



(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 201414061 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：101138000

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 15 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/505 (2010.01)**

(30)優先權：2012/09/27 中國大陸 201210373521.2

(71)申請人：鴻海精密工業股份有限公司 (中華民國) HON HAI PRECISION INDUSTRY CO.,
LTD. (TW)

新北市土城區自由街 2 號

(72)發明人：李亞棟 LI, YA-DONG (CN)；陸君 LU, JUN (CN)；南彩雲 NAN, CAI-YUN
(CN)；彭卿 PENG, QING (CN)

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：6 共 28 頁

(54)名稱

鋰離子電池正極複合材料

CATHODE COMPOSITE MATERIAL OF LITHIUM ION BATTERY

(57)摘要

本發明涉及一種鋰離子電池正極複合材料，其包括正極活性物質及包覆於該正極活性物質表面的包覆層，該正極活性物質為尖晶石型鋰-錳複合氧化物，該包覆層的材料為具有單斜晶系結構、空間群為 C2/c 的鋰-金屬複合氧化物。

10：正極複合材料
12：正極活性物質
14：包覆層

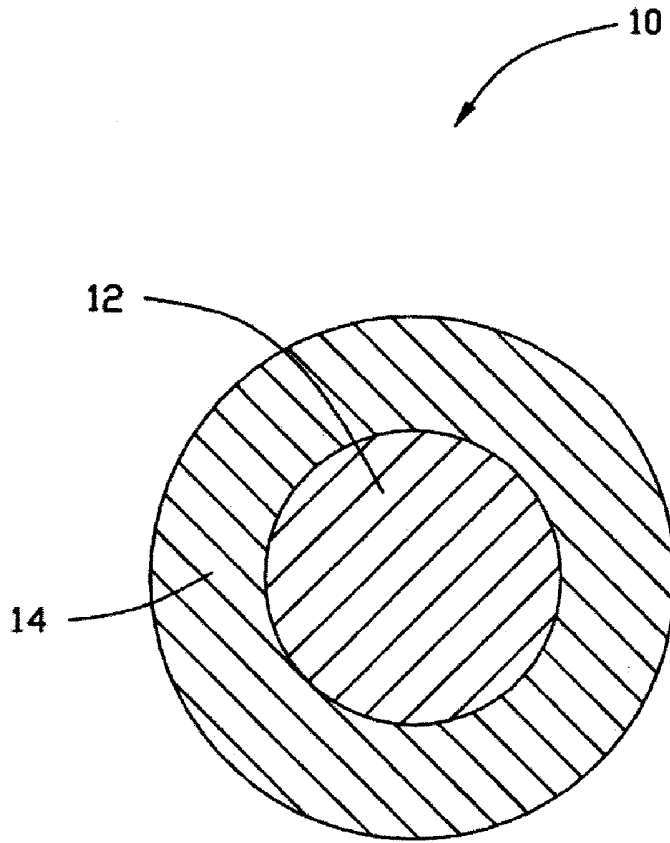


圖 1



(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 201414061 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：101138000

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 15 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/505 (2010.01)**

(30)優先權：2012/09/27 中國大陸 201210373521.2

(71)申請人：鴻海精密工業股份有限公司 (中華民國) HON HAI PRECISION INDUSTRY CO.,
LTD. (TW)

新北市土城區自由街 2 號

(72)發明人：李亞棟 LI, YA-DONG (CN)；陸君 LU, JUN (CN)；南彩雲 NAN, CAI-YUN
(CN)；彭卿 PENG, QING (CN)

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：6 共 28 頁

(54)名稱

鋰離子電池正極複合材料

CATHODE COMPOSITE MATERIAL OF LITHIUM ION BATTERY

(57)摘要

本發明涉及一種鋰離子電池正極複合材料，其包括正極活性物質及包覆於該正極活性物質表面的包覆層，該正極活性物質為尖晶石型鋰-錳複合氧化物，該包覆層的材料為具有單斜晶系結構、空間群為 C2/c 的鋰-金屬複合氧化物。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

[0001] 本發明涉及一種鋰離子電池正極複合材料。

【先前技術】

[0002] 鋰離子電池係一種新型的綠色化學電源，與傳統的鎳鎘電池、鎳氫電池相比具有電壓高、壽命長、容量和能量密度大、體積小、自放電率低等優點。自1990年初次進入市場以來，使用範圍越來越廣，已經被廣泛用於各種可攜式電子設備。隨著新能源汽車的興起，鋰離子電池以其優異的特性，被認為係新能源汽車理想的儲能設備之一。

[0003] 目前，鋰離子電池的制約因素在於其循環過程中伴隨的容量衰減，以及由此導致的較差的循環壽命。容量衰減的原因一方面係正極活性物質的本徵結構隨著循環的進行逐漸發生不可逆改變，另外一方面係當正極活性物質脫鋰時，氧化性增強，容易與有機電解液發生反應，從而使正極活性物質損失，導致容量衰減。因此，如何提高正極活性物質在電池循環過程中的穩定性，降低電極副反應程度，係提高鋰離子電池循環壽命的關鍵。

[0004] 對鋰離子電池正極活性物質的顆粒表面採用其他材料包覆，係先前技術中對正極活性物質進行改性的常用方法。例如，在磷酸鐵鋰的顆粒表面包覆一層碳可以有效解決磷酸鐵鋰導電性較差的問題，使包覆有碳層的磷酸鐵鋰具有較好的導電性。然而，先前技術中對尖晶石錳酸鋰在電池循環過程中的穩定性的改進問題並沒有得到很

