



(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 I609519 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：103137539

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 29 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/1391 (2010.01)**H01M4/505 (2010.01)**H01M4/525 (2010.01)*

(30)優先權：2013/10/29 南韓

10-2013-0129617

(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：吳賢真 OH, HYUNJIN (KR)；申昊錫 SHIN, HO SUK (KR)；林振馨 LIM, JINHYUNG (KR)；李東勳 LEE, DONGHUN (KR)；陳周洪 JIN, JOO HONG (KR)；鄭王謨 JUNG, WANG MO (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 102163718A

審查人員：吳俊逸

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：4 共 32 頁

(54)名稱

陰極活性材料之製造方法、及由此所製造之用於鋰二次電池之陰極活性材料

MANUFACTURING METHOD OF CATHODE ACTIVE MATERIAL, AND CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY MANUFACTURED THEREBY

(57)摘要

本發明提供一種製備陰極活性材料之方法，其包括：藉由乾式混合鋰過渡金屬氧化物和含硼化合物而用鋰硼氧化物塗覆鋰過渡金屬氧化物的表面並進行熱處理，和一種由此製備之陰極活性材料。

根據本發明之一實施態樣的製備陰極活性材料之方法可藉由進行接近含硼化合物的熔點之熱處理而容易地將存在於鋰過渡金屬氧化物之鋰雜質轉換成結構穩定的鋰硼氧化物。

此外，可形成一種塗層，其中鋰硼氧化物係以與含硼化合物的使用量成比例之量均勻地塗覆，即使在低熱處理溫度下亦然。

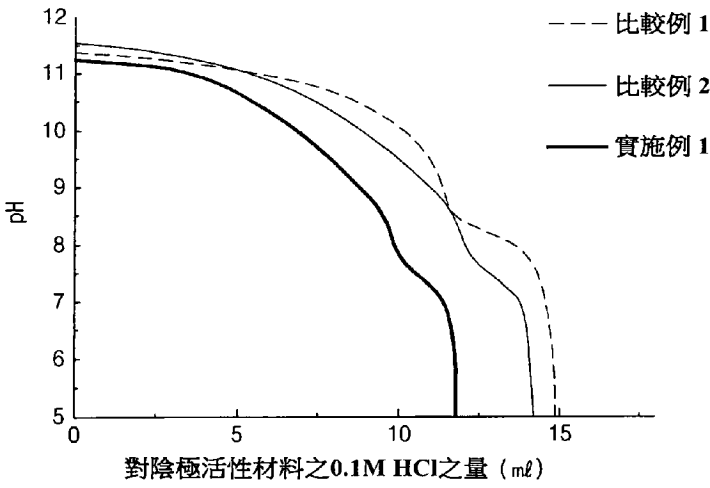
Provided are a method of preparing a cathode active material including coating a surface of a lithium transition metal oxide with a lithium boron oxide by dry mixing the lithium transition metal oxide and a boron-containing compound and performing a heat treatment, and a cathode active material prepared thereby.

A method of preparing a cathode active material according to an embodiment of the present invention may easily transform lithium impurities present in a lithium transition metal oxide into a structurally stable lithium boron oxide by performing a heat treatment near the melting point of a boron-containing compound.

Also, a coating layer may be formed in which the lithium boron oxide is uniformly coated in an amount proportional to the used amount of the boron-containing compound even at a low heat treatment temperature.

指定代表圖：

圖 2



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

陰極活性材料之製造方法、及由此所製造之用於鋰二次電池之陰極活性材料

Manufacturing method of cathode active material, and cathode active material for lithium secondary battery manufactured thereby

【技術領域】

[0001] 本發明係關於一種陰極活性材料之製造方法，及由此所製造之用於鋰二次電池之陰極活性材料。

【先前技術】

[0002] 自 1991 年以來，在鋰二次電池已成為小型、輕量化與高容量電池之後，它們已被廣泛地用作可攜式裝置的電源。最近，隨著電子、通信和電腦產業的快速發展，攝錄影機、行動電話和筆記型 PC 出現並發生連續且顯著的發展。因此，對於鋰二次電池作為用於驅動這些可攜式電子資訊和通信裝置之動力源的需求也日益增多。

[0003] 鋰二次電池具有限制性在於它們的壽命隨著重複充電和放電而急速減少。特別是，上述限制在高溫下更為嚴重。此原因為由於當因電池中的水分或其他作用而電解液分解或活性物質降解且電池的內阻增加時所發生的現象。

[0004] 為了解決上述的限制，已開發一種藉由熱處理而用金屬(諸如鎂(Mg)、鋁(Al)、鈷(Co)、鉀(K)、鈉(Na)、和鈣(Ca))的氧化物塗覆陰極活性材料的表面之技術。此外，已經進行藉由將 TiO_2 加至 LiCoO_2 活性材料改良能量密度和高速率特性之研究。

[0005] 然而，尚未完全解決該等限制(諸如由於充電和放電期間電解液的分解而壽命下降或氣體產生)。

[0006] 在製造鋰二次電池的電極之方法期間雜質存在於陰極活性材料之表面的情況中，雜質不僅在製造鋰二次電池的電極之方法期間在製備電極漿料的步驟中會影響老化，且也由於與注入鋰二次電池的電解質溶液反應而會在鋰二次電池中引起膨脹現象。

[0007] 為了解決上述限制，已經開發出一種用 H_3BO_3 塗覆陰極活性材料的表面之方法。

[0008] 上述方法的實例可包括一種藉由使用振動器搖動數次來混合陰極活性材料與 H_3BO_3 而塗覆陰極活性材料的表面之方法。然而，在此情況中， H_3BO_3 粒子會黏聚在陰極活性材料的表面上。

[0009] 作為另一實例，有一種藉由使用機械混合設備(例如，Nobilta™裝置)混合陰極活性材料和 H_3BO_3 而塗覆陰極活性材料之方法。在此情況中，因為當 H_3BO_3 以預定量或更多加入時，包含在陰極活性材料中之塗層的量不增加，所以反應方法會有限制。

