氧化鋰一水合物 1.16 克

使用瑪瑙乳鉢予以乾式混合取得混合物。其次，將該混合物加入氧化鋁製煨燒容器，使用電爐於大氣氛圍氣中以 800℃ 保持 6 小時進行煨燒，冷卻至室溫，取得煨燒品，將其粉碎，並以蒸餾水經由傾析進行洗淨、過濾，且以 100℃ 乾燥 8 小時，取得粉末 B₂。

粉末 B₂ 之組成分析結果，Li : Ni : Mn : Fe 之莫耳比為 1.35 : 0.45 : 0.45 : 0.10。又，粉末 B₂ 之 BET 比表面積為 7.1m²/g，粉末 B₂ 於 SEM 觀察中之初級粒子的粒徑平均值為 0.3μm。又，粉末 X 射線繞射測定的結果，可知粉末 B₂ 的結晶構造為歸屬於 R-3m 空間群的結晶構造。

2. 非水電解質蓄電池的放電速率試驗

使用粉末 B₂ 製作錢幣型電池，進行放電速率試驗時，於 0.2C、1C、3C、5C、10C 中的放電容量 (mAh/g) 分別為 108、96、83、77、61，容量維持率 (%) 分別為 100、89、77、71、56，於 10C 中之放電容量及容量維持率分別比 A₁ 的放電容量及容量維持率更高。

實施例 3

1. 鋰複合金屬氧化物的製造

除了令實施例 1 中的混合物以 700℃ 保持煨燒以外，同實施例 1 處理，取得粉末 B₃。粉末 B₃ 之 BET 比表面積為 9m²/g。又，粉末 B₃ 之組成分析結果，Li : Ni : Mn : Fe 之莫耳比為 1.34 : 0.41 : 0.49 : 0.10。粉末 B₃ 於 SEM

觀察中之初級粒子的粒徑平均值為 $0.2\mu\text{m}$ 。又，粉末 X 射線繞射測定的結果，可知粉末 B_3 的結晶構造為歸屬於 R-3m 空間群的結晶構造。

2. 非水電解質蓄電池的放電速率試驗

使用粉末 B_3 製作錢幣型電池，進行放電速率試驗時，於 0.2C、1C、3C、5C、10C 中的放電容量 (mAh/g) 分別為 118、105、94、83、73，容量維持率 (%) 分別為 100、89、80、70、61，於 10C 中之放電容量及容量維持率分別比 A_1 的放電容量及容量維持率更高。

實施例 4

1. 鋰複合金屬氧化物的製造

除了令實施例 1 中的混合物以 600°C 保持煨燒以外，同實施例 1 處理，取得粉末 B_4 。粉末 B_4 之 BET 比表面積為 $17\text{m}^2/\text{g}$ 。又，粉末 B_4 之組成分析結果，Li : Ni : Mn : Fe 之莫耳比為 1.35 : 0.41 : 0.49 : 0.10。粉末 B_4 於 SEM 觀察中之初級粒子的粒徑平均值為 $0.1\mu\text{m}$ 。又，粉末 X 射線繞射測定的結果，可知粉末 B_4 的結晶構造為歸屬於 R-3m 空間群的結晶構造。

2. 非水電解質蓄電池的放電速率試驗

使用粉末 B_4 製作錢幣型電池，進行放電速率試驗時，於 0.2C、1C、3C、5C、10C 中的放電容量 (mAh/g) 分別

為 101、89、78、70、58，容量維持率(%)分別為 100、88、77、69、57，於 10C 中之放電容量及容量維持率分別比 A₁ 的放電容量及容量維持率更高。

參考例 1

除了令實施例 1 中的混合物以 900°C 保持煨燒以外，同實施例 1 處理，取得粉末 A₂。粉末 A₂ 之 BET 比表面積為 0.3m²/g。又，粉末 A₂ 之組成分析結果，Li : Ni : Mn : Fe 之莫耳比為 1.30 : 0.41 : 0.49 : 0.10。粉末 A₂ 於 SEM 觀察中之初級粒子的粒徑平均值為 0.7μm。又，粉末 X 射線繞射測定的結果，可知粉末 A₂ 的結晶構造為歸屬於 R-3m 空間群的結晶構造。