好的解決。

【發明內容】

- [0005] 有鑒於此，提供一種具有較好的循環穩定性的鋰離子電池正極複合材料實為必要。
- [0006] 一種鋰離子電池正極複合材料，其包括正極活性物質及包覆於該正極活性物質表面的包覆層，該正極活性物質為尖晶石型鋰-錳複合氧化物，該包覆層的材料為具有單斜晶系結構、空間群為C2/c的鋰-金屬複合氧化物。
- [0007] 一種鋰離子電池正極複合材料，其包括正極活性物質及包覆於該正極活性物質表面的包覆層，該正極活性物質為尖晶石型鋰-錳複合氧化物，該包覆層的材料為 Li_2TiO_3 、 Li_2MnO_3 、 Li_2SnO_3 、 Li_2PbO_3 、 Li_2TeO_3 、 Li_2RuO_3 、 Li_2HfO_3 及 Li_2ZrO_3 中的至少一種。
- [0008] 相較於先前技術，本發明提供的正極複合材料中，該正極活性物質為尖晶石型鋰-錳複合氧化物，該包覆層的材料為具有單斜晶系結構、空間群為C2/c的鋰-金屬複合氧化物，該包覆層的氧化物係一個層狀結構的化合物，層間具有二維的鋰離子通道，並且在晶體C軸方向上存在一維的鋰離子通道，因此具有良好的鋰離子傳導能力，從而可以使該正極複合材料具有較好的倍率性能。另外，由於該鋰-金屬複合氧化物的化學性質穩定，不與鋰離子電池電解液反應，從而阻斷了尖晶石型鋰-錳複合氧化物和電解液的直接接觸，抑制電池循環過程中副反應的發生，使鋰離子電池具有較好的循環穩定性和電池壽命。

【實施方式】

- [0009] 下面將結合附圖及具體實施例對本發明提供的鋰離子電池正極複合材料作進一步的詳細說明。
- [0010] 請參閱圖1，本發明實施例提供一種鋰離子電池正極複合材料10，其包括正極活性物質12及包覆於該正極活性物質12表面的包覆層14。
- [0011] 正極活性物質
- [0012] 該正極活性物質12為尖晶石型鋰-錳複合氧化物，化學式為 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{L}_z\text{O}_4$ 。其中 $0.1 \leq x \leq 1.1$ ， $0 \leq z < 2$ ，優選地， $0.1 < z < 0.5$ 。其中，L為摻雜元素，選自鹼金屬元素、鹼土金屬元素、第13族元素、第14族元素、過渡族元素及稀土元素中的一種或多種，優選地，L選自Co、Ni、Cr、V、Ti、Sn、Cu、Al、Fe、B、Sr、Ca、Nd、Ga及Mg中的至少一種。更為優選地，該正極活性物質12為 LiMn_2O_4 。
- [0013] 包覆層
- [0014] 該包覆層14的材料為具有單斜晶系結構、空間群為C2/c的鋰-金屬複合氧化物，通式可以係 Li_2AO_3 ，其中A為具有+4價的金屬元素，優選為Ti、Sn、Mn、Pb、Te、Ru、Hf及Zr中的至少一種，如 Li_2TiO_3 、 Li_2MnO_3 、 Li_2SnO_3 、 Li_2PbO_3 、 Li_2TeO_3 、 Li_2RuO_3 、 Li_2HfO_3 及 Li_2ZrO_3 。
- [0015] 另外，該鋰-金屬複合氧化物也可以係摻雜的 Li_2AO_3 ，歸一化通式可以寫作 $[\text{Li}_{1-2a}\text{M}_a\text{□}_a][\text{Li}_{1/3-2b-c}\text{M}_b\text{N}_{3c}\text{A}_{2/3-2c}\text{□}_b]\text{O}_2$ ，其中M及N為摻雜元

素，“□”代表 Li^+ 位空穴， $0 \leq 2a < 1$ ， $0 \leq 2b+c < 1/3$ ，且 $0 \leq 2c < 2/3$ 。該歸一化通式中 $\text{Li}_{1-2a}\text{M}_a\text{□}_a$ 位於層間八面體位點， $\text{Li}_{1/3-2b-c}\text{M}_b\text{N}_{3c}\text{A}_{2/3-2c}\text{□}_b$ 位於層內八面體位點。具體來說，未摻雜的 Li_2AO_3 歸一化通式可以寫作 $[\text{Li}]^\alpha[\text{Li}_{1/3}\text{A}_{2/3}]^\beta\text{O}_2$ ， $[\]^\alpha$ 表示 $[\]$ 內的元素位於層間的八面體位點，為 Li^+ 所佔據； $[\]^\beta$ 表示 $[\]$ 內的元素位於層內的八面體位點，被 Li^+ 和 A^{4+} 佔據，且比例為1:2。當摻雜元素M取代一定量層間和層內的 Li^+ 時，同時還產生等量的空穴(□)。這些空穴有助於鋰離子在該包覆層14中遷移。另外，摻雜元素N可以同時取代一定量層內的 Li^+ 和 A^{4+} 。

[0016] 具體地，M及N優選為鹼金屬元素、鹼土金屬元素、第13族元素、第14族元素、過渡族元素及稀土元素中的一種或多種，進一步優選地，M及N選自Co、Ni、Mn、Cr、V、Ti、Sn、Cu、Al、Fe、B、Sr、Ca、Nd、Ga及Mg中的至少一種。

