



(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 I384669B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：098134024

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 07 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/36 (2010.01)* *H01M4/48 (2010.01)*

(30)優先權：2008/10/07 美國 12/246,814

(71)申請人：安維亞系統公司 (美國) ENVIA SYSTEMS, INC. (US)
美國(72)發明人：文卡塔克蘭 蘇巴曼尼安 VENKATACHALAM, SUBRAMANIAN (IN) ; 洛佩姿
賀曼 LOPEZ, HERMAN (US) ; 庫瑪 蘇吉特 KUMAR, SUJEET (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, 2007, VOL 17; NUMBER 30, p.
3112-3125。JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, 2003, VOL 13; NUMBER 8, p.
1962-1968。

審查人員：謝文瑜

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：18 共 0 頁

(54)名稱

具有高特定放電容量之用於鋰離子電池之正電極材料及合成此等材料之方法

POSITIVE ELECTRODE MATERIALS FOR LITHIUM ION BATTERIES HAVING A HIGH SPECIFIC
DISCHARGE CAPACITY AND PROCESSES FOR THE SYNTHESIS OF THESE MATERIALS

(57)摘要

本發明闡述正電極活性材料，其在室溫及中等放電速率下在循環時具有極高之特定放電容量。一些目標材料具有式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{O}_2$ ，其中 x 介於約 0.05 至約 0.25 之間， α 介於約 0.1 至約 0.4 之間， β 介於約 0.4 至約 0.65 之間，且 γ 介於約 0.05 至約 0.3 之間。可使用金屬氟化物塗覆該等材料以尤其在循環時改善材料性能。另外，在電池之第一次充電及放電時，經塗覆材料可顯示不可逆容量損失之極顯著降低。製備該等材料之方法包含(例如)涉及金屬氫氧化物之共沉澱方式及溶膠-凝膠方式。

Positive electrode active materials are described that have a very high specific discharge capacity upon cycling at room temperature and at a moderate discharge rate. Some materials of interest have the formula $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{O}_2$, where x ranges from about 0.05 to about 0.25, α ranges from about 0.1 to about 0.4, β ranges from about 0.4 to about 0.65, and γ ranges from about 0.05 to about 0.3. The materials can be coated with a metal fluoride to improve the performance of the materials especially upon cycling. Also, the coated materials can exhibit a very significant decrease in the irreversible capacity lose upon the first charge and discharge of the cell. Methods for producing these materials include, for example, a co-precipitation approach involving metal hydroxides and sol-gel approaches.

(無元件符號說明)

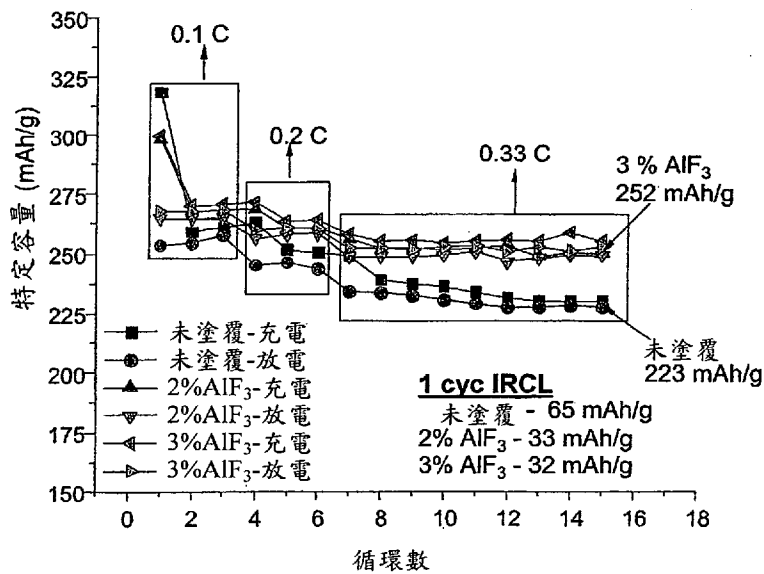


圖 18

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98134024

※申請日：98.10.7

※IPC 分類：H01M 4/48 (2006.01)

H01M 10/36 (2006.01)

~~C01D 1/02 (2006.01)~~

一、發明名稱：(中文/英文)

具有高特定放電容量之用於鋰離子電池之正電極材料及合成此等材料之方法

POSITIVE ELECTRODE MATERIALS FOR LITHIUM ION

BATTERIES HAVING A HIGH SPECIFIC DISCHARGE CAPACITY

AND PROCESSES FOR THE SYNTHESIS OF THESE MATERIALS

二、中文發明摘要：

本發明闡述正電極活性材料，其在室溫及中等放電速率下在循環時具有極高之特定放電容量。一些目標材料具有式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{O}_2$ ，其中 x 介於約 0.05 至約 0.25 之間， α 介於約 0.1 至約 0.4 之間， β 介於約 0.4 至約 0.65 之間，且 γ 介於約 0.05 至約 0.3 之間。可使用金屬氟化物塗覆該等材料以尤其在循環時改善材料性能。另外，在電池之第一次充電及放電時，經塗覆材料可顯示不可逆容量損失之極顯著降低。製備該等材料之方法包含(例如)涉及金屬氫氧化物之共沉澱方式及溶膠-凝膠方式。

三、英文發明摘要：

Positive electrode active materials are described that have a very high specific discharge capacity upon cycling at room temperature and at a moderate discharge rate. Some materials of interest have the formula $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{O}_2$, where x ranges from about 0.05 to about 0.25, α ranges from about 0.1 to about 0.4, β ranges from about 0.4 to about 0.65, and γ ranges from about 0.05 to about 0.3. The materials can be coated with a metal fluoride to improve the performance of the materials especially upon cycling. Also, the coated materials can exhibit a very significant decrease in the irreversible capacity loss upon the first charge and discharge of the cell. Methods for producing these materials include, for example, a co-precipitation approach involving metal hydroxides and sol-gel approaches.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (18) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於鋰二次電池之正電極活性材料，其在中等速率下循環後可提供高特定放電容量。另外，本發明係關於具有金屬氟化物塗層之高特定放電容量組合物，該金屬氟化物塗層在循環期間可顯著穩定及增加放電容量。此外，本發明係關於合成具有分層結構之高特定容量正電極材料的方法。

【先前技術】

鋰電池因其相對高能量密度而廣泛用於消費者電子設備中。可再充電電池亦稱作二次電池，且鋰離子二次電池通常具有插入鋰之負電極材料。對於當前某些商業電池而言，負電極材料可為石墨，且正電極材料可包括鋰鈷氧化物(LiCoO_2)。實際上，僅大約50%的陰極理論容量可用，例如約140 mAh/g。至少兩種基於鋰之其他陰極材料當前亦用於商業應用中。該兩種材料係具有尖晶石結構之 LiMn_2O_4 及具有橄欖石結構之 LiFePO_4 。該等其他材料在能量密度方面不提供任何顯著改善。

鋰離子電池根據其應用通常分為兩類。第一類涉及高功率電池，其中將鋰離子電池設計為可在諸如電動工具及混合電動車(HEV)等應用中遞送高電流(安培)。然而，該等電池因此設計而使能量較低，此乃因提供高電流之設計通常會降低可自電池遞送之總能量。第二類設計涉及高能量電池，其中將鋰離子電池設計為可在諸如蜂巢式電話、膝

上型電腦、電動車(EV)及插電式混合電動車(PHEV)等應用中遞送低至中等電流(安培)且遞送較高總容量。

【發明內容】

在第一態樣中，本發明係關於用於鋰離子電池之正電極活性材料，其在室溫及C/3之放電速率下自4.6伏至2.0伏放電時在第10個放電循環之放電容量為至少240 mAh/g。

