



(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 201501397 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：103104906

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 14 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/131 (2010.01)

H01M4/36 (2006.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2013/02/14

南韓

10-2013-0015897

2014/02/14

南韓

10-2014-0016988

(71)申請人：L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：李容錫 LEE, YONG-SEOK (KR)；柳德鉉 RYU, DUK-HYUN (KR)；金正鎮 KIM, JUNG-JIN (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：4 共 31 頁

(54)名稱

用於鋰二次電池之陰極及包含彼之鋰二次電池

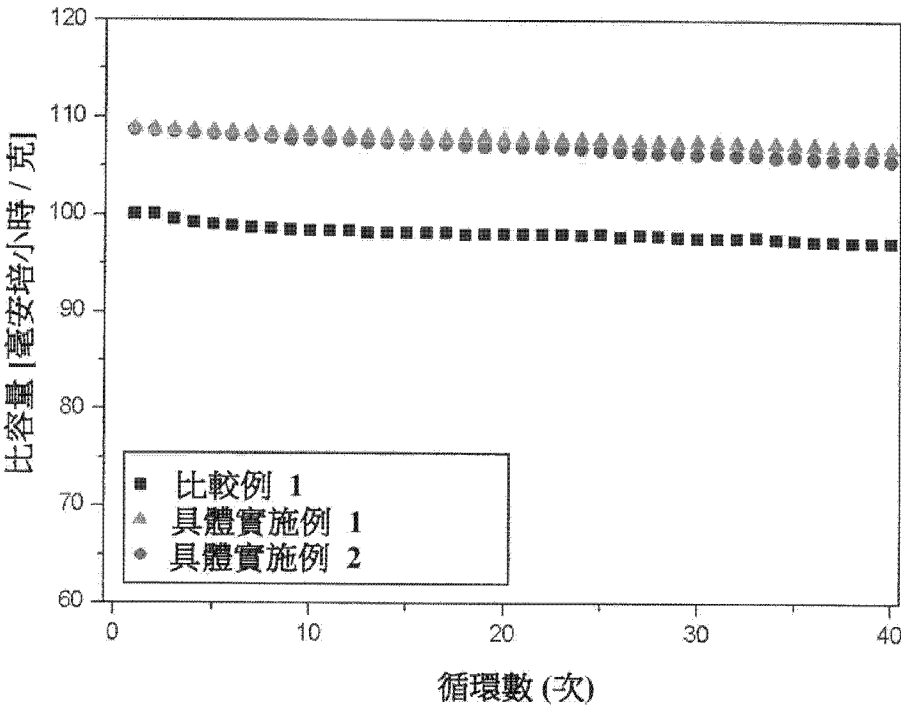
CATHODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY
COMPRISING THE SAME

(57)摘要

本發明係關於陰極活性材料，更特別地，係關於摻混三價金屬(Me)的陰極活性材料，及包含彼之鋰二次電池。根據一特點，提出摻混三價金屬(Me)的陰極活性材料，其藉式 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{Me}_y\text{O}_4$ (此處，x 是 0.5 至 1.3，而 y 是 0.01 至 0.1) 表示。根據本發明，陰極活性材料釋出的錳離子大幅減少，並因此，電池的容量和循環壽命獲明顯改良。

The present disclosure relates to a cathode active material, and more particularly, to a cathode active material doped with a trivalent metal (Me) and a lithium secondary battery comprising the same. According to one aspect, there is provided the cathode active material doped with the trivalent metal (Me), represented by the formula $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{Me}_y\text{O}_4$ (here, x is from 0.5 to 1.3, and y is from 0.01 to 0.1). According to the present disclosure, release of manganese ions of the cathode active material greatly reduces, and consequently, capacity and cycle life of the battery may be significantly improved.

圖 1



201501397

發明摘要

※申請案號：103104906

※申請日：103 年 02 月 14 日

※IPC 分類：

<i>H01M4/131(2010.01)</i>
<i>H01M4/36(2006.01)</i>
<i>H01M4/505(2010.01)</i>
<i>H01M4/525(2010.01)</i>
<i>H01M10/052(2010.01)</i>

【發明名稱】(中文/英文)

用於鋰二次電池之陰極及包含彼之鋰二次電池

Cathode for lithium secondary battery and lithium secondary battery
comprising the same

【中文】

本發明係關於陰極活性材料，更特別地，係關於摻混三價金屬(Me)的陰極活性材料，及包含彼之鋰二次電池。根據一特點，提出摻混三價金屬(Me)的陰極活性材料，其藉式 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{Me}_y\text{O}_4$ (此處，x 是 0.5 至 1.3，而 y 是 0.01 至 0.1) 表示。根據本發明，陰極活性材料釋出的錳離子大幅減少，並因此，電池的容量和循環壽命獲明顯改良。

【英文】

The present disclosure relates to a cathode active material, and more particularly, to a cathode active material doped with a trivalent metal (Me) and a lithium secondary battery comprising the same. According to one aspect, there is provided the cathode active material doped with the trivalent metal (Me), represented by the formula $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{Me}_y\text{O}_4$ (here, x is from 0.5 to 1.3, and y is from 0.01 to 0.1). According to the present disclosure, release of manganese ions of the cathode active material greatly reduces, and consequently, capacity and cycle life of the battery may be significantly improved.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於鋰二次電池之陰極及包含彼之鋰二次電池

Cathode for lithium secondary battery and lithium secondary battery
comprising the same

【技術領域】

[0001] 本發明係關於用於鋰二次電池之陰極，更特別地，包含摻混三價金屬(Me)的陰極活性材料之陰極，及包含該陰極之鋰二次電池。

【先前技術】

[0002] 最近，對於能源儲存技術的興趣提高。隨著能源儲存技術的應用範圍已擴張至行動電話、攝錄影機、膝上型電腦、和甚至電動車，朝向電化學電池之研究和發展的努力日增。此特點中，電化學裝置吸引最多關注。可充電的二次電池之發展已成為特別感興趣的焦點。

[0003] 目前有許多二次電池可資利用。其中，1990年代早期發展的鋰二次電池獲得關注，此因其操作電壓和能量密度皆高於傳統電池(如Ni-MH電池)之故。

[0004] 通常，藉由使用使得鋰離子之嵌入／脫出或陽極和陰極之合金化/去合金化及將有機電解質液或聚合物電解質液填充於陽極和陰極之間，及藉由鋰離子在陰極

和陽極的嵌入/脫出期間內的氧化/還原反應產生電能的材料製造鋰二次電池。

[0005] 最近，使用鎳、錳、鈷等的陰極活性材料(特別地，含錳(Mn)的鋰-錳複合氧化物陰極活性材料，如 LiMn_2O_4 和 LiMnO_2)作為鋰二次電池的陰極之電極活性材料(即，陰極活性材料)獲得更多關注，此因為高容量特性造成較低的製造成本和較低的環境污染之故。但是，使用鋰-錳複合氧化物陰極活性材料的鋰二次電池具有在電池的重覆充電/放電循環期間內的電池容量明顯降低的缺點，此因Mn離子於高於約 40°C 的高溫釋出之故。

