



(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 201524909 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：103125630

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 25 日

(51)Int. Cl.：

C01D15/00 (2006.01)

C01G45/00 (2006.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2013/07/26

南韓

10-2013-0089071

(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)；蔡和錫 CHAE, HWA SEOK (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：5 共 41 頁

(54)名稱

陰極活性材料及其製備方法

CATHODE ACTIVE MATERIAL AND METHOD OF PREPARING THE SAME

(57)摘要

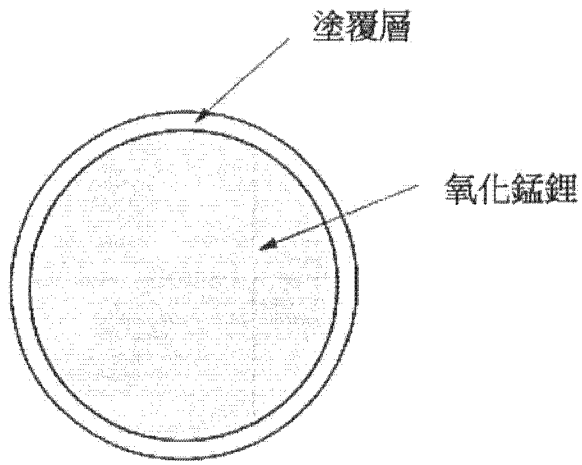
本發明提供包含多晶型氧化錳鋰與在該多晶型氧化錳鋰表面上的含鈉塗覆層之陰極活性材料及其製備方法。

由於根據本發明實施態樣之陰極活性材料藉由包含有含鈉塗覆層在該多晶型氧化錳鋰表面上可防止多晶型氧化錳鋰與電解質溶液之間的直接接觸，所以該陰極活性材料可防止陰極活性材料與電解質溶液之間的副反應。此外，由於在結構上安定化該多晶型氧化錳鋰可克服例如楊-泰勒(Jahn-Teller)晶格形變與 Mn^{2+} 溶解的限制，所以可改良二次電池之振實密度(tap density)、壽命特性、與充電及放電容量特性。

Provided are a cathode active material including polycrystalline lithium manganese oxide and a sodium-containing coating layer on a surface of the polycrystalline lithium manganese oxide, and a method preparing the same.

Since the cathode active material according to an embodiment of the present invention may prevent direct contact between the polycrystalline lithium manganese oxide and an electrolyte solution by including the sodium-containing coating layer on the surface of the polycrystalline lithium manganese oxide, the cathode active material may prevent side reactions between the cathode active material and the electrolyte solution. In addition, since limitations, such as the Jahn-Teller distortion and the dissolution of Mn^{2+} , may be addressed by structurally stabilizing the polycrystalline lithium manganese oxide, tap density, life characteristics, and charge and discharge capacity characteristics of a secondary battery may be improved.

圖 1



發明摘要

※申請案號：103125630

※申請日：103 年 07 月 25 日

※IPC 分類： C01D 15/00 (2006.01)
C01G 45/00 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 10/52 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

陰極活性材料及其製備方法

Cathode active material and method of preparing the same

【中文】

本發明提供包含多晶型氧化錳鋰與在該多晶型氧化錳鋰表面上的含鈉塗覆層之陰極活性材料及其製備方法。

由於根據本發明實施態樣之陰極活性材料藉由包含有含鈉塗覆層在該多晶型氧化錳鋰表面上可防止多晶型氧化錳鋰與電解質溶液之間的直接接觸，所以該陰極活性材料可防止陰極活性材料與電解質溶液之間的副反應。此外，由於在結構上安定化該多晶型氧化錳鋰可克服例如楊-泰勒（Jahn-Teller）晶格形變與 Mn^{2+} 溶解的限制，所以可改良二次電池之振實密度（tap density）、壽命特性、與充電及放電容量特性。

【 英文 】

Provided are a cathode active material including polycrystalline lithium manganese oxide and a sodium-containing coating layer on a surface of the polycrystalline lithium manganese oxide, and a method preparing the same.

Since the cathode active material according to an embodiment of the present invention may prevent direct contact between the polycrystalline lithium manganese oxide and an electrolyte solution by including the sodium-containing coating layer on the surface of the polycrystalline lithium manganese oxide, the cathode active material may prevent side reactions between the cathode active material and the electrolyte solution. In addition, since limitations, such as the Jahn-Teller distortion and the dissolution of Mn^{2+} , may be addressed by structurally stabilizing the polycrystalline lithium manganese oxide, tap density, life characteristics, and charge and discharge capacity characteristics of a secondary battery may be 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)

陰極活性材料及其製備方法

Cathode active material and method of preparing the same

【技術領域】

[0001] 本發明係關於陰極活性材料及其製備方法，且更特定言之，係關於具有含鈉塗覆層在多晶型氧化錳鋰粒子表面上的陰極活性材料及其製備方法。

【先前技術】

[0002] 鑒於對環保問題的關心不斷增加，已針對電動載具與混合動力載具進行研究，該電動載具與混合動力載具可取代造成空氣污染的主因之一的化石燃料載具（例如汽油載具與柴油載具）。

[0003] 針對將具有高能量密度的鋰二次電池用作為該電動載具與混合動力載具之電源已積極地進行研究，而且該研究中有一些是在商業化的階段。

[0004] 氧化鋰鈷（ LiCoO_2 ）主要用作為鋰二次電池之陰極活性材料，此外，也可考慮使用氧化錳鋰，例如具層狀晶體結構之 LiMnO_2 與具針狀晶體結構之 LiMn_2O_4 ，及氧化鎳鋰（ LiNiO_2 ）。

[0005] 在這些材料之中，氧化錳鋰（例如

LiMn_2O_4) 具有耐熱性極佳與價格相對低的優點，但可能有容量低、週期特性差、與高溫特性差的限制。

[0006] 當考慮 LiMn_2O_4 結構時，鋰 (Li) 離子位於四面體位置 (8a)，錳 (Mn) 離子 ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) 位於八面體位置 (16d)，及 O^{2-} 離子位於八面體位置 (16c)。這些離子形成立方緊密堆積排列。該 8a 四面體位置和在附近有空位的該 16c 八面體位置共用面而形成三維通道，藉此提供讓 Li^+ 離子容易移動的通道。

[0007] 特別地， LiMn_2O_4 的最大限制是容量隨著週期數增加而減少。這是由於稱為「楊-泰勒晶格形變 (Jahn-Teller distortion)」的結構改變，也就是說，在放電 (接近 3 V) 結束時 Mn 離子之氧化數改變造成從立方晶系轉變為四方晶系的相轉變。而且，容量衰減之原因可包含錳溶於電解質溶液的現象。

[0008] 為了克服這些限制，人們業已對將 Li 以其化學計量的 1.01 到 1.1 倍的量過量地加到化學計量的 LiMn_2O_4 以阻止 Li 與 Mn 金屬離子之間的位置交換的方法，及用過渡金屬或二價與三價陽離子取代 Mn 位置以控制 Mn 離子之氧化數或阻止從立方晶系轉變為四方晶系的相轉變的方法進行大量研究。

[0009] 和化學計量的 LiMn_2O_4 相比，這些方法可使容量衰減減低，但可能不能克服限制，例如楊-泰勒 (Jahn-Teller) 晶格形變與 Mn^{2+} 溶解。

[0010] [先前技術文件]

[0011] [專利文件]