在另一態樣中，本發明係關於用於鋰離子電池之正電極活性材料，其包括在晶格內包括+4金屬陽離子、+3金屬陽離子及+2金屬陽離子之分層鋰金屬氧化物。該材料具有金屬/類金屬氟化物塗層，其中該正電極材料在C/10之放電速率下之第一循環不可逆容量損失不超過未塗覆材料之第一循環不可逆容量損失的約2/3，且在室溫及C/3之放電速率下放電時在第20個循環之放電容量為第5個循環放電容量的至少約98%。

在又一態樣中，本發明係關於合成分層鋰金屬氧化物組合物之方法。在一些實施例中，該方法包括自包括+2陽離子之溶液沉澱混合金屬氫氧化物組合物，其中該氫氧化物組合物具有選定組成。

在另一態樣中，本發明係關於合成分層鋰金屬氧化物組合物之方法。在一些實施例中，該方法包括在至少約750°C之溫度下煅燒包括鋰離子及+2金屬陽離子之溶膠凝膠組合物以形成結晶分層鋰金屬氧化物組合物。

【實施方式】

本文所述之鋰離子電池設計可達成改善之循環性能同時

顯示高特定容量。根據適用於商業製造之技術使用可產生改善之材料性能的技術來製備高特定容量正電極材料。適宜合成技術包含(例如)共沉澱方式及溶膠-凝膠方式。尤其感興趣之材料的化學計量學具有用於商業應用之期望性質。該等材料具有優良的循環性質。使用金屬氟化物塗層或其他適宜塗層可提供其他循環增強。正電極材料亦在放電循環內顯示高平均電壓以便電池具有高功率輸出以及高特定容量。另外，正電極材料顯示在電池第一次充電及放電後可減少不可逆容量損失之比例以便視需要可相應地減少負電極材料。優良循環性能及高特定容量之組合使得該等所得鋰離子電池成為改善之動力源，其尤其用於諸如電動車、插電式混合動力車及諸如此類等高能量應用。

本文所述之電池係其中非水性電解質溶液包括鋰離子之鋰離子電池。對於二次鋰離子電池而言，鋰離子在放電期間自負電極釋放以便負電極在放電期間用作陽極，同時在鋰離子自電極釋放後藉由鋰之氧化生成電子。相應地，正電極在放電期間經由插層或類似過程吸收鋰離子以便正電極用作在放電期間消耗電子之陰極。在二次電池重新充電時，鋰離子可逆地流經電池，同時負電極吸收鋰且正電極以鋰離子形式釋放鋰。

鋰離子電池可使用相對於參照同系電活性鋰金屬氧化物組合物富含鋰的正電極活性材料。儘管不期望受限於理論，但據信，以適當方式形成之富含鋰的鋰金屬氧化物具有複合晶體結構。舉例而言，在富含鋰之材料的一些實施

例中， Li_2MnO_3 材料可在結構上與分層 LiMnO_2 組份或錳陽離子由具有等效氧化態之其他過渡金屬陽離子取代之類似複合組合物整合至一起。在一些實施例中，正電極材料可以二組份記法表示為： $x \text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}'\text{O}_2$ ，其中 M' 係至少一種陽離子係 Mn^{+3} 或 Ni^{+3} 且平均化合價為+3之一或多種金屬陽離子，且其中 M 係一或多種平均化合價為+4之金屬陽離子。該等組合物進一步闡述於(例如)Thackeray等人之標題為「Lithium Metal Oxide Electrodes for Lithium Cells and Batteries」之美國專利第6,680,143號中，其以引用方式併入本文中。尤其感興趣之正電極活性材料具有式 $\text{Li}_{1+x} \text{Ni}_\alpha \text{Mn}_\beta \text{Co}_\gamma \text{M}_\delta \text{O}_{2-z} \text{F}_z$ ，其中 x 介於約0.05至約0.25之間， α 介於約0.1至約0.4之間， β 介於約0.4至約0.65之間， γ 介於約0.05至約0.3之間， δ 介於約0至約0.1之間且 z 介於約0至約0.1之間，且其中 M 係 Mg 、 Zn 、 Al 、 Ga 、 B 、 Zr 、 Ti 、 Ca 、 Ce 、 Y 、 Nb 或其組合。具體而言， $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.525}]\text{O}_2$ 已獲得令人吃驚之良好結果，如下文實例所示。該等組合物因具有分層結構及降低量之鎳之特定組成而具有較低燃燒風險，從而改善了安全性。該等組合物使用較低量之在環境角度上期望較低的元素，且可自對於商業規模生產而言成本合理之起始材料製得。

詞語「元素」在本文中係以其習用方式使用且係指週期表中之成員，其中若元素在組合物中則元素具有適宜氧化態，且其中僅在指明呈元素形式時元素方呈其元素形式 M^0 。因此，金屬元素通常僅在其元素形式或金屬元素形式

之相應合金中處於金屬狀態。換言之，除金屬合金外，金屬氧化物或其他金屬組合物通常並非金屬。

Thackeray等人在'143專利中闡述使用固態反應合成富含鋰之分層鋰金屬氧化物。如本文所述，使用共沉澱方式獲得改善之性能，且通常形成可以期望金屬化學計量學自其沉澱氫氧化物之溶液。使用氫氧化鋰作為沉澱劑可減少來自其他陽離子之不期望污染以便可達成較高容量。溶膠凝膠合成方式亦產生由適宜前體之水解形成之期望氫氧化物組合物。對於溶膠-凝膠方法而言，所得凝膠具有包括引入該方法中之金屬離子的氫氧化物網絡。隨後可熱處理來自共沉澱或溶膠-凝膠之氫氧化物組合物以形成具有適宜結晶度之相應氧化物組合物。可將鋰陽離子納入初始共沉澱或溶膠-凝膠方法中、或可將鋰在熱處理期間或之後引入固態反應中以自氫氧化物組合物形成氧化物組合物。如下文實例所示，使用共沉澱方法形成之所得富含鋰之金屬氧化物材料具有改善之性能性質。

在使用具有基於插層之正電極活性材料的相應電池時，鋰離子之插層及自晶格釋放可誘導電活性材料之晶格的變化。只要該等變化基本可逆，則材料之容量不會變化。然而，人們發現，活性材料之容量隨著循環而不同程度地降低。因此，若干循環後，電池之性能降至可接受值以下且需替換電池。另外，在電池之第一循環時，通常具有不可逆之容量損失，該容量損失顯著大於隨後循環中每次循環之容量損失。不可逆容量損失等於新電池之充電容量與第

一放電容量之間之差值。為補償此第一循環不可逆容量損失，在負電極中納入額外電活性材料，以使得即使在電池之大部分壽命期間此損失容量不可獲得時電池亦可充分充電，從而使得負電極材料基本消耗。大部分第一循環不可逆容量損失通常歸因於正電極材料。

適宜塗層材料既可改善材料之長期循環性能亦可降低第一循環不可逆容量損失。儘管不期望受限於理論，但塗層在鋰離子之吸收及釋放期間可穩定晶格以便晶格中之不可逆變化顯著降低。具體而言，金屬氟化物組合物可用作有效塗層。金屬氟化物組合物作為用於陰極活性材料(具體而言係 LiCoO_2 及 LiMn_2O_4)之塗層的一般用途闡述於頒予Sun等人且標題為「Cathode Active Material Coated with Fluorine Compound for Lithium Secondary Batteries and Method for Preparing the Same」之PCT公開申請案WO 2006/109930A中，其以引用方式併入本文中。