[0010] 因此，目前迫切需要開發一種可改良鋰二次

電池的性能同時解決上述限制之製備陰極活性材料的方法。

[0011]

[先前技術文獻]

[0012]

[專利文獻]

[0013]

日本專利申請案早期公開號 2009-152214

【發明內容】

發明之揭示

技術問題

[0014] 本發明之一態樣提供一種製備陰極活性材料之方法，其可藉由使用含硼化合物進行熱處理而將存在於鋰過渡金屬氧化物之鋰雜質轉換成結構穩定的鋰硼氧化物。

[0015] 本發明之另一態樣藉由製備陰極活性材料之方法提供一種陰極活性材料，其包括：塗層，其包括在該鋰過渡金屬氧化物的表面上之鋰硼氧化物。

[0016] 本發明之另一態樣提供一種包括陰極活性材料之陰極和鋰二次電池。

[技術解決方案]

[0017] 根據本發明之一態樣，提供一種製備陰極活

5

性材料之方法，其包括：藉由乾式混合鋰過渡金屬氧化物和含硼化合物並進行熱處理而用鋰硼氧化物塗覆鋰過渡金屬氧化物的表面。

[0018] 根據本發明之另一態樣，提供一種陰極活性材料，其包括：鋰過渡金屬氧化物；及塗層，其包括在該鋰過渡金屬氧化物的表面上之鋰硼氧化物。

[0019] 根據本發明之另一態樣，提供一種陰極，其包括該陰極活性材料。

[0020] 根據本發明之另一態樣，提供一種鋰二次電池，其包括該陰極。

有利效果

[0021] 根據本發明之一實施態樣的製備陰極活性材料之方法可藉由進行接近含硼化合物的熔點之熱處理而容易地將存在於鋰過渡金屬氧化物之鋰雜質轉換成結構穩定的鋰硼氧化物。

[0022] 此外，可形成一種塗層，其中鋰硼氧化物係以與含硼化合物的使用量成比例之量均勻地塗覆在鋰過渡金屬氧化物的表面上，即使在低熱處理溫度下亦然。

【圖式簡單說明】

[0023] 下列說明書中所附圖式藉由實例顯示本發明的較佳實例，並用於使可與給予於下的本發明詳細描述一起進一步理解本發明的技術概念，且因此本發明不應只用

該等圖式中的事項解釋。

[0024] 圖 1 為顯示根據本發明一實施態樣之製備陰極活性材料的方法之示意圖；

[0025] 圖 2 為顯示研究本發明實施例 1 和比較例 1 和 2 中所製備的陰極活性材料之鋰雜質的量之 pH 滴定的結果之曲線圖；

[0026] 圖 3 為顯示測量根據實驗例 3 之實施例 5 和比較例 4 的鋰二次電池之高溫儲存(60℃)後的容量特性之結果的曲線圖；

[0027] 圖 4 為顯示測量根據實驗例 4 之實施例 5 和比較例 4 的鋰二次電池之高溫(45℃)循環特性的結果之曲線圖。

【實施方式】

實施本發明之模式

[0028] 在下文中，將更詳細地描述本發明以使更清晰地理解本發明。

[0029] 應該理解的是，在說明書和申請專利範圍中所使用的詞語或術語不應解釋為限於常用字典中所定義的意義。應進一步理解的是：詞語或術語應解釋為具有與彼等在相關技術和本發明的技術思想範圍內一致的意義，根據該原則，發明者可適當定義詞語或術語的意義，以最佳地解釋本發明。

[0030] 如圖 1 中所示，根據本發明之一實施態樣的

製備陰極活性材料之方法可包括藉由乾式混合鋰過渡金屬氧化物和含硼化合物並進行熱處理而用鋰硼氧化物塗覆鋰過渡金屬氧化物的表面。

[0031] 根據本發明之實施態樣的製備陰極活性材料之方法可藉由乾式混合鋰過渡金屬氧化物和含硼化合物並進行熱處理(特別是在接近含硼化合物之熔點)而容易地將存在於鋰過渡金屬氧化物之鋰雜質轉換成結構穩定的鋰硼氧化物。此外，可形成一種塗層，其中鋰硼氧化物係以與含硼化合物的使用量成比例之量均勻地塗覆在鋰過渡金屬氧化物的表面上，即使在低熱處理溫度下亦然。

[0032] 在根據本發明之實施態樣的製備陰極活性材料之方法中，含硼化合物可為選自由下列所組成群組中之任一者： H_3BO_3 、 B_2O_3 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$ 、 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_3\text{B}$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{BO}_3$ 、 $\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_3\text{O}_6$ 、和 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{B}$ 、或彼等之二或多者的混合物。

[0033] 一般，一種在鋰過渡金屬氧化物的表面上形成塗層之方法可包括乾式混合方法和濕式混合方法。在使用濕式混合方法的情況中，可獲得一種在鋰過渡金屬氧化物的表面上形成之更均勻塗層。然而，關於濕式混合方法，含硼化合物必須以水溶液狀態使用，且在此情況中，由於水溶液而有發生鋰過渡金屬氧化物的損壞之可能性。

[0034] 因此，根據本發明之實施態樣的製備陰極活性材料之方法，因為含硼化合物係與鋰過渡金屬氧化物乾式混合且在接近含硼化合物之熔點進行熱處理以使含硼化

合物熔化和流動，濕式混合方法的優點(即，均勻塗層)可實現而不會對鋰過渡金屬氧化物造成損害，即濕混合方法的限制。

[0035] 具體而言，含硼化合物(例如， H_3BO_3)在低溫(例如，在約 130°C 至約 160°C 之溫度範圍內)下軟化時開始熔化。

[0036] 因為含硼化合物藉由熱處理可與至少一部分的存在於鋰過渡金屬氧化物中之鋰雜質反應同時熔化並流動，所以含硼化合物可容易地轉換成欲塗覆在鋰過渡金屬氧化物的表面上之鋰硼氧化物。因此，存在於鋰過渡金屬氧化物中之鋰雜質可藉由將鋰雜質轉換成鋰硼氧化物而減少。