[0017] 另外，該摻雜的 Li_2AO_3 中的摻雜元素M及N中的至少一個可以來自該尖晶石型鋰-錳複合氧化物，即M及N中的至少一個可以為Mn。舉例來說，當 $\text{N}=\text{Mn}$ ， $\text{A}=\text{Ti}$ 時，該歸一化通式可以為 $[\text{Li}][\text{Li}_{1/3-c}\text{Mn}_{3c}\text{Ti}_{2/3-2c}]\text{O}_2$ 。

[0018] 該包覆層14優選為連續的鋰-金屬複合氧化物層。更為優選地，該包覆層14具有均勻的厚度。在本實施例中，該包覆層14為原位生成在該正極活性物質12表面，具有均勻厚度的連續的鋰-金屬複合氧化物層。

[0019] 該包覆層14在該正極複合材料10中的品質百分含量優選為0.05%至7%，更為優選為5%。該包覆層14的厚度優選為2奈米至20奈米。可以理解，鋰離子電池的正極中可以包括大量該正極活性物質12，該包覆層14為單獨包覆在該單個正極活性物質12的表面。在優選的實施例中，在鋰離子電池的正極中，每個正極活性物質12的表面均包覆有該包覆層14。該包覆層14優選為完整的包覆在該正極活性物質12的整個表面。該正極活性物質12的粒徑不限，可根據需要進行選擇，優選為1微米至500微米。該正極活性物質12的形狀不限，可以為球狀、棒狀、針狀、片狀、不規則形狀或它們的組合。該包覆層14單獨包覆在該正極活性物質12表面，從而使該正極複合材料10仍然對應的具有球狀、棒狀、針狀、片狀、不規則形狀等與該正極活性物質12相同或相似的形狀。

[0020] 正極複合材料的製備方法

[0021] 本發明實施例提供一種正極複合材料的製備方法，其包括以下步驟：

[0022] S1，製備一複合前驅體，該複合前驅體包括正極活性物質前驅體及包覆於該正極活性物質前驅體表面的包覆層前驅體；

[0023] S2，將該複合前驅體與鋰源化合物反應，使該複合前驅體中的包覆層前驅體及正極活性物質前驅體同時鋰化，從而生成該正極複合材料。

[0024] 該正極活性物質前驅體為可以與該鋰源化合物反應生成

尖晶石型鋰-錳複合氧化物的化合物，具體可以係錳源化合物，優選為錳的含氧化合物。該錳的含氧化合物具體可以選自氫氧化錳、錳的含氧酸鹽及氧化錳中的至少一種。該錳的含氧酸鹽可以舉例為草酸錳、乙酸錳、碳酸錳及堽式氧化錳中的至少一種。該錳的含氧化合物可進一步帶有結晶水。

[0025] 該包覆層前驅體可以係具有+4價的金屬元素的金屬氧化物或金屬氫氧化物，具體可以舉例為二氧化鈦 (TiO_2)、二氧化錫 (SnO_2)、二氧化錳 (MnO_2)、二氧化鉛 (PbO_2)、二氧化鐳 (TeO_2)、二氧化鈳 (RuO_2)、二氧化鈺 (HfO_2) 及二氧化鋯 (ZrO_2) 中的至少一種。

[0026] 該鋰源化合物可選擇為氫氧化鋰、氯化鋰、硫酸鋰、硝酸鋰、磷酸二氫鋰、醋酸鋰中的一種或多種。

[0027] 請參閱圖2，上述方法可以用於製備該正極複合材料10，該複合前驅體100包括包覆層前驅體140及正極活性物質前驅體120。包覆層前驅體140係可以與鋰源化合物反應生成該包覆層14的前驅體。也就係說，該包覆層前驅體140係可以與該鋰源化合物反應生成具有單斜晶系結構、空間群為C2/c的鋰-金屬複合氧化物的化合物。該正極活性物質前驅體120係可以與鋰源化合物反應生成該正極活性物質12的前驅體。該包覆層前驅體為原位生成在該正極活性物質前驅體表面的連續層狀結構。該鋰源化合物160同時與該正極活性物質前驅體120及該包覆層前驅體140反應，生成該正極活性物質12及該包覆於該正極活性物質12表面的包覆層14。該包覆層前驅體140優選為單獨

包覆在單個錳源化合物的表面。

[0028] 在本實施例中，該步驟S1可以包括以下步驟：

[0029] S11，將該正極活性物質前驅體分散於一液相溶劑，以形成一固液混合物，且該正極活性物質前驅體不溶於該液相溶劑；

[0030] S12，向該固液混合物中加入一包覆試劑；

[0031] S13，通過加熱該加入有包覆試劑的固液混合物，使該包覆試劑在該正極活性物質前驅體表面生成該包覆層前驅體，得到該複合前驅體。

[0032] 在本實施例中，當該錳的含氧化合物選自氫氧化錳及錳的含氧酸鹽中的至少一種，或者該錳的含氧化合物進一步帶有結晶水時，該液相溶劑可以僅為有機溶劑。該氫氧化錳、錳的含氧酸鹽或帶有的結晶水可通過加熱緩慢釋放出水，與該包覆試劑進行反應。該有機溶劑可以舉例為甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、乙二醇、丙酮、二氯乙烷、氯仿等常用有機溶劑。