已發現，金屬氟化物塗層可顯著改善本文所述之富含鋰之分層正電極活性材料。該等改善通常涉及顯著減少長期循環之容量衰減、顯著降低第一循環不可逆容量損失及改善容量。可選擇塗層材料之量以加強所觀察之性能改善。

如本文所述，具有複合晶體結構之富含鋰之正電極活性材料可在室溫下顯示高於250 mAh/g之高特定容量以及用於自4.6伏放電的良好循環性質。通常，電池在放電期間之容量取決於放電速率。特定電池之最大容量係在極慢放電速率下測得。在實際應用中，實際容量因以限定速率放

電而小於最大值。可使用更類似於使用期間之速率的適當放電速率來量測更實際之容量。對於低速至中等速率應用而言，適當測試速率涉及電池經3小時進行放電。在習用記法中，此寫成C/3或0.33C。本文所述之正電極活性材料在C/3之放電速率及室溫下自4.6伏放電時在第10個放電/充電循環中可具有至少約250 mAh/g之特定放電容量。使用經塗覆材料可獲得最大容量性能。

可再充電之電池具有各種用途，例如移動式通信裝置(例如電話)、移動式娛樂裝置(例如MP3播放器及電視)、便攜式電腦、具有廣泛應用之該等裝置之組合、以及運輸裝置(例如汽車及叉車)。本文所述電池納入在特定容量及循環方面改善之正電極活性材料後尤其可在中等電流應用中向消費者提供改善的性能。

電池結構

參見圖1，示意性展示電池100，其具有負電極102、正電極104及位於負電極102與正電極104之間的分隔層106。電池可包括多個正電極及多個負電極(例如在堆疊中)以及適當放置之分隔層。與電極接觸之電解質經由極性相反之電極之間的分隔層提供離子導電性。電池通常包括分別與負電極102及正電極104相連之集電器108、110。

鋰已用於一次電池及二次電池二者中。鋰金屬之誘人特徵在於其重量較輕及其係正電性最強之金屬之事實，且鋰離子電池亦可有利地利用該等特徵之各種態樣。已知某些形式之金屬、金屬氧化物、及碳材料可經由插層或類似機

制將鋰離子納入其結構中。本文進一步闡述期望之混合金屬氧化物可用作二次鋰離子電池中正電極之電活性材料。鋰離子電池係指負電極活性材料亦係鋰插層材料之電池。若鋰金屬本身用作陽極，則所得電池通常可簡稱為鋰電池。

負電極插層材料之性質可影響所得電池之電壓，此乃因電壓係陰極及陽極之半電池電勢之間的差異。適宜負電極鋰插層組合物可包含(例如)石墨、合成石墨、焦炭、富勒烯、五氧化鉍、錫合金、矽、氧化鈦、氧化錫、及鋰鈦氧化物(例如 Li_xTiO_2 ， $0.5 < x \leq 1$ 或 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ， $0 \leq x \leq 1/3$)。其他負電極材料闡述於以下同在申請中之臨時專利申請案中：Kumar 之標題為「Inter-metallic Compositions, Negative Electrodes With Inter-Metallic Compositions and Batteries」之第 61/002,619 號及 Kumar 等人之標題為「Lithium Ion Batteries With Particular Negative Electrode Compositions」之第 61/125,476 號，二者皆以引用方式併入本文中。

正電極活性組合物及負電極活性組合物通常係在相應電極中使用聚合物黏合劑結合至一起的粉末組合物。黏合劑在與電解質接觸時可向活性顆粒提供離子導電性。適宜聚合物黏合劑包含(例如)聚偏二氟乙烯、聚環氧乙烷、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯酸酯、乙烯-(丙烯-二烯單體)共聚物(EPDM)及其混合物及共聚物。

黏合劑中之顆粒填充量可較大，例如大於約 80 重量%。

為形成電極，可將粉末與聚合物在適宜液體(例如用於聚合物之溶劑)中摻和。可將所得膏壓製成電極結構。

正電極組合物及(可能)負電極組合物通常亦包括與電活性組合物不同之導電粉末。適宜之補充導電粉末包含(例如)石墨、炭黑、金屬粉末(例如銀粉末)、金屬纖維(例如不銹鋼纖維)及諸如此類、及其組合。通常，正電極可包括約1重量%至約25重量%、且在其他實施例中約2重量%至約15重量%之不同導電粉末。熟習此項技術者應認識到，本發明亦涵蓋屬於上述明確範圍內之其他導電粉末量範圍且其屬於本揭示內容。

電極通常與導電集電器相連以促進電子在電極與外部電路之間流動。集電器可包括金屬(例如金屬箔)或金屬閘格。在一些實施例中，集電器可自鎳、鋁、不銹鋼、銅或諸如此類形成。所澆鑄電極材料可與集電器接觸。舉例而言，在一些實施例中，可對與集電器箔或其他結構接觸之電極材料施加約2 kg/cm²至約10 kg/cm²(公斤/平方公分)之壓力。可在(例如)烘箱中乾燥壓製結構以去除電極中之溶劑。

分隔層位於正電極與負電極之間。分隔層係電絕緣的，同時在兩個電極之間至少提供所選離子導電性。可使用各種材料作為分隔層。舉例而言，可使用形成多孔墊之玻璃纖維作為分隔層。商業分隔層材料通常自諸如聚乙烯及/或聚丙烯等聚合物形成，該等聚合物係可提供離子導電性之多孔板。商業聚合物分隔層包含(例如)購自Hoechst

Celanese, Charlotte, N.C之Celgard[®]系列分隔層材料。

用於鋰離子電池之電解質可包括一或多種所選鋰鹽。適宜鋰鹽通常具有惰性陰離子。適宜鋰鹽包含(例如)六氟磷酸鋰、六氟砷酸鋰、雙(三氟甲基磺基亞胺)鋰、三氟甲烷磺酸鋰、叁(三氟甲基磺基)甲基化鋰、四氟硼酸鋰、高氯酸鋰、四氯鋁酸鋰、氯化鋰及其組合。傳統上，電解質包括1 M濃度之鋰鹽。

對於目標鋰離子電池而言，通常使用非水性液體來溶解鋰鹽。溶劑通常為惰性且並不溶解電活性材料。適宜溶劑包含(例如)碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、2-甲基四氫呋喃、二氧戊環、四氫呋喃、碳酸甲乙酯、 γ -丁內酯、二甲基亞砷、乙腈、甲磺胺、二甲基甲磺胺、三甘醇二甲醚(三(乙二醇)二甲醚)、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、DME(甘醇二甲醚或1,2-二甲氧基乙烷或乙二醇二甲醚)、硝基甲烷及其混合物。

本文所述之電極可納入各種商業電池設計中。舉例而言，陰極組合物可用於棱形電池、纏繞圓柱形電池、鈕扣電池或其他合理的電池形狀。在各實例中使用鈕扣電池實施測試。電池可包括單一陰極結構或複數個以並聯及/或串聯電連接組裝之陰極結構。儘管正電極活性材料可用於一次電池或單一充電應用中，但所得電池通常在電池的多個循環內具有二次電池應用的期望循環性質。

在一些實施例中，可堆疊正電極及負電極以及其間之分隔層，且可將所得堆疊結構卷成圓柱或棱形構造以形成電

池結構。可將適宜導電片焊接(或類似方式)至集電器上，且可將所得麵包卷結構置於金屬筒或聚合物包中，其中負極片及正極片焊接至適宜外部觸點上。將電解質添加至筒中，且密封筒以完成電池。當前使用之一些可再充電型商業電池包含(例如)圓柱18650電池(直徑為18 mm且長65 mm)及26700電池(直徑為26 mm且長70 mm)，但可使用其他電池尺寸。