[0012] 韓國專利申請早期公開第 1999-018077 號

【發明內容】

技術難題

[0013] 本發明一方面提供一種陰極活性材料，其可防止該陰極活性材料與電解質溶液之間的副反應，且可藉由克服限制，例如楊-泰勒（Jahn-Teller）晶格形變與 Mn^{2+} 溶解而改良二次電池的振實密度（tap density）、壽命特性、與充電及放電容量特性。

[0014] 本發明另一方面提供製備該陰極活性材料的方法。

[0015] 本發明另一方面提供包含該陰極活性材料的陰極。

[0016] 本發明另一方面提供包含該陰極的鋰二次電池。

技術解決方案

[0017] 根據本發明一方面，本發明提供一種陰極活性材料，其包含：多晶型氧化錳鋰；與在該多晶型氧化錳鋰表面上的含鈉塗覆層。

[0018] 根據本發明另一方面，本發明提供製備該陰極活性材料的方法，其包含：（i）將多晶型錳前驅物與鈉前驅物混合且進行熱處理，以在多晶型錳前驅物表面塗

覆含鈉化合物；以及（ii）將經塗覆含鈉化合物的錳前驅物與鋰前驅物混合且進行燒結，以在多晶型氧化錳鋰表面形成含鈉塗覆層。

[0019] 根據本發明另一方面，本發明提供製備該陰極活性材料的方法，其包含：將多晶型錳前驅物、鈉前驅物與鋰前驅物混合，以及將該混合物燒結。

[0020] 根據本發明另一方面，本發明提供包含該陰極活性材料的陰極。

[0021] 根據本發明另一方面，本發明提供包含該陰極的鋰二次電池。

有利功效

[0022] 由於根據本發明實施態樣之陰極活性材料藉由包含有含鈉塗覆層在該多晶型氧化錳鋰表面上可防止多晶型氧化錳鋰與電解質溶液之間的直接接觸，所以該陰極活性材料可防止該陰極活性材料與該電解質溶液之間的副反應。此外，由於可藉由結構上安定化該氧化錳鋰而處理例如楊-泰勒（Jahn-Teller）晶格形變與 Mn^{2+} 溶解之限制，所以可改良二次電池的振實密度、壽命特性、與充電及放電容量特性。

[0023] 而且，依照根據本發明實施態樣的製備方法，可使多晶型氧化錳鋰晶體容易地在低溫下生長且可在該多晶型氧化錳鋰表面均勻地塗覆含鈉塗覆層。

【圖式簡單說明】

[0024] 本發明說明書的附圖示範介紹了本發明之較佳實施例，且可以連同後文的本發明之詳細說明一起進一步了解本發明之技術概念，因此不應只憑這些圖式的內容來解釋本發明。

[0025] 圖 1 是圖示根據本發明實施態樣的陰極活性材料的示意圖；

[0026] 圖 2 圖示本發明之實施例 1 所製備的陰極活性材料的掃描電子顯微鏡（SEM）影像；

[0027] 圖 3 圖示本發明之實施例 2 所製備的陰極活性材料的 SEM 影像；

[0028] 圖 4 圖示本發明之比較例 1 所製備的陰極活性材料的 SEM 影像；

[0029] 圖 5 圖示本發明之比較例 2 所製備的陰極活性材料的 SEM 影像。

【實施方式】

[0030] 在下文，會更詳細說明本發明以使大家得以更清楚地了解本發明。

[0031] 應理解在本發明說明書與申請專利範圍中使用的單字或術語不應被理解為在通用詞典中所定義的意義。應進一步理解該單字或術語應被理解為具有和彼等在相關技術及本發明之技術思想方面的意義一致的意義，其乃根據發明者可恰當地定義該單字或術語之意義以最有效

地解釋本發明的原則。

[0032] 如圖 1 所示，根據本發明實施態樣之陰極活性材料可包含多晶型氧化錳鋰；與在該多晶型氧化錳鋰表面上的含鈉塗覆層。

[0033] 一般來說，針狀結構氧化錳鋰（例如 LiMn_2O_4 ）有限制，例如由於彼之具鋰移動通道的結構特性導致鋰離子快速擴散的可能性、高容量但電解質溶液在高電壓範圍內不安定、在大電流放電過程中 Mn^{3+} 的楊-泰勒（Jahn-Teller）晶格形變、及在放電過程中錳離子（ Mn^{2+} ）溶解。

[0034] 具體地說，在 LiMn_2O_4 中，在晶格中的鋰離子不足的情形或在大電流放電的情形， Mn^{3+} 比 Mn^{4+} 相對增加。因此，由於在連續充電及放電過程中由不安定的 Mn^{3+} 增加所引起的 Mn 離子之氧化數改變，而發生該結構的晶格形變及從立方晶系轉變為四方晶系的相轉變。最後，可使該結構之可逆性減低。

[0035] 而且，當在電極表面上的不安定的 Mn^{3+} 透過該 Mn^{3+} 離子間的交換反應而改變為 Mn^{2+} 與 Mn^{4+} 時，該所產生之 Mn^{2+} 離子溶於酸性電解質溶液中而使活性材料的含量減少，而經溶解的 Mn^{2+} 離子在陽極沉澱為金屬而妨礙鋰離子的移動，該 Mn 離子溶解最後造成容量衰減。因此，Mn 離子溶解會使二次電池之壽命特性減低。

[0036] 反之，由於根據本發明實施態樣之陰極活性材料可包含結構穩定的多晶型氧化錳鋰，該多晶型氧化錳

鋰藉由使該氧化錳鋰邊緣（角部）變鈍而具有弧形圓邊的粒子，所以該陰極活性材料可克服限制，例如楊-泰勒（Jahn-Teller）晶格形變與 Mn^{2+} 溶解。因此，可改良二次電池之壽命特性、與充電及放電容量特性。

[0037] 而且，由於可包含有該含鈉塗覆層在該多晶型氧化錳鋰表面上，所以振實密度可增加、滾壓密度（rolling density）可增加、及可防止該多晶型氧化錳鋰與電解質溶液之間的直接接觸以防止該陰極活性材料與該電解質溶液之間的副反應。

[0038] 在根據本發明實施態樣之陰極活性材料中，該多晶型氧化錳鋰可如化學式 1 所示：

[0039] <化學式 1>

[0040] $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{Al}_y\text{O}_{(4-z)}$

[0041] 其中 x 、 y 與 z 分別滿足 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、與 $0 \leq z \leq 0.2$ 。

[0042] 在根據本發明實施態樣之陰極活性材料中，該多晶型氧化錳鋰具有一種在針狀氧化錳鋰中有一部份的錳位置經鋁（Al）取代的形式。

[0043] 在根據本發明實施態樣之多晶型氧化錳鋰粒子中，術語「多晶」乃指由二或多種平均晶體直徑為 152 nm 到 300 nm、較佳地 155 nm 到 250 nm、及最佳地 150 nm 到 210 nm 的晶體粒子構成的晶體。

[0044] 而且，在本發明說明書中，構成該多晶的晶體粒子可指初級粒子。該多晶可指初級粒子所聚結的次級

粒子形式，且可為球形或近似球形的多晶。

[0045] 而且，在根據本發明實施態樣之陰極活性材料中，該含鈉塗覆層可包含氧化鈉。該含鈉塗覆層可起防止該陰極活性材料與該電解質溶液之間的直接接觸之保護層的作用，及可藉由在該氧化錳鋰粒子上形成塗覆層而使振實密度增加以得到高的滾壓密度（rolling density）。因此，該含鈉塗覆層可在二次電池，特別是載具的領域中有優勢。此外，由於可使殘留於該陰極活性材料表面上的鋰含量減少，所以可使二次電池的膨脹現象減少及可改良二次電池的壽命特性。