[0033] 該包覆試劑優選為液態或溶液，或者可溶於該液相溶劑。該包覆試劑可以包括金屬鹵化物及金屬有機酯中的至少一種，具體可以係具有+4價的金屬元素的金屬鹵化物或金屬有機酯，具體可以舉例為鈦酸二乙酯、鈦酸四丁酯、鋯酸四丁酯、錫酸四丁酯、四氯化鈦、四氯化鋯、四氯化錫、四氯化鉛、四氯化鋇、四氯化釷、四氯化鈾及氯化錳。

- [0034] 在該步驟S11中，可以通過超聲振盪或機械攪拌等方法，將正極活性物質前驅體均勻分散於該液相溶劑中。
- [0035] 在該步驟S12中，該包覆試劑加入的摩爾量優選為該正極活性物質前驅體的0.1%至20%。該包覆試劑加入該固液混合物後可進一步包括一將該包覆試劑與該固液混合物均勻混合。具體可以通過超聲振盪或機械攪拌的方式，使該包覆試劑與該固液混合物充分均勻混合。
- [0036] 在該步驟S13中，該加入有包覆試劑的固液混合物可直接在開放環境中加熱或放入水熱釜中進行加熱。該水熱釜可以為一密封高壓釜，在該加熱反應過程中提供大於1個大氣壓的壓力。該加熱溫度根據壓力條件及包覆試劑的不同而變化，可以選擇為80℃至200℃。該加熱時間根據加熱溫度及包覆試劑的量而變化，可以選擇為10分鐘至12小時。在該步驟S13的加熱過程中，該包覆試劑發生水解反應，在該正極活性物質前驅體表面生成該包覆層前驅體。
- [0037] 請參閱圖3，當該正極活性物質前驅體120含有結晶水180時，該加熱步驟使該結晶水180逐漸脫出，並與該包覆試劑144發生反應，形成包覆層前驅體140包覆在結晶水脫出的正極活性物質前驅體120'表面。
- [0038] 通過採用無水的液相溶劑，僅靠正極活性物質前驅體供水，使包覆試劑發生反應，可以使反應易於控制且生成形貌更好，更為均勻的包覆層前驅體。
- [0039] 在另一實施例中，該步驟S1可包括以下步驟：

[0040] S11'，將該正極活性物質前驅體分散於一液相溶劑，以形成一固液混合物，且該正極活性物質前驅體不溶於該液相溶劑；

[0041] S12'，向該固液混合物中加入一包覆試劑；

[0042] S13'，使該包覆試劑與水反應並發生分解，在該正極活性物質前驅體表面生成該包覆層前驅體，得到該複合前驅體。

[0043] 上述步驟S11'-S13'與S11-S13基本相同，區別僅在當該正極活性物質前驅體120本身不帶結晶水或為氧化物時，可通過外加水的步驟使該包覆試劑與水反應產生分解。具體地，該液相溶劑可為有機溶劑和少量水形成的混合溶劑。當該液相溶劑中僅含有有機溶劑時，該步驟S13'中可進一步包括一向該固液混合物中加入水的步驟。該加入的水的量可以由該包覆試劑的加入量加以確定。總之，該固液混合物中可以有少量水，該固液混合物中水與有機溶劑的體積比優選小於或等於1:10，更為優選小於1:50。另外，該固液混合物中水的量可以由該包覆試劑的加入量加以確定。

[0044] 在該步驟S2中，該複合前驅體與該鋰源化合物可進行高溫固相反應，具體可以先將該複合前驅體與該鋰源化合物均勻混合形成固相混合物，再將該固相混合物在固相反應溫度下加熱。具體地，該複合前驅體與該鋰源化合物可先通過機械攪拌或球磨的方式均勻混合。該高溫固相反應的溫度可以根據該複合前驅體的材料而定，具體

可以為 400°C 至 900°C ，反應時間可以為2至12小時。另外，在將該固相混合物在該高溫固相反應溫度下加熱之前，可預先將該固相混合物在一較低溫度下預燒結，以使複合前驅體充分分解，該較低溫度可以為 350°C 至 400°C ，時間可以為0.5小時至1小時。在預燒結之後，可不經過降溫，直接將溫度升至該高溫固相反應溫度。該鋰源化合物與該複合前驅體的比例可以根據該正極活性物質前驅體及該包覆層前驅體分別生成正極活性物質及包覆層所需要的鋰的量加以確定，另外，由於鋰在高溫加熱時易揮發，因此該鋰源化合物相對於該複合前驅體可以為化學計量比過量，例如該鋰源化合物與該複合前驅體的化學計量比可以大於1:2並小於1:1。在正極活性物質前驅體鋰化並生成正極活性物質的同時，該鋰源化合物也和該包覆層前驅體反應，直接在該正極活性物質表面生成該包覆層，由於該高溫固相反應過程中該包覆層前驅體與該正極活性物質前驅體共同進行高溫處理，且均形成鋰化物，因此該生成的正極活性物質及包覆層之間存在較強的化學鍵合力，從而使該包覆層結構緻密連續，且厚度均勻。

[0045] 可以理解，該包覆試劑可以含有不止一種該+4價的金屬元素，從而可以最終形成具有多種鋰-金屬複合氧化物混合的包覆層14。另外，該正極活性物質前驅體還可以進一步包含上述摻雜元素L，從而可以最終形成元素摻雜的尖晶石型鋰-錳複合氧化物。

