



(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 201626626 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：104130136

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 11 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/525 (2010.01)**H01M4/505 (2010.01)**H01M4/48 (2010.01)**H01M4/62 (2006.01)**H01M10/052 (2010.01)*

(30)優先權：2014/09/12

南韓

10-2014-0121355

2015/09/10

南韓

10-2015-0128135

(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：郭益淳 KWAK, ICK SOON (KR)；曹昇範 CHO, SEUNG BEOM (KR)；尹汝俊

YOON, YEO JUNE (KR)；閔盛郁 MHIN, SUNG WOOK (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：7 共 37 頁

(54)名稱

製備用於鋰二次電池之正極材料之方法、用於鋰二次電池之正極材料、及包含該正極材料之鋰二次電池

METHOD OF PREPARING POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING THE POSITIVE ELECTRODE MATERIAL

(57)摘要

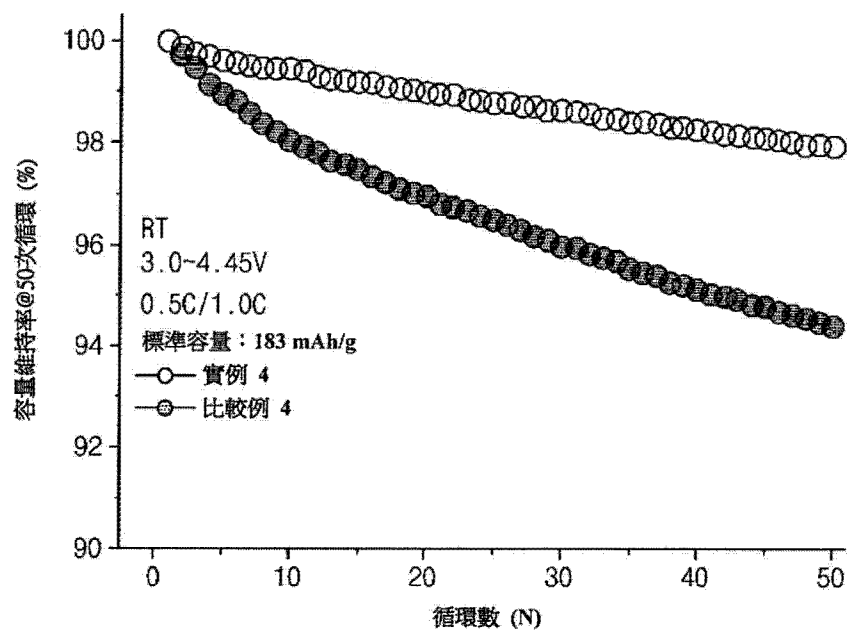
所提出者係製備用於鋰二次電池之正極材料之方法、用於鋰二次電池之正極材料、及包含該正極材料之鋰二次電池。特定言之，本發明係關於製備用於鋰二次電池之正極材料之方法，其包括合成化學式 1 所示之鋰過渡金屬氧化物的第一步驟，藉由研磨鋰過渡金屬氧化物以製備鋰過渡金屬氧化物粉末的第二步驟，藉由使鋰過渡金屬氧化物粉末混合及分散於氧化鋁奈米溶膠中以製備包括氧化鋁塗層之正極材料的第三步驟，及乾燥該正極材料第四步驟，係關於藉以上方法製備之用於鋰二次電池的正極材料，及包括該正極材料的鋰二次電池，[化學式 1] $\text{Li}_{(1+a)}(\text{Ni}_{(1-a-b-c)}\text{Mn}_b\text{Co}_c)\text{O}_n$ 其中 $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ，和 n 是 2 或 4 的整數。

Provided are a method of preparing a positive electrode material for a lithium secondary battery, a positive electrode material for a lithium secondary battery, and a lithium secondary battery including the positive electrode material. Specifically, the present invention relates to a method of preparing a positive electrode material for a lithium secondary battery including a first step of synthesizing a lithium transition metal oxide represented by Chemical Formula 1, a second step of preparing lithium transition metal oxide powder by grinding the lithium transition metal oxide, a third step of preparing a positive electrode material including an alumina coating layer by mixing as well as dispersing the lithium transition metal oxide powder in an alumina nanosol, and a fourth step of drying the positive electrode material, a positive electrode material for a lithium secondary battery prepared by the above method, and a lithium secondary battery including

the positive electrode material, [Chemical Formula 1] $\text{Li}_{(1+a)}(\text{Ni}_{(1-a-b-c)}\text{Mn}_b\text{Co}_c)\text{O}_n$ wherein $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 < c \leq 1$, and n is an integer of 2 or 4.

指定代表圖：

圖 7



201626626

發明摘要

※申請案號：104130136

※申請日：104 年 09 月 11 日

※IPC 分類：

Holm 4/525 (2010.01)
 Holm 4/505 (2010.01)
 Holm 4/48 (2010.01)
 Holm 4/62 (2010.01)
 Holm 10/052 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

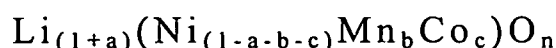
製備用於鋰二次電池之正極材料之方法、用於鋰二次電池之正極材料、及包含該正極材料之鋰二次電池

Method of preparing positive electrode material for lithium secondary battery, positive electrode material for lithium secondary battery, and lithium secondary battery including the positive electrode material

【中文】

所提出者係製備用於鋰二次電池之正極材料之方法、用於鋰二次電池之正極材料、及包含該正極材料之鋰二次電池。特定言之，本發明係關於製備用於鋰二次電池之正極材料之方法，其包括合成化學式 1 所示之鋰過渡金屬氧化物的第一步驟，藉由研磨鋰過渡金屬氧化物以製備鋰過渡金屬氧化物粉末的第二步驟，藉由使鋰過渡金屬氧化物粉末混合及分散於氧化鋁奈米溶膠中以製備包括氧化鋁塗層之正極材料的第三步驟，及乾燥該正極材料第四步驟，係關於藉以上方法製備之用於鋰二次電池的正極材料，及包含該正極材料的鋰二次電極，

[化學式 1]

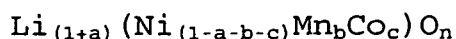


其中 $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ，和 n 是 2 或 4 的整數。

【英文】

Provided are a method of preparing a positive electrode material for a lithium secondary battery, a positive electrode material for a lithium secondary battery, and a lithium secondary battery including the positive electrode material. Specifically, the present invention relates to a method of preparing a positive electrode material for a lithium secondary battery including a first step of synthesizing a lithium transition metal oxide represented by Chemical Formula 1, a second step of preparing lithium transition metal oxide powder by grinding the lithium transition metal oxide, a third step of preparing a positive electrode material including an alumina coating layer by mixing as well as dispersing the lithium transition metal oxide powder in an alumina nanosol, and a fourth step of drying the positive electrode material, a positive electrode material for a lithium secondary battery prepared by the above method, and a lithium secondary battery including the positive electrode material,

[Chemical Formula 1]



wherein $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 < c \leq 1$, and n is an integer of 2 or 4.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(7)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

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

製備用於鋰二次電池之正極材料之方法、用於鋰二次電池之正極材料、及包含該正極材料之鋰二次電池

Method of preparing positive electrode material for lithium secondary battery, positive electrode material for lithium secondary battery, and lithium secondary battery including the positive electrode material

【技術領域】

[0001] 本發明係關於製備用於鋰二次電池之包括 γ -氧化鋁塗層之正極材料之方法，用於鋰二次電池之包括 γ -氧化鋁塗層之正極材料，及包含該正極材料之鋰二次電池。

【先前技術】

[0002] 隨著關於行動裝置的技術發展和需求之提高，對於二次電池作為能源之需求明顯提高。在這些二次電池中，具有高能量密度、高電壓、長循環壽命、和低自放電率的鋰二次電池已為市售品並經廣泛使用。

[0003] 在鋰二次電池之製備中，正極和負極分別使用能夠可逆地插置和抽離鋰離子的材料。

[0004] 鋰過渡金屬氧化物，如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、和 LiMnO_2 ，被廣泛作為用於鋰二次電池的正極材料。但是，進行關於具有成本競爭力、容量和循環特性

之替代這些材料的新穎材料之研發。

[0005] 近來，已提出正極材料，其由各種三元鋰複合氧化物 ($\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-a-b-x})\text{O}_2$ (其中 $-0.1 \leq x \leq 0.1$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq x+a+b \leq 1$) 所構成，其中 LiNiO_2 中之一部分的鎳經其他過渡金屬 (鈷 (Co) 和 錳 (Mn)) 取代。但是，雖然以 NiMnCo 為底的三元正極材料具有極佳容量和循環特性，其於高溫/高電壓的安定性低。

