



(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 I464948 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：102124125

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 05 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/485 (2010.01)**H01M4/505 (2010.01)**H01M4/525 (2010.01)**H01M10/0525(2010.01)**H01M4/131 (2010.01)**C01G45/02 (2006.01)**C01G53/04 (2006.01)*

(30)優先權：2012/07/09

南韓

10-2012-0074278

(71)申請人：L G 化學公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：朴炳天 PARK, BYUNGCHUN (KR)；姜成勳 KANG, SEONG HOON (KR)；姜玟錫 KANG, MINSUK (KR)；鄭王謨 JUNG, WANG MO (KR)；申昊錫 SHIN, HOSUK (KR)；朴商珉 PARK, SANGMIN (KR)；閔根基 MIN, GEUNGI (KR)

(74)代理人：蘇建太

(56)參考文獻：

TW 201000407A1

TW 201114095A1

CN 102306776A

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：30 項 圖式數：2 共 31 頁

## (54)名稱

用於製備鋰複合過渡金屬氧化物之前驅物、製備該前驅物之方法以及鋰複合過渡金屬氧化物  
 PRECURSOR FOR PREPARING LITHIUM COMPOSITE TRANSITION METAL OXIDE, METHOD  
 FOR PREPARING THE PRECURSOR, AND LITHIUM COMPOSITE TRANSITION METAL OXIDE

## (57)摘要

本發明係有關於一種用於製備鋰複合過渡金屬氧化物之過渡金屬前驅物、一種製備該前驅物之方法、以及一種鋰複合過渡金屬氧化物。該過渡金屬前驅物包含一複合過渡金屬化合物以及 60 至 85 mol% 之 Mn，其中該複合過渡金屬化合物具有式(1)所示之一成分： $\text{Ni}_a \text{M}_b \text{Mn}_{1-(a+b)} (\text{OH}_{1-x})_2$  (1)

其中，M 係至少一選自由包含：Ti、Co、Al、Cu、Fe、Mg、B、Cr 及第二週期過渡金屬所組成之群組， $0.15 \leq a \leq 0.3$ ， $0 \leq b \leq 0.1$ ，且  $0 < x < 0.5$ 。該鋰複合過渡金屬氧化物具有式(2)所示之成分，且 Mn 含量為 60 至 85 mol%： $\text{Li}_{1+z} [\text{Ni}_a \text{M}_b \text{Mn}_{1-(a+b)}]_2 \text{O}_{4-y} \text{A}_y$  (2)

其中 M 係至少一選自由包含：Ti、Co、Al、Cu、Fe、Mg、B、Cr 及第二週期過渡金屬，A 係單陰離子或雙陰離子， $0.15 \leq a \leq 0.3$ ， $0.005 \leq b \leq 0.1$ ， $-0.1 \leq z \leq 0.1$ ，且  $0 \leq y \leq 0.1$ 。

Disclosed are a transition metal precursor for preparing a lithium composite transition metal oxide, a method for preparing the precursor, and a lithium composite transition metal oxide. The transition metal precursor includes a composite transition metal compound having a composition represented by Formula (1) and a Mn content of 60 to 85 mol%:  $\text{Ni}_a \text{M}_b \text{Mn}_{1-(a+b)} (\text{OH}_{1-x})_2$  (1) where M is at least one selected from the group consisting of Ti, Co, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr, Zr, Zn and period II transition metals,  $0.15 \leq a \leq 0.3$ ,  $0 \leq b \leq 0.1$  and  $0 < x < 0.5$ . The lithium composite transition metal oxide has a composition represented by

Formula (2) and a Mn content of 60 to 85 mol%:  $\text{Li}_{1+z} [\text{Ni}_a \text{M}_b \text{Mn}_{1-(a+b)}]_2 \text{O}_{4-y} \text{A}_y$  (2) where M is at least one selected from the group consisting of Ti, Co, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr and period II transition metals, A is a monoanion or dianion,  $0.15 \leq a \leq 0.3$ ,  $0.005 \leq b \leq 0.1$ ,  $-0.1 \leq z \leq 0.1$  and  $0 \leq y \leq 0.1$ .

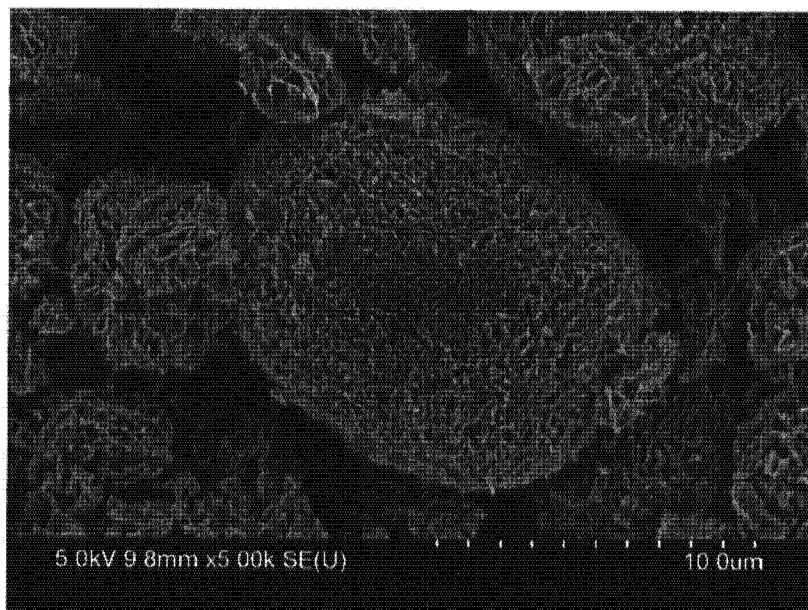


圖 1

公告本

## 發明摘要

※ 申請案號：102124125

※ 申請日：102.07.05

※IPC 分類：

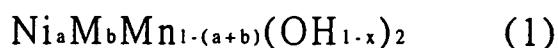
H01M 4/04 (2006.01)  
 H01M 4/04 (2006.01)  
 H01M 4/04 (2006.01)  
 H01M 4/04 (2006.01)  
 C01G 45/02 (2006.01)  
 C01G 45/02 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

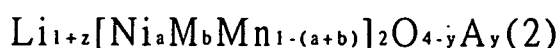
用於製備鋰複合過渡金屬氧化物之前驅物、製備該前驅物之方法以及  
 鋰複合過渡金屬氧化物 / PRECURSOR FOR PREPARING LITHIUM  
 COMPOSITE TRANSITION METAL OXIDE, METHOD FOR PREPARING  
 THE PRECURSOR, AND LITHIUM COMPOSITE TRANSITION METAL  
 OXIDE