正電極活性材料

正電極活性材料包括插入鋰之金屬氧化物組合物。在一些實施例中，鋰金屬氧化物組合物可包括通常認為可形成分層複合結構的富含鋰之組合物。正電極活性組合物在實際放電條件下可在鋰離子電池中顯示令人吃驚之高特定容量。可使用本文所述之特定合成方式來合成期望電極活性材料。

在尤其感興趣之一些組合物中，可將組合物闡述為式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{M}_\delta\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ ，其中 x 介於約 0.05 至約 0.25 之間， α 介於約 0.1 至約 0.4 之間， β 介於約 0.4 至約 0.65 之間， γ 介於約 0.05 至約 0.3 之間， δ 介於約 0 至約 0.1 之間且 z 介於約 0 至約 0.1 之間，且其中 M 係 Mg 、 Zn 、 Al 、 Ga 、 B 、 Zr 、 Ti 、 Ca 、 Ce 、 Y 、 Nb 或其組合。氟係摻雜劑，其可對循環穩定性以及改善材料安全性作出貢獻。在 $z=0$ 之實施例中，該式簡化為 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{M}_\delta\text{O}_2$ 。已發現，在不使用氟摻雜劑時適宜塗層可提供關於循環性質之期望改善，但在一些實施例中可期望具有氟摻雜劑。另外，在一些實施

例中，期望 $\delta=0$ 以便組合物更加簡化同時仍提供改善之性能。對於該等實施例而言，若另外 $z=0$ ，則該式簡化成 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{O}_2$ ，其中各參數如上所示。

對於本文所述材料之一些實施例而言，Thackery及合作者提出用於富含鋰之一些金屬氧化物組合物之複合晶體結構，其中 $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ 組合物與 LiMO_2 組份在結構上整合成分層結構。電極材料可以二組份記法表示為： $a\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3 \cdot (1-a)\text{LiMO}_2$ ，其中M係一或多種平均化合價為+3且至少一種元素為Mn或Ni之金屬元素且M'係平均化合價為+4之金屬元素且 $0 < a < 1$ 。舉例而言，M可為 Ni^{+2} 、 Co^{+3} 及 Mn^{+4} 之組合。該等組合物之總式可寫成 $\text{Li}_{1+x}\text{M}'_{2x}\text{M}_{1-3x}\text{O}_2$ 。已發現，自該等材料形成之電池相對於使用相應 LiMO_2 組合物形成之電池可在較高電壓下循環且具有較高容量。該等材料進一步闡述於頒予Thackery等人且標題為「Lithium Metal Oxide Electrodes for Lithium Cells and Batteries」之美國專利第6,680,143號及頒予Thackery等人且標題為「Lithium Metal Oxide Electrodes for Lithium Cells and Batteries」之美國專利第6,677,082號中，二者皆以引用方式併入本文中。Thackery確認Mn、Ti及Zr尤其可作為M'且Mn及Ni作為M。

一些特定分層結構之結構進一步闡述於Thackery等人，「Comments on the structural complexity of lithium-rich $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ electrodes (M=Mn,Ni,Co) for lithium batteries」，Electrochemistry Communications 8 (2006)1531-1538中，其以引用方式併入本文中。本文報告之研究闡釋了具有式

$\text{Li}_{1+x}[\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}]_{1-x}\text{O}_2$ 及 $\text{Li}_{1+x}[\text{Mn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}]_{1-x}\text{O}_2$ 的組合物。本文亦闡述分層材料之結構複雜性。

最近，Kang及合作者闡述了用於二次電池中之具有式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{M}'_\delta\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 之組合物，其中 $\text{M}'=\text{Mg}$ 、 Zn 、 Al 、 Ga 、 B 、 Zr 、 Ti ， x 介於約0與0.3之間， α 介於約0.2與0.6之間， β 介於約0.2與0.6之間， γ 介於約0與0.3之間， δ 介於約0與0.15之間且 z 介於約0與0.2之間。提出金屬範圍及氟以在電化學循環期間改善電池容量及所得分層結構之穩定性。參見Kang等人之標題為「Layered cathode materials for lithium ion rechargeable batteries」之美國專利第7,205,072號，其以引用方式併入本文中。此參考文獻報導了在室溫下10個循環後容量低於250 mAh/g(毫安小時/克)之陰極材料。應注意，若將氟替換為氧，則多價金屬之氧化態相對低於不含氟之組合物的氧化態。Kang等人檢驗了包含 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ 之各種特定組合物， $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ 係在下文實例中檢驗之組合物。在該專利中獲得之結果涉及固態合成材料不能達成可比循環容量。

合成方法

可使用本文所述之合成方式來形成在循環後可改善特定容量之富含鋰之分層陰極活性材料。採用該等合成方法來合成具有式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{M}'_\delta\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 之組合物，其中 x 介於約0.05至約0.25之間， α 介於約0.1至約0.4之間， β 介於約0.4至約0.65之間， γ 介於約0.05至約0.3之間， δ 介於約0至

約0.1之間且 z 介於約0至約0.1之間，且其中 M 係 Mg 、 Zn 、 Al 、 Ga 、 B 、 Zr 、 Ti 、 Ca 、 Ce 、 Y 、 Nb 或其組合。該等合成方式亦適用於商業規模。具體而言，可使用共沉澱方法及溶膠-凝膠方法來合成具有期望結果之富含鋰之期望正電極材料。可向反應物中添加氟化鋰反應物(通常與適宜量氫氧化鋰一起)以引入氟摻雜劑。

在共沉澱方法中，將金屬鹽以期望莫耳比率溶於水性溶劑(例如純化水)中。適宜金屬鹽包含(例如)金屬乙酸鹽、金屬硫酸鹽、金屬硝酸鹽、及其組合。通常選擇溶液濃度介於0.1M與2M之間。可根據產物材料之期望式來選擇金屬鹽的相對莫耳量。然後可(例如)藉由添加氫氧化鋰及/或氫氧化銨來調節溶液之pH以沉澱具有期望量金屬元素的金屬氫氧化物。通常，可將pH調節至介於約10與約12 pH單位之間的值以實施沉澱。可加熱溶液並攪拌以促進氫氧化物之沉澱。然後可自溶液分離沉澱之金屬氫氧化物、洗滌並乾燥以形成粉末隨後進一步處理。舉例而言，可在約110°C下於烘箱中實施乾燥約4小時至約12小時。

然後可使收集之金屬氫氧化物粉末經受熱處理以將氫氧化物組合物轉化成相應氧化物組合物同時去除水分。通常，熱處理可在烘箱、爐或諸如此類中實施。熱處理可在惰性氣氛或存在氧之氣氛中實施。在一些實施例中，可將材料加熱至至少約300°C且在一些實施例中約350°C至約1000°C之溫度以將氫氧化物轉化成氧化物。熱處理通常可實施至少約15分鐘，在其他實施例中為約30分鐘至24小時

或更長，且在其他實施例中為約45分鐘至約15小時。可另外實施熱處理以改善產物材料之結晶度。用於形成結晶產物之此煅燒步驟通常係在至少約650°C之溫度下實施，且在一些實施例中為約700°C至約1200°C，且在其他實施例中為約750°C至約1100°C。改善粉末結構性質之煅燒步驟通常可實施至少約15分鐘，在其他實施例中為約20分鐘至約30小時或更長，且在其他實施例中為約30分鐘至約24小時。若需要，可組合加熱步驟與適宜斜升溫度以產生期望材料。熟習此項技術者應認識到，本發明亦涵蓋屬於上述明確範圍內之其他溫度及時間範圍且其屬於本揭示內容。