[0006] 這些鋰過渡金屬氧化物形成的正極材料之特性可藉表面修飾而獲進一步改良。例如，提出藉由防止分解而延長正極材料之壽命，其中正極材料表面藉由以金屬 (如 鋁 (Al)、鎂 (Mg)、鋯 (Zr)、鈷 (Co)、鉀 (K)、鈉 (Na)、鈣 (Ca)、和 鈦 (Ti)) 的氧化物、以 氟 為底的材料、或以磷酸鹽為底的材料塗覆正極材料表面而經修飾。

[0007] 專利案 1 揭示一種藉由使用以水為底的程序製備經氧化鋁塗覆之鋰過渡金屬氧化物之方法，而專利案 2 揭示使用無水塗覆方法以氧化鋁塗覆正極材料表面之方法。

[0008] 但是，因為正極材料表面在無水混合程序期間內受損，使得慣用方法的限制在於其程序複雜、製造成本提高，及難得到均勻塗覆效果和低表面糙度。因此，由於無法得到有效的表面修飾，所以必須開發能夠有效地修飾正極材料表面之方法。

[0009] 先前技術文件

[0010] (專利案 1) 韓國專利申請公開說明書第 10-2006-0051055 號

[0011] (專利案 2) 韓國專利申請公開說明書第 10-2013-0055654 號

【發明內容】

所欲解決技術問題

[0012] 本發明的一個特點提出一種製備用於鋰二次電池之包括具有極佳塗覆性能的 γ -氧化鋁塗層之正極材料之方法。

[0013] 本發明的另一特點提出用於鋰二次電池之包括 γ -氧化鋁塗層之正極材料。

[0014] 本發明的另一特點提出一種用於鋰二次電池之包括正極材料之電極，及包括彼之鋰二次電池。

解決問題之技術手段

[0015] 根據本發明之特點，提出一種製備用於鋰二次電池之正極材料之方法，該方法包含以下步驟：

[0016] 合成化學式 1 所示之鋰過渡金屬氧化物的第一步驟；

[0017] 藉由研磨該鋰過渡金屬氧化物以製備鋰過渡金屬氧化物粉末的第二步驟；

[0018] 藉由使鋰過渡金屬氧化物粉末混合及分散於氧化鋁奈米溶膠中以製備包括氧化鋁塗層之正極材料的第

三步驟；及

[0019] 乾燥該正極材料的第四步驟，

[0020] [化學式 1]

[0021] $\text{Li}_{(1+a)}(\text{Ni}_{(1-a-b-c)}\text{Mn}_b\text{Co}_c)\text{O}_n$

[0022] 其中 $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ，和 n 是 2 或 4 的整數。

[0023] 根據本發明的另一特點，提出一種用於二次電池之正極材料，該正極材料包含：化學式 1 所示之鋰過渡金屬氧化物粒子；和形成於該鋰過渡金屬氧化物粒子表面上並包括 95%或更多 γ -氧化鋁相的氧化鋁塗層，

[0024] 其中以該鋰過渡金屬氧化物粒子總面積計，該氧化鋁塗層的覆蓋率在 30%至 50%範圍內。

[0025] 根據本發明的另一特點，提出一種鋰二次電池，其包含：正極；負極；配置於該正極和該負極之間的隔件；和電解質溶液，

[0026] 其中該正極包含化學式 2 所示之正極材料，

[0027] [化學式 2]

[0028] $\text{Li}_{(1+a)}(\text{Ni}_{(1-a-b-c)}\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}'_x)\text{O}_n$

[0029] 其中 $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ， $0 < x \leq 1$ ， n 是 2 或 4 的整數，且 M' 是具 γ 相的 Al_2O_3 。

[0030] 此情況中，以該電解質溶液總重計，在活化程序和初次充電和放電之後，該鋰二次電池的 HF 含量為 900 ppm 或更低。

[0031] 根據本發明的另一特點，提出一種製備氧化

鋁奈米溶膠之方法，該方法包含：混合氧化鋁奈米粉末和溶劑以製備氧化鋁奈米粉末懸浮液；和以球磨機分散該懸浮液以製備氧化鋁奈米溶膠，其中該氧化鋁奈米溶膠包含99%或更高量的 γ -氧化鋁相。

有利功效

[0032] 如前述者，根據本發明，用於鋰二次電池之正極材料包括氧化鋁塗層，其中高溫和高電壓安定性、循環特性和電池壽命獲改良，且包括正極材料之鋰二次電池可藉由在使用氧化鋁奈米溶膠之正極材料的一部分表面上形成具有低表面糙度和極佳塗覆性能的 γ -氧化鋁塗層而製得。

【圖式簡單說明】

[0033] 圖 1 係製備例 1 的 γ -氧化鋁奈米凝膠的 X-射線繞射（XRD）數據；

[0034] 圖 2 係根據本發明之實例 1 製得的正極材料表面的掃描式電子顯微（SEM）影像；

[0035] 圖 3 係根據本發明之實例 2 製得的正極材料表面的 SEM 影像；

[0036] 圖 4 係根據比較例 1 製得的正極材料表面的 SEM 影像；

[0037] 圖 5 係根據比較例 2 製得的正極材料表面的 SEM 影像；

[0038] 圖 6 和 7 係比較實例和比較例的二次電池之循環壽命特性的圖。

【實施方式】

[0039] 下文中，將詳細描述本發明。將理解說明書或申請專利範圍中所用的字彙或詞彙非以一般使用的字典中所定義的意義闡述。將進一步瞭解字彙或詞彙應以與相關技術範圍中一致的意義闡述，此以本發明者適當地定義字彙或詞彙以最佳地解釋本發明為基礎。

[0040] 基本上，提出一種製備包括膜形式之氧化鋁塗層的正極材料之方法，其中使用溶劑（如烷氧化物）將鋁（Al）加以氧化，預定量的正極材料粉末置於氧化鋁溶液中並混合，之後在約 400℃ 至約 600℃ 的溫度範圍內進行高溫燒結程序。但在使用前述濕式混合程序的情況中，由於膜形式的氧化鋁塗層部分以具有低晶度的水鋁石相存在，所以塗覆性能低。此外，鋰離子的移動性因為氧化鋁塗層存在於正極材料的整個表面上而降低，且此無可避免地引發鋰二次電池的容量耗損，電池壽命降低，和意外風險提高。

[0041] 根據本發明的具體實施例，提出一種製備用於鋰二次電池之正極材料之方法，該方法包含以下步驟：

[0042] 合成化學式 1 所示之鋰過渡金屬氧化物的第一步驟；

[0043] 藉由研磨該鋰過渡金屬氧化物以製備鋰過渡

金屬氧化物粉末的第二步驟；

[0044] 藉由使鋰過渡金屬氧化物粉末混合及分散於氧化鋁奈米溶膠中以製備包括氧化鋁塗層之正極材料的第三步驟；及

[0045] 乾燥該正極材料的第四步驟，

[0046] [化學式 1]

[0047] $\text{Li}_{(1+a)}(\text{Ni}_{(1-a-b-c)}\text{Mn}_b\text{Co}_c)\text{O}_n$

[0048] 其中 $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ，和 n 是 2 或 4 的整數。

[0049] 此情況中，該氧化鋁塗層包含以氧化鋁塗層總重計為 95 重量%或更多，較佳地 99 重量%或更多，且更佳地 100 重量%，的 γ -氧化鋁相。

[0050] 本發明之方法中，作為典型的例子，該鋰過渡金屬氧化物可為 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.1$)，且可特別地為 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2)$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2)$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2)$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2)$ 、 LiNiMnCoO_2 、 LiCoO_2 或 LiCoMnO_4 。

[0051] 同樣地，除了化學式 1 所示的鋰過渡金屬氧化物以外，鋰過渡金屬氧化物可包括此技術中通常用於正極材料之鋰過渡金屬氧化物，特定言之，三元鋰過渡金屬氧化物（如 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$ （其中 M1 和 M2 各自獨立地為選自由以下所組成之群組中之任一者：鋁（Al）、鎳（Ni）、鈷（Co）、鐵（Fe）、錳（Mn）、鈮（V）、鉻（Cr）、鈦（Ti）、鎢（W）、鉭（Ta）、

鎂 (Mg) 和 鉬 (Mo) , 且 x 、 y 、和 z 各自獨立地為形成氧化物的元素之原子部分, 其中 $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, 且 $x+y+z \leq 1$), 及選自由 LiNiO_2 (LNO)、 LiMnO_2 (LMO)、和 LiMn_2O_4 所組成之群組之單一材料, 或其中的二或更多者之混合物。合成鋰過渡金屬氧化物的第一步驟可藉由在混合機中混合鋰先質和其他過渡金屬先質及之後燒結此混合物而進行。此情況中, 此混合和燒結可在 $1,000^\circ\text{C}$ 至 $1,100^\circ\text{C}$ 的溫度範圍內約 6 小時至約 12 小時, 特定地, 10 小時, 的方式進行。