## 【中文】

本發明係有關於一種用於製備鋰複合過渡金屬氧化物  
 之過渡金屬前驅物、一種製備該前驅物之方法、以及一種  
 鋰複合過渡金屬氧化物。該過渡金屬前驅物包含一複合過  
 渡金屬化合物以及 60 至 85 mol% 之 Mn，其中該複合過渡金  
 屬化合物具有式(1)所示之一成分：



其中，M係至少一選自由包含：Ti、Co、Al、Cu、Fe、  
 Mg、B、Cr及第二週期過渡金屬所組成之群組， $0.15 \leq a \leq 0.3$ ，  
 $0 \leq b \leq 0.1$ ，且  $0 < x < 0.5$ 。該鋰複合過渡金屬氧化物具有式(2)  
 所示之成分，且Mn含量為60至85 mol%：



其中M係至少一選自由包含：Ti、Co、Al、Cu、Fe、Mg、  
 B、Cr及第二週期過渡金屬，A係單陰離子或雙陰離子，  
 $0.15 \leq a \leq 0.3$ ， $0.005 \leq b \leq 0.1$ ， $-0.1 \leq z \leq 0.1$ ，且  $0 \leq y \leq 0.1$ 。

## 【英文】

Disclosed are a transition metal precursor for preparing a lithium composite transition metal oxide, a method for preparing the precursor, and a lithium composite transition metal oxide. The transition metal precursor includes a composite transition metal compound having a composition represented by Formula (1) and a Mn content of 60 to 85 mol%:



where M is at least one selected from the group consisting of Ti, Co, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr, Zr, Zn and period II transition metals,  $0.15 \leq a \leq 0.3$ ,  $0 \leq b \leq 0.1$  and  $0 < x < 0.5$ . The lithium composite transition metal oxide has a composition represented by Formula (2) and a Mn content of 60 to 85 mol%:



where M is at least one selected from the group consisting of Ti, Co, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr and period II transition metals, A is a monoanion or dianion,  $0.15 \leq a \leq 0.3$ ,  $0.005 \leq b \leq 0.1$ ,  $-0.1 \leq z \leq 0.1$  and  $0 \leq y \leq 0.1$ .

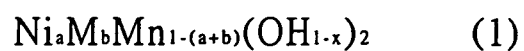
【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖（ 1 ）。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

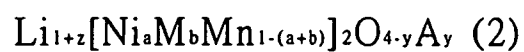
● 【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

[式 1]



其中 a、b、x 如下文說明書所述。

[式 2]



其中 a、b、y、z 如下文說明書所述。

# 發明專利說明書

## 【發明名稱】(中文/英文)

用於製備鋰複合過渡金屬氧化物之前驅物、製備該前驅物之方法以及鋰複合過渡金屬氧化物 / PRECURSOR FOR PREPARING LITHIUM COMPOSITE TRANSITION METAL OXIDE, METHOD FOR PREPARING THE PRECURSOR, AND LITHIUM COMPOSITE TRANSITION METAL OXIDE

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於製備鋰複合過度金屬氧化物之前驅物、製備該前驅物的方法以及鋰複合過渡金屬氧化物。

## 【先前技術】

【0002】 技術發展及行動裝置的需求提升以快速增加了以二次電池作為電源的需求。在二次電池中，具有高能量密度及高放電電壓的鋰二次電池已被廣泛研究及廣泛使用。由於優異的電極壽命及高速充/放電效率，鋰二次電池儼然為最普遍使用。

【0003】 基本上，含鋰氧化鈷( $\text{LiCoO}_2$ )係用來作為鋰二次電池的陰極活性材料，亦可考慮使用鋰氧化錳，例如具有層狀結構的  $\text{LiMnO}_2$  及具有尖晶石結構的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、以及含鋁氧化鎳( $\text{LiNiO}_2$ )。

【0004】 在該等陰極活性材料中， $\text{LiCoO}_2$  由於具有例如

高循環特性的優異特性，故成為近來廣泛使用的材料，但卻因鈷原料的來源限制，而使其具有低安全性及高成本的缺點。即便例如像  $\text{LiNiO}_2$  的鋰鎳系氧化物相較於  $\text{LiCoO}_2$  便宜，且於 4.25V 充電時具有高放電容量，然其具有高製造成本、電池產氣而導致電池膨脹、低化學穩定性、及高 pH 的問題。

【0005】 由於例如像  $\text{LiMnO}_2$  及  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  之鋰錳氧化物具有原料充足且係與友善環境的錳共用的優點，因此目前已大量關注用其替代  $\text{LiCoO}_2$  材料。在該些鋰錳氧化物中， $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  具有相對低的成本及高輸出的優點等，相較於  $\text{LiCoO}_2$  具有低能量密度且具三成分活性材料 (three-component active materials)。

【0006】 當  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中的 Mn 部分由 Ni 取代以克服上述缺點時，可達到約 4.7V 的操作電位，其大於原始約 4V 的操作電位。具  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-z}$  ( $0 \leq a \leq 0.1$ ,  $0.4 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.1$ ) 成分之尖晶石型材料具有高電位，因此其為中型或大型鋰離子電池之理想的陰極活性材料，故能符合高耗能高輸出的電動車需求。

【0007】 含有兩種或多種類型材料(例如 Ni 及 Mn)的鋰過渡金屬活性物質不易藉由簡單固態反應而合成。習知領域中，以共沉澱等方法製得的過渡金屬前驅物係用來製備鋰過渡金屬活性材料的前驅物。

【0008】 然而，用來製備尖晶石材料的過渡金屬前驅物並不易透過共沉澱法合成，原因是因為過渡金屬前驅物具

有高 Mn 含量，故容易因溶於過渡金屬溶液中的氧而發生氧化。

【0009】 因此，優異的鋰複合過渡金屬氧化物及製備此鋰複合過渡金屬氧化物之前驅物尚待發展。

### 【發明內容】

【0010】 [技術問題]

【0011】 爲此，本發明致力於解決上述問題以及其他尚未解決的技術問題。

【0012】 依據廣泛的研究以及各種實驗，發明人發現當具有特殊組成且錳含量爲 60 至 85 mol% 的複合過渡金屬化合物係由添加還原劑進行共沉澱法而製成時，能避免 Mn 氧化且能提高複合過渡金屬化合物的球度(sphericity)，從而合成高均勻粒度之前驅物，且能提高包含以此前驅物製成之鋰複合過渡金屬氧化物，並以此過渡金屬氧化物製成陰極及活性材料之鋰二次電池之初始放電容以及效率，並改善其輸出及壽命特性。本發明已完成此發現。

【0013】 [解決技術方案]

【0014】 本發明可藉由過渡金屬前驅物完成上述及其他目的，其中該過渡金屬前驅物包含：具有式 1 所示成分之複合過渡金屬化合物、以及含量爲 60 至 85 mol% 的 Mn：

【0015】 
$$\text{Ni}_a\text{M}_b\text{Mn}_{1-(a+b)}(\text{OH}_{1-x})_2 \quad (1)$$