[0037] 根據本發明之實施態樣的製備陰極活性材料之方法，熱處理係在 130°C 至 300°C 之溫度範圍內，接近含硼化合物之熔點進行，且可在 130°C 至 200°C 之溫度範圍內進行(例如)3 小時至 10 小時。

[0038] 在熱處理溫度小於 130°C 的情況中，因為含硼化合物為不充分地熔化，所以含硼化合物可保持原樣或不會形成均勻塗層，即使將其轉換成鋰硼氧化物亦然。在其中熱處理溫度大於 300°C 的情況中，因為該反應由於高溫會過快，所以均勻塗層也不會在鋰過渡金屬氧化物的表面上形成。

[0039] 根據本發明之實施態樣的製備陰極活性材料之方法，因為熱處理係在特定溫度下進行，所以可形成一

塗層，其中鋰硼氧化物以與含硼化合物的使用量成正比之量均勻塗覆在鋰過渡金屬氧化物的表面上。

[0040] 在根據本發明之實施態樣的製備陰極活性材料之方法中，乾式混合可藉由研鉢磨機混合法和機械研磨法進行。例如，可能希望使用機械研磨法，以形成均勻塗層。

[0041] 具體而言，在研鉢磨機混合法中，使用研鉢均勻混合鋰過渡金屬氧化物和含硼化合物，且然後可在上述熱處理溫度範圍內進行熱處理。

[0042] 此外，機械研磨法(例如)可藉由使用輥磨機、球磨機、高能量球磨機、行星式磨機、攪拌球磨機、振動磨機、或噴射磨機之機械研磨，及例如可以 100 rpm 至 1,500 rpm 的速度旋轉而機械地施加壓縮應力來混合鋰過渡金屬氧化物和含硼化合物。

[0043] 在使用機械研磨法的情況中，藉由機械研磨法混合鋰過渡金屬氧化物和含硼化合物，和然後可將混合物在上述溫度範圍內加熱或混合且熱處理可在上述研磨裝置中同時進行。根據本發明之一實施態樣，代替研鉢磨機混合法的機械研磨法可用以形成均勻塗層。

[0044] 在根據本發明之實施態樣的製備陰極活性材料之方法方法中，所使用之含硼化合物的量以鋰過渡金屬氧化物之總重量為基準計係在 0.05 wt%至 1 wt%之範圍且可在 0.1 wt%至 0.8 wt%之範圍。

[0045] 根據本發明之一實施態樣，包括在陰極活性

材料的塗層中之元素硼(B)的量可隨著所使用之含硼化合物的量在上述範圍內增加而增加。

[0046] 此外，根據本發明之一實施態樣，鋰硼氧化物之一部分的元素 B 可藉由熱處理而摻雜於鋰過渡金屬氧化物中，且 B 的量具有從該鋰過渡金屬氧化物的表面到其內部漸減之濃度梯度。

[0047] 而且，本發明提供一種陰極活性材料，其包括鋰過渡金屬氧化物；和包括在該鋰過渡金屬氧化物的表面上之鋰硼氧化物的塗層。

[0048] 塗層可包括量為 100 ppm 至 2,000 ppm(例如，250 ppm 至 1,100 ppm)的元素 B。

[0049] 此外，在根據本發明之實施態樣的陰極活性材料中，包括在塗層中之鋰硼氧化物的包括量以陰極活性材料之總重量為基準計可為 0.05 wt%至 1 wt%，例如，0.1 wt%至 0.8 wt%。

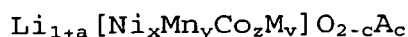
[0050] 在鋰硼氧化物的量為小於 0.05 wt%的情況中，因為在鋰過渡金屬氧化物的表面上形成之塗層的厚度可減少，所以抑制在充電和放電過程中電解質之間的副反應之效果可能微不足道。在其中鋰硼氧化物的量大於 1 wt%的情況中，因為塗層的厚度由於鋰硼氧化物的過量而可增加，所以鋰二次電池之電化學性質由於所產生的電阻增加而可減少。

[0051] 鋰硼氧化物可為 LiBO_2 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、或其混合物。

[0052] 此外，塗層的厚度可在 10 nm 至 1,000 nm 之範圍內。

[0053] 在根據本發明實施態樣之陰極活性材料中，通常可用之鋰過渡金屬氧化物可用作鋰過渡金屬氧化物，且鋰過渡金屬氧化物的實例可為選自由下列所組成群組中之任一者：以鋰-鈷為主之氧化物、以鋰-錳為主之氧化物、以鋰-鎳-錳為主之氧化物、以鋰-錳-鈷為主之氧化物、和以鋰-鎳-錳-鈷為主之氧化物，或彼等之二或多者的混合物。特別是，可使用具有高容量特性且可以下述化學式 1 表示之成層結構鋰過渡金屬氧化物：

[0054] <化學式 1>

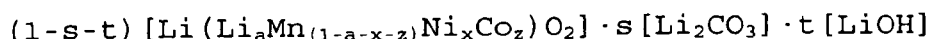


[0055] 其中 M 係選自由下列所組成群組中之任一者：鋁(Al)、鋯(Zr)、鋅(Zn)、鈦(Ti)、鎂(Mg)、鎵(Ga)、和銦(In)，或彼等的二或多個元素；A 為選自由下列所組成群組中之至少一者：磷(P)、氟(F)、硫(S)、和氮(N)，及 $0 \leq x \leq 1.0$ ， $0 \leq y < 0.6$ ， $0 \leq z < 0.6$ ， $0 \leq v \leq 0.1$ ， $0 \leq a < 0.3$ ， $0 \leq c \leq 0.2$ ，和 $a+x+y+z+v=1$ 。

[0056] 可存在於鋰過渡金屬氧化物之表面的鋰雜質可包括 LiOH 和 Li₂CO₃ 中之至少一者。

[0057] 例如，具有下列化學式 2 之鋰雜質可包括在鋰過渡金屬氧化物中：

[0058] <化學式 2>



[0059] 其中 $0 \leq a < 0.3$, $0 \leq x < 0.9$, $0 \leq z < 0.6$, $0 < s < 0.05$, 和 $0 < t < 0.05$ 。