[0046] 本發明實施例提供的正極複合材料中，該包覆層的材料

為具有單斜晶系結構、空間群為C2/c的鋰-金屬複合氧化物，在晶體C軸方向上存在一維的鋰離子通道，因此具有良好的鋰離子傳導能力，從而可以使該正極複合材料具有較好的倍率性能。另外，由於該鋰-金屬複合氧化物的化學性質穩定，不與鋰離子電池電解液反應，從而阻斷了尖晶石型鋰-錳複合氧化物和電解液的直接接觸，抑制電池循環過程中副反應的發生。

[0047] 進一步地，本發明實施例通過先製備一核-殼結構的前驅體，再將該核-殼結構的前驅體的核及殼同時鋰化，一次形成該正極複合材料。上述原位包覆的方法形成的包覆層並非將包覆材料鬆散的堆積在正極活性物質表面，而係連續的包覆材料層，具有均勻的厚度和連續的晶體結構，包覆層和尖晶石型鋰-錳複合氧化物之間的結合牢固緻密，有效的減少了晶錯，提高了鋰離子在包覆層中的遷移率，從而使該正極複合材料具有較好的循環穩定性。

[0048] 實施例

[0049] 實施例1

[0050] 稱取0.25克MnOOH，超聲分散或攪拌分散於10mL乙醇中，得到固液混合物。向該固液混合物中加入鈦酸四丁酯，加入的鈦酸四丁酯的摩爾量為MnOOH的5%。繼續超聲振盪或攪拌後，將該固液混合物轉入乾潔的水熱釜中，在150℃下加熱3小時後取出，得到均勻的非晶TiO₂層形成於MnOOH表面。將該複合前驅體與化學計量比的LiOH·

Li_2O 混合，並使乙醇完全蒸乾，然後以 $3^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 的升溫速率升溫至 800°C ，並在 800°C 下焙燒 5 小時，自然降溫，得到包覆有 Mn 離子摻雜 Li_2TiO_3 的 LiMn_2O_4 。請參閱圖 4，將該產物進行 XRD 測試，顯示得到了純相的 LiMn_2O_4 ，而所有 Li_2TiO_3 特徵峰消失，這係由 Mn 離子摻雜 Li_2TiO_3 所造成。進一步地，對該產物進行 XPS 分析，XPS 測試結果得到的 Ti 的含量為 15.29%，該結果遠遠大於加入量 5%，說明 Ti 主要存在於表面。進一步計算可以得出，Ti 元素僅存在於 XPS 可探測的 10nm 的表面層內。

[0051] 將該實施例 1 製備的正極複合材料與導電劑、黏結劑混合設置在正極集流體表面，形成正極，負極採用金屬鋰，將正極及負極通過隔膜間隔並以電解液浸潤組裝成鋰離子電池，進行充放電性能測試。

[0052] 作為與實施例 1 的對比，採用未包覆的尖晶石錳酸鋰（ LiMn_2O_4 ）替換上述正極複合材料，其他條件不變，組裝鋰離子電池，進行充放電性能測試。

[0053] 請參閱圖 5，將上述兩種電池以不同倍率的電流進行倍率性能測試，可以看到，以 0.5C、1C、3C 及 7C 倍率進行恒流充放電時，隨著電流倍率逐漸提高，未包覆的尖晶石錳酸鋰的鋰離子電池比容量迅速衰減，到 7C 電流時放電比容量僅有不到 20mAh/g 。而採用 Mn 離子摻雜 Li_2TiO_3 的 LiMn_2O_4 的鋰離子電池，隨著電池倍率的提高，比容量下降緩慢，7C 時電池的放電比容量仍然可以達到約 40mAh/g 。

[0054] 請參閱圖6，將上述兩種鋰離子電池在室溫(25℃)以5C電流進行恒流充放電，從圖6中明顯可以看到採用Mn離子摻雜 Li_2TiO_3 的 LiMn_2O_4 的鋰離子電池具有更高的首次放電比容量(約55mAh/g)，及良好的容量保持率，在100次循環後電池容量幾乎不衰減。

[0055] 實施例2

[0056] 與實施例1條件完全相同，區別僅在於將該鈦酸四丁酯替換為鋯酸四丁酯，得到的產物為包覆有Mn離子摻雜 Li_2ZrO_3 的 LiMn_2O_4 。

[0057] 綜上所述，本發明確已符合發明專利之要件，遂依法提出專利申請。惟，以上所述者僅為本發明之較佳實施例，自不能以此限制本案之申請專利範圍。舉凡習知本案技藝之人士援依本發明之精神所作之等效修飾或變化，皆應涵蓋於以下申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

[0058] 圖1為本發明實施例正極複合材料的結構示意圖。

[0059] 圖2為本發明實施例正極複合材料的製備方法的過程示意圖。

[0060] 圖3為本發明實施例複合前驅體的製備方法的過程示意圖。

[0061] 圖4為本發明實施例1包覆有Mn離子摻雜 Li_2TiO_3 的 LiMn_2O_4 的XRD圖譜。

[0062] 圖5為本發明實施例1與對比例的電池倍率性能測試圖。

[0063] 圖6為本發明實施例1與對比例的電池循環性能測試圖。

【主要元件符號說明】

[0064] 正極複合材料：10

[0065] 正極活性物質：12

[0066] 包覆層：14

[0067] 複合前驅體：100

[0068] 正極活性物質前驅體：120，120'