【0016】 其中 M 係包含至少一選自由：Ti、Co、Al、Cu、Fe、Mg、B、Cr、Zr、Zn 及第 II 週期過渡金屬，且

【0017】  $0.15 \leq a \leq 0.3$ ， $0 \leq b \leq 0.1$  且  $0 < x < 0.5$ 。

【0018】 於一特殊實施例中，M 可為 Ti 或 Al。

【0019】 於一特殊實施例中，「a」可大於或等於 0.2 且小於或等於 0.25，尤其「x」可大於或等於 0.2 且小於 0.5，尤其可大於或等於 0.3 且小於 0.5。

【0020】 式 1 之複合過渡金屬化合物為具有 Mn 高含量之尖晶石型複合過渡金屬化合物，其中，Mn 取代 Ni，或者 Ti 或 Al 更包含於此化合物中。因此，包含此複合過渡金屬化合物的前驅物適用於製備快速充電特性之鋰二次電池之陰極活性材料。

【0021】 因此於特殊實施例中，複合過渡金屬化合物中的 Mn 含量較佳可為 70 至 80 mol%。

【0022】 於特殊實施例中，以過渡金屬複合物總含量為基準，本發明過渡金屬前驅物可製備成含量為 30 重量百分比以上之複合過渡金屬化合物，較佳為 50 重量百分比或以上。

【0023】 尤其，式 1 所示之複合過渡金屬化合物可藉由共沉澱法製備，其中將避免 Mn 氧化之鹼性物質以及還原劑添加至混合有過渡金屬之鹽類的過渡金屬水溶液中。

【0024】 當以共沉澱法製備本發明過渡金屬前驅物時，可藉由同時沉澱兩種或多種過渡金屬元素，利用水溶液中的沉澱反應而製備一複合過渡金屬化合物。於特殊實施例中，包含兩種或多種過渡金屬的複合過渡金屬化合物可在考量所欲之過渡金屬的含量後，以所欲之莫耳比將含有過渡金屬的鹽類混合成水溶液，接著添加例如像氫氧化鈉強

鹼以及加入例如像氨源等添加劑(視需要添加)至水溶液，以維持水溶液鹼性 pH 下，誘導共沉澱反應。

【0025】 在此，平均粒徑、粒徑分布以及粒子密度可藉由控制溫度、pH、反應時間、漿料濃度、離子濃度等等而控制其粒子密度。pH 範圍可為 9 至 13，較佳為 9 至 12。適當情況下，反應可以多重步驟進行。

【0026】 於特殊實施例中，複合過渡金屬化合物的平均粒徑可為 4 至 20 微米，尤其 4 至 15 微米，且複合過渡金屬化合物的敲緊密度(tap density)可為 0.8 至 2.5 g/cm<sup>3</sup>，較佳為 1.2 至 2.5 g/cm<sup>3</sup>。

【0027】 平均粒徑以外的範圍較不佳，因為當複合過渡金屬化合物的平均粒徑大於 20 微米，則其與鋰的反應性會降低，因而難以達到所欲的電化學特性，且反應時間將因此而增加，進而降低產率，另外，當複合過渡金屬化合物的平均粒徑小於 4 微米時，粒子將難以掌握，且在製備具有所欲尺寸之活性材料上將具有限制性。

【0028】 當降低電解質周邊反應時，因為可能提高每單位體積的電容，因此上述複合過渡金屬複合物的範圍之敲擊敲緊密度(tap density)較佳。

【0029】 然而，複合過渡金屬化合物根據本發明製備時，以過渡金屬總量為基準，Mn 在過渡金屬的鹽類的含量高於上述範圍時，過渡金屬元素將難以均勻沉澱，此問題的原因是由於氧氣於製備前驅物過程中溶於水溶性過渡金屬溶液中，而使氧化反應容易發生而造成。

【0030】 正視該些問題，發明人以許多實驗為基礎積極進行研究，發現在製備高 Mn 含量的複合過渡金屬化合物過程中添加還原劑能夠避免 Mn 的氧化，並能增加複合過渡金屬化合物的球度，以使合成的前驅物具有高粒度，且依此方法製備的複合金屬氧化物能夠提高啓始放電容以及效率，故能夠改善其輸出及壽命。

【0031】 於特定實施例中，相對於過渡金屬水溶液的莫耳量，該還原劑的添加量可為 0.01 至 10 mol%，較佳為 0.05 至 3 mol%，超過上述還原劑的添加量較不佳。當還原劑的添加量小於 0.01 mol%時，將因還原劑的量太少而降低所欲達成的效果。當還原劑的添加量大於 10 mol%時，將因過量還原劑而降低過渡金屬於前驅物中的含量，且電化學特性將於燒結後劣化。

【0032】 於特殊實施例中，該還原劑可包含至少一選自由：聯胺(hydrazine)、草酸(oxalic acid)、抗壞血酸(ascorbic acid)以及醣類材料(saccharide material)，尤其該還原劑可為一糖類材料。

【0033】 該醣類材料可包含至少一選自由包含：果糖、蔗糖、葡萄糖、半乳糖、乳糖、麥芽糖、澱粉及糊精所組成之群組。尤其，該醣類材料可為蔗糖。

【0034】 當將醣類材料作為還原劑時，醣類材料可由其形成於過渡金屬前驅物的表面及/或內部，且尤其，該醣類材料之至少一部分可形成於過渡金屬前驅物之閉孔中。

【0035】 由於形成於過渡金屬前驅物閉孔的還原劑會

進行碳化而部分殘留於過渡金屬前驅物中，該還原劑能夠以碳提供過渡金屬前驅物表面處理效應。因此，本發明過渡金屬前驅物在燒結後改善電化學特性之同時，具有高球度及均勻例度。

【0036】 於具體實施例中，含過渡金屬的鹽類較佳具有陰離子，其容易在燒結時分解且汽化，且可包含硫酸鹽或硝酸鹽。含過渡金屬鹽類的例子包含硫酸鎳、硫酸鈦、硫酸錳、硝酸鎳、硝酸鈦及硝酸錳，但不限於此。

【0037】 鹼性物質包含氫氧化鈉、氫氧化鉀及氫氧化鋰，但不限於此。較佳係以氫氧化鈉作為鹼性物質。

【0038】 本發明亦提供一種製備上述複合過渡金屬化合物之方法。

【0039】 具體來說，本發明過渡金屬前驅物(或包含於過渡金屬前驅物之複合過渡金屬化合物)之製備可藉由：(i)混合用於製備前驅物之含過渡金屬的鹽類以製備一過渡金屬水溶液，(ii)相對於該過渡金屬水溶液的莫耳量，添加 0.01 至 10 mol% 的一還原劑至該過渡金屬水溶液中，隨後混合，以及(iii)添加一強鹼至混合有該還原劑之該過渡金屬水溶液中，以誘導共沉澱。