2. 非水電解質蓄電池的放電速率試驗

使用粉末 A₂ 製作錢幣型電池，進行放電電速率試驗，亦於 10C 中之放電容量及容量維持率，即高電流速率中的輸出功率不夠充分。具體而言，於 0.2C、1C、3C、5C、10C 中的放電容量 (mAh/g) 分別為 76、51、45、22、14，容量維持率 (%) 分別為 100、67、59、29、18，為不夠充分。

實施例 5

1. 鋰複合金屬氧化物的製造

除了使用二價 Fe 之氯化物的氯化鐵(II)四水合物

2.982 克代替氯化鐵(III)六水合物，且將氫氧化鉀水溶液經常保持於 60℃，一邊滴下鎳－錳－鐵混合水溶液以外，同實施例 2 處理取得共沈物漿料。又，測定反應終點之 pH 時為 pH14。

其次，對於共沈物漿料，進行過濾、蒸餾水洗淨，並以 100℃ 乾燥取得共沈物 P₃。該共沈物 P₃ 於 SEM 觀察中的初級粒子的粒徑平均值為 0.02μm，BET 比表面積為 96m²/g。又，P₃ 之組成分析結果：Ni：Mn：Fe 之莫耳比為 0.45：0.45：0.10，P₃ 之粉末 X 射線繞射測定結果，於粉末 X 射線繞射圖型中，2θ 為 19.0° ~ 19.5° 之範圍內檢測到波峰 A，又於 2θ 為 10° ~ 13° 之範圍中並未檢測到波峰，I_B/I_A 為 0。粉末 X 射線繞射圖形示於圖 1。

將前述共沈物(P₃)2.0 克與氫氧化鋰一水合物 1.16 克使用瑪瑙乳鉢予以乾式混合取得混合物。其次，將該混合物加入氧化鋁製煨燒容器，使用電爐於大氣氛圍氣中以 800℃ 保持 6 小時進行煨燒，冷卻至室溫，取得煨燒品，將其粉碎，並以蒸餾水經由傾析進行洗淨、過濾，且以 100℃ 乾燥 8 小時，取得粉末 B₅。

粉末 B₅ 之組成分析結果，Li：Ni：Mn：Fe 之莫耳比為 1.20：0.45：0.45：0.10。又，粉末 B₅ 之 BET 比表面積為 6.8m²/g，粉末 B₅ 於 SEM 觀察中之初級粒子的粒徑平均值為 0.2μm。又，粉末 X 射線繞射測定的結果，可知粉末 B₅ 的結晶構造為歸屬於 R-3m 空間群的結晶構造。

2.非水電解質蓄電池的放電速率試驗

使用粉末 B₅ 製作錢幣型電池，進行放電速率試驗時，於 0.2C、1C、3C、5C、10C 中的放電容量(mAh/g)分別為 122、108、95、87、75，容量維持率(%)分別為 100、89、78、71、61，於 10C 中之放電容量及容量維持率分別比 A₁ 的放電容量及容量維持率更高。

實施例 6

1. 鋰複合金屬氧化物的製造

除了將共沈物 P₃ 2.0 克與氫氧化鋰一水合物 1.16 克與 KCl(反應促進劑)1.16 克使用瑪瑙乳鉢予以乾式混合以外，同實施例 5 處理取得粉末 B₆。

粉末 B₆ 之組成分析結果，Li：Ni：Mn：Fe 之莫耳比為 1.10：0.45：0.45：0.10。又，粉末 B₆ 之 BET 比表面積為 7.6m²/g，粉末 B₆ 於 SEM 觀察中之初級粒子的粒徑平均值為 0.1μm。又，粉末 X 射線繞射測定的結果，可知粉末 B₆ 的結晶構造為歸屬於 R-3m 空間群的結晶構造。

2.非水電解質蓄電池的放電速率試驗

使用粉末 B₆ 製作錢幣型電池，進行放電速率試驗時，於 0.2C、1C、3C、5C、10C 中的放電容量(mAh/g)分別為 143、129、116、108、88，容量維持率(%)分別為 100、90、81、76、62，於 10C 中之放電容量及容量維持率分別比 A₁ 的放電容量及容量維持率更高。

製造例 1(層合薄膜之製造)