[0052] 同樣地, 根據本發明之方法, 在第二步驟中, 具有約 $10\ \mu\text{m}$ 至約 $30\ \mu\text{m}$ (特定言之, $18\ \mu\text{m}$) 的粒徑之鋰過渡金屬氧化物粉末係藉研磨第一步驟中得到的鋰過渡金屬氧化物而製得。在第二步驟中得到的鋰過渡金屬氧化物粉末之粒徑大於 $30\ \mu\text{m}$ 的情況中, 表面電阻會提高。在粒徑低於 $10\ \mu\text{m}$ 的情況中, 比表面積會提高, 並因此, 此自然會造成後續程序中的初容量和循環減少。

[0053] 本發明之方法中, 鋰過渡金屬氧化物在第三步驟中之分散程序亦可使用攪拌混合機以 300 rpm 的速率進行。

[0054] 在第三步驟中, 鋰過渡金屬氧化物粉末和氧化鋁奈米溶膠可以 1:80 至 1:100 的重量比混合。在氧化鋁奈米溶膠的混合比低於重量比為 80 的情況中, 由於半乾式混合難以實行, 所以氧化鋁塗層的表面糙度會提高且塗覆性能會降低。反之, 在氧化鋁奈米溶膠的混合比高於重

量比為 100 的情況中，乾燥時間提高且塗覆程序花費的時間較長。

[0055] 同樣地，在第三步驟中，鋰過渡金屬氧化物粉末可直接分散於氧化鋁奈米溶膠中或可以在藉由將鋰過渡金屬氧化物粉末噴灑於有機溶劑中以製得鋰過渡金屬氧化物粉末溶液之後分散。

[0056] 此情況中，所欲地，使用具有低沸點（bp）的有機溶劑，使得有機溶劑可於低溫輕易蒸發。有機溶劑的典型粒子可為 1-甲氧基-2-丙醇、乙醇、甲醇、或異丙醇。以正極材料總重計，有機溶劑用量可為 70 重量%至 99 重量%。有機溶劑量高於 99 重量%或低於 70 重量%時，塗層均勻度會降低。

[0057] 本發明之方法中，第四步驟之乾燥可藉由在 130℃ 至 350℃，特定地，150℃ 至 300℃ 的溫度範圍內進行低溫燒結的方式進行。

[0058] 本發明之方法亦可進一步包括在第四步驟之後，燒結經乾燥的正極材料的第五步驟。

[0059] 此情況中，第五步驟之燒結可藉由在 400℃ 至 800℃ 的溫度範圍內進行高溫燒結的方式進行。

[0060] 即，根據本發明之方法，藉由僅進行第四步驟的乾燥，具有低表面糙度和極佳塗覆性能的 γ -氧化鋁塗層可形成於正極材料表面上。此外，藉由在乾燥之後，進一步進行高溫燒結，可得到 γ -氧化鋁塗層的較佳塗覆效果。

[0061] 製備本發明之正極材料中所用的氧化鋁奈米溶膠可藉以下方法製得，其包括：

[0062] 混合氧化鋁奈米粉末和溶劑以製得氧化鋁奈米粉末懸浮液；及以球磨機分散此懸浮液以製得氧化鋁奈米溶膠，

[0063] 其中氧化鋁奈米溶膠包括 99%或更多量的 γ -氧化鋁相。

[0064] 此分散可藉由使用於高速旋轉的噴灑型噴嘴以球磨機分散溶劑和氧化鋁奈米粉末的方式進行。

[0065] 此情況中，以球磨機分散懸浮液可於 3,000 rpm 的中心旋轉速率（10 m/s 的直線速率）或更高的速率進行。分散期間內的漿料輸入速率亦可為 600 cc/min，且此分散可以使用包括 10 L 分散液之組成物進行。在旋轉速率低於以上值的情況中，分散性會降低，而在漿料輸入速率大於以上值的情況中，拋棄磨珠。球磨機中之磨珠的直徑可在 0.05 mm 至 0.1 mm 的範圍內。

[0066] 製備氧化鋁奈米溶膠之方法中，希望所用溶劑具有低 bp，以滿足在氧化鋁奈米溶膠的製備期間內迅速乾燥的條件。溶劑的典型例子可為有機溶劑，如 1-甲氧基-2-丙醇、乙醇、甲醇、或異丙醇。

[0067] 以氧化鋁奈米溶膠總量計，溶劑含量可為 70 重量%至 99 重量%。溶劑量高於 99 重量%時，處理時間增加，溶劑量低於 70 重量%時，由於 Al 濃度過高，所以會形成不安定的塗層。

[0068] 氧化鋁奈米粉末係具有 1 nm 至 50 nm 之粒徑的 γ -氧化鋁奈米粉末，其中表面電荷可為正（+）且氧化鋁奈米粉末可具有低晶度。

[0069] 製得的氧化鋁奈米溶膠亦可包括粒徑為 1 nm 至 20 nm 的氧化鋁奈米粉末。

[0070] 因此，在本發明中，藉由使用 γ -氧化鋁奈米溶膠施用半無水塗覆法，具有低表面糙度、極佳塗覆性能、和極佳鋰離子移動性之 γ -氧化鋁塗層可形成於正極材料表面上。

[0071] 即，關於使用典型無水混合法，製備包括氧化鋁塗層之正極材料之方法，不會因為正極材料因無水混合程序而受損而發生在混合程序期間內產生塵粒，且不會發生未能形成均勻塗層的現象。關於使用典型濕式混合法形成氧化鋁塗層的方法中，亦藉由使用溶劑（如烷氧化物）將鋁加以氧化而製得氧化鋁塗層，此因氧化鋁塗層部分以具有低晶度的水鋁石相存在之故，可在正極材料的全表面上形成具有低塗覆性能的氧化鋁塗層。此外，由於難以均勻塗覆，所以鋰離子的吸收和釋出會受到影響。

[0072] 反之，關於使用本發明之 γ -氧化鋁奈米溶膠之半無水塗覆法， γ -氧化鋁粒子具有極細的孔、高孔隙度、和大的比表面積，藉由改良塗層的吸附性能，半無水塗覆法可改良塗覆效果。因此，不同於慣用的情況，塗層可具有緊密貼合至正極材料粒子表面部分的物理性質，即使未進行高溫燒結亦然。形成於本發明之正極材料表面部

分上的 γ -氧化鋁塗層未覆蓋正極材料的全表面，而是形成於一部分表面上。因此，由於氧化鋁塗層未影響鋰離子的氧化還原反應，所以鋰離子的移動性極佳。因此，鋰二次電池的容量提高且可確保於高溫和高電壓的循環壽命。

[0073] 特別地，由於形成於本發明之正極材料的部分表面上的 γ -氧化鋁塗層不包括水鋁石相，所以此 γ -氧化鋁塗層會選擇性地作為清除劑而與因非水性電解質溶液中所含括的濕氣而生成的 HF 反應，此如以下反應式中所示者。因此，相較於包括水鋁石相的典型氧化鋁塗層， γ -氧化鋁塗層展現關於於室溫和高溫的壽命、循環和輸出特性相關之極佳的電池性能，此係藉由避免因為電解質溶液中所含括的殘餘濕氣造成正極材料表面受損（參照以下的化學式）及顯著改良電池特性之退化而達成。

[0074] [化學式]



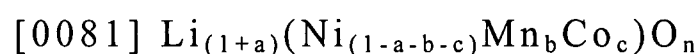
[0076] 根據本發明之具體實施例，亦提出用於二次電池之正極材料，其包括：

[0077] 化學式 1 所示之鋰過渡金屬氧化物粒子；和

[0078] 形成於該鋰過渡金屬氧化物粒子表面上並包括 95%或更多 γ -氧化鋁相的氧化鋁塗層，

[0079] 其中以該鋰過渡金屬氧化物粒子總面積計，該氧化鋁塗層的覆蓋率在 30%至 50%範圍內，

[0080] [化學式 1]



[0082] 其中 $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ，和 n 是 2 或 4 的整數。

[0083] 關於本發明之正極材料，氧化鋁塗層未覆蓋正極材料的全表面，而是部分塗覆鋰過渡金屬氧化物粒子之全表面的 30%至 50%。因此，由於氧化鋁塗層不會影響鋰離子的吸收和釋出，所以可得到鋰離子之極佳的移動性。在覆蓋率大於 50%時，鋰離子的吸收和釋出會受到影響，覆蓋率低於 30%時，由於塗覆區域小，所以循環數會因為與電解質溶液的副反應而減少。

[0084] 此情況中，氧化鋁塗層未集中於正極材料表面的一側上，且粒子形式的氧化鋁塗層均勻地分佈（塗覆）於正極材料的部分表面上。

[0085] 形成於正極材料部分表面上的氧化鋁塗層亦可具有單層或多層結構。此情況中，氧化鋁塗層的厚度可經適當地調整在提高電池的壽命特性和高溫儲存特性的範圍內且未經特別限制。但是，氧化鋁塗層過厚的情況中，由於氧化鋁塗層會影響容量和輸出特性，所以氧化鋁塗層的厚度可為 30 nm 或更低，例如，20 nm 或更低。