【0040】 於具體例中，鹼性碳酸鹽或與過渡金屬形成複合物的添加劑可額外於共沉澱過程中添加至過渡金屬水溶液中。舉例來說，可使用銨離子源、乙二胺化合物、檸檬酸化合物或其類似者作為添加劑。銨離子源的例子包含氨溶液、硫酸銨水溶液和硝酸銨水溶液。該鹼性碳酸鹽可選

自由包含碳酸銨、碳酸鈉、碳酸鉀及碳酸鋰所組成之群組。可將兩種或以上種該些碳酸鹽混合，以作為適當之鹼性碳酸鹽。

【0041】 該添加劑或鹼性碳酸鹽的添加量可考量含過渡金屬鹽類的量、pH 及其類似者決定。

【0042】 於實施例中，本發明提供一種鋰複合過渡金屬氧化物，其能由過渡金屬前驅物製備。尤其，對鋰二次電池的陰極活性材料來說，鋰複合過渡金屬氧化物可藉由混合過渡金屬前驅物及鋰前驅物，並將該混合物於氧化氣氛下燒結而完成製備。

【0043】 在此，由於使用還原劑的複合過渡金屬氧化物係用來作為製備鋰複合過渡金屬氧化物的前驅物，因此鋰複合過渡金屬氧化物可利用碳進行表面處理。

【0044】 換言之，當以醣類材料作為還原劑時，捕捉(trapped)於過渡金屬前驅物閉孔的醣類材料會進行碳化，使得還原劑部分殘留於過渡金屬前驅物中，藉此利用碳提供鋰複合過渡金屬氧化物(以過渡金屬前驅物製備)之上述處理效應。因此，該碳可延伸自醣類還原劑。

【0045】 在此，鋰前驅物無特別限制，舉例來說，可使用氫氧化鋰、碳酸鋰或氧化鋰作為鋰前驅物。該鋰前驅物包含鋰碳酸鹽( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )及/或氫氧化鋰( $\text{LiOH}$ )。

【0046】 含鋰材料及用於製備鋰複合過渡金屬氧化物之過渡金屬前驅物間的詳細還原條件為習知技術，在此不加贅述。

【0047】 本發明亦提供一種鋰複合過渡金屬氧化物，其具有式(2)所示之成分以及 60 至 85 mol% 的 Mn：



【0049】 其中 M 係至少一選自由包含：Ti、Co、Al、Cu、Fe、Mg、B、Cr 及第二週期過渡金屬所組成之群組，

【0050】 A 係單陰離子或雙陰離子，

【0051】  $0.15 \leq a \leq 0.3$ ，

【0052】  $0.005 \leq b \leq 0.1$ ，

【0053】  $-0.1 \leq z \leq 0.1$ ，且

【0054】  $0 \leq y \leq 0.1$ 。

【0055】 換言之，本發明提供一種鋰複合過渡金屬氧化物，其中 Mn 係以特殊含量範圍的 Ni 及 M 部分取代。

【0056】 在此，於具體實施例中，鋰複合過渡金屬氧化物可利用碳進行表面處理。

【0057】 該鋰複合過渡金屬氧化物較佳係作為鋰二次電池之電極活性材料。該鋰複合過渡金屬氧化物可單獨或與其他習知鋰二次電池之電極活性材料使用。

【0058】 本發明已確定將鋰複合過渡金屬氧化物作為鋰二次電池的活性材料，可達到部分優點，例如優異的快速充電特性、高初始放電電容及效率、以及改善輸出及使用壽命特性。

【0059】 由此，本發明提供一種陰極以及包含該陰極之一鋰二次電池，該陰極包含鋰複合過渡金屬氧化物，以作為一陰極活性材料。

【0060】 舉例來說，先塗佈本發明陰極活性材料、導電材料以及黏著劑之混合物至一陰極電流收集器，隨後乾燥以製得一陰極。該混合物可依需要更包含一填充劑。

【0061】 該陰極電流收集器的基本厚度為 3 至 500  $\mu\text{m}$ ，任何陰極電流收集器皆可使用，無特別限制，只要具有高導電性且不改變電池化性即可。因極電流活性材料的例子包含不鏽鋼、鋁、鎳、鈦、燒結碳、或表面碳、鎳、鈦或銀處理之鋁或不鏽鋼。該陰極電流收集器之表面可包含細緻不規則，以藉此增強其與陰極活性材料間的黏著力。此外，陰極電流收集器可形成各種型態，例如膜狀、片狀、箔狀、網狀、多孔結構、沫狀或不織纖維狀。

【0062】 以含有陰極活性材料之混合物為基準，該導電材料之添加量通常為 0.01 至 20 重量百分比。任何可使用導電材料無特別限制，只要為適當的導體且不造成電池化性改變即可。導電材料的例子包含石墨烯(例如天然或人工石墨烯)，碳黑(例如乙炔黑、Ketjen 黑、槽黑、爐黑、燈黑及熱碳黑)，導電纖維(例如碳纖維及金屬纖維)，金屬粉末(例如氟化碳、鋁及鎳粉末)，導電晶鬚(例如氧化鋅及鈦鉀晶鬚)，導電金屬氧化物(例如氧化鈦)，以及聚伸苯基衍生物。

【0063】 該黏著劑為能夠協助活性物質黏著至導電材料極電流收集器的物質。以含有陰極活性材料之化合物總重量為基準，該黏著劑的添加量通常為 1 至 20 重量分。黏著劑的例子包含聚偏氟乙烯(polyfluorovinylidene)、聚乙烯醇(polyvinyl alcohol)、羧甲基纖維素(carboxymethyl cellulose)

(CMC) )、澱粉(starch)、羥丙基纖維素(hydroxypropyl cellulose)、再生纖維素(regenerated cellulose)、聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone)、四氟乙烯(tetrafluoroethylene)、聚乙烯(polyethylene)、聚丙烯(polypropylene)、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(ethylene-propylene-diene terpolymers (EPDM) )、磺化 EPDM (sulfonated EPDM)、苯乙烯丁二烯橡膠(styrene butadiene rubbers)、氟橡膠(fluoro-rubbers)以及各種共聚物。

【0064】 該填充劑可選擇性地用來防止陰極膨脹。任何填充劑皆可使用，無特別限制，只要該填充劑為纖維材料且不改變電池化性即可。填充劑的例子包含烯烴系聚合物(例如聚乙烯、聚丙烯)以及纖維材料(例如玻璃纖維及碳纖維)。

【0065】 鋰二次電池通常包含一陰極、一陽極、一隔離膜以及含鋰鹽之非水性電解質。其他本發明鋰二次電池之組成將如下所述。

【0066】 舉例來說，該陽極可將陽極活性材料塗布至陽極電流收集器，隨後乾燥壓制而獲得。選擇地，該陽極可更包含上述化合物。

【0067】 陽極材料的例子可包含碳碳，例如非石墨烯碳以及石墨烯碳；金屬複合氧化物，例如  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ )， $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 及  $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$  (Me: Mn、Fe、Pb 或 Ge; Me': Al、B、P、Si、週期表之第 I、II 及 III 族或鹵素;  $0 < x \leq 1$ ,  $1 \leq y \leq 3$  且  $1 \leq z \leq 8$ ))；鋰金屬；鋰合金；矽系合金；錫系合金；