[0006] 因為 Mn^{3+} 藉Jahn-Teller效應，自立方結構躍遷至四面體結構，所以在電池放電期間內， Mn^{3+} 離子於表面過度離開，而容量劇烈下降。 Mn^{3+} 亦驅動不對稱反應($2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$)。此不對稱反應中， Mn^{4+} 與電解質中的鋰離子合併而形成電化學惰性 Li_2MnO_3 ，而 Mn^{2+} 離子解離(溶解)於電解質液中，因此，陰極活性材料的量減少。藉此，釋出的錳離子以錳金屬形式電沈積於陽極表面上，並阻斷鋰離子的移動，造成電阻提高，或作為引發電解質的還原和分解反應的觸媒，因此而大幅降低電池容量和電池的循環和儲存特性。特別地，當於高溫過度充電時，容量迅速降低，且此因催化反應加速之故。

[0007] 欲解決此情況，嘗試藉由直接結合至鑽孔的電流收集器(例如，箔片)而擴散鋰金屬(板或箔片狀)，或經由介於電極活性材料之間的短路事先摻混鋰金屬。但

是，使用鑽孔的電流收集器造成問題，例如，電極活性材料的載量降低，導致容量降低，和電極活性材料與電流收集器的接觸面積降低，此提高電流的電阻。在用於高容量的某些陰極活性材料的情況中，發生問題，例如，晶體結構瓦解(此取決於電壓範圍)，及所得的金屬離子損及在陽極表面上生成的固態電解質介面(SEI)層。

[0008] 日本專利公告第7-153496號亦指出藉由將選自由BaO、MgO和CaO所組成之群組中之至少一種化合物加至鋰錳複合氧化物，以防止電池的電解質中之錳離子釋出。但是，實施上，難充分解決以上問題，且添加隔絕化合物引發製造用於高輸出的電池之初輸出降低的副作用。

【發明內容】

〔所欲解決技術問題〕

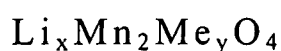
[0009] 本發明經設計用以解決以上問題，因此，本發明針對提出陰極活性材料，其可抑制 Mn^{3+} 引發錳離子之釋出，及包含彼之陰極和鋰二次電池。藉以下詳述將更瞭解本發明的這些和其他目的及優點。藉所附申請專利範圍中所列方式或方法及其組合實現本發明之目的和優點亦變得明顯。

〔解決問題之技術手段〕

[0010] 欲達到目的，本發明提出一種用於鋰二次電池之陰極，其包括摻混三價金屬(Me)的鋰錳氧化物型陰極

活性材料，其藉以下化學式1表示：

[化學式1]



其中 x 是 0.5 至 1.3，而 y 是 0.01 至 0.1。

[0011] 該三價金屬 (Me) 係選自由 Al、Co、Cr、Fe、Ni、Mg 和 Ti 所組成之群組之一。較佳地，該三價金屬 (Me) 係 Al 或 Co。

[0012] 該鋰錳氧化物型陰極活性材料係平均直徑為 20 微米至 25 微米的粒子形式。

[0013] 該陰極進一步包含黏合劑樹脂、黏合劑、和導電性材料。

[0014] 根據本發明的另一特點，該陰極進一步包括藉以下化學式2表示的鎳-錳-鈷三元系統陰極活性材料：

[化學式2]



其中 a 是 0.95 至 1.1，z 是 0.1 至 0.9，w 是 0.1 至 0.9，而 b 是 1 至 2。

[0015] 藉以上述化學式1表示的鋰錳氧化物型陰極活性材料和藉以上述化學式2表示的鎳-錳-鈷三元系統陰極活性材料之以重量比為基礎的含量比係 1：9 至 9：1。

[0016] 本發明亦提出一種用於鋰二次電池之陰極，其包括摻混三價金屬 (Me) 的鋰錳氧化物型陰極活性材料和鎳-錳-鈷三元系統陰極活性材料之陰極活性材料混合物。

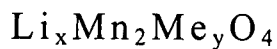
[0017] 該鋰錳氧化物型陰極活性材料和該三元系統

陰極活性材料之以重量比為基礎的含量比係1：9至9：1。

[0018] 該三價金屬(Me)係選自由Al、Co、Cr、Fe、Ni、Mg和Ti所組成之群組之一。

[0019] 該鋰錳氧化物型陰極活性材料藉以下化學式1表示：

[化學式1]



其中x是0.5至1.3，而Me是三價金屬。

[0020] 該三元系統陰極活性材料亦藉以下化學式2表示：

[化學式2]



其中a是0.95至1.1，z是0.1至0.9，w是0.1至0.9，而b是1至2。

[0021] 本發明亦提出一種鋰二次電池，其包括陰極、陽極、和置於陰極和陽極之間的分隔物，其中該陰極係根據本發明之陰極。

〔發明對照先前技術之功效〕

[0022] 根據本發明之陰極大幅減少陰極活性材料的錳離子之釋出，因此而明顯改良電池的容量和循環壽命。

【圖式簡單說明】

[0023] 附圖圖解說明本發明的較佳具體實施例並與

前述說明一起用以更瞭解本發明的技術精神，並因此，本發明不受限於附圖。

[0024] 圖1係具體實施例1、具體實施例2和比較例1中製造的電池之容量值(毫安培小時/克)與循環數的關係圖。

[0025] 圖2a至2d係描繪具體實施例3和4中製造的電池之循環數與溫度的關係圖。

[0026] 圖3出示以具體實施例3至5中製造的電池中的陰極活性材料的含量比為基礎描繪之充電/放電圖。

[0027] 圖4係以具體實施例3至5中製造的電池中的陰極活性材料的含量比為基礎，圖解說明微分容量曲線之圖線。

【實施方式】

[0028] 下文中，將對照附圖，詳細描述本發明之較佳的具體實施例。描述之前，應瞭解說明書和所附申請專利範圍中所用的詞彙或名詞不應限於一般和辭典中所定義的意義，而是應基於本發明者之原理以最佳解釋方式經適當定義的詞彙，以對應於本發明的技術特點之意義和觀點加以闡釋。因此，文中提出的描述僅為用於說明的較佳例子，不欲限制本發明之範圍，因此，應瞭解能夠不背離本發明之精神和範圍地發展出本發明的其他對等物和修飾。