[0086] 此外，形成於正極材料部分表面上的氧化鋁塗層的全表面具有 10 nm 或更低的表面糙度（Ra）。

[0087] 本發明中，以正極材料總重計，氧化鋁塗層中的鋁含量可為 5 ppm 至 100 ppm。鋁量低於 5 ppm 時，由於表面塗層中所用的鋁量少，所以難在正極材料表面上充分形成塗層。反之，鋁量大於 100 ppm 時，由於形成

厚塗層而降低鋰離子的移動性，電阻會提高且輸出性質會受到影響。

[0088] 亦根據本發明之具體實施例，

[0089] 提出一種用於二次電池之正極，其包括正極材料和選擇性地，導電劑、黏合劑、和填料中之至少一種添加劑，

[0090] 其中該正極材料包含化學式 1 所示之鋰過渡金屬氧化物粒子；和

[0091] 形成於該鋰過渡金屬氧化物粒子表面上並包括 95%或更多 γ -氧化鋁相的氧化鋁塗層，其中以該鋰過渡金屬氧化物粒子總面積計，該氧化鋁塗層的覆蓋率在 30%至 50%範圍內。

[0092] 此情況中，以包括該正極材料之混合物總重計，導電劑的一般添加量是 1 重量%至 30 重量%。

[0093] 任何導電劑可以無特別限制地使用，只要其具有適當導電性且不會引發電池中的負面化學變化即可。例如，導電劑可包括導電材料，如：石墨、碳黑、乙炔黑、科琴碳黑（ketjen black）、槽黑（channel black）、爐黑、燈黑、熱導電性碳黑（thermal black）、或導電性纖維，如碳纖維和金屬纖維；金屬粉末，如氟化碳粉末、鋁粉、和鎳粉；導電性鬚狀物，如氧化鋅鬚狀物和鈦酸鉀鬚狀物；導電性金屬氧化物，如氧化鈦；或聚伸苯基衍生物。市售導電劑的特定例子可包括以乙炔黑為底的產品（Chevron Chemical Company，Denka black（Denka

Singapore Private Limited) 、或 Gulf Oil Company , Ketjen black、以碳酸伸乙酯 (EC) 為底的產品 (Arnak Company) 、 Vulcan XC-72 (Cabot Company) 、和 Super P (Timcal Graphite & Carbon) 。

[0094] 黏合劑係輔助介於活性材料與導電劑之黏合及用於與電流收集器之黏合的組份。以包括正極材料之混合物總重計，黏合劑的添加量通常是 1 重量%至 30 重量%。黏合劑的例子可包括聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纖維素 (CMC)、澱粉、羧丙基纖維素、再生的纖維素、聚乙烯基吡咯啉酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯單體 (EPDM)、磺化的 EPDM、苯乙烯丁二烯橡膠、氟橡膠、各種共聚物等。

[0095] 填料係選擇性地用以抑制電極膨脹的組份。未特別限制填料，只要其為不會引發電池中之負面化學變化且係纖維材料即可。填料的例子包括以烯烴為底的聚合物，如聚乙烯和聚丙烯；和纖維材料，如玻璃纖維和碳纖維。

[0096] 本發明提出用於二次電池之正極，其藉由以漿料塗覆正極電流收集器而製得，此係藉由混合正極材料和溶劑（如 N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP)）及之後乾燥和滾壓經塗覆的正極電流收集器而製得。

[0097] 正極電流收集器通常製成厚度約 3 μm 至約 500 μm 。未特別限制正極電流收集器，只要其具有高導電性且不會引發電池中的負面化學影響即可。正極電流收集

器可製自，例如，不鏽鋼、鋁、鎳、鈦、燃燒過的碳、或鋁或以碳、鎳、鈦、銀之一進行過表面處理的不鏽鋼等。此收集器可具有不均勻表面以改良正極活性材料的結合強度並可具有各種形狀（如膜、片、箔片、網、多孔體、發泡體、非梭織物等）中之任何者。

[0098] 亦根據本發明之具體實施例，

[0099] 提出鋰二次電池，其包括正極、負極、配置於正極和負極之間的隔件、和電解質溶液，

[0100] 其中該正極包含化學式 2 所示之正極材料，

[0101] [化學式 2]

[0102] $\text{Li}_{(1+a)}(\text{Ni}_{(1-a-b-c)}\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}'_x)\text{O}_n$

[0103] 其中 $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ， $0 < x \leq 1$ ， n 是 2 或 4 的整數，且 M' 是具 γ 相的 Al_2O_3 。

[0104] 此情況中，以該電解質溶液總重計，在活化程序和初次充電和放電之後，該鋰二次電池的 HF 含量為 900 ppm 或更低。

[0105] 同樣地。以該電解質溶液總重計，在 10 次充電和放電循環之後，該鋰二次電池的 HF 含量為 100 ppm 或更低。

[0106] 本發明之鋰二次電池中，塗覆於正極材料表面的 γ -氧化鋁塗層可以選擇性地與因為非水性電解質溶液中含括的濕氣而產生的 HF 反應而作為清除劑。例如，在添加 Al_2O_3 塗層之前或之後，預定量（5,000 ppm）的濕氣加至鋰二次電池的電解質溶液中之後，若於一週之後

測定 HF 含量，使用其上未形成正極粉末之二次電池的 HF 含量是 5,000 ppm，而使用經 Al_2O_3 塗覆的正極粉末之二次電池的 HF 含量降至低於 1,000 ppm，特別地，900 ppm 或更低。

[0107] 鋰二次電池中，負極係藉由以包括負極活性材料之負極材料塗覆負極電流收集器及之後乾燥此負極電流收集器而製得。必要時，組份，如導電劑、黏合劑、和填料，可含括於負極材料中。

[0108] 負極活性材料的例子可包括碳和石墨材料，如天然石墨、人造石墨、膨脹的石墨、碳纖維、硬碳、碳黑、碳奈米管、富勒烯和活性碳；金屬，如 Al、矽 (Si)、錫 (Sn)、銀 (Ag)、鉍 (Bi)、Mg、鋅 (Zn)、銦 (In)、鍺 (Ge)、鉛 (Pb)、鈀 (Pd)、鉑 (Pt)、和 Ti，其可與鋰形成合金，及含有這些元素之化合物；碳和石墨材料與金屬之複合物及其摻混物；和含鋰的氮化物。其中，可使用以碳為底的活性材料、以矽為底的活性材料、以錫為底的活性材料或以矽-碳為底的活性材料，且這些材料可以單獨使用或其二或更多者併用。

[0109] 負極電流收集器通常製成厚度約 3 μm 至約 500 μm 。未特別限制負極電流收集器，只要其具有導電性且不會引發電池中的負面化學變化即可。負極電流收集器可製自，例如，銅、不鏽鋼、鋁、鎳、鈦、燃燒過的碳、銅或以碳、鎳、鈦、銀之一進行過表面處理的不鏽鋼之類、鋁-鎳合金之類。同樣地，如同正極電流收集器，負

極電流收集器可具有細微粗糙表面以改良負極活性材料之結合強度。負極電流收集器可具有各種形狀，如膜、片、箔片、網、多孔體、發泡體、非梭織物等。

[0110] 隔件配置於正極和負極之間，並使用具有高離子穿透性和機械強度的薄隔離膜。此隔件基本上具有 0.01 μm 至 10 μm 的孔隙直徑和 5 μm 至 300 μm 的厚度。例如，自以聚烯烴為底的聚合物（如聚丙烯）；玻璃纖維或聚乙烯形成的片或非梭織物，其具有耐化學腐蝕性和疏水性，被用來作為隔件。使用固態電解質（如聚合物）作為電解質時，固態電解質可作為隔件。

[0111] 除了非水性有機溶劑以外，由電解質和鋰鹽、及有機固態電解質和無機固態電解質所形成之含鋰鹽的非水性電解質溶液可作為電解質溶液。

[0112] 非水性有機溶劑的例子可包括非質子有機溶劑，如 N-甲基-2-吡咯啉酮、碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁內酯、1,2-二甲氧基乙烷、四羥基呋喃、2-甲基四氫呋喃、二甲亞砜、1,3-二氧噻、甲醯胺、二甲基甲醯胺、二氧噻、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二草酸酯衍生物、環丁砜（sulfolane）、甲基環丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑基二酮、碳酸仲丙酯衍生物、四氫呋喃衍生物、醚、丙酸甲酯、和丙酸乙酯。

[0113] 有機固態電解質的例子包括聚乙烯衍生物、聚環氧乙烷衍生物、聚環氧丙烷衍生物、磷酸酯聚合物、

聚攪拌離胺酸 (poly agitation lysine)、聚酯硫化物、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯、和含有離子性解離基團的聚合物。

[0114] 無機固態電解質的例子可包括鋰 (Li) 的氮化物、鹵化物、和硫酸鹽，如 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、和 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 。