[0046] 具體地說，該氧化鈉（例如）可包含 Na_2O 。

[0047] 在根據本發明實施態樣之陰極活性材料中，該含鈉塗覆層厚度可為在 1 nm 至 500 nm 範圍內，且該塗覆層所含的氧化鈉含量以該陰極活性材料總重量為基準計可為在約 0.01 wt% 至約 20 wt% 範圍內。

[0048] 在該塗覆層厚度小於 1 nm 的情形，由於該形成於該多晶型氧化錳鋰表面上的塗覆層極薄，所以阻止該陰極活性材料與該電解質溶液之間的副反應的效果可能很小。在該塗覆層厚度大於 500 nm 的情形，由於該塗覆層極厚，所以由於電阻增加可能使電化學特性降低。

[0049] 而且，根據本發明實施態樣，該氧化錳鋰可摻雜含鈉之氧化物的一些鈉（Na）原子，且該氧化錳鋰可具有濃度梯度，其中 Na 含量從該氧化錳鋰表面到內部逐漸減少。

[0050] 在根據本發明實施態樣之陰極活性材料中，該多晶型氧化錳鋰粒子之初級粒子所聚結的次級粒子的平均粒徑 (D_{50}) 可為在 $3\ \mu\text{m}$ 至 $20\ \mu\text{m}$ 範圍內。在該次級粒子之平均粒徑小於 $3\ \mu\text{m}$ 的情形，可能使該多晶型氧化錳鋰粒子之安定性減低，及在該次級粒子之平均粒徑大於 $20\ \mu\text{m}$ 的情形，可能使該二次電池之輸出特性減低。

[0051] 在本發明中，該粒子之平均粒徑 (D_{50}) 可定義為在累積粒徑分布的 50% 處的粒徑。根據本發明實施態樣的粒子之平均粒徑 (D_{50}) 可使用 (例如) 雷射繞射法測量。該雷射繞射法一般可測量從亞微米到幾個 mm 範圍內的粒徑，且可得到高重複性及高分辨率結果。

[0052] 可以下列方式進行測量根據本發明實施態樣的粒子之平均粒徑 (D_{50}) 的方法：例如將該多晶型氧化錳鋰粒子或該陰極活性材料分散於溶液中，將該溶液導入商用雷射繞射粒徑測定儀 (例如 Microtrac MT 3000)，及用頻率約 28 kHz 與輸出功率 60 W 的超音波照射，然後可計算出該測定儀之在累積粒徑分布的 50% 處的平均粒徑 (D_{50})。

[0053] 而且，根據本發明實施態樣之陰極活性材料可具有藉由包含有該含鈉塗覆層在該多晶型氧化錳鋰表面上而使該表面的摩擦面積減少的效果，因此，可改良該陰極活性材料之振實密度。該振實密度可為在 $1.7\ \text{g/cc}$ 至 $2.5\ \text{g/cc}$ 範圍內，其中該振實密度可根據該多晶型氧化錳鋰之次級粒子直徑而變動。

[0054] 此外，根據本發明實施態樣，可使用 X 射線繞射分析來定量分析該陰極活性材料之初級粒子的平均晶體直徑。例如，將該陰極活性材料放入試樣座中，對用 X 射線照射該粒子所得的繞射數據進行分析，以便可定量分析該初級粒子的平均晶體直徑。

[0055] 在根據本發明之陰極活性材料的 X 射線繞射分析中，該陰極活性材料可具有一種結構，其中 (311)、(400)、與 (440) 平面特別地生長，該生長乃對於 (111) 平面而言。

[0056] 具體地說，在 X 射線繞射分析中，當 $I(111)/I(111)$ 之峰強度比被定義為 100% 時， $I(311)/I(111)$ 可為 40% 或更多， $I(400)/I(111)$ 可為 40% 或更多，及 $I(440)/I(111)$ 可為 20% 或更多。

[0057] 而且，根據本發明實施態樣，在 X 射線繞射分析中，該陰極活性材料之 (311) 峰的半高寬 (FWHM) 是 0.3 度或更少。

[0058] 在本發明中，該 FWHM 將由該陰極活性材料之 X 射線繞射法所得的該 (311) 峰強度一半處的峰寬度定量。

[0059] 該 FWHM 可表示為度 ($^{\circ}$)，即 2θ 之單位，且該多晶型氧化錳鋰粒子的結晶度愈高，該 FWHM 的值愈低。

[0060] 而且，根據本發明實施態樣之陰極活性材料的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面積可為在 0.1

m^2/g 至 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內。在該 BET 比表面積是在前述範圍以外的情形，可能使該二次電池之輸出特性減低。

[0061] 根據本發明實施態樣，可藉由 BET 法測量該陰極活性材料之比表面積。例如，可藉由 6 點 BET 法測量該比表面積，該 6 點 BET 法乃根據使用孔隙分析儀（Bell Japan Inc.製造的 Belsorp-II mini）的流動氮氣吸附法。

[0062] 本發明可提供製備該陰極活性材料的方法，及（例如）該陰極活性材料可由二個方法製備。也就是說，有將經塗覆含鈉化合物的錳前驅物與鋰前驅物混合，再將該混合物燒結的方法（第一製備法），及將錳前驅物、鈉前驅物與鋰前驅物一起混合，以及將該混合物燒結的方法（第二製備法）。

[0063] 具體地說，根據本發明實施態樣之陰極活性材料的第一製備法可包含：（i）將多晶型錳前驅物與鈉前驅物混合且進行熱處理，以在多晶型錳前驅物表面塗覆含鈉化合物；以及（ii）將經塗覆含鈉化合物的錳前驅物與鋰前驅物混合且進行燒結，以在多晶型氧化錳鋰表面形成含鈉塗覆層。

[0064] 而且，根據本發明另一實施態樣之陰極活性材料的第二製備法可包含：將多晶型錳前驅物、鈉前驅物與鋰前驅物一起混合，以及將該混合物燒結。

[0065] 根據本發明實施態樣，可使用低製造成本的乾式法容易地製備具有優於濕式法的性能的多晶型氧化錳

鋰粒子。特別地，可使該多晶型氧化錳鋰晶體容易地在低溫下生長且可在該多晶型氧化錳鋰表面均勻地塗覆含鈉塗覆層。

[0066] 根據本發明實施態樣所使用的鈉前驅物可被用於形成該多晶型氧化錳鋰的表面塗覆層，且同時可藉由使該多晶型氧化錳鋰粒子之邊緣變鈍而讓該多晶型氧化錳鋰粒子之邊緣（角部）形成弧形圓邊，而使錳溶解面積減少。

[0067] 在根據本發明實施態樣之第一製備法中，步驟（i）可為將該多晶型錳前驅物與鈉前驅物混合且進行熱處理，以在該多晶型錳前驅物表面塗覆含鈉化合物的步驟。

[0068] 根據本發明實施態樣，該製備法可進一步包含在熱處理前進行固-液分離處理。

[0069] 具體地說，該塗覆可藉由將多晶型錳前驅物與溶於極性溶劑的鈉前驅物進行濕式混合以進行固-液分離處理，然後由熱處理將該混合物乾燥而進行。

[0070] 可將碳酸鈉、矽酸鈉、及氫氧化鈉，或彼等之二或多者的混合物用作為根據本發明實施態樣所使用的該鈉前驅物。該鈉前驅物可以該多晶型錳前驅物總重量為基準計 0.01 wt%至 20 wt%含量被使用。