[0029] 通常，此技術已知的陰極活性材料包括成層的陰極活性材料，例如， LiCoO_2 、 LiNiO_2 、

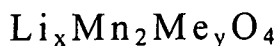
$\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2 (0 < y < 1)$ 、 $\text{LiMO}_2 (M = \text{Mn}、\text{Fe})$ 、
 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2 (0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c=1)$ ；
 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2 (0 \leq y < 1)$ ；尖晶石型陰極活性材料，例如，
 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4 (0 < z < 2)$ 、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4 (0 < z < 2)$ 、
 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4 (0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a+b+c=2)$ ；橄欖
 石型陰極活性材料，例如， LiCoPO_4 、 LiFePO_4 等。

[0030] 因為含錳的氧化鋰陰極活性材料的來源豐富、成本低、是對環境友善的材料、具有極佳的循環特性、和高安全性，所以以LMO為基礎的陰極活性材料，即， LiMn_2O_4 被廣泛使用。但是，其問題在於其因為Jahn-Teller效應所造成的扭曲現象而造成電池容量降低。

[0031] 欲解決此問題，在以LMO為基礎的陰極活性材料中，使用以氧化數小於或等於+3的過渡金屬離子或鋰離子取代錳離子。例如，開發及使用陰極活性材料，如 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4 (M \text{ 是 過 渡 金 屬 })$ ，例如， $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4 (0 < x < 2)$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4 (0 < x < 2)$ 之類。這些陰極活性材料中，當氧化數小於或等於+3的金屬取代Mn位置時，錳的平均價數提高，此提供結構安定性並大幅改良壽命特性，但因為釋出錳離子而造成的容量降低情況仍為未解決的問題。

[0032] 在此情況下，根據本發明的一個特點，提出一種陰極，其包括藉以下化學式1表示的鋰錳氧化物型(下文中稱為‘LMO型’)陰極活性材料：

[化學式 1]



[0033] 根據本發明的一個特別的具體實施例，該陰極活性材料摻混三價金屬(Me)。該三價金屬(Me)亦選自由Al、Co、Cr、Fe、Ni、Mg和Ti所組成之群組之一。較佳地，該三價金屬(Me)係Al或Co。

[0034] 以上式中，x是約0.5至約1.3，而y是約0.01至約0.1。特別地，當式中的y在以上範圍內時，可防止陰極活性材料中的 Mn^{3+} 藉不對稱反應(例如，還原反應)而以 Mn^{2+} 或 Mn^{4+} 的形式在電解質中溶化或解離。反之，當y低於0.01時，難達成之前描述的結構安定性和副反應抑制，而當y超過0.1時，因為影響容量之過渡金屬的量相對較低，所以電池容量會降低，因此而非較佳者。據此，使用此之電池可改良循環特性和安定性。

[0035] 陰極活性材料中，平均粒徑可由約20微米至約25微米。陰極活性材料的平均粒徑在以上範圍內時，可防止陰極活性材料中的 Mn^{3+} 藉不對稱反應(例如，還原反應)在電解質中溶化或解離。據此，使用彼之電池的循環特性和安定性獲改良。

[0036] 陰極活性材料可藉此技術已知的方法製造。例如，陰極活性材料可藉，例如，但不限於，固態方法、碳酸酯共沉澱、乳液法、溶膠法等，製造。

[0037] 根據本發明的另一具體實施例，提出包括含有以上陰極活性材料的陰極、陽極、和置於陰極和陽極之

間的分隔物之鋰二次電池。

[0038] 同時，本發明的一個特別的具體實施例中，根據本發明的另一特點，陰極進一步包含藉以下化學式2表示的鎳-錳-鈷三元系統(下文中稱為‘NMC型’)陰極活性材料：

[化學式2]



[0039] 化學式2中，a是0.95至1.1，z是0.1至0.9，w是0.1至0.9，而b是1至2。

[0040] 本發明的一個特別的具體實施例中，未特別限制陰極中之LMO型陰極活性材料和NMC型陰極活性材料的含量比，但其重量比較佳地由1：99至99：1，或由10：90至90：10，或由30：70至70：30。

[0041] 此含量比可以基於所製得的鋰二次電池的最終使用目的、使用環境、或使用條件而改變。例如，電池於室溫條件下使用時，因為輸出特性隨著LMO型陰極活性材料量的提高而改良，所以較佳地提高LMO型陰極活性材料的量的比。

[0042] 圖3出示具體實施例3至5使用LMO型陰極活性材料和NMC型陰極活性材料之混合物的混合陰極製得之電池的充電/放電圖線。根據此圖，發現陰極活性材料中之LMO型陰極活性材料的量提高時，在電池之放電圖線之平台區的電位提高。此外，圖4描繪具體實施例3至5的電池之微分容量曲線。此處，具體實施例3的情況中(其中LMO

型陰極活性材料的含量比高)，於約4.2伏特的反應時間加長，而在具體實施例的情況中(其中NMC型陰極活性材料的含量比高)，於3.7伏特的反應時間加長。據此，在電池通常於室溫條件使用的情況中，較佳地提高LMO型陰極活性材料的含量比或僅使用LMO型陰極活性材料。

[0043] 同時，在高溫條件下，錳之釋出提高，造成輸出特性受損。據此，在電池於約50℃或更高的溫度條件下長期使用的情況中，就補償因為錳釋出而使得容量降低的觀點，可藉由提高陰極中之NMC型陰極活性材料的含量而改良電池性能。圖2a至2d描繪具體實施例3和4中製造的電池之循環特性與溫度條件之關係。根據圖2a至2d，在5℃的溫度條件下，LMO型陰極活性材料的含量高時，發現放電容量高。但是，發現具體實施例3的電池和具體實施例4的電池之間的放電容量的差異隨著溫度的提高而減少。亦發現，在55℃的溫度條件下，以循環數為基礎，放電容量之降低更為顯著，且在約150次循環，具體實施例3的電池的循環特性降至不及具體實施例4的電池。據此，電池於高溫條件使用時，因為LMO型陰極活性材料中的錳釋出而造成電池性能之降低可藉由提高NMC型陰極活性材料的含量比的方法而加以防止。

[0044] 本發明亦提出含有該陰極活性材料之用於鋰二次電池的陰極及包含彼之鋰二次電池。

[0045] 鋰二次電池通常包括各含括陰極、分隔物和陽極的單位電池，且基本上，鋰二次電池包括至少一個單

位電池，較佳地，多個單位電池。單位電池包括至少一個單位電池構造，其中分隔物置於極性相反的電極之間且兩個最外電極具有不同極性，或可包括至少一個單位電池構造，其中分隔物置於極性相反的電極之間且最外的兩個電極具有相同極性。