[0115] 此鋰鹽係易溶於非水性電解質中的材料且例如，可包括 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼烷鋰、低碳脂族羧酸鋰、四苯基硼酸鋰、和醯亞胺。

[0116] 同樣地，欲改良充電/放電特性和阻燃性，例如，吡啶、三乙基亞磷酸鹽、三乙醇胺、環狀醚、乙二胺、正甘醇二甲醚 (n-glyme)、六磷酸三醯胺、硝基苯衍生物、硫、醯亞胺染料、N-取代的噁唑二酮、N,N-取代的咪唑啉酮、乙二醇二烷基醚、銨鹽、吡咯、2-甲氧基乙醇、和三氯化鋁，可加至電解質溶液中。一些情況中，可以進一步含括含鹵素的溶劑（如四氯化碳和三氟化乙烯 (ethylene trifluoride)）以賦予不可燃性，可進一步含括二氧化碳氣體以改良高溫儲存特性，並可進一步含括碳酸氟-伸乙酯 (FEC) 和丙烯磺內酯 (propene sultone) (PRS)。

[0117] 此二次電池不僅可以用於電池組電池中作為

小裝置的電源，亦可作為包括複數個電池組電池的中和大尺寸電池模組（其可作為要求高溫安定性、循環壽命特性和高速能力的中和大尺寸裝置的電源）中的單元電池。

[0118] 中和大尺寸裝置的較佳例子可為電力工具；電動載具（EV），包括電動車、混合電動載具（HEV）、和插入式混合電動載具（PHEV）；電動二輪載具，包括E-腳踏車和E-摩托車；電動高爾夫車；和電力儲存裝置，其藉電動馬達的電力移動，但中和大尺寸裝置不限於此。

[0119] 雖已參照本發明之例示具體實施例地出示和描述本發明，但將理解能夠不背離本發明之精神和範圍地作出各種修飾。因此，本發明之範圍應不限於上述具體實施例，而是應不僅限於所附申請專利範圍且亦應以其對等物決定。

[0120] 實例

[0121] 製備例 1：氧化鋁奈米溶膠之製備

[0122] 1,000 g γ -氧化鋁粉末（Alu-C， D_{50} 尺寸）和 9,000 g 1-甲氧基-2-丙醇混合及之後以直立式珠磨機（Apex mill）分散以製得包括具有 10 nm 的粒徑之 γ -氧化鋁奈米粉末之 γ -氧化鋁奈米溶膠。此氧化鋁奈米溶膠經乾燥並進行 X-射線繞射（XRD）測定（請見圖 1）。

[0123] 實例 1：含有 γ -氧化鋁塗層之正極材料之製備（低溫乾燥）

[0124] 48.25 g Li_2CO_3 和 101.75 g Co_3O_4 置於粉末混合機中並混合 5 分鐘。之後，以在燒結爐中於 1,000°C 的

溫度燒結 10 小時的方式燒結。將燒結之後得到的餅置於研磨機中並研磨至 18 μm 的直徑以製備鋰過渡金屬氧化物 (LiCoO_2)。

[0125] 之後，製備例 1 中的氧化鋁奈米溶膠和鋰過渡金屬氧化物置於多用途裝置 (MP5) 中並混合以製備包括 γ -氧化鋁塗層之正極材料。之後，此正極材料於 200°C 的溫度乾燥 10 小時。

[0126] 實例 2：含有 γ -氧化鋁塗層的正極材料之製備 (高溫燒結)

[0127] 以與實例 1 相同的方式製備正極材料，但實例 1 中製得的正極材料進一步於約 500°C 的溫度燒結 10 小時。

[0128] 實例 3：二次電池之製備

[0129] 實例 1 中製得之具有氧化鋁塗層形成於其上的正極材料、導電劑、和黏合劑以 96:2:2 的重量比混合以製備正極漿料。經此漿料塗覆的 Al 箔之後經滾壓和乾燥以製得用於二次電池的正極。此正極經衝床成硬幣形狀並於之後製成硬幣型二次電池。

[0130] 使用 Li 金屬作為二次電池的負極活性材料，1 M LiPF_6 溶於碳酸酯電解質溶液中者作為電解質溶液。

[0131] 實例 4：二次電池之製備

[0132] 實例 2 中製得之具有氧化鋁塗層形成於其上的正極材料、導電劑、和黏合劑以 96:2:2 的重量比混合以製備正極漿料。經此漿料塗覆的 Al 箔之後經滾壓和乾燥

以製得用於二次電池的正極。此正極經衝床成硬幣形狀並於之後製成硬幣型二次電池。

[0133] 使用 Li 金屬作為二次電池的負極活性材料，1 M LiPF_6 溶於碳酸酯電解質溶液中者作為電解質溶液。

[0134] 比較例 1：具有包括水鋁石相形成於其上的氧化鋁塗層之正極材料（低溫燒結）

[0135] 使用溶劑（如烷氧化物）將鋁（Al）加以氧化而製得氧化鋁溶液，之後藉由將預定量的正極材料粉末（ LiCoO_2 ）混合及分散於該氧化鋁溶液中而製得具有氧化鋁塗層形成於其上的正極材料。

[0136] 之後，製得的正極粉末於 200°C 的溫度乾燥 10 小時。

[0137] 比較例 2：具有包括水鋁石相形成於其上的氧化鋁塗層之正極材料之製備（高溫燒結）

[0138] 以與比較例 1 相同的方式製備正極材料，但比較例 1 中製得的正極材料進一步於約 500°C 的溫度燒結 10 小時。

[0139] 比較例 3：二次電池之製備

[0140] 比較例 1 中製得之具有氧化鋁塗層形成於其上的正極材料、導電劑、和黏合劑以 96:2:2 的重量比混合以製備正極漿料。經此漿料塗覆的 Al 箔之後經滾壓和乾燥以製得用於二次電池的正極。此正極經衝床成硬幣形狀並於之後製成硬幣型二次電池。使用 Li 金屬作為負極活性材料，1 M LiPF_6 溶於碳酸酯電解質溶液中者作為電解

質溶液。

[0141] 比較例 4：二次電池之製備

[0142] 比較例 2 中製得之具有氧化鋁塗層形成於其上的正極材料、導電劑、和黏合劑以 96:2:2 的重量比混合以製備正極漿料。經此漿料塗覆的 Al 箔之後經滾壓和乾燥以製得用於二次電池的正極。此正極經衝床成硬幣形狀並於之後製成硬幣型二次電池。使用 Li 金屬作為負極活性材料，1 M LiPF_6 溶於碳酸酯電解質溶液中者作為電解質溶液。

[0143] 實驗例 1.表面形態觀察

[0144] 實例 1 和 2 及比較例 1 和 2 中製備的各個正極材料表面經電子顯微鏡觀察以測定各個氧化鋁塗層的覆蓋率。

[0145] 根據測定結果，證實形成於實例 1 和 2 的正極材料表面上之氧化鋁塗層分別具有約 30%至約 50%的覆蓋率，但比較例 1 和 2 的正極材料全表面上分別形成膜形的氧化鋁塗層。

[0146] 此情況中，實例 1 和 2 之正極材料表面的表面糙度 (Ra) 是 10 nm，但由於經過低溫燒結之比較例 1 和 2 之正極材料的分散性欠佳，使得有大粒子存在，已證實塗覆性能低，例如，比較例 1 和 2 之正極材料表面的表面糙度 (Ra) 是 100 nm (請見圖 4 和 5)。

[0147] 實驗例 2. 清除效果之比較

[0148] 實例 3 和 4 及比較例 3 和 4 的二次電池之電

解質溶液暴於外部空氣中而產生 HF，使得以電解質溶液總重計，製得的鋰二次電池中的 HF 含量為 10,500 ppm（濕氣量為 10,000 ppm）。之後，實例 1 和 2 中製得的正極材料加至 100 g 的各電解質溶液中（其中濕氣量維持於 10,000 ppm），經過預定的時間之後，測定留在電解質中的 HF 含量（濃度）。其結果示於表 1。

[0149] 此情況中，使用 Metrohm 848/801 儀器測定 HF 含量，藉由以鹼性溶液滴定電解質溶液中的酸（HF）鑑別 pH 值，並藉此而可評估 HF 濃度。

[0150] [表 1]

HF含量	初始電解質溶液中的HF含量	儲存1週後的HF含量	儲存2週後的HF含量	儲存3週後的HF含量
實例3	10,500 ppm	890 ppm	770 ppm	650 ppm
實例 4	10,500 ppm	850 ppm	760 ppm	666 ppm
比較例3	10,500 ppm	8,010 ppm	7,500 ppm	7,000 ppm
比較例 4	10,500 ppm	5,100 ppm	4,510 ppm	4,320 ppm

[0151] 如表 1 所示者，關於比較例 3 和 4 的二次電池，相較於實例 3 和 4，前者的電解質溶液中的 HF 含量的降低速率隨著時間而顯著降低。結果，證實形成於本發明之正極材料部分上的 γ -氧化鋁塗層作為 HF 清除劑。