[0071] 水、乙醇、丙酮、或彼等之混合溶劑可用作為該極性溶劑，該鈉前驅物可溶於該極性溶劑（例如乙醇）中，然後和該錳前驅物混合。

[0072] 根據本發明實施態樣所使用的該固-液分離處理是為了將在混合該前驅物後殘留於該前驅物表面的硫與鈉除去所使用的工序，及（例如）可藉由至少一種選自由下列所組成的組群之方法進行該固-液分離處理：離心分離法、壓濾法、過濾乾燥法（filter drying）、及噴霧乾燥法。

[0073] 在該離心分離後，藉由在溫度為約 120 °C 至約 300 °C 範圍內進行熱處理約 5 小時至約 48 小時可得到表面經塗覆含鈉化合物的多晶型錳前驅物。

[0074] 在該多晶型錳前驅物表面被均勻地塗覆該含鈉化合物的情形，可使該粒子之間的摩擦減到最少且可使不均勻粒子生長受到控制。

[0075] 因此，由於使用該經塗覆的錳前驅物所得的本發明之多晶型氧化錳粒子可具有良好的結晶度且可包含有含鈉塗覆層在該粒子上，所以在滾壓過程中的堆積效率可能非常好。

[0076] 在根據本發明實施態樣之製備法中，該多晶型錳前驅物之平均粒徑（ D_{50} ）可大幅影響該多晶型氧化錳鋰粒子之結構安定性與二次電池之性能特性。

[0077] 根據本發明實施態樣可使用的該多晶型錳前驅物可具有多晶形式，其係由平均晶體直徑是 100 nm 到 300 nm，具體地是 152 nm 到 300 nm，較佳地是 155 nm 到 250 nm，及最佳地是 150 nm 到 210 nm 的初級粒子所聚結而形成的次級粒子形式。在該多晶型錳前驅物中，術

語「多晶」之定義可同於在該多晶型氧化錳鋁中的定義。

[0078] 作為該多晶型錳前驅物的次級粒子之平均粒徑 (D_{50}) 可為在 3 μm 至 20 μm 範圍內，例如在 3 μm 至 12 μm 範圍內。

[0079] 而且，在根據本發明實施態樣之錳前驅物中，低結晶度鋁化合物細粉可以和該錳前驅物均勻混合的狀態存在。該錳前驅物可含有以該錳前驅物總重量為基準計 0.01 wt% 到 10 wt% 含量的 Al。該含 Al 之多晶型錳前驅物可包含 $(\text{Mn}_{(1-y)}\text{Al}_y)_3\text{O}_4$ ($0 < y \leq 0.2$)。

[0080] 具體地說，可使用共同沉澱法使鋁化合物與選自由 MnO_2 、 MnCl_2 、 MnCO_3 、 Mn_3O_4 、 MnSO_4 、及 Mn_2O_3 、或彼等之二或多者的混合物所組成的組群中的任一者共同沉澱所形成該含 Al 的多晶型錳前驅物，因此，可得到二或多種初級粒子所聚結的次級粒子形式的該含 Al 之多晶型錳前驅物。例如，將蒸餾水與氨水放入共同沉澱反應器中，然後可供應空氣給該反應器來攪拌該混合物。接著，將錳鋁化合物水溶液，其含有合適莫耳比的選自由 MnO_2 、 MnCl_2 、 MnCO_3 、 Mn_3O_4 、 MnSO_4 、及 Mn_2O_3 、或彼等之二或多者的混合物所組成之組群中的任一者與鋁化合物（例如 AlSO_4 ）、作為絡合劑的氨水、及作為 pH 調節劑的鹼性水溶液接連地加到該反應器中，然後一起混合。然後，可將 N_2 引進該反應器中以製備含 Al 的多晶型錳化合物 $(\text{Mn}_{(1-y)}\text{Al}_y)_3\text{O}_4$ ($0 < y \leq 0.2$ ，例如 $0 < y \leq 0.1$)。

[0081] 該鋁化合物可包含選自由下列所組成之組群中的任一者： AlSO_4 、 AlCl 、與 AlNO_3 、或彼等之二或多者的混合物，但本發明不限於此。

[0082] 在根據本發明實施態樣之陰極活性材料的第一製備法中，步驟 (ii) 可包含將該經塗覆該含鈉化合物的錳前驅物與該鋰前驅物混合，以及將該混合物燒結。

[0083] 該燒結（例如）可在溫度為 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 範圍內進行約 2 小時至約 12 小時。

[0084] 該鋰前驅物可為選自由下列所組成之組群中的任一者：氯化鋰（ LiCl ）、碳酸鋰（ LiCO_3 ）、氫氧化鋰（ LiOH ）、磷酸鋰（ Li_3PO_4 ）、與硝酸鋰（ LiNO_3 ），或彼等之二或多者的混合物。

[0085] 根據本發明另一實施態樣之陰極活性材料的第二製備法可包含將該多晶型錳前驅物、鈉前驅物與鋰前驅物混合，以及將該混合物熱處理。

[0086] 該第二製備法所使用的前驅物可同於該第一製備法所使用的前驅物。該熱處理可在溫度為約 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至不到約 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 範圍內進行。

[0087] 根據本發明實施態樣，在熱處理是在前述溫度範圍內的高溫下進行的情形，該多晶型氧化錳鋰可摻雜了該含鈉塗覆層的一些 Na 原子。

[0088] 而且，本發明提供包含該陰極活性材料的陰極。

[0089] 該陰極可根據該技術領域內習知的一般方法

所製備。例如，將黏合劑、導電劑、分散劑、以及（視需要）溶劑與陰極活性材料混合及攪拌以製備漿料，然後在金屬電流集極塗覆該漿料及壓合。接著，可將該金屬電流集極乾燥以製備該陰極。

[0090] 任何金屬可用作為該金屬電流集極，只要是該電極活性材料漿料可容易地附著的金屬即可，該金屬在該電池的電壓範圍內具有高導電性以及沒有反應性。該陰極電流集極之非限定實例可包含鋁、鎳、或由彼等之組合所製備的箔。

[0091] 有機溶劑，例如 N-甲基吡咯啉酮（NMP）、二甲基甲醯胺（DMF）、丙酮、與二甲基乙醯胺、或水可用作為供形成該陰極的溶劑。可將這些溶劑單獨或以彼等之二或多者的混合物形式使用。考慮到該漿料之塗層厚度與製造產率，若該溶劑可使該陰極活性材料、該黏合劑、與該導電劑溶解及分散，則所用的溶劑量就算足夠。

[0092] 可將下列用作為該黏合劑：各式各樣的黏合劑聚合物，例如聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物（PVDF-co-HEP）、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、聚乙烯吡咯啉酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸酯、乙烯-丙烯-二烯單體（EPDM）、磺化 EPDM、苯乙烯-丁二烯橡膠（SBR）、氟橡膠、聚丙烯酸、氫經鋰（Li）、鈉（Na）、或鈣（Ca）取代的聚合物、或各式各樣的共聚物。

[0093] 可使用任何導電劑且不被特別限制，只要其具有合適導電性且不造成電池中有害的化學變化即可。例如，該導電劑可包含：導電性材料，例如石墨，例如天然石墨與人造石墨；碳黑，例如乙炔碳黑、科琴碳黑（Ketjen black）、槽黑、爐黑、燈黑、與熱裂碳黑；導電纖維，例如碳纖維與金屬纖維；導電管，例如奈米碳管；金屬粉，例如氟碳化物粉、鋁粉、與鎳粉；導電晶鬚，例如氧化鋅晶鬚與鈦酸鉀晶鬚；導電金屬氧化物，例如氧化鈦；或聚苯衍生物。