[0046] 本發明的一個具體實施例中，未特別限制陽極，且可藉此技術已知的一般方法，將陽極活性材料(通常為細粒形式)結合至電流收集器而製得。

[0047] 陽極活性材料的非限制例可包括電化學裝置的陽極中慣用之一的陽極活性材料，特別地，例如，碳，如石油焦炭、活性碳、石墨、非可石墨化的碳、和以石墨為基礎的碳；金屬複合氧化物，如 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x \leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0 < x \leq 1$)、 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me : Mn、Fe、Pb、Ge；Me' : Al、B、P、Si、週期表第1、2和3族元素，鹵素； $0 < x < 1$ ； $1 \leq y \leq 3$ ； $1 \leq z \leq 8$)；鋰金屬；鋰合金；以矽為基礎的合金；以錫為基礎的合金；氧化物，如 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、和 Bi_2O_5 ；導電性聚合物，如聚乙炔；以 Li-Co-Ni 為基礎的材料，較佳為非以碳為基礎的材料，如 Si、Sn 等。

[0048] 通常，分隔物具有具複數孔的多孔膜形狀。未特別限制此多孔分隔物，且可藉此技術已知的常用方法，以膜或非梭織物或梭織物形式製得。分隔物的非限制例可為膜或非梭織物或梭織物類型，其製自選自由聚乙

烯、聚丙烯、聚對酞酸伸乙酯、聚對酞酸伸丁酯、聚酯、聚縮醛、聚醯胺、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚醚醚酮、聚芳基醚酮、聚醚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚苯並咪唑、聚醚砜、聚苯醚、環狀烯烴共聚物、聚苯硫醚、和聚萘酸伸乙酯、或其混合物所組成之群組中之任何一種聚合物。

[0049] 多孔分隔物亦進一步包括含括無機粒子和黏合劑的多孔塗層，此如此技術已知者。無機粒子選自由介電常數大於或等於5的無機粒子、具有鋰離子傳輸能力的無機粒子、和其混合物所組成之群組。黏合劑可為選自由聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯酸(PAA)、聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)、甲苯二異氰酸酯(TDI)、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙炔基吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯、聚環氧乙烷、纖維素乙酸酯、纖維素乙酸酯丁酸酯、纖維素乙酸酯丙酸酯、氰乙基聚三葡萄糖、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基纖維素、氰乙基蔗糖、聚三葡萄糖、羧甲基纖維素(CMC)、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物、聚醯亞胺、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、和苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、或其混合物所組成之群組中之任一者，但不限於此。

[0050] 本發明中可用的電解質液包括鹽，例如， A^+B^- 結構的鹽。此處， A^+ 包括離子，包括鹼金屬陽離子，如 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ ，或其組合，較佳為 Li^+ 離子。 B^- 包括離子，包括陰離子如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2^-$

、 $\text{C}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2^-)_2\text{N}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、和 CH_3CO_2^- 、或其組合。較佳地， A^+B^- 結構的鹽是鋰鹽。

[0051] A^+B^- 結構的鹽在有機溶劑中溶解或解離。有機溶劑的例子包括，但不限於，碳酸-1,2-丙二酯(PC)、碳酸伸乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、二甲亞砜、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氫呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、碳酸乙酯甲酯(EMC)、和 γ -丁內酯、或其混合物。

[0052] 本發明中使用的電極可藉此技術中一般使用的製法製造。例如，在電極活性材料、黏合劑、溶劑、和根據須要的導電材料和分散劑混合及攪拌以製造漿料之後，此漿料施用於電流收集器，之後壓製，藉此製造電極。電極活性材料中，陰極活性材料和陽極活性材料之描述如前述者。

[0053] 聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纖維素(CMC)、澱粉、羥丙基纖維素、再生的纖維素、聚乙烯基吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯三聚物(EPDM)、磺化的EPDM、苯乙烯丁烯橡膠、氟橡膠(氟彈性體)、和各種共聚物可作為黏合劑。

[0054] 溶劑的非限制例包括丙酮、四氫呋喃、二氯甲烷、氯仿、二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、

環己烷、和水、或其混合物。這些溶劑提供適當黏度以在電流收集器表面上以所欲量形成漿料塗層。

[0055] 此技術已知者和一般使用的導電材料和分散劑可以無限制地作為導電材料和分散劑。例如，導電材料可以另與陰極活性材料粒子混合。導電材料可以，例如，以包括陰極活性材料之混合物的總重計為1至50重量%的量添加。未特別限制導電材料，只要其具有高導電性且不會引發電池的化學變化即可，且可使用，例如，石墨，如天然石墨和人造石墨；碳黑，如碳黑、乙炔黑、科琴碳黑(ketjen black)、槽黑(channel black)、爐黑、燈黑、和熱碳黑(thermal black)；導電性纖維，如碳纖維和金屬纖維；金屬粉末，如氟化碳、鋁、和鎳粉；導電鬚，如氧化鋅和鈦酸鉀；導電性氧化物，如氧化鈦；和導電材料，如聚伸苯基衍生物，等。

[0056] 陰極電流收集器不限於特定類型，只要其具有導電性且不會在對應的電池中引發化學變化即可，且其製造材料的非限制例為不銹鋼、鋰、鎳、鈦、燒結的碳、和鋁或其表面上經碳、鎳、鈦或銀處理的不銹鋼、或其組合。同時，陽極電流收集器不限於特定類型，只要其具有導電性且不會在對應的電池中引發化學變化即可，且其製造材料的非限制例為銅、金、不銹鋼、鋁、鎳、鈦、燒結的碳、其表面經碳、鎳、鈦或銀處理的銅或不銹鋼，及鋁-鎳合金，或其組合。

[0057] 電流收集器可具有細表面紋理以增進陰極活

性材料之黏著，並可為各種形狀，例如，膜、片、箔片、網、多孔產物、發泡體、非梭織產物等。

[0058] 電池之製造中，電解質液之注入可以基於製法和最終產物的所須物理性質，在電池製法中的適當步驟進行。即，可以在電池組裝之前或在電池組裝的最終步驟中注入電解質液。

[0059] 下文中，將以用於特定描述之目的的實例詳細描述本發明。但是，根據本發明之例示具體實施例可以許多不同的方式體現，本發明之範圍不應限於以下所提出的例示具體實施例。而是，提出這些例示具體實施例以使得本發明完全和完整，且將本發明之觀點的範圍完整傳達至嫻於此技術者。

[0060] 製造例 1

[0061] 碳酸鋰(Li_2CO_3)、氧化錳(Mn_3O_4)、和氫氧化鋁($\text{Al}(\text{OH})_3$)以 1.10 : 1.95 : 0.05 的莫耳比混合並粉碎。粉碎的混合物於約 450°C 的溫度加熱約 5 小時，之後，再於 550°C 加熱約 5 小時。然後，所得物經冷卻和粉碎，在所得物於約 650°C 燒結 20 小時之後，所得物再度冷卻至室溫約 3 小時，結果得到尖晶石結構之摻混鋁的鋰錳複合氧化物型陰極活性材料。