[0060] 存在於鋰過渡金屬氧化物中之鋰雜質的包括量以鋰過渡金屬氧化物之總重量為基準計可為 0.1 wt% 至 0.6 wt% 。

[0061] 根據本發明之一實施態樣，因為鋰過渡金屬氧化物中之至少一部分的鋰雜質反應而轉換成鋰硼氧化物，所以相較於鋰雜質轉換成鋰硼氧化物之前的鋰雜質之量，鋰雜質的量可減少約 30% 至約 70%，例如約 40% 至約 70% 。

[0062] 具體而言，根據本發明存在於鋰過渡金屬氧化物中之鋰雜質的包括量以陰極活性材料之總重量為基準計可為小於 0.3 wt%。其理由在於因為該鋰雜質(諸如 LiOH 或 Li_2CO_3)可具有與電解質之高反應性，在存在於鋰過渡金屬氧化物中之鋰雜質的量為 0.3 wt% 或更多的情況中，會過度發生溶脹現象。

[0063] 此外，根據本發明之一實施態樣，藉由摻雜鋰過渡金屬氧化物可進一步包括痕量的鋰硼氧化物之元素 B。

[0064] 在鋰過渡金屬氧化物摻雜有該鋰硼氧化物之一部分的元素 B 之情況中，該鋰過渡金屬氧化物(例如)係以下述化學式 3 表示。

[0065] <化學式 3>



[0066] 其中 M 係選自由下列所組成群組中之任一者：Al、Zr、Zn、Ti、Mg、Ga、和 In，或彼等的二或多個元素；A 為選自由下列所組成群組中之至少一者：P、F、S、和 N，且 $0 \leq x \leq 1.0$ ， $0 \leq y < 0.6$ ， $0 \leq z < 0.6$ ， $0 \leq v \leq 0.1$ ， $0 \leq a < 0.3$ ， $0 \leq c \leq 0.2$ ， $a+x+y+z+v=1$ ，和 $0 \leq w \leq 0.1$ 。

[0067] 在此情況中，w 可具有從該鋰過渡金屬氧化物的表面到其內部漸減之濃度梯度。

[0068] 本發明提供一種包括陰極活性材料之陰極。

[0069] 此外，本發明提供一種包括陰極活性材料之陰極。

[0070] 陰極可根據在該項技術中一般已知的方法製備。例如，將黏合劑、導電劑與分散劑，如果需要的話，以及溶劑與陰極活性材料混合及攪拌以製備漿料，及然後用該漿料塗覆金屬集電器並加壓。其後，可藉由乾燥該金屬集電器製備陰極。

[0071] 任何金屬可用作金屬集電器只要其為一種該陰極活性材料的漿料可容易地黏附之具有高導電性以及在電池的電壓範圍內沒有反應性的金屬即可。陰極集電器的非限制例可包括 鋁、鎳、或藉由其組合製備之箔。

[0072] 有機溶劑，諸如 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲醯胺(DMF)、丙酮、和二甲基乙醯胺、或水可用作形成陰極的溶劑。這些溶劑可以單獨使用或彼等之二或多者的混合物使用。考慮漿料的塗覆厚度和製程產率，若溶劑可溶解和分散陰極活性材料、黏合劑、和導電劑，則所

使用之溶劑量已足夠。

[0073] 各種類型的黏合劑聚合物，諸如聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-共-HFP)、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、羧甲基纖維素(CMC)、澱粉、羥丙基纖維素、再生纖維素、聚乙烯基吡咯啉酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸、乙烯-丙烯-二烯單體(EPDM)、磺化的 EPDM、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、氟橡膠、聚(丙烯酸)、和具有以 Li、鈉(Na)或 Ca 取代其氫之聚合物、或各種共聚物可用作黏合劑。

[0074] 可使用任何導電劑而沒有特別的限制，只要其具有適當導電性而不會在電池中造成不利的化學變化即可。例如，導電劑可包括導電材料諸如：石墨諸如天然和人造石墨；碳黑諸如碳黑、乙炔黑、科琴黑(Ketjen black)、槽黑(channel black)、爐黑、燈黑、和熱碳黑(thermal black)；導電纖維諸如碳纖維和金屬纖維；導電管諸如碳奈米管；金屬粉末諸如氟碳粉末、鋁粉、和鎳粉；導電晶鬚諸如氧化鋅晶鬚和鈦酸鉀晶鬚；導電金屬氧化物諸如氧化鈦；或聚伸苯基衍生物。

[0075] 此外，本發明提供一種鋰二次電池，其包陰極、陽極、和配置於陰極和陽極之間的分隔件。

[0076] 碳材料、鋰金屬、矽、或錫(其可嵌入和脫嵌鋰離子)通常可用作使用於根據本發明一實施態樣的陽極中之陽極活性材料。

[0077] 而且，該陰極集電器通常製造為具有 3 μm 至

500 μm 的厚度。陽極集電器沒有特別限制，只要其具有導電性而不會在電池中造成不利的化學變化即可。陽極集電器可由例如銅、不鏽鋼、鋁、鎳、鈦、焙碳(baked carbon)、銅或表面經碳、鎳、鈦、銀等等之一者表面處理之不鏽鋼、鋁-鎢合金或類似者形成。類似於陰極，通常使用於在該項技術中之黏合劑和導電劑可使用於陽極。混合和攪拌陽極活性材料和上述添加劑以製備陽極活性材料組成物。然後，用其塗覆集電器和加壓以製備陽極。

[0078] 分隔件係配置在陰極和陽極之間且具有高離子滲透性和機械強度的薄絕緣膜可用作分隔件。因為該分隔件在該項技術中是已知的，所以在本說明書中略去其詳細描述。

[0079] 不特別限制本發明之鋰二次電池的形狀，且可使用例如使用殼之圓柱型、棱柱型、袋型、或硬幣型。

[0080] 根據本發明之鋰二次電池不僅可用於用作小型裝置的電源之電池組電池，且也可用作在包括多個電池組電池之中型和大型的電池模組中的單元電池。

[0081] 中型和大型裝置的較佳實例可為電動車、混合電動車、插電式混合電動車或電力存儲系統，但該中型和大型裝置不限於此。

[0082] 在下文中，將根據特定實例詳細描述本發明。然而，本發明可以許多不同形式具體化且不應解釋為限於本文中所闡述之實施態樣。而是，提供這些實施態樣以使本說明將是徹底及完整的，並將本發明的概念範圍充