金屬氧化物，例如  $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{GeO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_4$  及  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ；導電聚合物，例如聚乙炔；以及 Li-Co-Ni 系材料。

【0068】 該陽極電流收集器通常厚度為 3 至 500  $\mu\text{m}$ 。任何陽極電流收集器皆可使用，無特別限制，只要具有穩定導電性且不改變電池化性即可。陽極電流收集器的例子包含銅、不鏽鋼、鋁、鎳、鈦、燒結碳、表面碳、鎳、鈦或銀處理的銅或不鏽鋼、或鋁鎳合金。同於陰極電流收集器，陽極電流收集器之表面可包含細緻的不規則，藉此增強陽極活性材料的黏著力。此外，陽極電流收集器可製成多種形態，例如膜狀、片狀、箔狀、網狀、多孔結構、沫狀或不織纖維狀。

【0069】 該隔離膜係嵌設於陰極及陽極間。具有高離子穿透性及機械強度的絕緣膜可作為此隔離膜。該絕緣膜的基本孔徑為 0.01 至 10  $\mu\text{m}$ ，厚度為 5 至 300  $\mu\text{m}$ 。舉例來說，該隔離膜可為利用聚乙烯或玻璃纖維或烯烴系聚合物(例如聚丙烯)製成之片狀不織纖維，其具有化學抗性及疏水性，當使用聚合物電解質之固態電解質時，固態電解質亦可作為一隔離膜。

【0070】 該含鋰鹽之非水性電解質包含非水性電解質以及鋰鹽。可將一非水性電解溶液、一有機固態電解質、一無機固態電解質等等作為該非水性電解質。

【0071】 該廢水性電解質溶液的例子包含 N-甲基-2-吡咯基烷酮(N-methyl-2-pyrrolidinone)、丙烯碳酸鹽(propylene

carbonate)、乙烯碳酸鹽(ethylene carbonate)、丁烯碳酸鹽(butylene carbonate)、二甲基碳酸鹽(dimethyl carbonate)、二乙基碳酸鹽(diethyl carbonate)、甲乙基碳酸鹽(ethylmethyl carbonate)、 $\gamma$ -丁內酯(gamma-butyrolactone)、1,2-二甲氧基乙烷(1,2-dimethoxy ethane)、1,2-二乙氧基乙烷(1,2-diethoxy ethane)、四氫呋喃(tetrahydrofuran)、2-甲基四氫呋喃(2-methyl tetrahydrofuran)、二甲基亞砜(dimethylsulfoxide)、1,3-二氧戊環(1,3-dioxolane)、4-甲基-1,3-二氧戊環(4-methyl-1,3-dioxene)、二乙醚(diethylether)、甲醯胺(formamide)、二甲基甲醯胺(dimethylformamide)、二氧戊環(dioxolane)、乙腈(acetonitrile)、硝基甲烷(nitromethane)、甲基甲酸(methyl formate)、甲基醋酸鹽(methyl acetate)、磷酸三酯(phosphoric acid triester)、三甲氧基甲烷(trimethoxy methane)、二氧戊環衍生物(dioxolane derivatives)、環丁砜(sulfolane)、(methyl sulfolane)、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone)、碳酸丙烯酯衍生物(propylene carbonate derivatives)、四氫呋喃衍生物(tetrahydrofuran derivatives)、醚(ether)、甲基丙酸(methyl propionate)及乙基丙酸(ethyl propionate)。

【0072】 有機固態電解質的例子包含有機固態電解物，例如聚乙烯衍生物(polyethylene derivatives)、聚乙烯氧化衍生物(polyethylene oxide derivatives)、聚丙烯氧化衍生物(polypropylene oxide derivatives)、磷酸酯聚合物(phosphoric acid ester polymers)、聚賴氨酸(polyagitation lysine)、聚酯硫

化物(polyester sulfide)、聚乙烯醇(polyvinyl alcohol)、聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride)及含離子解離基團之聚合物。

【0073】 無機固態電解質的例子包含無機固態電解物，例如氮化物、鹵化物以及鋰之硫酸鹽，例如  $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$  及  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 。

【0074】 該鋰鹽是一種容易於非水性電解質中溶解的材料，例如可包含  $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼烷鋰(chloroborane lithium)、低脂肪族羧基、四苯基硼酸及鹽亞胺(imides)。

【0075】 此外，為改善充/放電特性以及防火性，可例如將吡啶、亞磷酸三乙酯、三乙醇胺、環醚、乙二胺、正甘醇二甲醚(n-glyme)、六磷鹽三胺、硝基苯衍生物、硫(sulfur)、醌亞胺染料(quinone imine dyes)、N-取代之噁唑烷酮、N,N-取代之咪唑(imidazolidine)、乙二醇二烷基醚(ethylene glycol dialkyl ether)、銨鹽(ammonium salts)、吡咯(pyrroles)、2-甲氧基乙醇、三氯化鋁或其類似者添加至非水性電解質中。若需要，為改善耐燃性，該非水性電解質可更包含一含鹵溶劑，例如四氯化碳或四氟乙烯。此外為改善高溫儲存特性，非水性電解質可額外包含二氧化碳氣體。

【0076】 本發明提供一種電池模組，包含上述鋰二次電池，以作為含有該電池模組之電池包的單元電池。

【0077】 該電池包可做為株型或大型裝的電源，其需具有高溫穩定性、長循環性、高速特性及其類似者。

【0078】 較佳中型或大型裝置的例子包含電動摩托車、包含混合動力電動車(HEVs)及插電式混合動力電動車(PHEVs)之電動車(EVs)、包含電動腳特車(E-bikes)及電動滑板車(E-scooters)之兩輪電動車、電動高爾夫球車及儲電系統，但不限於此。

### 【圖式簡單說明】

【0079】 上述及本發明其他標的、特徵及優點將由以下描述伴隨圖示而更為清楚了解，其中：

圖 1 係實施例 1 製備之前驅物 SEM 影像，其係以 FE-SEM(日立，S-4800 型號)拍照獲得。

圖 2 係比較例 1 製備之前驅物 SEM 影像，其係以 FE-SEM(日立，S-4800 型號)拍照獲得。

### 【實施方式】

【0080】 本發明將透過實施例更加詳述。然需注意，以下實施例僅供本發明示範，不限制本發明範疇。

【0081】 <實施例 1>

【0082】 於 4L 的濕式反應槽添加 3L 蒸餾水，且不斷以 2L/min 速率填充氮氣，以移除反應槽中的氧氣。在此反應槽中的蒸餾水係以恆溫裝置維持在 45 至 50°C 的溫度。此外，利用連接有馬達的葉片，以 1000 至 1200 rpm 轉速攪拌