[0062] 製造例 2

[0063] 進行與製造例 1 相同的方法，但使用氫氧化鈷($\text{Co}(\text{OH})_3$)代替氫氧化鋁($\text{Al}(\text{OH})_3$)，得到摻混鈷的鋰錳複合氧化物型陰極活性材料。

[0064] 製造例 3

[0065] 碳酸鋰 (Li_2CO_3)、氧化錳 (Mn_3O_4)、和氫氧化鈷 ($\text{Co}(\text{OH})_3$) 以 1.10 : 1.95 : 0.05 的莫耳比混合並粉碎。粉碎的混合物於約 450°C 的溫度加熱約 5 小時，之後，再於 550°C 加熱約 5 小時。然後，所得物經冷卻和粉碎，在所得物於約 650°C 燒結 20 小時之後，所得物再度冷卻至室溫約 3 小時，結果得到尖晶石結構的鎳-錳-鈷複合氧化物型陰極活性材料 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)。

[0066] 製造例 4

[0067] 進行與製造例 1 相同的方法，但使用莫耳比為 1 : 2 的氫氧化鋰和二氧化錳代替碳酸鋰 (Li_2CO_3)、氧化錳 (Mn_3O_4) 和氫氧化鋁 ($\text{Al}(\text{OH})_3$)，得到陰極活性材料。

[0068] 具體實施例 1

[0069] 製造例 1 中得到的陰極活性材料施用於鋁箔上以製造陰極。亦製造陽極 (其中，石墨陽極活性材料施用於作為陽極電流收集器的銅箔上)，作為分隔物的多孔聚乙烯膜置於該陰極和陽極之間，這些被捲起以製成單位電池，並製造至少一個單位電池。

[0070] 含有 1M LiPF_6 (作為鋰鹽) 及碳酸伸乙酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 之體積比為 30 : 70 的混合物 (作為有機溶劑) 之電解質液注入製得的單位電池中以製造鋰二次電池。

[0071] 具體實施例 2

[0072] 藉與具體實施例 1 相同的方法製造鋰二次電

池，但使用製造例2中得到的陰極活性材料。

[0073] 具體實施例3

[0074] 製造例1中得到的陰極活性材料和製造例3中得到的陰極活性材料以60：40的重量比施用於鋁箔上以製造陰極。亦製造陽極(其中，石墨陽極活性材料施用於作為陽極電流收集器的銅箔上)，作為分隔物的多孔聚乙烯膜置於該陰極和陽極之間，這些被捲起以製成單位電池，並製造至少一個單位電池。含有1M LiPF_6 (作為鋰鹽)及碳酸伸乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)之體積比為30：70的混合物(作為有機溶劑)之電解質液注入製得的單位電池中以製造鋰二次電池。

[0075] 具體實施例4

[0076] 藉與具體實施例2相同的方法製造鋰二次電池，但使用製造例1中得到的陰極活性材料和製造例3中得到的陰極活性材料之重量比為55：45的陰極活性材料混合物。

[0077] 具體實施例5

[0078] 藉與具體實施例2相同的方法製造鋰二次電池，但使用製造例1中得到的陰極活性材料和製造例3中得到的陰極活性材料之重量比為50：50的陰極活性材料混合物。

[0079] 比較例1

[0080] 藉與具體實施例1相同的方法製造鋰二次電池，但使用製造例4中得到的陰極活性材料。

[0081] 實驗結果

[0082] 1)初效率和容量保留比

[0083] 具體實施例1、具體實施例2和比較例1的電池各自於恆電流以0.1C的電流密度充電至5毫伏特，之後，皆維持於5毫伏特的恆電壓，且當電流密度達0.005C時，結束充電。放電時，於CC模式以0.1C的電流密度放電至1.5伏特。在相同條件下，重覆充電和放電達40次，並測定充電和放電特性。圖1為具體實施例1和2的電池及比較例1的電池之容量值(毫安培小時/克)與循環次數的關係圖。參照圖1，相較於比較例1之未摻混的電池，分別摻混鋁和鈷之具體實施例1和2的電池展現優良的初效率和容量保留比(40個循環)。此彙整於以下表1。

[0084] [表1]

	具體實施例1	具體實施例2	比較例1
活性材料粒徑 (在270網上的D ₅₀)(微米)	22.95	22.15	23.81
初效率(%)	98.8	98.8	98.1
容量保留比(40次循環)(%)	97.0	97.1	96.2

[0085] 2)基於溫度，混合的陰極之容量保留比之評估

[0086] 使用具體實施例3和4製造的電池，藉測定於5℃、25℃、40℃、和55℃的循環壽命特性而研究容量保留比。各個電池，以0.7C的電流充電並放電至0.5CP，此重覆300次循環，其結果示於圖2a至2d。根據圖2a至2d，在介於室溫和約40℃的條件下，具體實施例3的電池在循

環次數內展現相當高的放電容量，具體實施例3和4的電池的容量保留變化趨勢類似(兩個圖之間的梯度差異不大)。但是，提高溫度時，具體實施例3和4的電池的放電容量差異逐漸降低，且當相較於具體實施例4的電池，具體實施例3的電池的放電容量之降低隨著於約55℃或更高的高溫之循環次數的增加而更顯著。

[0087] 3)混合陰極的循環特性之評估

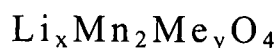
[0088] 具體實施例3至5中製造的電池各者於25℃以0.2C的恆電流充電至4.2伏特，之後皆維持於4.2伏特的恆電壓，且當電流密度達1/20C時，結束充電。之後，以0.2C的恆電流放電至3伏特。重覆此充電和放電循環達150次，測定電池的充電和放電特性，且充電/放電圖和微分容量曲線分別繪於圖3和4。據此，在室溫條件下，發現，如前述者，具有高含量比的LMO型陰極活性材料之具體實施例3的電池於高電壓4.2伏特區域所展現的反應時間較具體實施例5來得長。

申請專利範圍

1. 一種用於鋰二次電池之陰極，其包含：

摻混三價金屬(Me)的鋰錳氧化物型陰極活性材料，其藉以下化學式1表示：

[化學式1]



其中x是0.5至1.3，而y是0.01至0.1。

2. 如申請專利範圍第1項之用於鋰二次電池之陰極，其中該三價金屬(Me)係選自由Al、Co、Cr、Fe、Ni、Mg和Ti所組成之群組之一。

3. 如申請專利範圍第2項之用於鋰二次電池之陰極，其中該三價金屬(Me)係Al或Co。

4. 如申請專利範圍第1項之用於鋰二次電池之陰極，其中該鋰錳氧化物型陰極活性材料係平均直徑為20微米至25微米的粒子形式。

5. 如申請專利範圍第1項之用於鋰二次電池之陰極，其中該陰極進一步包含黏合劑樹脂、黏合劑、和導電性材料。

6. 如申請專利範圍第1項之用於鋰二次電池之陰極，其進一步包含：

藉以下化學式2表示的鎳-錳-鈷三元系統陰極活性材料：

[化學式2]