[0152] 實驗例 3

[0153] 在實例 3 和 4 及比較例 3 和 4 中製得的二次電池上進行循環壽命試驗，其結果示於圖 6 和 7。特定言

之，於 0.5C/1C 和 4.45 V 的電壓於 45℃ 進行 50 次循環的容量改變試驗。

[0154] 參照圖 6 和 7，關於實例 3 和 4 之二次電池的 50 次循環，相較於比較例 3 和 4 之二次電池，證實前者的容量和循環特性之降低獲得改良。即，證實本發明之二次電池的循環之間，容量變化沒有大的差異，但，關於比較例之二次電池，因為所含括的正極材料不足以作為 HF 清除劑，所以循環壽命特性顯著降低。

申請專利範圍

1.一種製備用於鋰二次電池之正極材料之方法，該方法包含以下步驟：

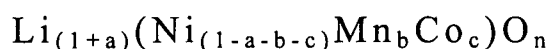
合成化學式 1 所示之鋰過渡金屬氧化物的第一步驟；

藉由研磨該鋰過渡金屬氧化物以製備鋰過渡金屬氧化物粉末的第二步驟；

藉由使鋰過渡金屬氧化物粉末混合及分散於氧化鋁奈米溶膠中以製備包括氧化鋁塗層之正極材料的第三步驟；及

乾燥該正極材料的第四步驟，

[化學式 1]



其中 $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ，和 n 是 2 或 4 的整數。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氧化鋁塗層包含以氧化鋁塗層總重計為 95 重量%或更多的 γ -氧化鋁相。

3.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 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2)$ 、 LiNiMnCoO_2 、 LiCoO_2 、或 LiCoMnO_4 。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在第二步驟中研磨之鋰過渡金屬氧化物粉末的粒徑在 $10 \mu\text{m}$ 至 $30 \mu\text{m}$ 的範圍內。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，在第三步驟

中，該鋰過渡金屬氧化物粉末和氧化鋁奈米溶膠以 1:80 至 1:100 的重量比混合。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，在第三步驟中，該鋰過渡金屬氧化物粉末直接分散於氧化鋁奈米溶膠中，或

在藉由將鋰過渡金屬氧化物粉末噴灑於有機溶劑中以製備鋰過渡金屬氧化物粉末溶液之後分散。

7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該有機溶劑係 1-甲氧基-2-丙醇、乙醇、甲醇、或異丙醇。

8.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中以正極材料總重計，該有機溶劑用量為 70 重量%至 99 重量%。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中第四步驟中之乾燥係在 100℃ 至 350℃ 的溫度範圍內進行。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含在第四步驟之後燒結經乾燥的正極材料的第五步驟。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中第五步驟的燒結係在 400℃ 至 1200℃ 的溫度範圍進行。

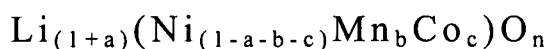
12.一種用於二次電池之正極材料，該正極材料包含：

化學式 1 所示之鋰過渡金屬氧化物粒子；和

形成於該鋰過渡金屬氧化物粒子表面上並包括 95%或更多 γ -氧化鋁相的氧化鋁塗層，

其中以該鋰過渡金屬氧化物粒子總面積計，該氧化鋁塗層的覆蓋率在 30%至 50%範圍內，

[化學式 1]



其中 $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ，和 n 是 2 或 4 的整數。

13.如申請專利範圍第 12 項之用於二次電池之正極材料，其中該氧化鋁塗層的厚度是 30 nm 或更低。

14.如申請專利範圍第 12 項之用於二次電池之正極材料，其中該氧化鋁塗層的全表面具有 10 nm 的表面糙度 (Ra)。

15.如申請專利範圍第 12 項之用於二次電池之正極材料，其中以正極材料總重計，該氧化鋁塗層中的氧化鋁量在 5 ppm 至 100 ppm 範圍內。

16.一種用於二次電池之正極，該正極包含：

正極材料；和

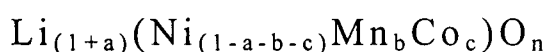
除了正極材料以外，選擇性地導電劑、黏合劑、和填料，

其中該正極材料包含化學式 1 所示之鋰過渡金屬氧化物粒子；和

形成於該鋰過渡金屬氧化物粒子表面上並包括 95%或更多 γ -氧化鋁相的氧化鋁塗層，

其中以該鋰過渡金屬氧化物粒子總面積計，該氧化鋁塗層的覆蓋率在 30%至 50%範圍內，

[化學式 1]



其中 $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ，和 n 是 2 或 4 的整數。

17.一種鋰二次電池，其包含：

正極；

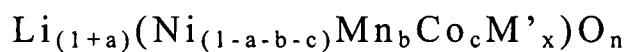
負極；

配置於該正極和該負極之間的隔件；和

電解質溶液，

其中該正極包含化學式 2 所示之正極材料，

[化學式 2]



其中 $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ， $0 < x \leq 1$ ，和 n 是 2 或 4 的整數，且 M' 是具 γ 相的 Al_2O_3 。

18.如申請專利範圍第 17 項之鋰二次電池，其中以該電解質溶液總重計，在活化程序和初次充電和放電之後，該鋰二次電池的 HF 含量為 900 ppm 或更低。

19.如申請專利範圍第 17 項之鋰二次電池，其中以該電解質溶液總重計，在 50 次充電循環之後，該鋰二次電池的 HF 含量為 100 ppm 或更低。

20.如申請專利範圍第 17 項之鋰二次電池，其中該正極包含：

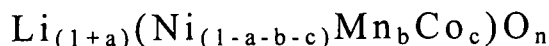
化學式 1 所示之鋰過渡金屬氧化物粒子；和

形成於該鋰過渡金屬氧化物粒子表面上並包括 95% 或更多 γ -氧化鋁相的氧化鋁塗層，

其中以該鋰過渡金屬氧化物粒子總面積計，該氧化鋁

塗層的覆蓋率在 30%至 50%範圍內，

[化學式 1]



其中 $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ，和 n 是 2 或 4 的整數。

21.一種製備氧化鋁奈米溶膠之方法，該方法包含：

混合氧化鋁奈米粉末和溶劑以製備氧化鋁奈米粉末懸浮液；和

以球磨機分散該懸浮液以製備氧化鋁奈米溶膠，

其中該氧化鋁奈米溶膠包含 99%或更高量的 γ -氧化鋁相。

22.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該以球磨機分散懸浮液係以 3,000 rpm 的中心轉速進行。

23.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中在該球磨機中的球直徑係在 0.05 mm 至 0.1 mm 範圍內。

24.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該溶劑係 1-甲氧基-2-丙醇、乙醇、甲醇、或異丙醇。

25.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中以該氧化鋁奈米溶膠總重計，該溶劑用量為 70 重量%至 99 重量%。

26.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該氧化鋁奈米粉末的粒徑在 1 nm 至 50 nm 範圍內。