反應槽中的蒸餾水。

【0083】 將硫酸鎳、硫酸鈦及硫酸錳以 0.25 : 0.04 : 0.71 之(莫耳)比例混合，以製備 2M 的過渡金屬水溶液。在此，過渡金屬水溶液亦與 0.2 mol%蔗糖混合。此外，製備一 4M 之氫氧化鈉水溶液。將過渡金屬水溶液持續藉由幫浦計，以 0.18L/hr 的速度幫浦至濕式反應槽中，將氫氧化鈉水溶液以控制單元控制不同幫浦注入速率，以調整濕式反應槽中的 pH 值，使 pH 值維持於 11.0 至 11.5。在此，將 30%的氨水作為添加劑，以 0.035 至 0.04 L/hr 速度持續幫浦注入至反應槽。

【0084】 控制上述過渡金屬水溶液、氫氧化鈉水溶液及氨水的流速，使該些溶液於濕式反應槽中的平均滯留時間為 5 至 6 小時。當反應槽中的反應達穩定態後，可允許增加(proceed)預定的反應時間，以獲得密度更高的複合過渡金屬前驅物。

【0085】 達穩定態後，於過渡金屬水溶液、氫氧化鈉水溶液之氫氧根離子、及氨水之氨離子間持續反應 20 小時，以獲得一鎳-鈦-錳複合過渡金屬前驅物。該鎳-鈦-錳複合過渡金屬前驅物係藉由裝設於靠近反應槽上方的溢流管持續獲得。

【0086】 於此情況下獲得的複合過渡金屬前驅物以蒸餾水清洗數次，並於 120°C 恆溫下乾燥 24 小時，以製得  $\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.04}\text{Mn}_{0.71}(\text{OH}_{1-x})_2$  之鎳-鈦-錳複合過渡金屬前驅物，其平均粒徑為 7 微米，敲緊密度(tap density)為 2.0 g/cm<sup>3</sup>。

【0087】 <比較例 1>

【0088】  $\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.04}\text{Mn}_{0.71}(\text{OH}_{1-x})_2$  之鎳-鈦-錳複合過渡金屬前驅物以同於實施例 1 之方法製備，除了過渡金屬水溶液未混合蔗糖外。所製得知鎳-鈦-錳複合過渡金屬前驅物之平均粒徑為 8 微米，且敲緊密度(tap density)為  $0.6 \text{ g/cm}^3$ 。

【0089】 <比較例 2>

【0090】  $\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.04}\text{Mn}_{0.71}(\text{OH}_{1-x})_2$  之鎳-鈦-錳複合過渡金屬前驅物以同於實施例 1 之方法製備，除了過渡金屬水溶液混合 20 mol%之蔗糖外。所製得知鎳-鈦-錳複合過渡金屬前驅物之平均粒徑為 28 微米，且敲緊密度(tap density)為  $0.75 \text{ g/cm}^3$ 。

【0091】 <實驗例 1>

【0092】 圖 1 及 2 為實施例 1 及比較例 1 之 SEM 圖，其係利用 FE-SEM (日立，S-4800 型號)照射影像。

【0093】 由圖 1 及圖 2 可發現，相較於比較例 1 未混合蔗糖而製得的前驅物，實施例 1 以 0.2 mol%蔗糖製得的前驅物具有較多的球狀顆粒，其係由於實施例 1 改善了初始顆粒的內聚力(cohesion)。

【0094】 <實施例 2 及比較例 3 及 4>

【0095】 [製備鈕扣電池]

【0096】 於各別實施例 2 及比較例 3、4 中，實施例 1 及比較例 1 與 2 之鎳-鈦-錳複合過渡金屬前驅物係根據前驅組成物以及  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ，而依各別莫耳比與  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  混合。將每一混合物以  $5^\circ\text{C/min}$  的升溫速率加熱，且於  $950^\circ\text{C}$  下燒結 10

分鐘，以製得  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.04}\text{Mn}_{0.71}]_2\text{O}_4$  陰極活性材料粉末。

【0097】 將該製得之陰極活性材料粉末、一導電材料 (Denka Black) 以及一黏著劑 (KF1100) 以重量比 95 : 2.5 : 2.5 混合，以製得一漿料。將該漿料均勻地塗佈在 Al 箔片上，其厚度為 20  $\mu\text{m}$ 。將塗佈有該漿料的 Al 箔片於 130°C 下乾燥，以形成用於鋰二次電池之陰極。

【0098】 以前述用於鋰二次電池之陰極、中央電極(陽極)鋰金屬箔、聚乙烯隔離膜 (Celgard，厚度：20  $\mu\text{m}$ )、以及電解液，以製得一 2016 鈕扣電池，其中該電解液包含 1M 之  $\text{LiPF}_6$ ，其係溶於 1 : 2 : 1 比例混合之乙烯碳酸酯、二亞甲基碳酸酯、及二乙基碳酸酯之溶液。

【0099】 <實施例 3>

【0100】 [製備鈕扣電池]

【0101】 於實施例 1 製得之鎳-鈦-錳複合過渡金屬前驅物係根據前驅組成物，相對於前驅物與  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  及  $\text{NH}_4\text{F}$  混合，實施例 1 製得之鎳-鈦-錳複合過渡金屬前驅物係與 110 mol% 之  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  及 5 mol% 之  $\text{NH}_4\text{F}$  混合。將每一混合物以 5°C/min 的升溫速率加熱，且於 950°C 下燒結 10 分鐘，以製得  $\text{Li}_{1.1}[\text{Ni}_{0.25}\text{Ti}_{0.04}\text{Mn}_{0.71}]_2\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$  陰極活性材料粉末。

【0102】 將上述製得之陰極活性金屬粉末、導電材料 (Denka Black) 以及黏著劑 (KF1100) 以重量比 95:2.5:2.5 混合，製得一漿料。將該漿料均勻地塗佈在 Al 箔片上，其厚度為 20  $\mu\text{m}$ 。將塗佈有該漿料的 Al 箔片於 130°C 下乾燥，以形成用於鋰二次電池之陰極。

【0103】 以前述用於鋰二次電池之陰極、中央電極(陽極)鋰金屬箔、聚乙烯隔離膜(Celgard, 厚度: 20  $\mu\text{m}$ )、以及電解液, 以製得一 2016 鈕扣電池, 其中該電解液包含 1M 之  $\text{LiPF}_6$ , 其係溶於 1: 2: 1 比例混合之乙烯碳酸酯、二亞甲基碳酸酯、及二乙基碳酸酯之溶液。

【0104】 <實施例 2>

【0105】 [初始充/放電特性]