分地傳達至熟習該項技術者。

[0083]

實施例

[0084] 在下文中，將根據實施例和實驗例更詳細地描述本發明。然而，本發明不限於此。

[0085]

<陰極活性材料之製備>

[0086]

實施例 1

[0087] 使用 MOOH ($M = \text{Ni}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}$) 作為混合過渡金屬前驅物，以化學計量比 ($\text{Li} : M = 1.00 : 1$) 混合該混合過渡金屬前驅物和 Li_2CO_3 ，及藉由將混合物在約 800°C 至約 900°C 之溫度範圍內在空氣中燒結 10 小時來製備 $\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 。

[0088] 以 100 : 0.17 之重量比稱重

$\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 和 H_3BO_3 並用乾式混合器 (CYCLOMIX, HOSOKAWA Micron Corporation) 混合以獲得混合粉末。將如此獲得之粉末在氧氛氛中於 150°C 下進行熱處理經 5 小時。藉由上述方法獲得包括在 $\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 的表面中的 LiBO_2 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 之陰極活性材料。塗層的厚度為 150 nm。

[0089]

實施例 2

[0090] 以與實施例 1 相同的方式製備陰極活性材料，除了 $\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 和 H_3BO_3 使用於 100 : 0.34 的重量比之外。

[0091] 在陰極活性材料中，塗層的厚度為 230 nm。

[0092]

實施例 3

[0093] 以與實施例 1 相同的方式製備陰極活性材料，除了 $\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 和 H_3BO_3 使用於 100 : 0.68 的重量比之外。

[0094] 在陰極活性材料中，塗層的厚度為 300 nm。

[0095]

比較例 1

[0096] 以與實施例 1 相同的方式製備陰極活性材料，除了 $\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 和 H_3BO_3 使用於 100 : 0.09 的重量比且不進行熱處理之外。

[0097] 在陰極活性材料中，塗層的厚度為 100 nm。

[0098]

比較例 2

[0099] 以與比較例 1 相同的方式製備陰極活性材料，除了 $\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 和 H_3BO_3 使用於 100 : 0.17 的重量比之外。

[0100] 在陰極活性材料中，塗層的厚度為 150 nm。

[0101]

比較例 3

[0102] 以與比較例 1 相同的方式製備陰極活性材料，除了 $\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 和 H_3BO_3 使用於 100 : 0.34 的重量比之外。

[0103] 在陰極活性材料中，塗層的厚度為 160 nm。

[0104]

<鋰二次電池之製備>

[0105]

實施例 4

[0106]

陰極製備

[0107] 使用實施例 1 中製備之陰極活性材料，其包括在 $\text{LiNi}_{0.78}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$ 之表面中含有 LiBO_2 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 之塗層。

[0108] 藉由將 94 wt% 的陰極活性材料、3 wt% 的作為導電劑之碳黑和 3 wt% 的作為黏合劑之 PVdF 加至作為溶劑之 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)製備陰極混合物漿料。用陰極混合物漿料塗覆約 20 μm 厚鋁(Al)薄膜作為陰極集電器並乾燥，及然後將 Al 薄膜進行輥壓，以製備陰極。

[0109]

陽極製備

[0110] 藉由混合 96.3 wt% 的作為陽極活性材料之碳粉、1.0 wt% 的作為導電劑之超級-p 和 1.5 wt% 的苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)和 1.2 wt% 的作為黏合劑之羧甲基纖維素(CMC)製備陽極活性材料漿料，並將混合物加至作為溶劑

之 NMP。用陽極活性材料漿料塗覆約 10 μm 厚銅(Cu)薄膜作為陽極極集電器並乾燥，及然後將 Cu 薄膜進行輥壓，以製備陽極。

[0111]

非水性電解質溶液製備

[0112] 藉由將 LiPF_6 加至非水性電解質溶劑製備 1 M LiPF_6 非水性電解質溶液，該非水性電解質溶劑係藉由以 30 : 70 的體積比混合作為電解質之碳酸乙二酯和碳酸二乙酯而製得。

[0113]

鋰二次電池製備

[0114] 將聚乙烯和聚丙烯之混合分隔件配置在如此製備的陰極和陽極之間，和然後藉由典型的方法製備聚合物型電池。然後，藉由注入所製備之非水性電解質溶液完成各鋰二次電池的製備。

[0115]

實施例 5 和 6

[0116] 以與實施例 4 相同的方式製備鋰二次電池，除了分別使用實施例 2 和 3 中所製備的陰極活性材料之外。

[0117]

比較例 4 至 6

[0118] 以與實施例 4 相同的方式製備鋰二次電池，除了分別使用比較例 1 至 3 中所製備的陰極活性材料之

外。

[0119]

實驗例 1：感應耦合電漿(ICP)質量分析

[0120] 為了研究包括在實施例 1 至 3 和比較例 1 至 3 中所製備之陰極活性材料的塗層中的元素 B 之量，以感應耦合電漿原子發射光譜法(ICP-AES)分析塗層。

[0121] 具體而言，採樣 0.1 g 的實施例 1 至 3 和比較例 1 至 3 中所製備之各陰極活性材料，將 2 ml 的蒸餾水和 3 ml 的濃硝酸加至其中，並加蓋關閉後溶解各樣品。樣品完全溶解後，藉由將 50 ml 的超純水加至其中來稀釋溶液。其後，將稀釋的溶液再稀釋 10 倍且然後用感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-AES)分析。在下列條件操作 ICP-AES (ICP 5300DV, PerkinElmer Inc.): 前進功率 1,300 W; 炬高度 15 mm, 電漿氣流速 15.00 L/min; 樣品氣流速 0.8 L/min; 輔助氣流速 0.20 L/min; 和泵送速度 1.5 ml/min。結果，包括在實施例 1 至 3 和比較例 1 至 3 中製備之陰極活性材料的塗層中的元素 B 之量呈現於下表 1 中。