(1)塗佈液之製造

於 NMP4200 克中溶解氯化鈣 272.7 克後，添加對苯二胺 132.9 克令其完全溶解。於所得之溶液中，慢慢添加對酞酸二氯 243.3 克予以聚合，取得對芳醯胺，再以 NMP 稀釋，取得濃度 2.0 重量%之對芳醯胺溶液(A)。於所得之對芳醯胺溶液 100 克中，以氧化鋁粉末(a)2 克(日本 Aerosil 公司製 Alumina C、平均粒徑 0.02 μm)和氧化鋁粉末(b)2 克(住友化學股份有限公司製 Sumicolumn Dame、AA03、平均粒徑 0.3 μm)作為填充劑添加共計 4 克並混合，以 Nanomyzer 處理 3 次，再以 1000 網孔之金屬網予以過濾，並於減壓下脫泡，製造漿狀塗佈液(B)。相對於對芳醯胺及氧化鋁粉末之合計重量，氧化鋁粉末(填充劑)的重量為 67 重量%。

(2)層合薄膜的製造及評價

多孔質薄膜為使用聚乙烯製多孔質膜(膜厚 12 μm)、透氣度 140 秒鐘/100cc、平均孔徑 0.1 μm 、空孔率 50%)。於厚度 100 μm 之 PET 薄膜上將上述聚乙烯製多孔質膜固定，並且以 Tester 產業股份有限公司製棒塗器，於該多孔質膜上塗佈漿狀塗佈液(B)。將 PET 薄膜上之塗佈的該多孔質膜依舊成爲一體，於貧溶劑之水中浸漬，令對芳醯胺多孔質膜(耐熱多孔層)析出後，將溶劑乾燥，取得耐熱多孔層與多孔質薄膜爲層合的層合薄膜 1。層合薄膜 1 之

厚度為 $16\mu\text{m}$ ，對芳醯胺多孔質膜(耐熱多孔層)的厚度為 $4\mu\text{m}$ 。層合薄膜 1 的透氣度為 180 秒鐘/100cc，空孔率為 50%。以掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察層合薄膜 1 中的耐熱多孔層之剖面時，可知具有 $0.03\mu\text{m}\sim 0.06\mu\text{m}$ 左右之較小的微細孔和 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 左右之較大的微細孔。另外，層合薄膜的評價為以下列方法進行。

<層合薄膜之評價>

(A)厚度測定

層合薄膜之厚度，多孔質薄膜之厚度為根據 JIS 規格 (K7130-1992)測定。又，耐熱多孔層之厚度為使用由層合薄膜之厚度減去多孔質薄膜之厚度的值。

(B)以凱勒法測定透氣度

層合薄膜之透氣度為根據 JIS P8117，以(股)安田精機製作所製之數碼計時器式凱勒式 Densometer 測定。

(C)空孔率

將所得之層合薄膜樣品切出一邊長度 10 公分的正方形，並且測定重量 W (克)和厚度 D (公分)。求出樣品中各層的重量(W_i (克))，並由 W_i 與各層材質的真比重(真比重 $i(\text{g}/\text{cm}^3)$)，求出各層的體積，並根據下式求出空孔率(體積%)。

$$\text{空孔率(體積\%)}=100 \times \{1 - (W_1/\text{真比重}_1 + W_2/\text{真比重}_2 + \dots + W_n/\text{真比重}_n) / (10 \times 10 \times D)\}$$

於上述各實施例中，若使用製造例 1 所得之層合薄膜作為間隔件，則可取得能更加提高熱破膜溫度的鋰蓄電池。

(產業上之可利用性)

若根據本發明，則可取得比先前的鋰蓄電池，於高電流速率中顯示高輸出功率之非水電解質蓄電池的鋰複合金屬氧化物及使用其的蓄電池。該蓄電池特別於高電流速率中要求高輸出功率的用途，即汽車用和電動工具等之動力工具用的非水電解質蓄電池中極為有用。