可在方法中之一或多個所選步驟中向材料中納入鋰元素。舉例而言，可在實施沉澱步驟之前或之後經由添加水合鋰鹽來將鋰鹽納入溶液中。在此方式中，將鋰類物質以與其他金屬相同之方式納入材料中。另外，因鋰之性質，可在固態反應中將鋰元素納入材料中且不會不利地影響所得產物組合物之性質。因此，舉例而言，可混合適宜量之通常為粉末形式之鋰源(例如 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiOH 或其組合)及沉澱之金屬氫氧化物。然後使粉末混合物經受加熱步驟以形成氧化物且然後變成最終結晶產物材料。

在溶膠-凝膠方式中，將金屬鹽(例如金屬乙酸鹽或其他可溶性金屬化合物)再次溶於水性溶劑(例如純化水)中。通常，期望選擇鹽之陰離子以在隨後加熱步驟期間發生分解以便自系統中去除該陰離子。在一些實施例中，可使用乙酸鹽或硝酸鹽作為可溶性金屬化合物。然而，金屬乙酸鹽

因在形成氧化物之分解過程期間不存在任何有毒氣體逸出而環境更友好。與之相比，硝酸鹽在分解過程期間形成 NO_x 氣體。可添加酸來水解金屬溶液以形成氫氧化物網絡。舉例而言，可使用乙醇酸/酒石溶液。可使用氫氧化鉍將pH值調節至約7。可選擇酸量及相應pH以控制凝膠形成過程。可使用加熱部分溶液來促進形成凝膠。可收集所得凝膠並乾燥。可首先在約 300°C 至約 600°C 之溫度下將收集之凝膠熱處理15分鐘至約24小時以分解凝膠。熱處理可基本上去除凝膠中之羧酸及其他揮發性組份並將氫氧化物轉化成氧化物。如Fey等人所述(Materials Chemistry & Physics, 第87卷, 2004, 第246-255頁, 其以引用方式併入本文中), 羧酸對於氧化物形成具有焓效應, 此乃因羧酸通常在熱處理期間發生分解。然後可使用在約 800°C 至約 1200°C 下煅燒30分鐘至約48小時之步驟來形成最終分層組合物。熟習此項技術者應認識到, 本發明亦涵蓋用於處理溶膠-凝膠材料之其他溫度及時間範圍且其屬於本揭示內容。

塗層及形成塗層之方法

人們發現, 金屬氟化物塗層可顯著改善本文所述之富含鋰之分層正電極活性材料的性能。具體而言, 人們發現循環性質顯著改善。然而, 總容量在使用氟化物塗層時亦展示期望性質, 且第一循環之不可逆容量損失有所降低。塗層對於本文所述之富含鋰之高容量組合物之性能提供令人吃驚的改善。通常, 可使用所選金屬氟化物或類金屬氟化

物作為塗層。同樣，可使用具有金屬及/或類金屬元素之組合的塗層。

金屬/類金屬氟化物塗層擬用於穩定用於鋰二次電池之常用材料中之正電極活性材料的性能。適用於氟化物塗層之金屬及類金屬元素包含(例如)Al、Bi、Ga、Ge、In、Mg、Pb、Si、Sn、Ti、Tl、Zn、Zr及其組合。氟化鋁可為期望塗層材料，此乃因其成本合理且視為環境良好。金屬氟化物塗層概述於Sun等人之標題為「Cathode Active Materials Coated With Fluorine Compound for Lithium Secondary Batteries and Method for Preparing the Same」之PCT公開申請案WO 2006/109930A中，其以引用方式併入本文中。該專利申請案提供關於使用LiF、ZnF₂或AlF₃塗覆LiCoO₂之結果。上文提及之Sun PCT申請案特定言之係關於下列氟化物組合物：CsF、KF、LiF、NaF、RbF、TiF、AgF、AgF₂、BaF₂、CaF₂、CuF₂、CdF₂、FeF₂、HgF₂、Hg₂F₂、MnF₂、MgF₂、NiF₂、PbF₂、SnF₂、SrF₂、XeF₂、ZnF₂、AlF₃、BF₃、BiF₃、CeF₃、CrF₃、DyF₃、EuF₃、GaF₃、GdF₃、FeF₃、HoF₃、InF₃、LaF₃、LuF₃、MnF₃、NdF₃、VOF₃、PrF₃、SbF₃、ScF₃、SmF₃、TbF₃、TiF₃、TmF₃、YF₃、YbF₃、TlF₃、CeF₄、GeF₄、HfF₄、SiF₄、SnF₄、TiF₄、VF₄、ZrF₄、NbF₅、SbF₅、TaF₅、BiF₅、MoF₆、ReF₆、SF₆、及WF₆。

AlF₃塗層對LiN_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂之循環性能的作用進一步闡述於Sun等人之文章「AlF₃-Coating to Improve High

Voltage Cycling Performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium Secondary Batteries」J. of the Electrochemical Society, 154 (3), A168-A172 (2007) 中。另外， AlF_3 塗層對 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 之循環性能的作用進一步闡述於Woo等人之文章「Significant Improvement of Electrochemical Performance of AlF_3 -Coated $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ Cathode Materials」J. of the Electrochemical Society, 154 (11) A1005-A1009 (2007)中，其以引用方式併入本文中。使用 Al_2O_3 塗層來降低不可逆容量損失可參見Wu等人之「High Capacity, Surface-Modified Layered $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x/3}\text{Co}_{x/3}]\text{O}_2$ Cathodes with Low Irreversible Capacity Loss」Electrochemical Solid State Letters, 9 (5) A221-A224 (2006)，其以引用方式併入本文中。

已發現，金屬/類金屬氟化物塗層可顯著改善用於鋰離子二次電池之富含鋰之分層組合物的性能，如下文實例中所示。通常，可選擇塗層量以在由塗層所致之有益穩定性與由於一定重量塗層材料通常對材料之高特定容量無直接貢獻所致的特定容量損失之間達到平衡。通常，塗層材料之量介於約0.005莫耳%至約10莫耳%之間，在其他實施例中為約0.5莫耳%至約7莫耳%且在其他實施例中為約2.0莫耳%至約3.5莫耳%。熟習此項技術者應認識到，本發明亦涵蓋屬於上述明確範圍內之其他塗層材料範圍且其屬於本揭示內容。經 AlF_3 塗覆之金屬氧化物材料中可有效改善未塗覆材料容量之 AlF_3 量與未塗覆材料之粒徑及表面積相

關。具體而言，較高莫耳%之金屬氟化物塗層通常可用於較高表面積粉末以達成相對於較低表面積粉末上之塗層的等效效應。

可使用沉澱方式沈積氟化物塗層。可將正電極材料粉末在適宜溶劑(例如水性溶劑)中混合。可將期望金屬/類金屬之可溶性組合物溶於溶劑中。然後，可逐漸向分散液/溶液中添加 NH_4F 以沉澱金屬氟化物。可選擇塗層反應物之總量以形成期望量之塗層，且塗層反應物之比率可基於塗層材料之化學計量學。在塗覆過程期間可將塗層混合物加熱至適當溫度(例如對於水溶液而言介於約 60°C 至約 100°C 之間)並保持約20分鐘至約48小時以促進塗覆過程。自溶液中取出經塗覆之電活性材料後，可乾燥材料並將其加熱至通常約 250°C 至約 600°C 之溫度保持約20分鐘至約48小時以完成形成經塗覆之材料。可在氮氣氣氛或其他基本無氧氣氛下實施加熱。