[0122]

[表 1]

實施例	所使用之 H_3BO_3 的量 (wt%)	B含量(ICP)	
		B(實驗值, ppm)	B(理論值, ppm)
實施例 1	0.17	275	290
實施例 2	0.34	575	585
實施例 3	0.68	1,110	1,170
比較例 1	0.09	145	145
比較例 2	0.17	290	290
比較例 3	0.34	290	585

[00123] 如表 1 中所示，在 150℃下進行熱處理之實施例和在不進行熱處理之比較例中所包括之元素 B 的量之間有差異，即使是使用相同量的 H_3BO_3 亦然。

[0124] 具體而言，關於在 150℃(即，接近 H_3BO_3 之熔點)下進行熱處理之實施例 1 至 3，當所使用之 H_3BO_3 的量從 0.17 wt%增加至 0.68 wt%時，包括在陰極活性材料中之元素 B 的量也從 275 ppm 增加至 1,110 ppm，類似於理論值。

[0125] 然而，關於不進行熱處理之比較例 1 至 3，改變所使用之 H_3BO_3 的量至 0.09 wt%、0.17 wt%和 0.34 wt%的結果，在所使用之 H_3BO_3 的量為 0.09 wt%和 0.17 wt%的情況中，包括在陰極活性材料中之元素 B 的量增加類似於理論值。然而，在其中所使用之 H_3BO_3 的量為 0.34%的情況中，元素 B 的量與使用 0.17 wt%的情況相



同。

[0126] 在如比較例不進行熱處理的情況中，可理解的是：當添加預定量或更多之 H_3BO_3 時，包括在陰極活性材料中之元素 B 的量沒有增加。

[0127] 相比之下，在如實施例 1 至 3 進行熱處理的情況中，可理解的是：元素 B 的量係藉由所使用之 H_3BO_3 的量從陰極活性材料檢測。

[0128]

實驗例 2：研究鋰雜質的量之 pH 滴定實驗

[0129] 為了研究在實施例 1 和比較例 1 和 2 中所製備之陰極活性材料中的鋰雜質之量，進行 pH 滴定，且其結果在呈現於圖 2 中。使用 Metrohm 794 作為 pH 計和以 0.02 ml 增量滴定同時記錄 pH 值。

[0130] 圖 2 為比較實施例 1 和比較例 1 和 2 的個別陰極活性材料中所減少之鋰雜質的量之曲線圖。

[0131] 即，參照圖 2 當比較用於鹽酸滴定之鹽酸的量時，比較 10 克的個別陰極活性材料之 0.1 M HCl 的量之結果，實施例 1 為約 11.6 ml，比較例 1 為 15 ml，和比較例 2 為約 14.2 ml。因此，可理解的是：相較於比較例 1 和 2，實施例 1 減少約 20% 或更多。

[0132]

實驗例 3：高溫儲存後之輸出特性和電阻增加率評估試驗

[0133] 圖 3 為顯示測量根據實驗例 3 之實施例 5 和比較例 4 的鋰二次電池之高溫儲存(60℃)後的容量特性之

結果的曲線圖。

[0134] 將實施例 5(實施例 2 之陰極活性材料)和比較例 4(比較例 1 之陰極活性材料)的鋰二次電池在 60℃下儲存和然後在恆定電流/恆定電壓(CC/CV)條件下，於 1 C 充電至 4.15 V/30 mA。然後以 1 C 的恆定電流(CC)放電至 2.5 V 的電壓，以測量放電容量。其結果呈現於圖 3 中。

[0135] 參照圖 3，本發明實施例 5 之鋰二次電池的容量維持率之斜率至 4 週儲存時間比比較例 4 之鋰二次電池的容量維持率之斜率慢。具體而言，可理解的是：相較於比較例 4 之鋰二次電池的容量維持率，實施例 5 之鋰二次電池的容量維持率在 4 週儲存時間時增加約 3%。

[0136] 此外，可理解的是：相較於比較例 4 之鋰二次電池的電阻增加率，實施例 5 之鋰二次電池的電阻增加率減少約 25%。可理解的是：電阻增加率之減少至約 25% 也可能影響輸出特性。即，可理解的是：實施例 5 之鋰二次電池由於電阻增加率的降低可呈現極佳輸出特性。

[0137]

實驗例 4：高溫(45℃)循環特性和電阻增加率評估試驗

[0138] 實施例 5 和比較例 4 之鋰二次電池在恆定電流/恆定電壓(CC/CV)條件下於 45℃以 1 C 充電至 4.15 V/30 mA 及然後以 2 C 的恆定電流(CC)放電至 2.5 V 的電壓，以測量放電容量。充電和放電均重複 1 至 400 次循環且所測量之放電容量呈現於圖 4 中。

[0139] 參照圖 4，本發明實施例 5 之鋰二次電池至第

400 次循環呈現容量維持率的斜率類似於比較例 4 的斜率。

[0140] 然而，可理解的是：相較於比較例 4 之鋰二次電池，實施例 5 之鋰二次電池的電阻增加率在第 400 次循環減少約 7%。可理解的是：電阻增加率之減少也可能影響輸出特性。即，可理解的是：實施例 5 之鋰二次電池由於電阻增加率的降低可呈現極佳輸出特性。

發明摘要

※申請案號：103137539

※申請日：103 年 10 月 29 日

※IPC 分類：*H01M 4/1391* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

陰極活性材料之製造方法、及由此所製造之用於鋰二次電池之陰極活性材料

Manufacturing method of cathode active material, and cathode active material for lithium secondary battery manufactured thereby

【中文】

本發明提供一種製備陰極活性材料之方法，其包括：藉由乾式混合鋰過渡金屬氧化物和含硼化合物而用鋰硼氧化物塗覆鋰過渡金屬氧化物的表面並進行熱處理，和一種由此製備之陰極活性材料。

根據本發明之一實施態樣的製備陰極活性材料之方法可藉由進行接近含硼化合物的熔點之熱處理而容易地將存在於鋰過渡金屬氧化物之鋰雜質轉換成結構穩定的鋰硼氧化物。

此外，可形成一種塗層，其中鋰硼氧化物係以與含硼化合物的使用量成比例之量均勻地塗覆，即使在低熱處理溫度下亦然。

【英文】

Provided are a method of preparing a cathode active material including coating a surface of a lithium transition metal oxide with a lithium boron oxide by dry mixing the lithium transition metal oxide and a boron-containing compound and performing a heat treatment, and a cathode active material prepared thereby.