【0106】 實施例 2 及 3 與比較例 3 及 4 之每一鈕扣電池之陰極活性材料特性係於 3.5 至 4.9 V 電壓範圍內, 以電化學分析儀評估(Toyo System, Toscat 3100U)。

【0107】 於施加 0.1C 電流下, 量測 3.5 至 4.9 V 電壓範圍中的充/放電特性, 以評估電池。放電容量及充/放效率結果如下表 1 所示。

【0108】 [表 1]

| 樣品    | 初始充電容量(mAh/g) | 初始放電容量(mAh/g) | 初始充/放電效率 (%) |
|-------|---------------|---------------|--------------|
| 實施例 2 | 147.5         | 143.2         | 97.1         |
| 比較例 3 | 147.2         | 141.8         | 96.3         |
| 比較例 4 | 125.1         | 110.6         | 88.4         |
| 實施例 3 | 147.3         | 143.8         | 97.6         |

【0109】 由表 1 可發現, 實施例 2 及 3 的電池(添加 0.2 mol%蔗糖以製得前驅物)具有相似的初始充/放電容量及效率, 且高於未添加還原劑的比較例 3 以及添加過量蔗糖的

比較例 4。且亦發現，相較於未添加還原劑的比較例 3，添加過量蔗糖的比較例 4 具有較低的初始充/放電容量及效率。其原因可能係因為添加過量還原劑，使得前驅物中的過渡金屬含量降低所導致。

【0110】 <實驗例 3>

【0111】 [壽命特性]

【0112】 將實施例 2 及 3 與比較例 3 及 4 各別之鈕扣電池於 1.0 C 電流下充/放電 50 次，並評估其壽命特性。評估結果如下表 2 所示。

【0113】 [表 2]

|       | 壽命特性<br>50th/1st 放電容量(%) |
|-------|--------------------------|
| 實施例 2 | 99.5                     |
| 比較例 3 | 97.2                     |
| 比較例 4 | 91.7                     |
| 實施例 3 | 99.8                     |

【0114】 如表 2 所示，相較於未添加還原劑地的比較例 3 及添加過量蔗糖的比較例 4，添加 0.2 mol%蔗糖的實施例 2、3 具有相似的充電容量，其幾乎達 100 %之優異壽命特性。尤其可發現添加過量蔗糖的比較例 4 相較於未添加還原劑的比較例 3 具有更低的初始充/放電如輻。其原因可能係因為添加過量還原劑，使得前驅物中的過渡金屬含量降低所導致。

【0115】 <實驗例 4>

## 【0116】 [輸出特性]

【0117】 將實施例 2 及 3 與比較例 3 及 4 製得的鈕扣電池於 2.0 C 電流下放電，在於 0.1 C 電流下充/放電，並評估其輸出特性。評估結果如表 3 所示。

【0118】 [表 3]

|       | 0.1C 放電電容<br>(mAh/g) | 2C 放電電容<br>(mAh/g) | 輸出特性<br>0.1C/2.0C (%) |
|-------|----------------------|--------------------|-----------------------|
| 實施例 2 | 143.2                | 140.6              | 98.2                  |
| 比較例 3 | 141.8                | 135.7              | 95.7                  |
| 比較例 4 | 110.6                | 100.2              | 90.6                  |
| 實施例 3 | 143.8                | 142.5              | 99.1                  |

【0119】 如表 3 所示，添加 0.2 mol%蔗糖的實施例 2 及 3 電池具有相似的輸出特性，且係高於不添加還原劑的比較例 3 及添加過量蔗糖的比較例 4。尤其可發現，相較於未添加還原劑的比較例 3，添加過量蔗糖的比較例 4 存在很低的初始充/放電電容及效率。其原因可能係因為添加過量還原劑，使得前驅物中的過渡金屬含量降低所導致。

【0120】 對所屬技術領域者可明顯了解，在不背離本發明精神範疇下，可進行上述技術之各種可能的修飾及改變。

## 【0121】 [產業利用性]

【0122】 由上述可明顯了解，本發明用於製備鋰複合過渡金屬氧化物之過渡金屬前驅物係藉由共沉澱法製備，其中添加有還原劑以避免 Mn 氧化。因此，本發明可合成高球渡及高均勻粒度之具有特殊組成之複合過渡金屬化合物，且錳含量為 60 至 85 mol%。尤其，當使用醣類還原劑時，該還原劑能殘留於過渡金屬前驅物之閉孔中，以利用碳使其進行表面處理，因此能改善燒結後陰極活性材料的電化學特性。

【0123】 此外，當鋰複合過渡金屬氧化物以上述方法製得之前驅物製備時，包含該鋰複合過渡金屬氧化朱二次電池能提高其初始放電電容及效率，且能改善其輸出及壽命特性。

【符號說明】

【0124】 無。

【生物材料寄存】

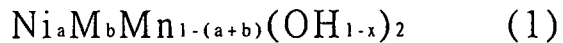
國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】無。

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】無。

【序列表】無。

# 申請專利範圍

1.一種過渡金屬前驅物，包括一複合過渡金屬化合物及60至85 mol%之一Mn，其中該複合過渡金屬化合物具有式(1)所示之一成分：



其中，M係至少一選自由包含：Ti、Co、Al、Cu、Fe、Mg、B、Cr及第二週期過渡金屬所組成之群組，

$$0.15 \leq a \leq 0.3,$$

$$0 \leq b \leq 0.1, \text{ 且}$$

$$0 < x < 0.5$$

其中該複合過渡金屬化合物係以共沉澱法製備，將一鹼性物質以及用於避免Mn氧化的一還原劑添加至一過渡金屬水溶液中，其中該過渡金屬水溶液混合有一含過渡金屬之鹽類。

2.如申請專利範圍第1項所述之過渡金屬前驅物，其中，M為Ti或Al。

3.如申請專利範圍第1項所述之過渡金屬前驅物，a係大於或等於0.2且小於或等於0.25。

4.如申請專利範圍第1項所述之過渡金屬前驅物，其中Mn含量為70至80 mol%。

5.如申請專利範圍第1項所述之過渡金屬前驅物，其中x係大於或等於0.2且小於0.5。

6.如申請專利範圍第1項所述之過渡金屬前驅物，其中x係大於或等於0.3且小於0.5。

7.如申請專利範圍第1項所述之過渡金屬前驅物，該複合過渡金屬化合物之一平均粒徑係4至20微米。

8.如申請專利範圍第1項所述之過渡金屬前驅物，其中該複合過渡金屬化合物之一敲緊密度(tap density)係0.8至2.5 g/cm<sup>3</sup>。

9.如申請專利範圍第1項所述之過渡金屬前驅物，其中，相較於該過渡金屬水溶液的量，該還原劑的添加量為0.01至10 mol%。

10.如申請專利範圍第1項所述之過渡金屬前驅物，其中該還原劑包含至少一選自由包含：聯胺(hydrazine)、草酸(oxalic acid)、抗壞血酸(ascorbic acid)以及醣類材料(saccharide material)所組成之群組。