[0094] 可將水基分散劑或有機分散劑，例如 N-甲基-2-吡咯啉酮用作為該分散劑。

[0095] 而且，本發明提供一種二次電池，其包含陰極、陽極、及配置於該陰極與該陽極之間的分隔膜。

[0096] 可使鋰離子注入與退出的碳材料、鋰金屬、矽、或錫可代表性地用作為陽極活性材料，該陽極活性材料被用於根據本發明實施態樣之陽極。例如，可使用該碳材料及可將低結晶碳與高結晶碳用作為該碳材料。該低結晶碳之代表實例可為軟碳與硬碳，而該高結晶碳之代表實例可為天然石墨、凝析石墨（Kish graphite）、熱解碳、中間相瀝青基碳纖維、中間相碳微球、中間相瀝青、與高溫燒結碳，例如石油或煤焦油瀝青衍生的焦炭。

[0097] 此外，該陽極電流集極一般被製作成厚度為 3 μm 到 500 μm 。該陽極電流集極不被特別限制，只要其具有導電性且不造成電池中有害的化學變化即可。該陽極電

流集極可由下列製成：例如銅、不鏽鋼、鋁、鎳、鈦、固定碳、經碳、鎳、鈦、銀等表面處理的銅或不鏽鋼、鋁-鎳合金等。而且，類似該陰極電流集極，該陽極電流集極可具有平整的表面以改良陽極活性材料之黏合強度。該陽極電流集極可具有各式各樣的形狀，例如薄膜、薄片、箔、網、多孔體、泡沫體、非織造織物體等。

[0098] 類似該陰極，可將該技術領域中一般使用的黏合劑與導電劑用於該陽極。將該陽極活性材料與前述添加劑混合及攪拌以製備陽極活性材料漿料。然後，在電流集極上塗覆該漿料及壓合以製備該陽極。

[0099] 而且，可將用作為一般分隔膜的一般多孔聚合物薄膜單獨或以彼等之積層體形式用作為該分隔膜，例如由下列所製備的多孔聚合物薄膜：以聚烯烴為基底的聚合物，例如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、與乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物。而且，可使用一般多孔不織布，例如由高熔點玻璃纖維或聚對苯二甲酸乙二酯纖維製成的不織布。但本發明不限於此。

[0100] 可不被限制地使用鋰鹽，該鋰鹽可用作為本發明所用的電解質，只要該鋰鹽是一般用於鋰二次電池的電解質即可。例如，可將選自由下列所組成的組群中的任一者用作為該鋰鹽之陰離子： F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、

$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 、與 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 。

[0101] 本發明所用的電解質可包含有機液體電解質、無機液體電解質、固體聚合物電解質、凝膠聚合物電解質、無機固體電解質、無機熔態電解質，彼等可用於製備鋰二次電池。但本發明不限於此。

[0102] 本發明之鋰二次電池的形狀不被特別限制，及可使用（例如）使用罐子的圓柱型、稜柱型、袋型、或硬幣型。

[0103] 根據本發明之鋰二次電池不僅可用於電池單元，其被用作為小型設備的電源，而且可用作為包含複數個電池單元的中大型電池模組中的單位電池。

[0104] 該中大型設備之較佳實例可為電動載具、混合動力載具、插電式混合動力載具、或蓄電系統，但該中大型設備不限於此。

[0105] 在下文，將根據具體實施例而詳細說明本發明。但本發明可以許多不同的形式被具體呈現且不應被理解成受限於本發明所提供之實施態樣。反而，這些具體實施例被提供以便使本說明能徹底與完整，且能把本發明之範圍完整地轉達給該領域之習知技藝者。

[0106]

實施例

[0107] 在下文，將根據實施例與實驗例更詳細地說

明本發明。但本發明不限於此。

[0108]

製備例 1：含 Al 的多晶型錳前驅物之製備

[0109] 將 MnSO_4 與 AlSO_4 按 98：2 的比例混合，然後用經 N_2 吹洗的蒸餾水製備含 2M AlSO_4 的 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。將所製備的 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 以 250 mL/小時流率注入連續攪拌式反應槽（CSTR, CSTR-L0, EMS Tech）。

[0110] 當通過該反應器之氫氧化鈉水溶液供應單元以 230 mL/小時到 250 mL/小時流率注入 40%氫氧化鈉水溶液作為鹼化劑及通過該反應器之氨水供應單元以 30 mL/小時流率注入 25%氨水時，使用 pH 計及控制器將該溶液之 pH 值保持為 10.5。將該反應器之溫度設定為 40 °C，將滯留時間（RT）控制為 10 小時，以 1,200 rpm 轉速攪拌以沉澱出含 Al 的 Mn_3O_4 。

[0111] 通過過濾器來過濾所得的該反應液，及用蒸餾水純化。然後，進行乾燥以製備含 Al 的 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 。該 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 是二或多種初級粒子所聚結的次級粒子形式，其平均粒徑為 5 μm 且含有約 2.1 wt%的 Al。

[0112]

<多晶型氧化錳鋁粒子之製備>

[0113]

實施例 1

[0114]

步驟 (i) : 得到經塗覆含鈉化合物的多晶型錳前驅物

[0115] 用乙醇 (1 L) 溶解碳酸鈉 (0.62 g) 以製備溶液，然後將製備例 1 所製備的平均粒徑為 5 μm 的 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ (141.88 g) 放入 1 L 瓶中，以 400 rpm 攪拌 1 小時。將所得的經混合的溶液離心，然後在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥 24 小時以得到經塗覆含鈉化合物的多晶型錳前驅物。

[0116]

步驟 (ii) : 得到有含鈉塗覆層在其表面上的陰極活性材料

[0117] 將步驟 (i) 所得的經塗覆含鈉化合物的多晶型錳前驅物 (135 g) 及作為鋰前驅物的 Li_2CO_3 (37.50 g) 放入混合器 (韋林混碎機 (Waring blender)) 中，及在該混合器的中心轉速為 18,000 rpm 下混合 1 分以得到前驅物混合物。

[0118] 將該所得的前驅物混合物放入 500 cc 氧化鋁坩堝中，在大氣與約 800 $^{\circ}\text{C}$ 下燒結 4 小時。

[0119] 在研鉢中將該燒結所得的結塊研磨，然後使用 400 mesh 網篩進行分級以得到有含 Na_2O 塗覆層在其表面上的 $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.81}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 。

[0120] 該具有塗覆層的 $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.81}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 是由二或多種平均晶體直徑為 165 nm 的晶體粒子 (初級粒子) 所構成的次級粒子，其中該次級粒子之平均粒徑為 10 μm 。而且，該塗覆層厚度為 100 nm。

[0121]

實施例 2

[0122] 將 Li_2CO_3 (37.50 g) 、製備例 1 所製備的平均粒徑為 5 μm 的 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ (141.88 g) 、碳酸鈉 (0.62 g) 放入混合器 (韋林混碎機 (Waring blender)) 中 , 及在該混合器的中心轉速為 18,000 rpm 下混合 1 分。將經混合的粉末放入 500 cc 氧化鋁坩堝中 , 在大氣與約 700 $^{\circ}\text{C}$ 下燒結 4 小時。在研鉢中將該燒結所得的結塊研磨 , 然後使用 400 mesh 網篩進行分級以得到有含 Na_2O 塗覆層在其表面上的 $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.81}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 。