電池性能

自本文所述之經改善正電極活性材料形成之電池在中等電流應用中於實際放電條件下可顯示優異性能。具體而言，活性材料在電池以中等放電速率循環後顯示改善之特定容量。另外，經塗覆之材料顯示可改善循環，從而使得可進行多次循環。在一些實施例中，經塗覆之電活性材料顯示相對於未塗覆材料第一循環不可逆容量損失顯著降低。

通常，可使用各種類似測試程序來評價電池性能。闡述

特定測試程序來評價本文所述之性能值。在下文實例中更詳細地闡述測試程序。具體而言，可使電池在室溫下於4.6伏與2.0伏之間循環，但可使用其他範圍且相應地獲得不同結果。對於商業用途而言期望在4.6伏至2.0伏之範圍內加以評價，此乃因電池通常在此電壓範圍中具有穩定循環。對於最初之3個循環而言，使電池在C/10之速率下放電以確立不可逆容量損失。然後使電池在C/5下循環3個循環。對於第7個循環及此後之循環，使電池在C/3之速率下循環，此速率係用於中等電流應用之合理測試速率。同樣，記法C/x表示電池在一定速率下放電以使電池在x小時內充分放電至所選電壓最小值。電池容量明顯取決於放電速率，其中容量隨著放電速率增加而有所損失。

在一些實施例中，正電極活性材料在C/3之放電速率下在第10個循環期間具有至少約240毫安小時/克(mAh/g)之特定容量且在其他實施例中為約245 mAh/g至約270 mAh/g。相對於未塗覆材料之等效性能，經塗覆電活性材料之不可逆容量損失可降低至少約25%，且在其他實施例中降低約30%至約60%。熟習此項技術者應認識到，本發明亦涵蓋其他特定容量範圍及不可逆容量損失降低範圍且其屬於本揭示內容。

實例

在實例1-8中之鈕扣電池測試皆係使用根據本文所示程序製得之鈕扣電池來實施。將鋰金屬氧化物(LMO)粉末與乙炔黑(Super P™，購自Timcal有限公司，Switzerland)及

石墨(KS 6™, 購自Timcal有限公司)充分混合以形成均勻粉末混合物。單獨地混合聚偏二氟乙烯PVDF(KF1300™, 購自Kureha公司, Japan)與N-甲基-吡咯啉酮(Honeywell - Riedel-de-Haen)並攪拌過夜以形成PVDF-NMP溶液。然後將均勻粉末混合物添加至PVDF-NMP溶液中並混合約2小時以形成均勻漿液。使用醫用刀片塗覆製程將漿液施加至鋁箔集電器上以形成濕潤薄膜。

藉由將鋁箔集電器與濕潤薄膜在真空烘箱中於110℃下乾燥約2小時以去除NMP來形成正電極材料。將正電極材料在板軋機之輥之間壓製以獲得具有期望厚度之正電極。下文展示使用上述方法產生且結構為LMO:乙炔黑:石墨:PVDF(比率為80:5:5:10)之正電極組合物實例。

將正電極置於填充有氬之手套箱中以製造鈕扣電池。使用厚度為125微米之鋰箔(FMC鋰)作為負電極。電解質係1M之LiPF₆溶液, 其係藉由將LiPF₆鹽溶於體積比率為1:1:1之碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯及碳酸二甲酯(購自Ferro公司, Ohio USA)的混合物中來形成。將使用電解質浸漬之三層(聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯)微孔分隔層(2320, 購自Celgard, LLC, NC, USA)置於正電極與負電極之間。在電極之間額外添加幾滴電解質。然後使用捲曲製程將電極密封於2032鈕扣電池硬體(Hohsen公司, Japan)內以形成鈕扣電池。使用Maccor循環測試計測試所得鈕扣電池以獲得經若干循環後之充電-放電曲線及循環穩定性。本文所述所有電化學數據皆係在以下3個速率下進行循環: 0.1 C

(C/10)、0.2C (C/5)或 0.33C (C/3)。

實例1 -金屬乙酸鹽與LiOH/NH₄OH形成鋰金屬氧化物之反應

此實例顯示基於金屬乙酸鹽之共沉澱方法，該等金屬乙酸鹽係沉澱為隨後被處理成期望氧化物之氫氧化物。在初始沉澱步驟中納入鋰。

此實例中之處理係在無氧氣氛中實施。將化學計量量之乙酸鋰、乙酸鎳、乙酸鈷及乙酸錳以適宜莫耳比率溶於水中以形成含有Ni、Co、Mn離子之飽和過渡金屬乙酸鹽溶液。亦製備以需要莫耳比率包括氫氧化鋰(LiOH)及至少兩倍濃度之氫氧化銨(NH₄OH)的飽和溶液。將過渡金屬乙酸鹽溶液緩緩滴至LiOH/NH₄OH溶液中以促使形成過渡金屬氫氧化物之沉澱。添加過渡金屬乙酸鹽溶液完成後，將反應混合物暫時緩緩升溫至110°C。隨後將反應混合物升溫至140°C以經由蒸發去除水分。基本去除反應混合物中之水分後，混合物變成黏性半固體物質。將該半固體物質轉移至大體積坩堝中並緩緩加熱至480°C保持10 h。將煅燒後獲得之固體輕輕研磨以形成棕黑色LMO粉末，將該棕黑色LMO粉末在800~1000°C下煅燒以改善電化學性能。產物組合物係Li_{1.2}Ni_{0.175}Co_{0.10}Mn_{0.525}O₂。

藉由X射線量測LMO粉末且粉末之X射線繞射圖案示於圖2中。使用LMO粉末根據上文所示程序形成鈕扣電池。測試鈕扣電池，且電壓對特定容量及特定容量對循環壽命之圖線分別示於圖3a及3b中。

實例2 -金屬乙酸鹽與LiOH形成鋰金屬氧化物之反應

此實例顯示使用氫氧化物共沉澱方式來合成正電極材料，其中將鋰引入涉及混合金屬氫氧化物之固態反應中。

在此實例中經由形成乾燥沉澱實施之處理係在無氧氣氛中實施。將化學計量量之乙酸鎳($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、乙酸鈷($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)及乙酸錳($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)溶於蒸餾水中以形成金屬乙酸鹽溶液。將金屬乙酸鹽溶液連續添加至攪拌之 LiOH 水溶液中以促使金屬氫氧化物沉澱。將反應混合物保持在室溫與 80°C 之間及約10-12之pH下。調節金屬乙酸鹽之添加速率、攪拌速度、反應混合物之溫度及pH值以控制沉澱顆粒之形態、尺寸、及電性質。在一些實施例中，金屬乙酸鹽水溶液之濃度為1M-3M且 LiOH 水溶液之濃度為1M-3M。使用氫氧化鋰溶液提供 OH^- 離子以在製程期間形成金屬氫氧化物沉澱。儘管在下文所述隨後之過濾及洗滌步驟後金屬氫氧化物中可能存在殘留量之 LiOH ，但大部分鋰可作為可溶性鹽被洗滌掉。

將金屬氫氧化物沉澱過濾、使用蒸餾水洗滌多次、且在無氧氣氛及 110°C 下於真空烘箱中乾燥16 hr以獲得乾燥金屬氫氧化物粉末。將適宜量之 LiOH 粉末與乾燥之金屬氫氧化物粉末合併，並使用罐磨機(Jar Mill)、雙行星混合器、或乾粉末混合器充分混合。將混合粉末在 400°C 下於空氣中煅燒8 hr，隨後再次實施混合步驟以進一步勻化形成之粉末。將勻化粉末在 900°C 下於空氣中再次煅燒12hr以形成鋰複合氧化物粉末(LMO)。產物組合物係 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$ 。