其中 a 是 0.95 至 1.1，z 是 0.1 至 0.9，w 是 0.1 至 0.9，而 b 是 1 至 2。

7. 如申請專利範圍第 6 項之用於鋰二次電池之陰極，其中藉以上述化學式 1 表示的鋰錳氧化物型陰極活性材料和藉以上述化學式 2 表示的鎳-錳-鈷三元系統陰極活性材料之以重量比為基礎的含量比係 1：9 至 9：1。

8. 一種用於鋰二次電池之陰極，其包含：

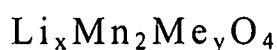
摻混三價金屬(Me)的鋰錳氧化物型陰極活性材料和鎳-錳-鈷三元系統陰極活性材料之陰極活性材料混合物。

9. 如申請專利範圍第 8 項之用於鋰二次電池之陰極，其中該鋰錳氧化物型陰極活性材料和該三元系統陰極活性材料之以重量比為基礎的含量比係 1：9 至 9：1。

10. 如申請專利範圍第 8 項之用於鋰二次電池之陰極，其中該三價金屬(Me)係選自由 Al、Co、Cr、Fe、Ni、Mg 和 Ti 所組成之群組之一。

11. 如申請專利範圍第 8 項之用於鋰二次電池之陰極，其中該鋰錳氧化物型陰極活性材料藉以下化學式 1 表示：

[化學式 1]



其中 x 是 0.5 至 1.3，而 Me 是三價金屬。

12. 如申請專利範圍第 8 項之用於鋰二次電池之陰極，其中該三元系統陰極活性材料藉以下化學式 2 表示：

[化學式 2]