27.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該氧化鋁奈米粉末係 γ -氧化鋁奈米粉末。

28.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該氧化鋁奈

米溶膠包含粒徑為 1 nm 至 20 nm 的氧化鋁奈米粉末。

圖 式

圖 1

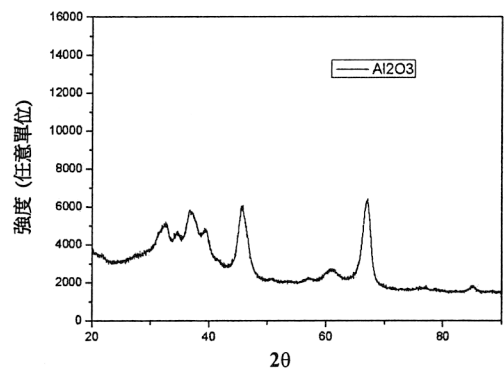


圖 2

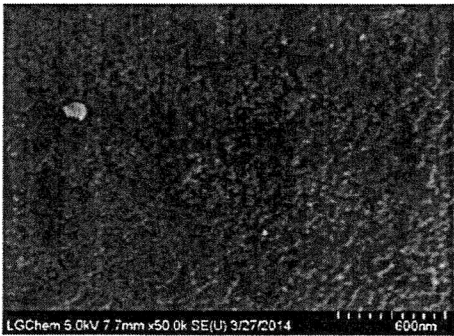


圖 3

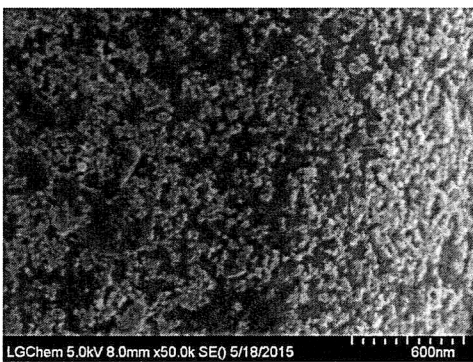


圖 4

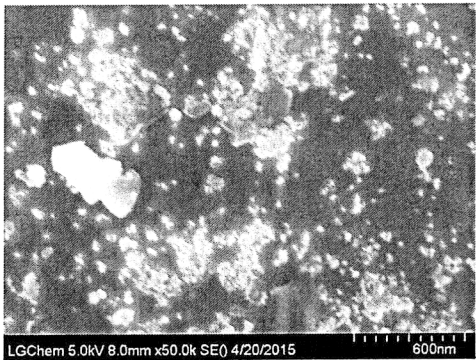


圖 5

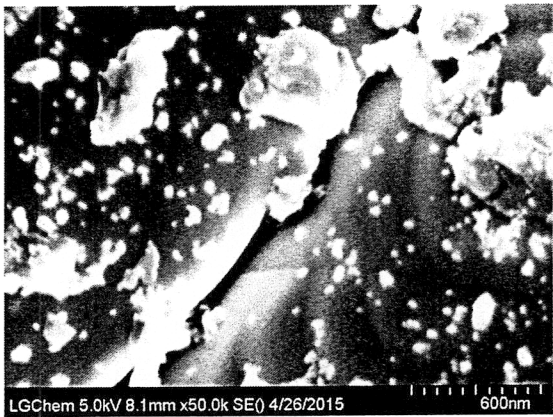


圖 6

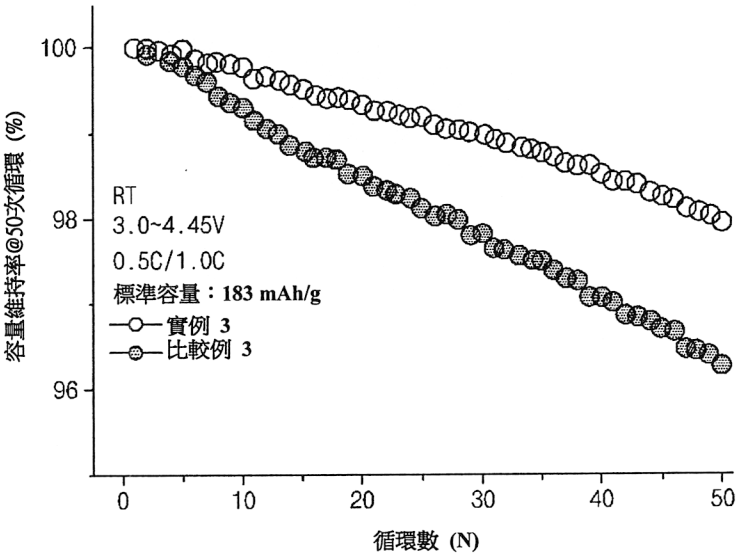
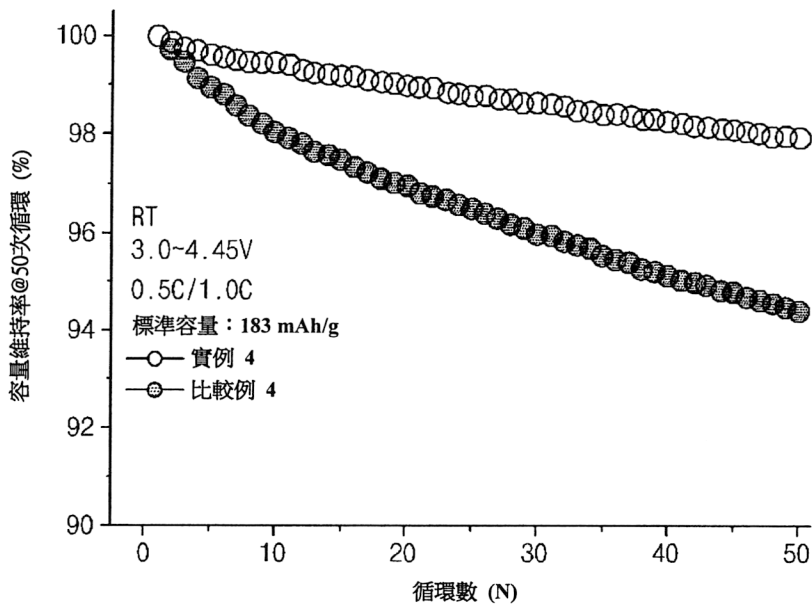


圖 7



金屬氧化物粉末的第二步驟；

[0044] 藉由使鋰過渡金屬氧化物粉末混合及分散於氧化鋁奈米溶膠中以製備包括氧化鋁塗層之正極材料的第三步驟；及

[0045] 乾燥該正極材料的第四步驟，

[0046] [化學式 1]

[0047] $\text{Li}_{(1+a)}(\text{Ni}_{(1-a-b-c)}\text{Mn}_b\text{Co}_c)\text{O}_n$

[0048] 其中 $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ，和 n 是 2 或 4 的整數。

[0049] 此情況中，該氧化鋁塗層包含以氧化鋁塗層總重計為 95 重量%或更多，較佳地 99 重量%或更多，且更佳地 100 重量%，的 γ -氧化鋁相。

[0050] 本發明之方法中，作為典型的例子，該鋰過渡金屬氧化物可為 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Co}_x]\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2)$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2)$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2)$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2)$ 、或 LiCoO_2 。

[0051] 同樣地，除了化學式 1 所示的鋰過渡金屬氧化物以外，鋰過渡金屬氧化物可包括此技術中通常用於正極材料之鋰過渡金屬氧化物，特定言之，三元鋰過渡金屬氧化物（如 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$ （其中 M1 和 M2 各自獨立地為選自由以下所組成之群組中之任一者：鋁（Al）、鎳（Ni）、鈷（Co）、鐵（Fe）、錳（Mn）、鈮（V）、鉻（Cr）、鈦（Ti）、鎢（W）、鉭（Ta）、

鎂 (Mg) 和 鉬 (Mo) , 且 x 、 y 、和 z 各自獨立地為形成氧化物的元素之原子部分, 其中 $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, 且 $x+y+z \leq 1$), 及選自由 LiNiO_2 (LNO)、 LiMnO_2 (LMO)、和 LiMn_2O_4 所組成之群組之單一材料, 或其中的二或更多者之混合物。合成鋰過渡金屬氧化物的第一步驟可藉由在混合機中混合鋰先質和其他過渡金屬先質及之後燒結此混合物而進行。此情況中, 此混合和燒結可在 $1,000^\circ\text{C}$ 至 $1,100^\circ\text{C}$ 的溫度範圍內約 6 小時至約 12 小時, 特定地, 10 小時, 的方式進行。

[0052] 同樣地, 根據本發明之方法, 在第二步驟中, 具有約 $10\ \mu\text{m}$ 至約 $30\ \mu\text{m}$ (特定言之, $18\ \mu\text{m}$) 的粒徑之鋰過渡金屬氧化物粉末係藉研磨第一步驟中得到的鋰過渡金屬氧化物而製得。在第二步驟中得到的鋰過渡金屬氧化物粉末之粒徑大於 $30\ \mu\text{m}$ 的情況中, 表面電阻會提高。在粒徑低於 $10\ \mu\text{m}$ 的情況中, 比表面積會提高, 並因此, 此自然會造成後續程序中的初容量和循環減少。

[0053] 本發明之方法中, 鋰過渡金屬氧化物在第三步驟中之分散程序亦可使用攪拌混合機以 300 rpm 的速率進行。

[0054] 在第三步驟中, 鋰過渡金屬氧化物粉末和氧化鋁奈米溶膠可以 1:80 至 1:100 的重量比混合。在氧化鋁奈米溶膠的混合比低於重量比為 80 的情況中, 由於半乾式混合難以實行, 所以氧化鋁塗層的表面糙度會提高且塗覆性能會降低。反之, 在氧化鋁奈米溶膠的混合比高於重

溫度燒結 10 小時的方式燒結。將燒結之後得到的餅置於研磨機中並研磨至 $18\ \mu\text{m}$ 的直徑以製備鋰過渡金屬氧化物 (LiCoO_2)。

[0125] 之後，製備例1中的氧化鋁奈米溶膠和鋰過渡金屬氧化物置於多用途裝置 (MP5) 中並混合以製備包括 γ -氧化鋁塗層之正極材料。之後，此正極材料於 200°C 的溫度乾燥10小時。圖2係製得的正極材料的表面之電子顯微鏡(SEM)影像。

● [0126] 實例 2：含有 γ -氧化鋁塗層的正極材料之製備 (高溫燒結)

[0127] 以與實例1相同的方式製備正極材料，但實例1中製得的正極材料進一步於約 500°C 的溫度燒結10小時。圖3係製得的正極材料的表面之電子顯微鏡(SEM)影像。