[0123] 該具有塗覆層的 $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.81}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 是由二或多種晶體直徑為 180 nm 的晶體粒子 (初級粒子) 所構成的次級粒子 , 其中該次級粒子之平均粒徑為 9.5 μm 。而且 , 該塗覆層厚度為 100 nm。

[0124]

比較例 1

[0125] 以同於實施例 1 之方式得到 $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.81}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$, 但是不進行實施例 1 的步驟 (i) 及在步驟 (ii) 中使用未經塗覆的多晶型錳前驅物而不使用經塗覆含鈉化合物的多晶型錳前驅物。

[0126]

比較例 2

[0127] 以同於實施例 1 之方式得到具有含 Na_2O 塗覆層的 LiMn_2O_4 , 但是將單晶 Mn_3O_4 用作為錳前驅物而不使

用製備例 1 所製備的多晶型 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 。

[0128] 該具有塗覆層的 LiMn_2O_4 是單晶，其中該 LiMn_2O_4 的粒徑是在 $5\text{ }\mu\text{m}$ 至 $10\text{ }\mu\text{m}$ 範圍內。而且，該塗覆層厚度為 100 nm 。

[0129]

<鋰二次電池之製備>

[0130]

實施例 3

[0131]

陰極製備

[0132] 將 94 wt% 的實施例 1 所製備的陰極活性材料、3 wt% 的作為導電劑的碳黑、與 3 wt% 的作為黏合劑的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 加到作為溶劑的 N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP) 中以製備陰極混合物漿料。在作為陰極電流集極的約 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚的鋁 (Al) 薄膜上塗覆該陰極混合物漿料及乾燥，然後將該 Al 薄膜滾壓以製備陰極。

[0133]

陽極製備

[0134] 將 96.3 wt% 的作為陽極活性材料的碳粉、1.0 wt% 的作為導電劑的 super-p、與作為黏合劑的 1.5 wt% 的苯乙烯-丁二烯橡膠 (SBR) 及 1.2 wt% 的羧甲基纖維素 (CMC) 混合，再把該混合物加到作為溶劑的 NMP 中，以製備陽極活性材料漿料。在作為陽極電流集極的 $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚的銅 (Cu) 薄膜上塗覆該陽極活性材料漿料及乾燥，然

後將該 Cu 薄膜滾壓以製備陽極。

[0135] 非水性電解質溶液製備

[0136] 將 LiPF_6 加到非水性電解質溶劑以製備 1 M LiPF_6 非水性電解質溶液，該非水性電解質溶劑乃由將作為電解質的碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯按體積比 30 : 70 混合所製備。

[0137]

鋰二次電池製備

[0138] 將聚乙烯與聚丙烯混合分隔膜配置於該所製備的陰極與陽極之間，然後藉由一般方法而製備聚合物型電池。然後由注入該所製備的非水性電解質溶液而完成各種鋰二次電池的製備。

[0139]

實施例 4

[0140] 以同於實施例 3 的方式製備鋰二次電池，但是使用實施例 2 所製備的陰極活性材料。

[0141]

比較例 3 與 4

[0142] 以同於實施例 3 的方式製備鋰二次電池，但是分別使用比較例 1 與 2 所製備的陰極活性材料。

[0143]

實驗例 1：掃描電子顯微鏡 (SEM) 影像

[0144] 從實施例 1 與 2 及比較例 1 與 2 所製備的陰極活性材料分別得到 SEM 影像，彼等之結果請分別參見

圖 2 至 5。

[0145] 具體地說，如圖 2 與 3 所示，可發現根據本發明之實施例 1 與 2 所製備的陰極活性材料有含鈉塗覆層在該多晶型氧化錳鋰表面上且具有弧形圓邊（角部）。

[0146] 反之，如圖示比較例 1 的陰極活性材料之 SEM 影像的圖 4 所示，在使用未經塗覆含鈉化合物的該多晶型錳前驅物的陰極活性材料的表面，觀察到粒子具有比圖 2 與 3 之粒子更尖銳的邊緣（角部）。在這種情況下，可估計由於該粒子的銳角使得錳溶解可能發生。

[0147] 而且，如圖示比較例 2 的使用單晶錳前驅物之具有塗覆層的 LiMn_2O_4 表面 SEM 影像的圖 5 所示，由於使用助燒結劑所以粒子具有圓邊（角部），但請理解該粒子的形狀與大小並不均勻且，不同於圖 2 與 3 之 SEM 影像，該粒子是初級粒子形式，而不是初級粒子所聚結的次級粒子形式。

[0148]

實驗例 2：X 射線繞射分析

[0149] 對實施例 1 與 2 及比較例 1 與 2 所製備的多晶型氧化錳鋰粒子進行 X 射線繞射分析。彼等之結果請參見下表 1。

[0150]

[表 1]

	(111)/(111)	(311)/(111)	(400)/(111)	(440)/(111)
實施例 1	100.0	46.2	45.5	28.4
實施例 2	100.0	45.5	45.1	28.1
比較例 1	100.0	30.5	13.1	13.8
比較例 2	100.0	37.2	36.7	22.5

[0151] 如表 1 所示，和比較例 1 與 2 相比，在實施例 1 與 2 所製備的陰極活性材料之 X 射線繞射分析中，可發現該陰極活性材料可具有一種結構，其中 (311) 、 (400) 、與 (440) 平面特別地生長，該生長乃對於 (111) 平面而言。

[0152] 具體地說，對實施例 1 與 2 的陰極活性材料而言，在該 X 射線繞射分析中，當 $I(111)/I(111)$ 之峰強度比被定義為 100% 時， $I(311)/I(111)$ 是 45% 或更多， $I(400)/I(111)$ 是 45% 或更多，及 $I(440)/I(111)$ 是 28% 或更多。

[0153] 反之，對比較例 1 而言，當 $I(111)/I(111)$ 之峰強度比被定義為 100% 時， $I(311)/I(111)$ 是約 30.5%， $I(400)/I(111)$ 是約 13.1%，及 $I(440)/I(111)$ 是約 13.8%，因此可證實結晶度比實施例 1 與 2 大幅減少。特別地，可證實實施例 1 與 2 之 $I(400)/I(111)$ 的峰強度比較之比較例 1 的大幅增加了 3 倍或更多。

[0154] 同樣地，對比較例 2 而言，當 $I(111)/I(111)$ 之峰強度比被定義為 100% 時， $I(311)/I(111)$ 是約 37.2%，

I(400)/I(111)是約 36.7%，及 I(440)/I(111)是約 22.5%，因此，可證實結晶度比實施例 1 與 2 減少了 20%或更多。

[0155]

實驗例 3：電化學實驗

[0156] 在定電流/定電壓（CC/CV）條件下以 2 C 的定電流（CC）將實施例 3 與 4 及比較例 3 與 4 所製備的鋰二次電池（蓄電池容量：3.4 mAh）充電，之後以定電壓（CV）將該鋰二次電池充電到 0.17 mAh 的電流來進行第一週期的充電。在將該電池停止 20 分後，藉由以 0.1 C 的定電流將該電池放電到 10 mV 的電壓來測定第一週期的放電容量。接著，對各種電池重複該充電及放電來測定容量，彼等之結果請參見下表 2。

[0157]

[表 2]