A method of preparing a cathode active material according to an embodiment of the present invention may easily transform lithium impurities present in a lithium transition metal oxide into a structurally stable lithium boron oxide by performing a heat treatment near the melting point of a boron-containing compound.

Also, a coating layer may be formed in which the lithium boron oxide is uniformly coated in an amount proportional to the used amount of the boron-containing compound even at a low heat treatment temperature.

圖 式

圖 1

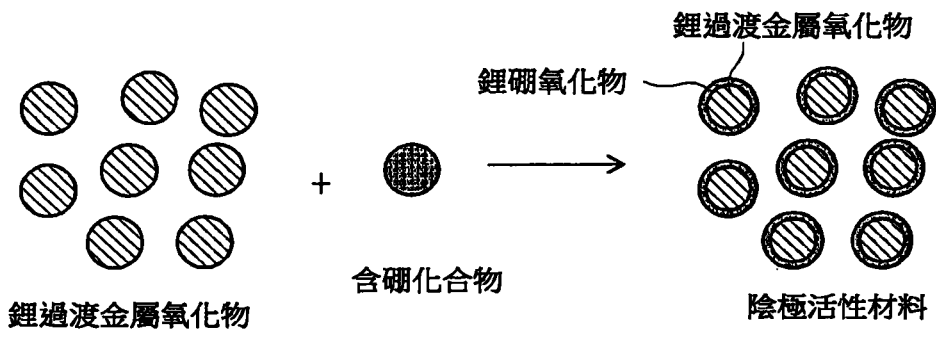


圖 2

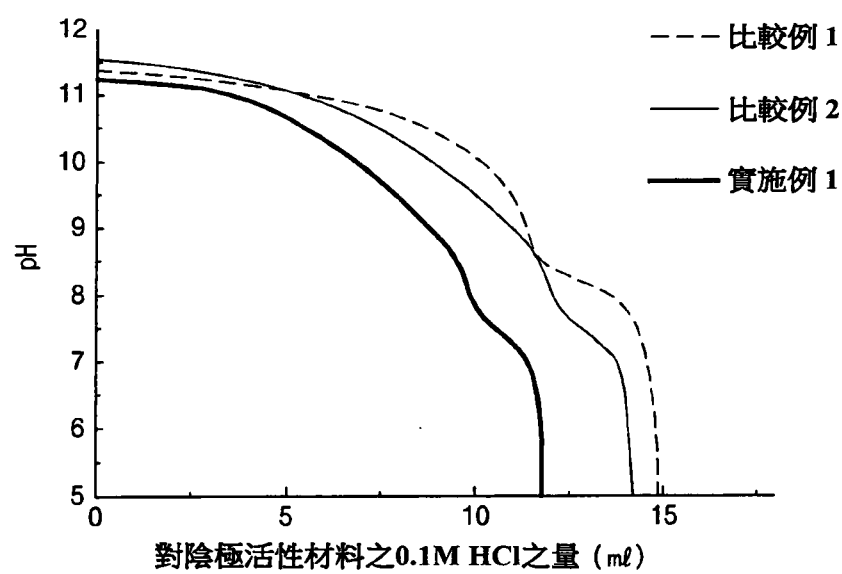


圖 3

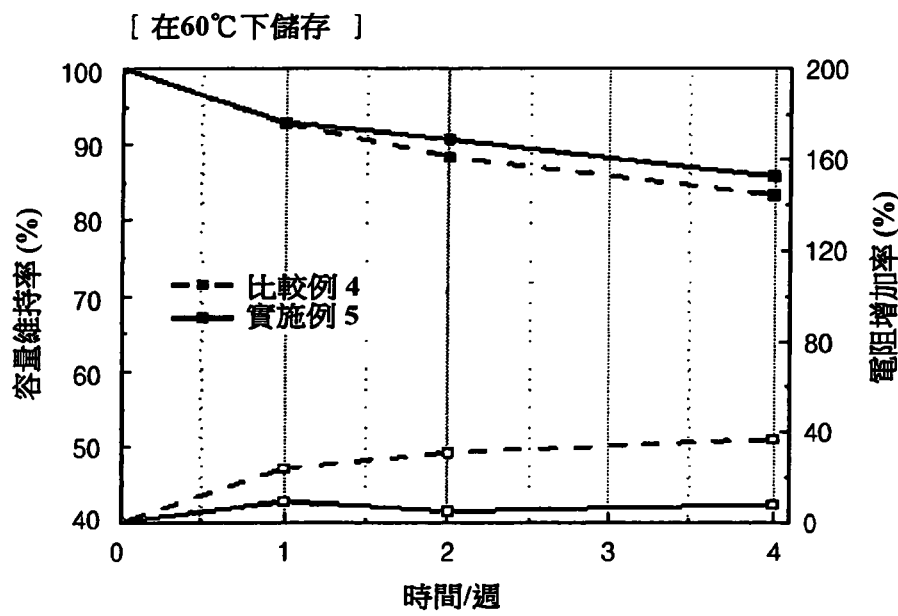
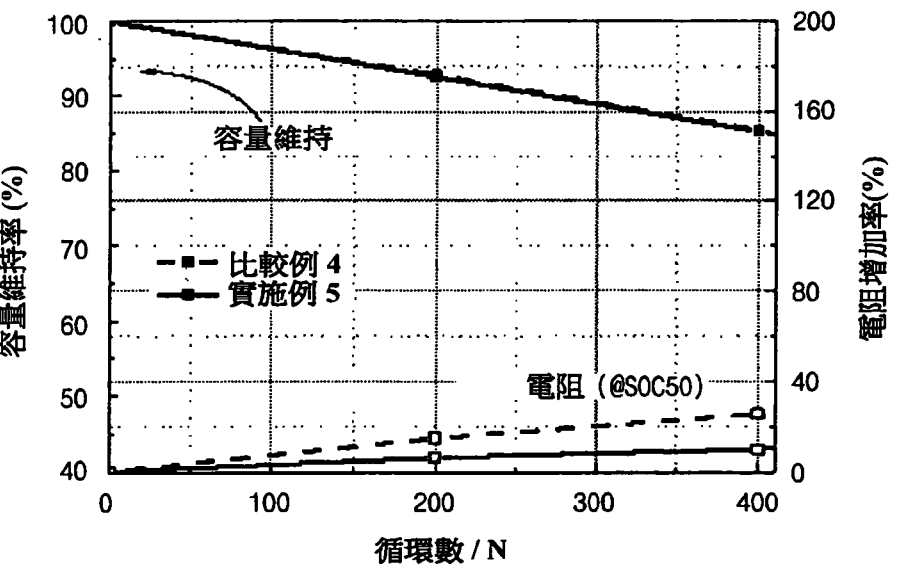