[0128] 實例 3：二次電池之製備

● [0129] 實例 1 中製得之具有氧化鋁塗層形成於其上的正極材料、導電劑、和黏合劑以 96:2:2 的重量比混合以製備正極漿料。經此漿料塗覆的 Al 箔之後經滾壓和乾燥以製得用於二次電池的正極。此正極經衝床成硬幣形狀並於之後製成硬幣型二次電池。

[0130] 使用 Li 金屬作為二次電池的負極活性材料， $1\ \text{M LiPF}_6$ 溶於碳酸酯電解質溶液中者作為電解質溶液。

[0131] 實例 4：二次電池之製備

[0132] 實例 2 中製得之具有氧化鋁塗層形成於其上的正極材料、導電劑、和黏合劑以 96:2:2 的重量比混合以製備正極漿料。經此漿料塗覆的 Al 箔之後經滾壓和乾燥

以製得用於二次電池的正極。此正極經衝床成硬幣形狀並於之後製成硬幣型二次電池。

[0133] 使用 Li 金屬作為二次電池的負極活性材料，1 M LiPF_6 溶於碳酸酯電解質溶液中者作為電解質溶液。

[0134] 比較例 1：具有包括水鋁石相形成於其上的氧化鋁塗層之正極材料（低溫燒結）

[0135] 使用溶劑（如烷氧化物）將鋁（Al）加以氧化而製得氧化鋁溶液，之後藉由將預定量的正極材料粉末（ LiCoO_2 ）混合及分散於該氧化鋁溶液中而製得具有氧化鋁塗層形成於其上的正極材料。

[0136] 之後，製得的正極粉末於 200°C 的溫度乾燥 10 小時。圖 4 係製得的正極材料的表面之電子顯微鏡 (SEM) 影像。

[0137] 比較例 2：具有包括水鋁石相形成於其上的氧化鋁塗層之正極材料之製備（高溫燒結）

[0138] 以與比較例 1 相同的方式製備正極材料，但比較例 1 中製得的正極材料進一步於約 500°C 的溫度燒結 10 小時。圖 5 係製得的正極材料的表面之電子顯微鏡 (SEM) 影像。

[0139] 比較例 3：二次電池之製備

[0140] 比較例 1 中製得之具有氧化鋁塗層形成於其上的正極材料、導電劑、和黏合劑以 96:2:2 的重量比混合以製備正極漿料。經此漿料塗覆的 Al 箔之後經滾壓和乾燥以製得用於二次電池的正極。此正極經衝床成硬幣形狀並於之後製成硬幣型二次電池。使用 Li 金屬作為負極活性材料，1 M LiPF_6 溶於碳酸酯電解質溶液中者作為電解

申請專利範圍

1.一種製備用於鋰二次電池之正極材料之方法，該方法包含以下步驟：

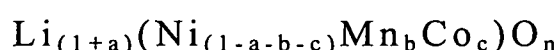
合成化學式 1 所示之鋰過渡金屬氧化物的第一步驟；

藉由研磨該鋰過渡金屬氧化物以製備鋰過渡金屬氧化物粉末的第二步驟；

藉由使鋰過渡金屬氧化物粉末混合及分散於氧化鋁奈米溶膠中以製備包括氧化鋁塗層之正極材料的第三步驟；及

乾燥該正極材料的第四步驟，

[化學式 1]



其中 $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ，和 n 是 2 或 4 的整數。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氧化鋁塗層包含以氧化鋁塗層總重計為 95 重量%或更多的 γ -氧化鋁相。

3.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 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2)$ ， $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2)$ ， $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2)$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2)$ 、或 LiCoO_2 。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在第二步驟中研磨之鋰過渡金屬氧化物粉末的粒徑在 $10 \mu\text{m}$ 至 $30 \mu\text{m}$ 的範圍內。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，在第三步驟

中，該鋰過渡金屬氧化物粉末和氧化鋁奈米溶膠以 1:80 至 1:100 的重量比混合。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，在第三步驟中，該鋰過渡金屬氧化物粉末直接分散於氧化鋁奈米溶膠中，或

在藉由將鋰過渡金屬氧化物粉末噴灑於有機溶劑中以製備鋰過渡金屬氧化物粉末溶液之後分散。

7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該有機溶劑係 1-甲氧基-2-丙醇、乙醇、甲醇、或異丙醇。

8.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中以正極材料總重計，該有機溶劑用量為 70 重量%至 99 重量%。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中第四步驟中之乾燥係在 100℃ 至 350℃ 的溫度範圍內進行。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含在第四步驟之後燒結經乾燥的正極材料的第五步驟。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中第五步驟的燒結係在 400℃ 至 1200℃ 的溫度範圍進行。

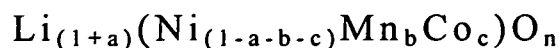
12.一種用於二次電池之正極材料，該正極材料包含：

化學式 1 所示之鋰過渡金屬氧化物粒子；和

形成於該鋰過渡金屬氧化物粒子表面上並包括 95%或更多 γ -氧化鋁相的氧化鋁塗層，

其中以該鋰過渡金屬氧化物粒子總面積計，該氧化鋁塗層的覆蓋率在 30%至 50%範圍內，

[化學式 1]



其中 $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ，和 n 是 2 或 4 的整數。

13.如申請專利範圍第 12 項之用於二次電池之正極材料，其中該氧化鋁塗層的厚度是 30 nm 或更低。

14.如申請專利範圍第 12 項之用於二次電池之正極材料，其中該氧化鋁塗層的全表面具有 10 nm 的表面糙度 (Ra)。

15.如申請專利範圍第 12 項之用於二次電池之正極材料，其中以正極材料總重計，該氧化鋁塗層中的氧化鋁量在 5 ppm 至 100 ppm 範圍內。

16.一種用於二次電池之正極，該正極包含：

正極材料；和

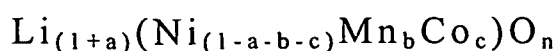
除了正極材料以外，選擇性地導電劑、黏合劑、和填料，

其中該正極材料包含化學式 1 所示之鋰過渡金屬氧化物粒子；和

形成於該鋰過渡金屬氧化物粒子表面上並包括 95% 或更多 γ -氧化鋁相的氧化鋁塗層，

其中以該鋰過渡金屬氧化物粒子總面積計，該氧化鋁塗層的覆蓋率在 30% 至 50% 範圍內，

[化學式 1]



其中 $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ，和 n 是 2 或 4 的整數。

17.一種鋰二次電池，其包含：

正極；

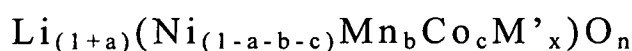
負極；

配置於該正極和該負極之間的隔件；和

電解質溶液，

其中該正極包含化學式 2 所示之正極材料，

[化學式 2]



其中 $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ， $0 < x \leq 1$ ，和 n 是 2 或 4 的整數，且 M' 是具 γ 相的 Al_2O_3 。

18.如申請專利範圍第 17 項之鋰二次電池，其中以該電解質溶液總重計，在活化程序和初次充電和放電之後，該鋰二次電池的 HF 含量為 900 ppm 或更低。

19.如申請專利範圍第 17 項之鋰二次電池，其中以該電解質溶液總重計，在 50 次充電循環之後，該鋰二次電池的 HF 含量為 100 ppm 或更低。

20.如申請專利範圍第 17 項之鋰二次電池，其中該正極包含：

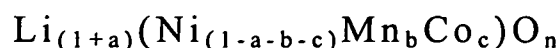
化學式 1 所示之鋰過渡金屬氧化物粒子；和

形成於該鋰過渡金屬氧化物粒子表面上並包括 95%或更多 γ -氧化鋁相的氧化鋁塗層，

其中以該鋰過渡金屬氧化物粒子總面積計，該氧化鋁

塗層的覆蓋率在 30%至 50%範圍內，

[化學式 1]



其中 $0 \leq a \leq 0.1$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ，和 n 是 2 或 4 的整數。

21.一種製備氧化鋁奈米溶膠之方法，該方法包含：

混合氧化鋁奈米粉末和溶劑以製備氧化鋁奈米粉末懸浮液；和

以球磨機分散該懸浮液以製備氧化鋁奈米溶膠，

其中該氧化鋁奈米溶膠包含 99%或更高量的 γ -氧化鋁相。

22.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該以球磨機分散懸浮液係以 3,000 rpm 的中心轉速進行。

23.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中在該球磨機中的球直徑係在 0.05 mm 至 0.1 mm 範圍內。

24.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該溶劑係 1-甲氧基-2-丙醇、乙醇、甲醇、或異丙醇。

25.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中以該氧化鋁奈米溶膠總重計，該溶劑用量為 70 重量%至 99 重量%。

26.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該氧化鋁奈米粉末的粒徑在 1 nm 至 50 nm 範圍內。

27.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該氧化鋁奈米粉末係 γ -氧化鋁奈米粉末。

28.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該氧化鋁奈

米溶膠包含粒徑為 1 nm 至 20 nm 的氧化鋁奈米粉末。