藉由X射線量測LMO粉末且粉末之X射線繞射圖案示於圖4中。使用LMO粉末根據上文所示程序形成鈕扣電池。測試所形成之鈕扣電池，且電壓對特定容量及特定容量對循環壽命之圖線分別示於圖5a及5b中。最初3個循環係在0.1 C之放電速率下獲得。隨後3個循環係使用0.2 C之速率量測。隨後之循環係使用0.33 C之速率量測。

實例3 -金屬硫酸鹽與NaOH/NH₄OH形成鋰金屬氧化物之反應

此實例闡述基於金屬硫酸鹽起始材料及鹼之共沉澱方法，該鹼係以氫氧化鈉與氫氧化銨之混合物來提供。

在此實例中經由形成乾燥沉澱實施之處理係在無氧氣氛中實施。將化學計量量之金屬硫酸鹽(NiSO₄·xH₂O、CoSO₄·xH₂O、及MnSO₄·xH₂O)溶於蒸餾水中以形成金屬硫酸鹽水溶液。單獨製備含有NaOH與NH₄OH之混合物之水溶液。將兩種溶液逐漸添加至反應容器中以形成金屬氫氧化物沉澱。在沉澱步驟期間，攪拌反應混合物同時將反應混合物之溫度維持於室溫與80°C之間。反應混合物之pH為約10-12。金屬硫酸鹽水溶液具有1M-3M之濃度，而NaOH/NH₄OH水溶液具1M-3M之NaOH濃度及0.2-2M之NH₄OH濃度。將金屬氫氧化物沉澱過濾、使用蒸餾水洗滌多次、且在110°C下乾燥16 hr以形成金屬氫氧化物粉末。

將適宜量之LiOH粉末與乾燥之金屬氫氧化物粉末合併，並使用罐磨機、雙行星混合器、或乾粉末混合器充分混合以形成均勻粉末混合物。將勻化粉末在500°C下於空

氣中煅燒10 hr隨後再次實施混合步驟以進一步勻化所得粉末。將勻化粉末在900°C下於空氣中再次煅燒12 hr以形成鋰複合氧化物粉末(LMO)。產物組合物係 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$ 。

藉由X射線量測LMO粉末且粉末之X射線繞射圖案示於圖6中。使用LMO粉末根據上文所示程序形成鈕扣電池。測試所形成之鈕扣電池，且電壓對特定容量及特定容量對循環壽命之圖線分別示於圖7a及7b中。最初3個循環係在0.1 C之放電速率下量測。隨後3個循環係在0.2 C之速率下量測。隨後之循環係在0.33 C之速率下量測。

實例4 -金屬乙酸鹽與NaOH/NH₄OH形成鋰金屬氧化物之反應

使用化學計量量之乙酸鎳($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、乙酸鈷($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)及乙酸錳($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)代替金屬硫酸鹽來重複實例3中所述之方法以形成金屬氫氧化物沉澱。與氫氧化鋰反應後，形成鋰複合氧化物粉末(LMO)。將勻化粉末在900°C下於空氣中再次煅燒12 hr以形成鋰複合氧化物粉末(LMO)。產物組合物係 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$ 。

在無氧氣氛中實施此實例中之處理。藉由X射線量測LMO粉末且粉末之X射線繞射圖案示於圖8中。使用LMO粉末根據上文所示程序形成鈕扣電池。測試所形成之鈕扣電池且電壓對特定容量及特定容量對循環壽命之圖線分別示於圖9a及9b中。最初3個循環係在0.1 C之放電速率下量測。隨後3個循環係在0.2 C之速率下量測。隨後之循環係

在 0.33 C 之速率下量測。

實例 5 - 金屬乙酸鹽與 LiOH/NH₄OH 形成鋰金屬氧化物之反應

此實例顯示類似於實例 1 之基於氫氧化物之共沉澱方法，只是金屬氫氧化物沉澱中並不納入鋰。

在此實例中經由形成乾燥沉澱實施之處理係在無氧氣氛中實施。將化學計量量之乙酸鎳 (Ni(CH₃COO)₂·xH₂O)、乙酸鈷 (Co(CH₃COO)₂·xH₂O) 及乙酸錳 (Mn(CH₃COO)₂·xH₂O) 溶於蒸餾水中以形成金屬乙酸鹽溶液。單獨製備 LiOH 與 NH₄OH 之水溶液。將兩種溶液逐漸添加至反應容器中以形成金屬氫氧化物沉澱。攪拌反應混合物同時將反應混合物之溫度維持於室溫與 80°C 之間。反應混合物之 pH 約為 10-12。通常，金屬硫酸鹽水溶液具有 1M-3M 之濃度，LiOH/NH₄OH 水溶液具有 1M-3M 之 LiOH 濃度及 0.2-2M 之 NH₄OH 濃度。將金屬氫氧化物沉澱過濾、使用蒸餾水洗滌多次、且在 110°C 下乾燥 16 hr 以形成金屬氫氧化物粉末。

將適宜量之 LiOH 粉末與乾燥之金屬氫氧化物粉末合併，並使用罐磨機、雙行星混合器、或乾粉末混合器充分混合以形成均勻粉末混合物。將勻化粉末在 400°C 下於空氣中煅燒 8 hr 隨後再次實施混合步驟以進一步勻化形成之粉末。將勻化粉末在 900°C 下於空氣中再次煅燒 12 hr 以形成鋰複合氧化物粉末 (LMO)。產物組合物係 Li_{1.2}Ni_{0.175}Co_{0.10}Mn_{0.525}O₂。

藉由 X 射線量測 LMO 粉末且粉末之 X 射線繞射圖案示於圖 10 中。使用 LMO 粉末根據上文所示程序形成鈕扣電池。

測試所形成之鈕扣電池，且電壓對特定容量及特定容量對循環壽命之圖線分別示於圖 11a 及 11b 中。最初 3 個循環係在 0.1 C 之放電速率下量測。隨後 3 個循環係在 0.2 C 之速率下量測。隨後之循環係在 0.33 C 之速率下量測。

實例 6 - 溶膠-凝膠方法

此實例顯示使用溶膠-凝膠方法合成期望鋰金屬氧化物組合物。

將化學計量量之金屬乙酸鹽溶於水中以形成金屬乙酸鹽溶液。亦單獨製備馬來酸溶液。將金屬乙酸鹽溶液在持續攪拌下緩慢逐滴添加至馬來酸溶液中。藉由逐滴添加適宜量鹼來調節反應混合物之 pH 以便維持反應混合物具有初始清晰度且在整個反應中不產生任何懸浮液。添加金屬乙酸鹽溶液後，將反應混合物之溫度升至 85°C 以緩慢自反應混合物中蒸發水分以形成「溶膠」。將「溶膠」在 110°C 下進一步加熱以促使形成「凝膠」。然後收集凝膠且在 480°C 下於空氣中預煅燒 12 h 來去除羧酸以形成目標組合物。將目標組合物在 800~1000°C 下進一步煅燒以改善結晶度。目標組合物之結晶度對於其電化學性能很重要。產物組合物係 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$ 。

藉由 X 射線量測產物組合物且粉末之 X 射線繞射圖案示於圖 12 中。使用該組合物根據上文所示程序形成鈕扣電池。測試鈕扣電池，且電壓對特定容量及特定容量對循環壽命之圖線分別示於圖 13a 及 13b 中。最初 3 個循環係在 0.1 C 之放電速率下量測。隨後 3 個循環係在 0.2 C 之速率下量