其中 a 是 0.95 至 1.1，z 是 0.1 至 0.9，w 是 0.1 至 0.9，而 b 是 1 至 2。

13. 一種鋰二次電池，其包含：

陰極；

陽極；和

置於陰極和陽極之間的分隔物，

其中該陰極如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項所界定者。

圖 式

圖 1

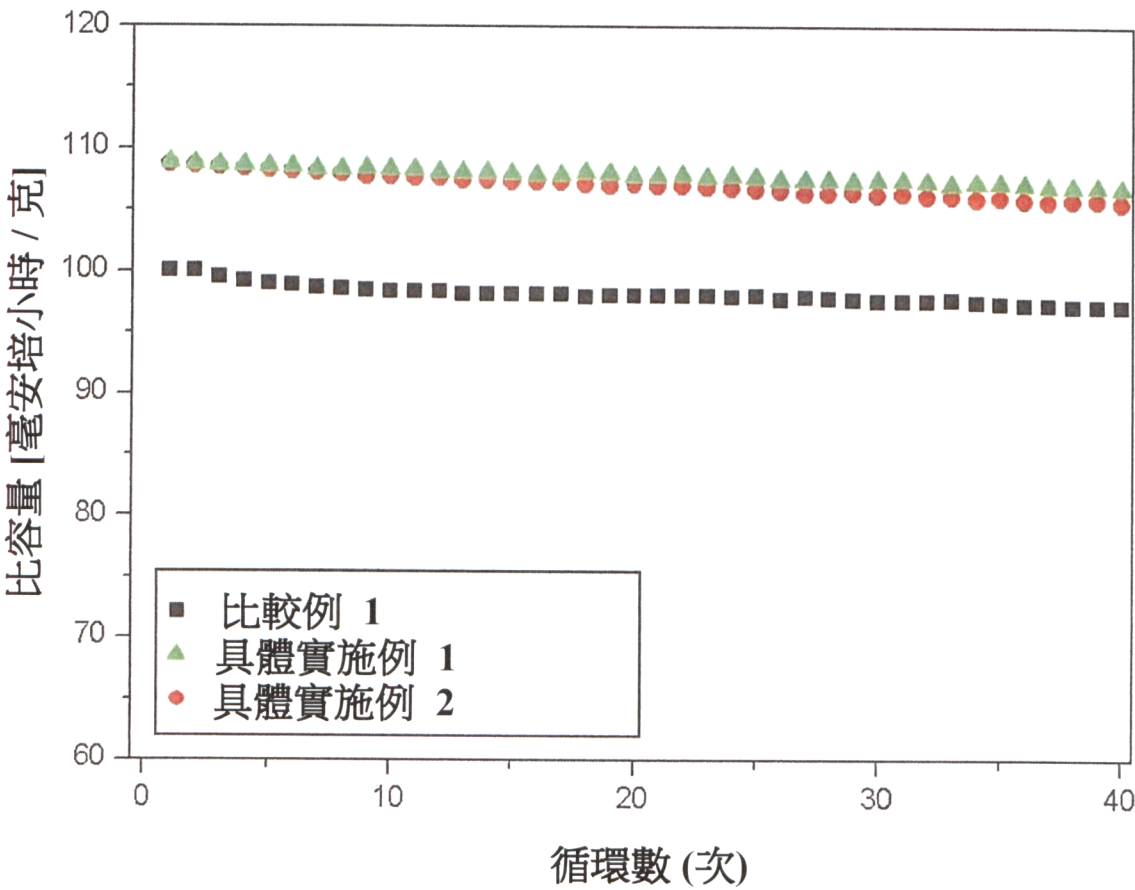


圖 2a