[0069] 包覆層前驅體：140

[0070] 包覆試劑：144

[0071] 鋰源化合物：160

[0072] 結晶水：180



日期：101年10月15日

發明專利說明書

※記號部分請勿填寫

※申請案號：101138000

※IPC分類： H01M 4/505 (2006.1)

※申請日：

101.10.15

一、發明名稱：

鋰離子電池正極複合材料

CATHODE COMPOSITE MATERIAL OF LITHIUM ION BATTERY

二、中文發明摘要：

本發明涉及一種鋰離子電池正極複合材料，其包括正極活性物質及包覆於該正極活性物質表面的包覆層，該正極活性物質為尖晶石型鋰-錳複合氧化物，該包覆層的材料為具有單斜晶系結構、空間群為C2/c的鋰-金屬複合氧化物。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a cathode composite material of a lithium ion battery. The cathode composite material includes a cathode active material and a coating layer located on a surface of the cathode active material. The cathode active material is a spinel typed lithium-manganese composite oxide. A material of the coating layer is a lithium-metal composite oxide having a monoclinic crystalline structure with a space group of C2/c.

七、申請專利範圍：

1. 一種鋰離子電池正極複合材料，其包括正極活性物質，該正極活性物質為尖晶石型鋰-錳複合氧化物，其改良在於，進一步包括包覆於該正極活性物質表面的包覆層，該包覆層的材料為具有單斜晶系結構、空間群為C2/c的鋰-金屬複合氧化物。
2. 如申請專利範圍第1項所述的鋰離子電池正極複合材料，其中，該包覆層的材料通式為 $[\text{Li}_{1-2a}\text{M}_a\text{□}_a][\text{Li}_{1/3-2b-c}\text{M}_b\text{N}_{3c}\text{A}_{2/3-2c}\text{□}_b]\text{O}_2$ ，其中A為具有+4價的金屬元素，M及N為摻雜元素，“□”代表 Li^+ 位空穴， $0 \leq 2a < 1$ ， $0 \leq 2b+c < 1/3$ ，且 $0 \leq 2c < 2/3$ 。
3. 如申請專利範圍第2項所述的鋰離子電池正極複合材料，其中，該金屬元素A為Ti、Sn、Mn、Pb、Te、Ru、Hf及Zr中的至少一種。
4. 如申請專利範圍第2項所述的鋰離子電池正極複合材料，其中，該M及N為鹼金屬元素、鹼土金屬元素、第13族元素、第14族元素、過渡族元素及稀土元素中的一種或多種。
5. 如申請專利範圍第4項所述的鋰離子電池正極複合材料，其中，該摻雜元素M及N選自Co、Ni、Mn、Cr、V、Ti、Sn、Cu、Al、Fe、B、Sr、Ca、Nd、Ga及Mg中的至少一種。
6. 如申請專利範圍第2項所述的鋰離子電池正極複合材料，其中，該摻雜元素M及N中的至少一個來自該正極活性物質。

- 7 . 如申請專利範圍第2項所述的鋰離子電池正極複合材料，
其中，該包覆層的材料通式為
$$[\text{Li}][\text{Li}_{1/3-c}\text{Mn}_{3c}\text{A}_{2/3-2c}]\text{O}_2。$$
- 8 . 如申請專利範圍第1項所述的鋰離子電池正極複合材料，
其中，該包覆層厚度均勻且連續。
- 9 . 如申請專利範圍第1項所述的鋰離子電池正極複合材料，
其中，該包覆層為原位生成在該正極活性物質表面。
- 10 . 如申請專利範圍第1項所述的鋰離子電池正極複合材料，
其中，該包覆層在該正極複合材料中的品質百分含量為
0.05%至7%。
- 11 . 如申請專利範圍第1項所述的鋰離子電池正極複合材料，
其中，該包覆層的厚度為2奈米至20奈米。
- 12 . 如申請專利範圍第1項所述的鋰離子電池正極複合材料，
其中，該包覆層為單獨包覆在單個該正極活性物質的表面。
- 13 . 如申請專利範圍第12項所述的鋰離子電池正極複合材料，
其中，該包覆層為完整的包覆在該正極活性物質的整個表面。
- 14 . 如申請專利範圍第1項所述的鋰離子電池正極複合材料，
其中，該正極活性物質的粒徑為1微米至500微米。
- 15 . 如申請專利範圍第1項所述的鋰離子電池正極複合材料，
其中，該正極活性物質的形狀為球狀、棒狀、針狀、片狀、
不規則形狀或它們的組合。
- 16 . 如申請專利範圍第1項所述的鋰離子電池正極複合材料，
其中，該正極複合材料對應的具有與該正極活性物質相同
或相似的形狀。

- 17 . 如申請專利範圍第1項所述的鋰離子電池正極複合材料，
其中，該尖晶石型鋰-錳複合氧化物的化學式為
 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{L}_z\text{O}_4$ ，其中 $0.1 \leq x \leq 1.1$ ， $0 \leq z < 2$ ，L為摻雜元素，選自鹼金屬元素、鹼土金屬元素、第13族元素、第14族元素、過渡族元素及稀土元素中的一種或多種。
- 18 . 如申請專利範圍第1項所述的鋰離子電池正極複合材料，
其中，該包覆層與正極活性物質之間通過化學鍵合力結合。
- 19 . 一種鋰離子電池正極複合材料，其包括正極活性物質，該正極活性物質為尖晶石型鋰-錳複合氧化物，其改良在於，進一步包括包覆於該正極活性物質表面的包覆層，該包覆層的材料為 Li_2TiO_3 、 Li_2MnO_3 、 Li_2SnO_3 、 Li_2PbO_3 、 Li_2TeO_3 、 Li_2RuO_3 、 Li_2HfO_3 及 Li_2ZrO_3 中的至少一種。