【圖式簡單說明】

圖 1 為實施例中之共沈物 (P₁，P₂，P₃) 的粉末 X 射線繞射圖形。

五、中文發明摘要

發明之名稱：鋰複合金屬氧化物及非水電解質蓄電池含有 Ni、Mn 及 Fe，且 BET 比表面積為 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下的鋰複合金屬氧化物。令含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液與鹼接觸取得共沈物，並將該共沈物及鋰化合物之混合物以未達 900°C 之溫度保持且煨燒製造鋰複合金屬氧化物之方法。以上述鋰複合金屬氧化物或根據上述製造方法所得之鋰複合金屬氧化物作為主成分的非水電解質蓄電池用正極活性物質。具有上述正極活性物質之非水電解質蓄電池用正極。具有上述正極之非水電解質蓄電池。

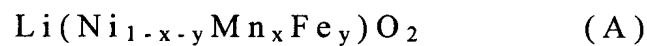
六、英文發明摘要

發明之名稱：

十、申請專利範圍

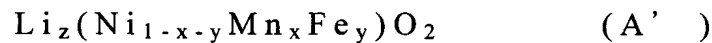
1. 一種鋰複合金屬氧化物，其特徵為含有 Ni、Mn 及 Fe，且 BET 比表面積為 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鋰複合金屬氧化物，其為以下式 (A) 表示，



(式中， $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$)。

3. 如申請專利範圍第 1 項之鋰複合金屬氧化物，其為以下式 (A') 表示，



(式中， $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ 、 $0.5 \leq z \leq 1.5$)。

4. 如申請專利範圍第 1 項之鋰複合金屬氧化物，其中相對於 Ni、Mn 及 Fe 之合計量(莫耳)的 Mn 量(莫耳)為 0.1 以上 0.7 以下。

5. 如申請專利範圍第 1 項之鋰複合金屬氧化物，其中相對於 Ni、Mn 及 Fe 之合計量(莫耳)的 Fe 量(莫耳)為 0.01 以上 0.5 以下。

6. 一種鋰複合金屬氧化物之製造方法，其特徵為使含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液與鹼接觸取得共沈物，並將該共沈物及鋰化合物之混合物以未達 900°C 之溫度保持

且煨燒。

7.如申請專利範圍第 6 項之鋰複合金屬氧化物之製造方法，其為依序包含下列(1)、(2)及(3)之步驟：

(1)令含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液與鹼接觸取得共沈物漿料的步驟、

(2)由該共沈物漿料，取得共沈物的步驟、

(3)將混合該共沈物與鋰化合物所得之混合物以未達 900℃ 之溫度保持且煨燒取得鋰複合金屬氧化物的步驟。

8.如申請專利範圍第 7 項之鋰複合金屬氧化物之製造方法，其中前述(2)之步驟為下列之(2')步驟，

(2')將該共沈物漿料固液分離後，洗淨、乾燥，取得共沈物之步驟。

9.如申請專利範圍第 6 項之鋰複合金屬氧化物之製造方法，其中含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 的水溶液為將 Ni 之氯化物、Mn 之氯化物及 Fe 之氯化物溶解於水所得的水溶液。

10.如申請專利範圍第 9 項之鋰複合金屬氧化物之製造方法，其中 Fe 之氯化物為二價 Fe 之氯化物。

11.如申請專利範圍第 6 項之鋰複合金屬氧化物之製造方法，其中煨燒中的氛圍氣為大氣氛圍氣。

12.如申請專利範圍第 6 項之鋰複合金屬氧化物之製造方法，其中煨燒中的保持溫度為 650℃ ~ 850℃ 之範圍。

13.如申請專利範圍第 6 項之鋰複合金屬氧化物之製

造方法，其中於含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液中，相對於 Ni、Mn 及 Fe 之合計量(莫耳)的 Mn 量(莫耳)為 0.1 以上 0.7 以下。

14.如申請專利範圍第 6 項之鋰複合金屬氧化物之製造方法，其中於含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液中，相對於 Ni、Mn 及 Fe 之合計量(莫耳)的 Fe 量(莫耳)為 0.01 以上 0.5 以下。

15.一種鋰複合金屬氧化物，其特徵為根據如申請專利範圍第 6 項之鋰複合金屬氧化物之製造方法而得。

16.一種共沈物，其為令含有 Ni、Mn、Fe 及 Cl 之水溶液與鹼接觸所得的共沈物，其特徵為以 $\text{CuK}\alpha$ 作為線源，且於繞射角 2θ 之測定範圍為 10° 以上 45° 以下之粉末 X 射線繞射測定所得之粉末 X 射線繞射圖形中，繞射角 2θ 為 17° 以上 20° 以下之範圍提供繞射波峰(繞射波峰 A)。