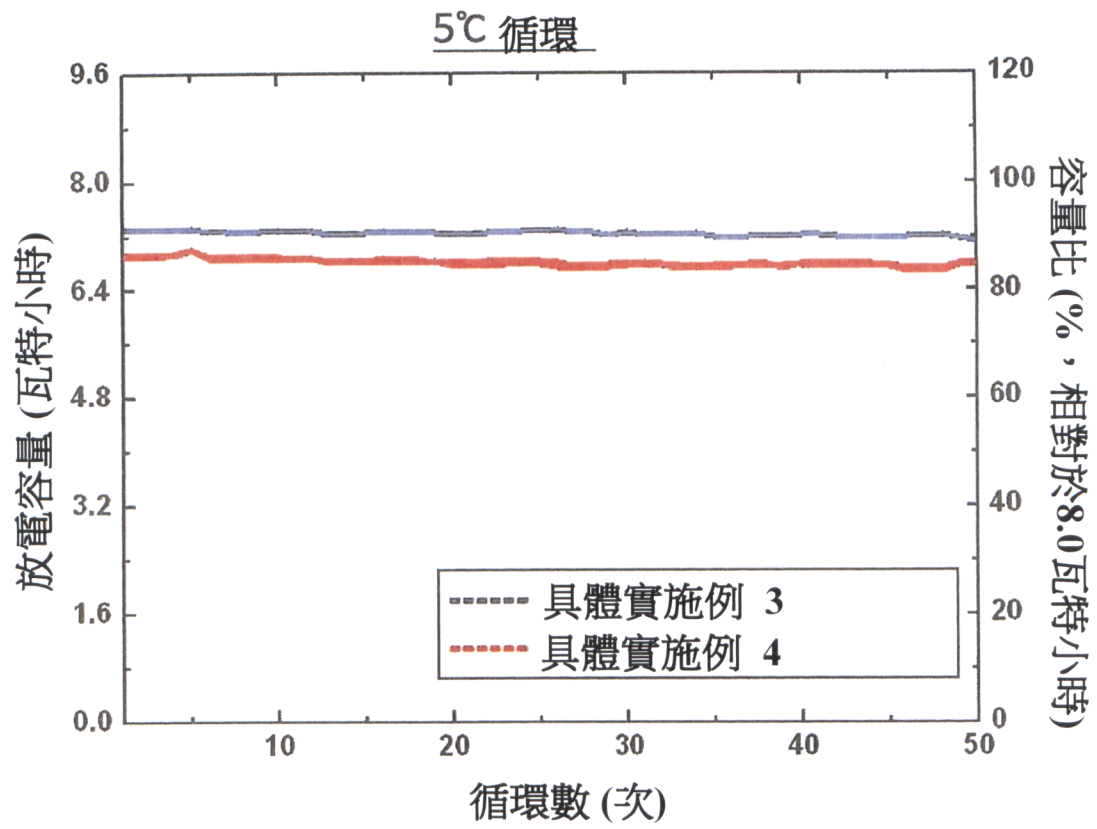


圖 2b

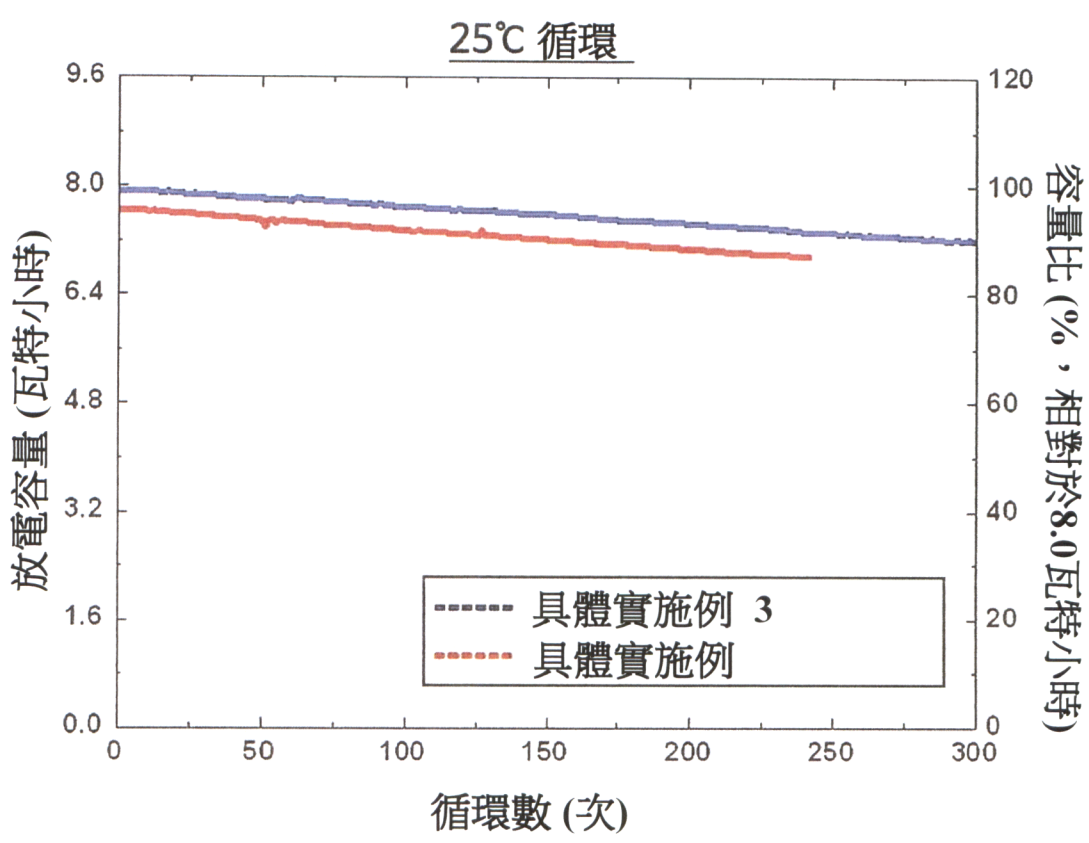


圖 2c

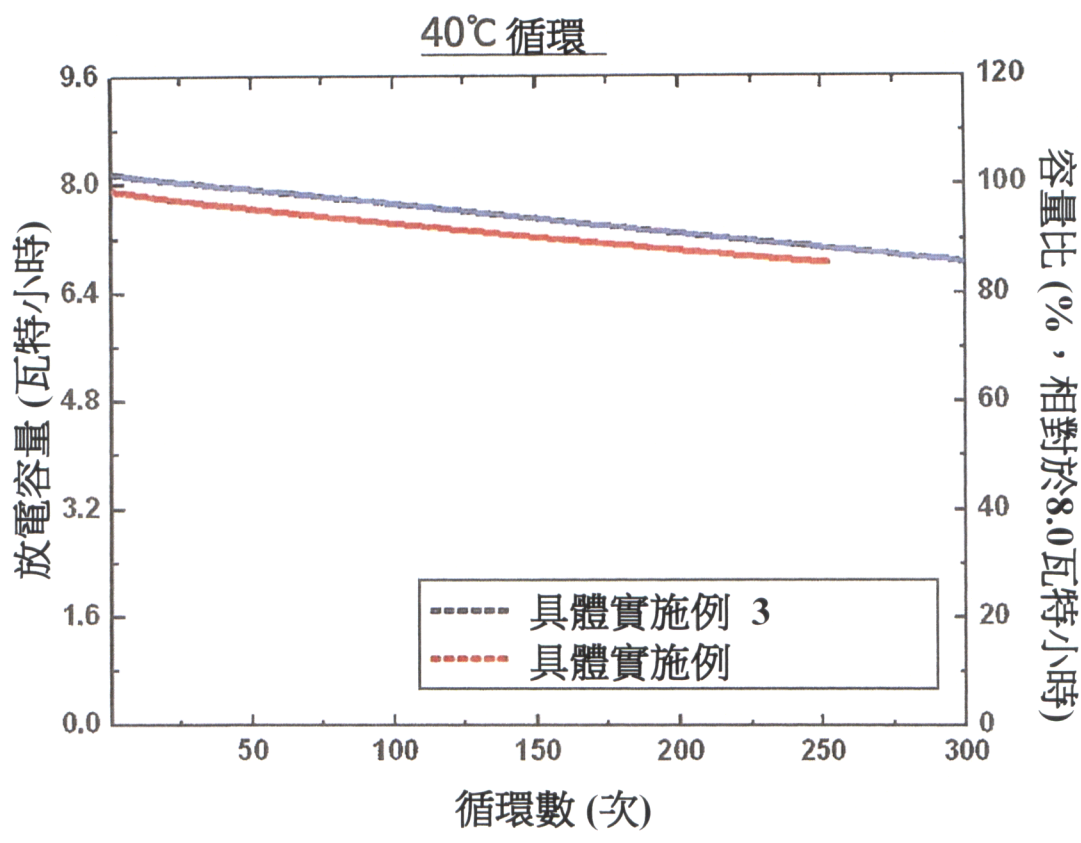


圖 2d

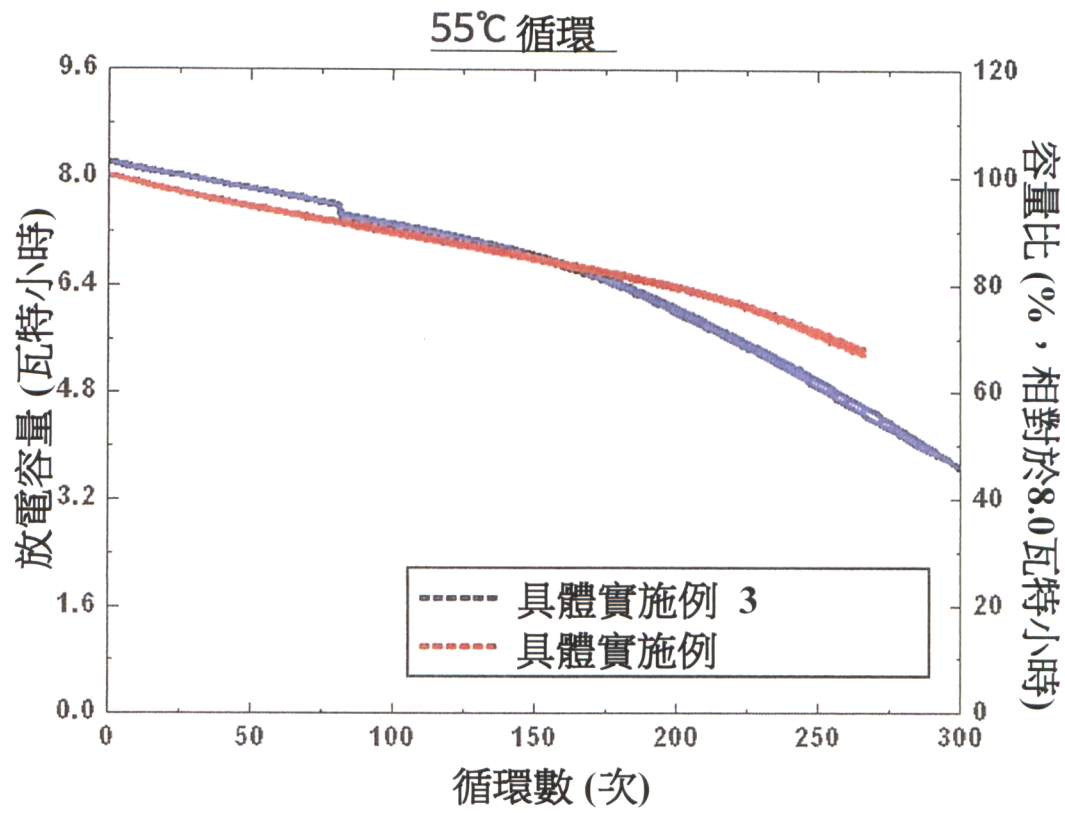


圖 3

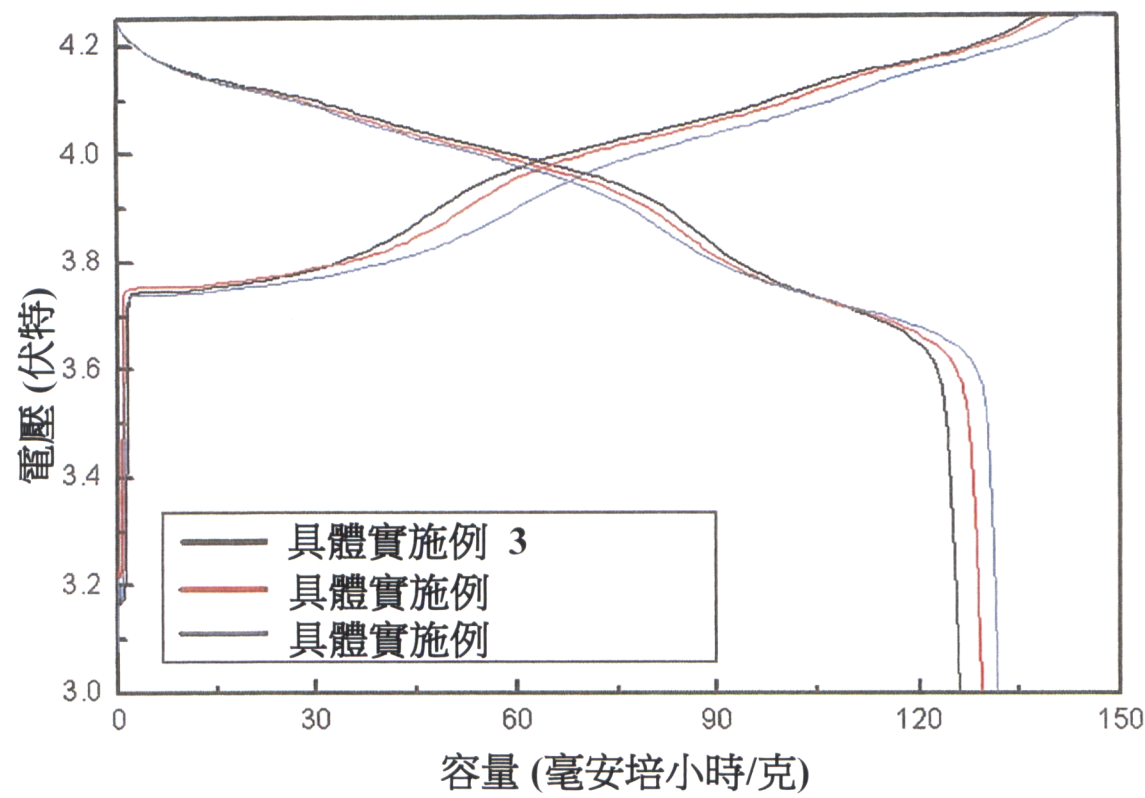


圖 4