八、圖式：

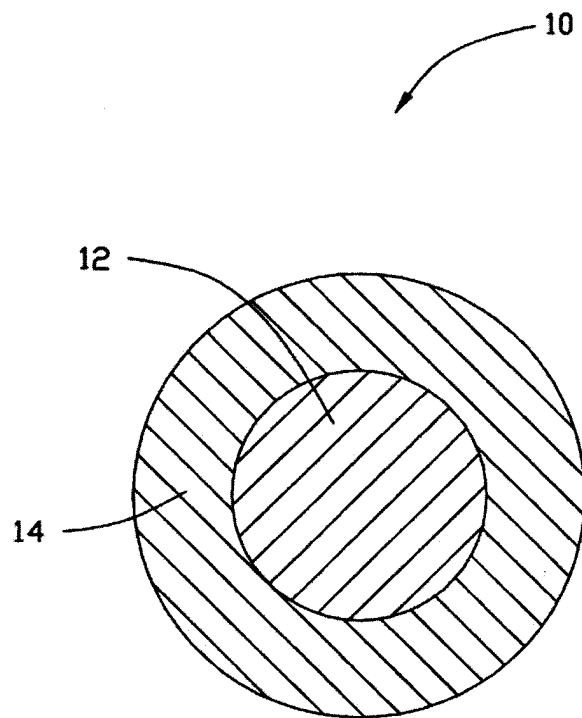


圖 1

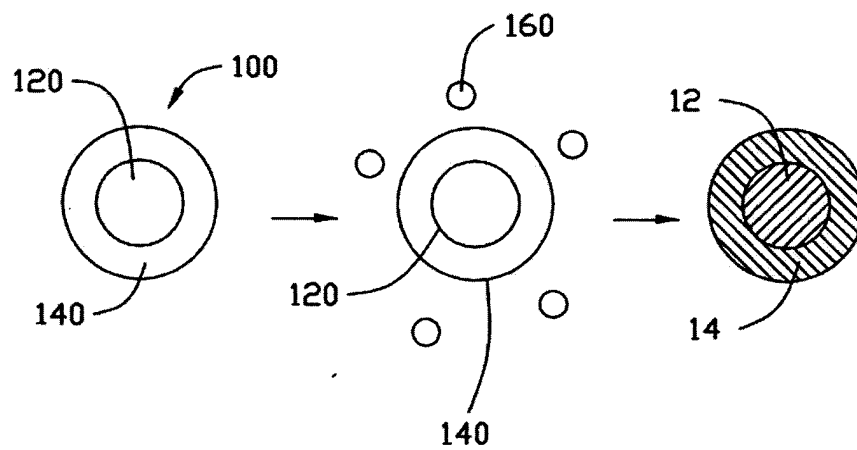


圖 2

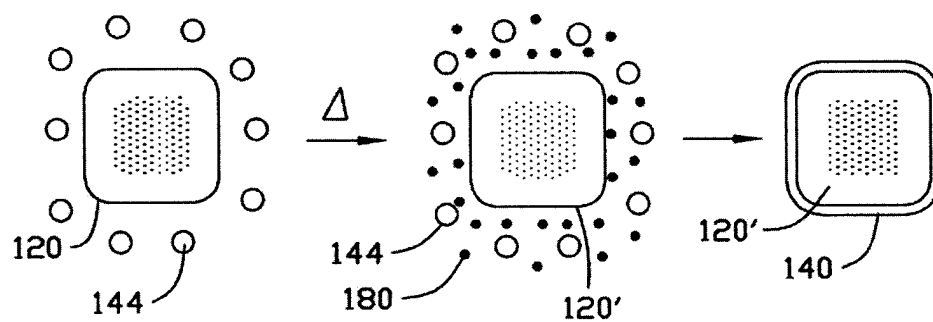


圖 3

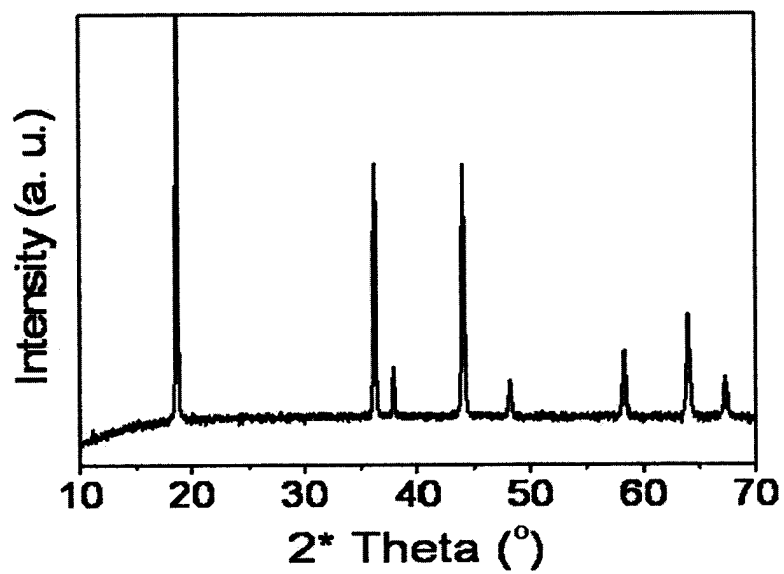


圖 4