17.如申請專利範圍第 16 項之共沈物，其中於前述粉末 X 射線繞射圖形中，令繞射角 2θ 為 10° 以上 13° 以下之範圍中的最大強度為 I_B 時， I_B 除以繞射波峰 A 之強度 I_A 的波峰強度比(I_B/I_A)之值為 0 以上 0.5 以下。

18.一種鋰複合金屬氧化物，其特徵為令如申請專利範圍第 16 項之共沈物、與鋰化合物的混合物以未達 900°C 之溫度保持且煅燒而得。

19.如申請專利範圍第 18 項之鋰複合金屬氧化物，其中煅燒中的氛圍氣為大氣氛圍氣。

20.如申請專利範圍第 18 項之鋰複合金屬氧化物，其中煨燒中的保持溫度為 $650^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ 之範圍。

21.一種非水電解質蓄電池用正極活性物質，其特徵為以如申請專利範圍第 1 項、如申請專利範圍第 15 項、或如申請專利範圍第 18 項之鋰複合金屬氧化物作為主成分。

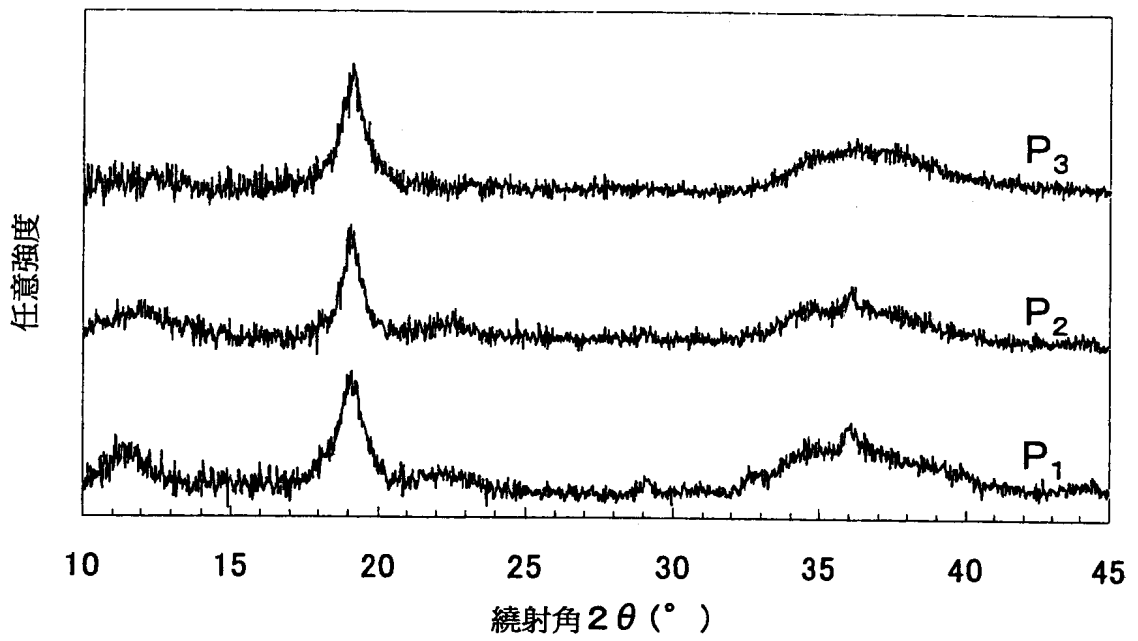
22.一種非水電解質蓄電池用正極，其特徵為具有如申請專利範圍第 21 項之非水電解質蓄電池用正極活性物質。

23.一種非水電解質蓄電池，其特徵為具有如申請專利範圍第 22 項之非水電解質蓄電池用正極。

24.如申請專利範圍第 23 項之非水電解質蓄電池，其為進一步具有間隔件。

25.如申請專利範圍第 24 項之非水電解質蓄電池，其中間隔件為由耐熱多孔層與多孔質薄膜層合而成之層合薄膜所構成的間隔件。

圖 1



七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無