類目	實施例 3	實施例 4	比較例 3	比較例 4
充電容量 [mAh/g]	105.8	105.4	85.4	104.9
放電容量 [mAh/g]	104.1	103.9	84.4	102.4
初始效率 [%]	98.40	98.6	98.8	97.6
C-比率 [2.0C/0.1C]	99.10	98.8	99.4	98.5

[0158] 如表 2 所示，可證實實施例 3 與 4 的使用有含鈉塗覆層在其表面上的陰極活性材料的鋰二次電池具有較之比較例 3 與 4 更佳的充電及放電容量特性及效率特

性，該比較例 3 使用沒有含鈉塗覆層在其表面上的陰極活性材料，該比較例 4 使用具有塗覆層的 LiMn_2O_4 陰極活性材料。

[0159] 也就是說，實施例 3 與 4 的鋰二次電池的充電及放電容量較之比較例 3 的鋰二次電池改良了約 20%，而較之比較例 4 的鋰二次電池改良了約 1%。

[0160] 而且，實施例 3 與 4 的鋰二次電池的初始效率及輸出特性較之比較例 3 與 4 的鋰二次電池改良了約 0.6%到約 0.9%。

[0161]

實驗例 4：振實密度（Tap Density）測量

[0162] 將實施例 1 及比較例 1 與 2 所得的陰極活性材料分別裝進容器中，及在預定的條件下振動以測量粒子的表觀密度，以作為各種陰極活性材料的振實密度。

[0163] 對下列分別測量振實密度：實施例 1 的有含鈉塗覆層在該多晶型氧化錳鋰表面上的陰極活性材料、比較例 1 的沒有含鈉塗覆層的陰極活性材料、及比較例 2 的有含鈉塗覆層在該單晶氧化錳鋰表面上的陰極活性材料。該振實密度結果請參見下表 3。

[0164]

[表 3]

	振實密度 (g/cc)
實施例 1	1.89
比較例 1	1.6
比較例 2	1.78

[0165] 如表 3 所示，對實施例 1 的有含鈉塗覆層在其表面上的陰極活性材料而言，請理解該振實密度較之比較例 1 與 2 有改良，該比較例 1 的陰極活性材料沒有含鈉塗覆層在其表面上，該比較例 2 的 LiMn_2O_4 陰極活性材料具有塗覆層。

[0166] 具體地說，在該多晶型錳前驅物表面被均勻地塗覆含鈉化合物的情形，可使粒子之間的摩擦減到最少且可使不均勻粒子生長受到控制。

[0167] 因此，由於使用該經塗覆的錳前驅物所得的本發明之多晶型氧化錳粒子可具有良好的結晶度且可包含有含鈉塗覆層在該粒子上，所以在滾壓過程中的堆積效率可能非常好。

[0168] 反之，對比較例 1 與 2 而言，不同於實施例 1，請理解由於不均勻粒子數量增加，所以該振實密度減少。

[0169]

實驗例 5：晶體粒徑測量

[0170] 對實施例 1 與 2 及比較例 1 的陰極活性材料

的晶體直徑進行測量。

[0171] 具體地說，將約 5 g 的實施例 1 與 2 及比較例 1 的陰極活性材料分別放入試樣座中，及藉由將用 X 射線照射各種陰極活性材料所得的繞射數據進行分析可計算出該晶體直徑。

[0172] 由主峰或三或多個峰的半高寬可計算出該晶體直徑，且該晶體直徑可與該多晶型氧化錳鋰粒子之初級粒子的平均晶體直徑一致。根據前述結果的該多晶型氧化錳鋰粒子之初級粒子的平均晶體直徑請參見下表 4。

[0173]

[表 4]

類目	實施例 1	實施例 2	比較例 1
晶體直徑 (nm)	165	180	143

[0174] 如表 4 所示，實施例 1 與 2 的有含鈉塗覆層在其表面上的陰極活性材料的平均晶體直徑是在 165 nm 至 180 nm 範圍內，但比較例 1 的沒有含鈉塗覆層在其表面上的陰極活性材料的平均粒徑是 143 nm。從前面的結果，可理解該晶體直徑可取決於是否包含該含鈉塗覆層而增加。

產業實用性

[0175] 在將根據本發明實施態樣之陰極活性材料用於鋰二次電池的情形中，該陰極活性材料不僅可防止該陰

極活性材料與該電解質溶液之間的副反應，而且可改良該二次電池之振實密度、壽命特性、與充電及放電容量特性。

申請專利範圍

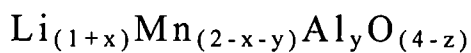
1. 一種陰極活性材料，其包含：

多晶型氧化錳鋰；以及

在該多晶型氧化錳鋰表面上的含鈉塗覆層。

2. 如申請專利範圍第 1 項之陰極活性材料，其中該多晶型氧化錳鋰係如化學式 1 所示：

<化學式 1>



其中 x 、 y 與 z 分別滿足 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、及 $0 \leq z \leq 0.2$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之陰極活性材料，其中該含鈉塗覆層包含氧化鈉。

4. 如申請專利範圍第 3 項之陰極活性材料，其中該氧化鈉包含 Na_2O 。

5. 如申請專利範圍第 1 項之陰極活性材料，其中該含鈉塗覆層厚度是在 1 nm 至 500 nm 範圍內。

6. 如申請專利範圍第 1 項之陰極活性材料，其中該多晶型氧化錳鋰粒子是次級粒子形式，其中二或多種平均晶體直徑為 152 nm 至 300 nm 的初級粒子聚結。

7. 如申請專利範圍第 6 項之陰極活性材料，其中該次級粒子之平均粒徑 (D_{50}) 是在 3 μm 至 20 μm 範圍內。

8. 如申請專利範圍第 1 項之陰極活性材料，其中該陰極活性材料之振實密度 (tap density) 是在 1.7 g/cc 至 2.5 g/cc 範圍內。

9. 如申請專利範圍第 1 項之陰極活性材料，其中在 X 射線繞射分析中，當 $I(311)/I(111)$ 之峰強度比被定義為 100% 時，該陰極活性材料之 $I(311)/I(111)$ 是 40% 或更多。

10. 如申請專利範圍第 1 項之陰極活性材料，其中在 X 射線繞射分析中，當 $I(111)/I(111)$ 之峰強度比被定義為 100% 時，該陰極活性材料之 $I(400)/I(111)$ 與 $I(440)/I(111)$ 分別是 40% 或更多及 20% 或更多。

11. 如申請專利範圍第 1 項之陰極活性材料，其中在 X 射線繞射分析中，該陰極活性材料之 (311) 峰的半高寬 (FWHM) 是 0.3 度或更少。

12. 如申請專利範圍第 1 項之陰極活性材料，其中該陰極活性材料之 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面積是在 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內。

13. 如申請專利範圍第 1 項之陰極活性材料，其中該氧化錳鋰摻雜了含鈉之氧化物的一些鈉 (Na) 原子，且該氧化錳鋰具有濃度梯度，其中 Na 含量從氧化錳鋰表面到內部逐漸減少。

14. 一種製備如申請專利範圍第 1 項之陰極活性材料的方法，其包含：

(i) 將多晶型錳前驅物與鈉前驅物混合且進行熱處理，以在多晶型錳前驅物表面塗覆含鈉化合物；以及

(ii) 將經塗覆含鈉化合物的錳前驅物與鋰前驅物混合且進行燒結，以在多晶型氧化錳鋰表面形成含鈉塗覆層。

15. 一種製備如申請專利範圍第 1 項之陰極活性材料的方法，其包含將多晶型錳前驅物、鈉前驅物與鋰前驅物混合，以及將該混合物燒結。

16. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其進一步包含在熱處理前進行固-液分離處理。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中藉由至少一種選自由下列所組成的組群之方法進行該固-液分離處理：離心分離法、壓濾法、過濾乾燥法（filter drying）、及噴霧乾燥法。