11.如申請專利範圍第10項所述之過渡金屬前驅物，其中該醣類材料包含至少一選自由包含：果糖、蔗糖、葡萄糖、半乳糖、乳糖、麥芽糖、澱粉及糊精所組成之群組。

12.如申請專利範圍第11項所述之過渡金屬前驅物，其中該醣類材料包含蔗糖。

13.如申請專利範圍第1項所述之過渡金屬前驅物，其中該還原劑包含一醣類材料，且其係存在於該過渡金屬前驅物之表面及/或內部。

14.如申請專利範圍第1項所述之過渡金屬前驅物，其中該還原劑包含一醣類材料，且至少一部份之該醣類材料係存在於該過渡金屬前驅物之一閉孔中。

15.如申請專利範圍第1項所述之過渡金屬前驅物，其中該含過渡金屬之鹽類包含硫酸鹽(sulfate)以及包含氫氧化鈉之該鹼性材料。

16.如申請專利範圍第15項所述之過渡金屬前驅物，其中該硫酸鹽包含至少一選自由包含：硫酸鎳、硫酸鈦及硫酸錳所組成之群組。

17.如申請專利範圍第1項所述之過渡金屬前驅物，其中，以該過渡金屬前驅物總量為基準，該複合過渡金屬氧化物含量佔30重量百分比或以上。

18.如申請專利範圍第17項所述之過渡金屬前驅物，其中該複合過渡金屬氧化物之含量佔50重量百分比或以上。

19.一種用於製備申請專利範圍第1項之過渡金屬前驅物之複合過渡金屬化合物之方法，該方法包含：

(i) 製備一過渡金屬水溶液，其包含用於製備前驅物之一過渡金屬鹽類；

(ii) 相對於該過渡金屬水溶液之莫耳量，將0.01至10 mol%之一還原劑與該過渡金屬水溶液混合；以及

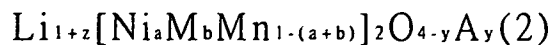
(iii) 添加一強鹼至混合有該還原劑之該過渡金屬水溶液中，以誘導共沉澱。

20.一種鋰複合過渡金屬氧化物，係以申請專利範圍第1項之過渡金屬前驅物製備。

21.如申請專利範圍第20項所述之鋰複合過渡金屬氧化物，其中該鋰過渡金屬氧化物係以碳進行表面處理。

22.如申請專利範圍第21項所述之鋰複合過渡金屬氧化物，其中該碳係由包含一醌類材料之該還原劑所衍生(derived)。

23.一種鋰複合過渡金屬氧化物，其具有式(2)所示之一成分以及60至85 mol%之一錳(Mn)：



其中M係至少一選自由包含：Ti、Co、Al、Cu、Fe、Mg、B、Cr及第二週期過渡金屬，

A係單陰離子或雙陰離子，

$$0.15 \leq a \leq 0.3,$$

$$0.005 \leq b \leq 0.1,$$

$$-0.1 \leq z \leq 0.1, \text{ 且}$$

$$0 \leq y \leq 0.1。$$

24.如申請專利範圍第23項所述之鋰複合過渡金屬氧化物，其中該鋰過渡金屬氧化物係以碳進行表面處理。

25.一種陰極，包含申請專利範圍第23項之該鋰複合過渡金屬氧化物，以作為一陰極活性材料。

26.一種鋰二次電池，包含申請專利範圍第25項之陰極。

27.一種電池模組，包含申請專利範圍第26項之鋰二次電池，以作為一單元電池。

28.一種電池包，包含申請專利範圍第27項所述之電池模組。

29.一種裝置，包含申請專利範圍第28項之該電池包。

30.如申請專利範圍第29項所述之裝置，其中該裝置係一電動車、一混合動力電動車、一插電式混合動力電動車或一儲電系統。

圖式

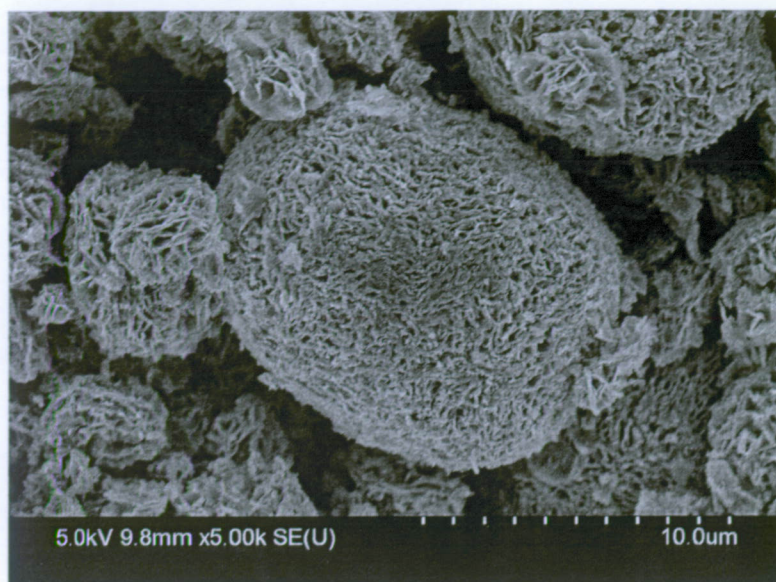


圖 1

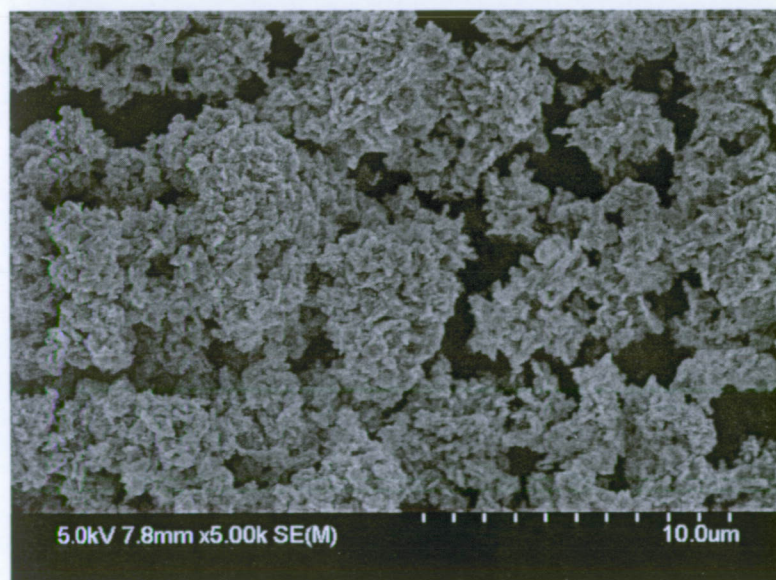


圖 2