圖 4



【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(2)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

申請專利範圍

1.一種製備陰極活性材料之方法，該方法包含：藉由乾式混合鋰過渡金屬氧化物和含硼化合物而用鋰硼氧化物塗覆鋰過渡金屬氧化物的表面並進行熱處理。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該熱處理係在 130℃ 至 300℃ 之溫度範圍中進行。

3.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該熱處理係在 130℃ 至 200℃ 之溫度範圍中進行。

4.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中藉由熱處理而透過與至少一部分的鋰過渡金屬氧化物中之鋰雜質的反應將該含硼化合物轉換成鋰硼氧化物。

5.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中藉由熱處理而將鋰硼氧化物之一部分的硼元素(B)摻入該鋰過渡金屬氧化物中，且 B 的量具有從該鋰過渡金屬氧化物的表面到其內部漸減之濃度梯度。

6.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該鋰雜質包含 LiOH、Li₂CO₃、或其混合物。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該混合係藉由研鉢磨機混合法或機械研磨法進行。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該藉由機械研磨法之混合係藉由使用輥磨機、球磨機、高能量球磨機、行星式磨機、攪拌球磨機、振動磨機、或噴射磨機進行。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該含硼化合物包含選自由下列所組成群組中之任一者：H₃BO₃、B₂O₃、

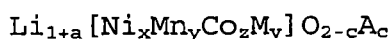
$C_6H_5B(OH)_2$ 、 $(C_6H_5O)_3B$ 、 $[CH_3(CH_2)_3O]_3B$ 、 $C_{13}H_{19}BO_3$ 、 $C_3H_9B_3O_6$ 、和 $(C_3H_7O)_3B$ 、或彼等之二或多者的混合物。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該含硼化合物之使用量以鋰過渡金屬氧化物之總重量為基準計為 0.05 wt%至 1 wt%。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鋰硼氧化物為 $LiBO_2$ 、 $Li_2B_4O_7$ 、或其混合物。

12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鋰過渡金屬氧化物係以化學式 1 表示：

<化學式 1>



其中 M 係選自由下列所組成群組中之任一者：鋁(Al)、銨(Zr)、鋅(Zn)、鈦(Ti)、鎂(Mg)、鎵(Ga)、和銦(In)、或彼等的二或多個元素；A 為選自由下列所組成群組中之至少一者：磷(P)、氟(F)、硫(S)、和氮(N)，且 $0 \leq x \leq 1.0$ ， $0 \leq y < 0.6$ ， $0 \leq z < 0.6$ ， $0 \leq v \leq 0.1$ ， $0 \leq a < 0.3$ ， $0 \leq c \leq 0.2$ ，和 $a+x+y+z+v=1$ 。

13.一種如申請專利範圍第 1 項之方法製備之陰極活性材料，其包含：

鋰過渡金屬氧化物；及

塗層，其包括在該鋰過渡金屬氧化物的表面上之鋰硼氧化物，

其中該鋰硼氧化物為 $LiBO_2$ 、 $Li_2B_4O_7$ 、或其混合物，

及

該鋰過渡金屬氧化物中進一步包括該鋰硼氧化物之一部分的元素 B，該鋰過渡金屬氧化物係以化學式 3 表示，且在化學式 3 中，B 具有從該鋰過渡金屬氧化物的表面到其內部漸減之濃度梯度：

<化學式 3>



其中 M 係選自由下列所組成群組中之任一者：鋁 (Al)、鋯 (Zr)、鋅 (Zn)、鈦 (Ti)、鎂 (Mg)、鎵 (Ga)、和銦 (In)、或彼等的二或多個元素；A 為選自由下列所組成群組中之至少一者：磷 (P)、氟 (F)、硫 (S)、和氮 (N)，且 $0 \leq x \leq 1.0$ ， $0 \leq y < 0.6$ ， $0 \leq z < 0.6$ ， $0 \leq v \leq 0.1$ ， $0 \leq a < 0.3$ ， $0 \leq c \leq 0.2$ ， $a + x + y + z + v = 1$ ，和 $0 \leq w \leq 0.1$ 。

14.如申請專利範圍第 13 項之陰極活性材料，其中該塗層含量為 100 ppm 至 2,000 ppm 之元素硼(B)。

15.如申請專利範圍第 13 項之陰極活性材料，其中該塗層含量為 250 ppm 至 1,100 ppm 之元素 B。

16.如申請專利範圍第 13 項之陰極活性材料，其中該塗層的厚度係在 10 nm 至 1,000 nm 之範圍。

17.如申請專利範圍第 13 項之陰極活性材料，其中該陰極活性材料包含以陰極活性材料之總重量為基準計量小於 0.3 wt%之鋰雜質。

18.一種陰極，其包含如申請專利範圍第 13 項之陰極

活性材料。

19.一種鋰二次電池，其包含如申請專利範圍第 18 項之陰極。