18. 如申請專利範圍第 14 或 15 項之方法，其中該多晶型錳前驅物是次級粒子形式，其中二或多種平均晶體直徑為 100 nm 至 300 nm 的初級粒子聚結。

19. 如申請專利範圍第 14 或 15 項之方法，其中該多晶型錳前驅物包含 0.01 wt% 至 10 wt% 的鋁（Al）。

20. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該多晶型錳前驅物包含 $(\text{Mn}_{(1-y)}\text{Al}_y)_3\text{O}_4$ ($0 < y \leq 0.2$)。

21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該多晶型錳前驅物係藉由共同沉澱鋁化合物與選自由下列所組成的組群中的任一者而形成： MnO_2 、 MnCl_2 、 MnCO_3 、 Mn_3O_4 、 MnSO_4 、及 Mn_2O_3 ，或彼等之二或多者的混合物。

22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該鋁化合物包含選自由下列所組成的組群中的任一者： AlSO_4 、 AlCl 、及 AlNO_3 ，或彼等之二或多者的混合物。

23. 如申請專利範圍第 14 或 15 項之方法，其中該鈉前驅物包含選自由下列所組成的群組中的任一者：碳酸鈉、矽酸鈉、及氫氧化鈉，或彼等之二或多者的混合物。

24. 如申請專利範圍第 14 或 15 項之方法，其中該鈉前驅物以該多晶型錳前驅物總重為基準計以 0.01 wt% 至 20 wt% 的含量被使用。

25. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該燒結是在溫度為 600 °C 至 900 °C 範圍內進行。

26. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該燒結是在溫度為 600 °C 至不到 800 °C 範圍內進行。

27. 一種陰極，其包含如申請專利範圍第 1 項之陰極活性材料。

28. 一種鋰二次電池，其包含如申請專利範圍第 27 項之陰極。

圖 式

圖 1

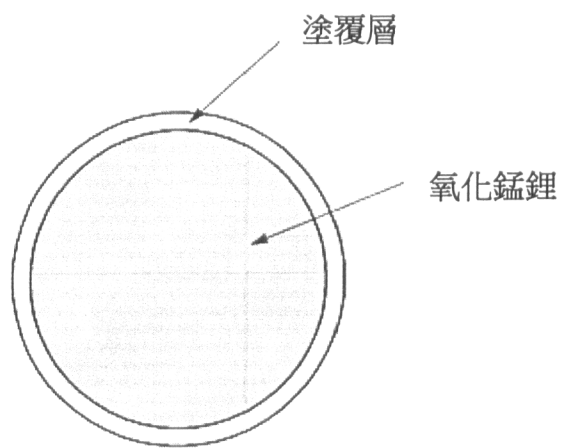


圖 2

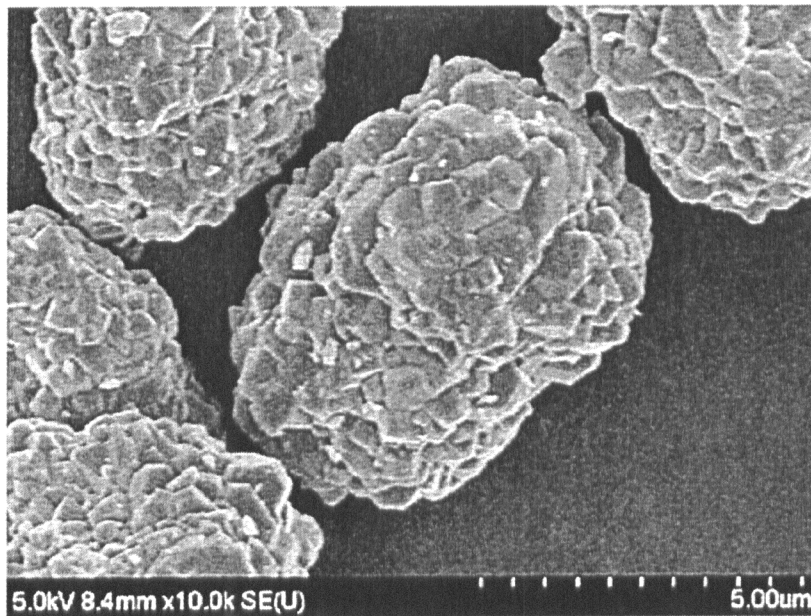


圖 3

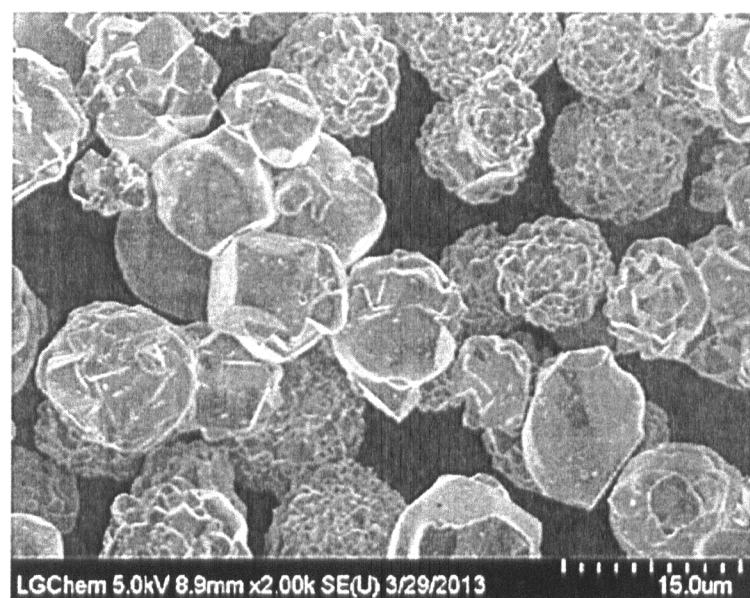


圖 4

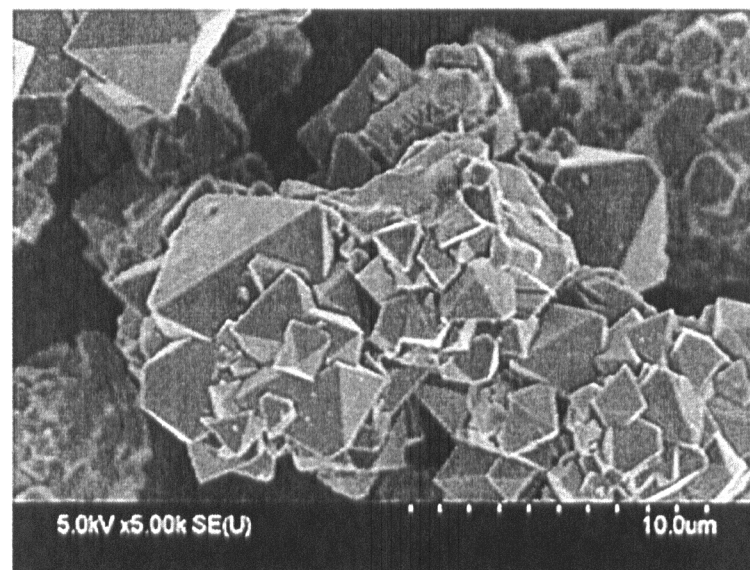


圖 5