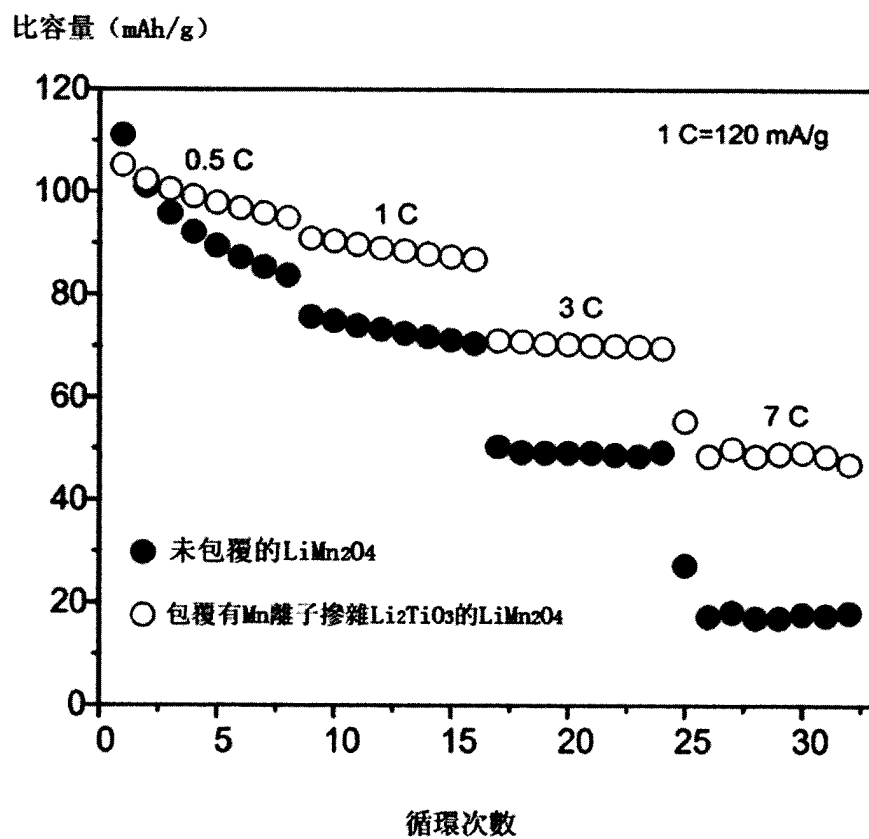


圖 5

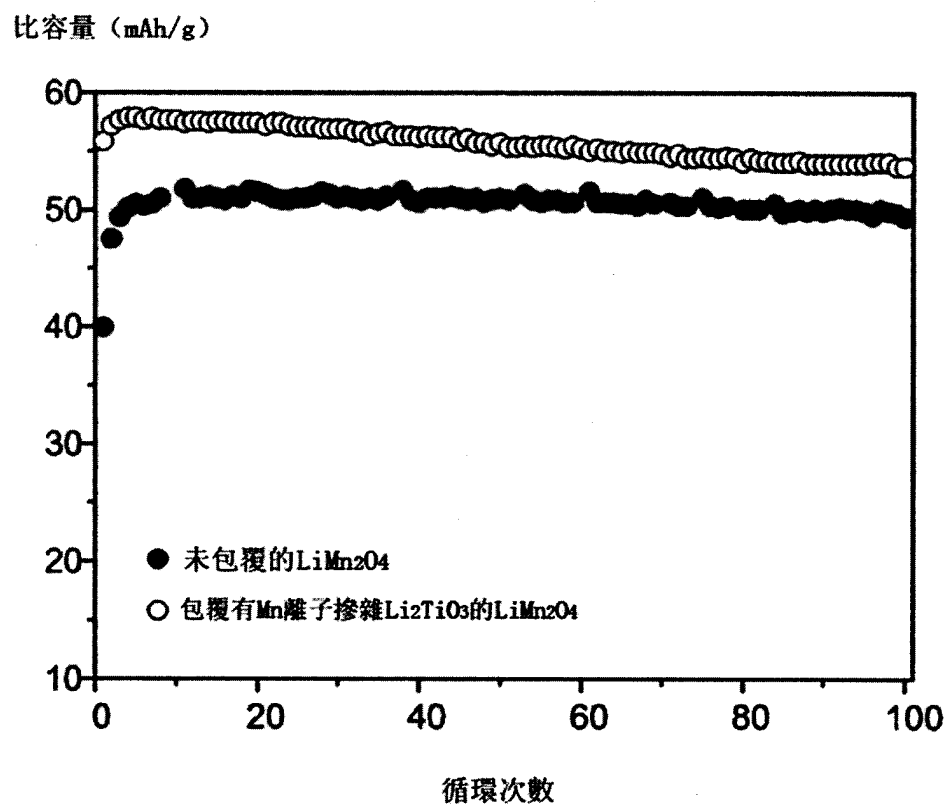


圖 6

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

正極複合材料：10

正極活性物質：12

包覆層：14

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：