測。

實例 7 -形成經 AlF_3 塗覆之金屬氧化物材料

可使用溶液輔助方法利用氟化鋁 (AlF_3) 薄層來塗覆在上述實例中製得之金屬氧化物顆粒。對於選擇量之氟化鋁塗層而言，在水性溶劑中製備適宜量之硝酸鋁飽和溶液。然後將金屬氧化物顆粒添加至硝酸鋁溶液中以形成混合物。將混合物劇烈混合一定時間段以實現勻化。混合時間長短取決於混合物之體積。勻化後，將化學計量量之氟化銨添加至勻化混合物中以形成金屬氫氧化物沉澱同時保留氟源。沉澱完成後，將混合物在 80°C 下攪拌 5 h。然後過濾混合物且重複洗滌所獲得之固體以去除任何未反應之材料。將固體在 400°C 下於氮氣氣氛中煅燒 5 h 以形成經 AlF_3 塗覆之金屬氧化物材料。

具體而言，使用此實例中所述之方法利用 3 莫耳 % 之氟化鋁來塗覆在實例 2 中合成之鋰金屬氧化物 (LMO) 顆粒。然後使用經氟化鋁塗覆之 LMO 根據上文所示程序來形成鈕扣電池。測試鈕扣電池，且特定容量對循環壽命之圖線示於圖 14 中。圖 14 之數據係來自由經氟化鋁塗覆之實例 2 LMO 形成的鈕扣電池。圖 15 及 16 係經 3 莫耳 % 氟化鋁塗覆之金屬氧化物分別在 0.1C 及 0.33 之放電速率下電壓對特定容量之圖線。

實例 8 -經 AlF_3 塗覆之金屬氧化物材料中不同塗層量的性能結果

此實例顯示顯著取決於 AlF_3 塗層材料之量的性能。

使用在金屬乙酸鹽、氫氧化鈉及氫氧化鉍之間之共沉澱方法來合成具有組合物 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.525}]\text{O}_2$ 的陰極材料，如實例 4 中所述。隨後，使用氟化鋁塗覆該材料以形成氟化鋁莫耳%為 1%、2% 及 4% 之經 AlF_3 塗覆之 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.525}]\text{O}_2$ (AlF_3 -LMO) 組合物。然後使用 AlF_3 -LMO 材料根據上文所示程序形成鈕扣電池。

測試鈕扣電池，且特定容量對循環壽命之圖線示於圖 17 中。電池之最初 3 個循環係在 C/10 之放電速率下測試。循環 4-6 係在 C/5 之放電速率下測試且隨後電池係在 C/3 之放電速率下循環。圖 17 顯示 AlF_3 塗層在 C/3 之較高放電速率下可改善電池容量。與未塗覆試樣相比，經 1 mol% 及 2 mol% 之 AlF_3 塗覆之試樣在 C/3 放電速率下的容量較高。然而，經 4 mol% 之 AlF_3 塗覆之試樣與未塗覆試樣相比具有較低容量。氟化鋁本身不具有電化學活性。在由添加至試樣中之一定量氟化鋁所致之特定容量損失超出一定程度(其中氟化鋁塗層之電化學惰性抵消了添加氟化鋁塗層之益處)時，可觀測到電池容量降低。此處用於 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.525}]\text{O}_2$ 材料之氟化鋁量的臨限值似乎介於 2 mol% 與 4 mol% 之間。

實施額外合成方法以優化 AlF_3 含量。使用在金屬乙酸鹽與氫氧化鋰之間之共沉澱方法來合成具有組合物 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.525}]\text{O}_2$ 的陰極材料，如實例 2 中所述。隨後，使用氟化鋁塗覆該材料以形成氟化鋁莫耳%為 2% 及 3% 之經 AlF_3 塗覆之 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.525}]\text{O}_2$ (AlF_3 -LMO) 組合物。然後使用 AlF_3 -LMO 材料根據上文所

示程序形成鈕扣電池。測試鈕扣電池，且特定容量對循環壽命之圖線示於圖18中。經2 mol%及3 mol%之氟化鋁塗覆之試樣顯示較未塗覆粉末之容量為高。經 AlF_3 塗覆之試樣亦顯示較未塗覆粉末之65 mAh/g為低的不可逆容量損失(32 mAh/g)。

上述實例意欲進行闡釋而非限制。其他實施例亦屬於申請專利範圍。此外，儘管本文已參照特定實施例對本發明予以闡述，但彼等熟習此項技術者將認識到，可在形式及細節上作出改動，此並不背離本發明之精神及範圍。提及上述文獻之任何納入皆受限以便並不納入與本文之明確揭示內容相反的標的物。

【圖式簡單說明】

圖1係與容器分離之電池結構的示意圖。

圖2係實例1中所述試樣之X射線繞射圖案。

圖3展示自實例1中所述試樣材料形成之電池之(a)電壓對特定容量及(b)特定容量對循環壽命的圖線。

圖4係實例2中所述試樣之X射線繞射圖案。

圖5展示自實例2中所述試樣材料形成之電池之(a)電壓對特定容量及(b)特定容量對循環壽命的圖線。

圖6係實例3中所述試樣之X射線繞射圖案。

圖7展示自實例3中所述試樣材料形成之電池之(a)電壓對特定容量及(b)特定容量對循環壽命的圖線。

圖8係實例4中所述試樣之X射線繞射圖案。

圖9展示自實例4中所述試樣材料形成之電池之(a)電壓對

特定容量及(b)特定容量對循環壽命的圖線。

圖 10 係實例 5 中所述試樣之 X 射線繞射圖案。

圖 11 展示自實例 5 中所述試樣材料形成之電池之(a)電壓對特定容量及(b)特定容量對循環壽命的圖線。

圖 12 係實例 6 中所述試樣之 X 射線繞射圖案。

圖 13 展示自實例 6 中所述試樣材料形成之電池之(a)電壓對特定容量及(b)特定容量對循環壽命的圖線。

圖 14 係利用使用實例 2 方法合成且然後使用實例 7 中所述方法經 AlF_3 塗覆之正電活性材料試樣形成之電池中特定容量對循環數的圖線。

圖 15 係經 3 莫耳 % 氟化鋁塗覆之金屬氧化物在 0.1C 之放電速率下電壓對容量的圖線。

圖 16 係經 3 莫耳 % 氟化鋁塗覆之金屬氧化物在 0.33C 之放電速率下電壓對容量的圖線。

圖 17 係使用具有 AlF_3 塗層之正電活性材料試樣形成之電池中特定容量對循環數的圖線，其顯示在 C/3 之較高放電速率下電池容量得以改善。

圖 18 係使用具有 2 mol% 及 3 mol% AlF_3 塗層之正電活性材料試樣形成之電池中特定容量對循環數的圖線。

【主要元件符號說明】

100	電池
102	負電極
104	正電極
106	分隔層

108 集 電 器

110 集 電 器

七、申請專利範圍：

101年11月9日修正頁(本)劃線

1. 一種用於鋰離子電池之正電極活性材料，該材料在透過至 4.6 伏及 C/10 之速率充電之第一循環下被活化後，該電池具有在室溫及 C/3 之放電速率下自 4.6 伏至 2.0 伏放電時在第 10 個放電循環之至少 250 mAh/g 之放電容量，

該材料包含具有式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{M}_\delta\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 之鋰金屬氧化物組合物，其中 x 介於約 0.05 至約 0.25 之間， α 介於約 0.1 至約 0.4 之間， β 介於約 0.4 至約 0.65 之間， γ 介於約 0.05 至約 0.3 之間， δ 介於約 0 至約 0.1 之間及 z 介於約 0 至約 0.1 之間，及其中 M 係 Mg、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb 或其組合，及穩定塗層，

其中該正電極活性材料具有在 C/10 之放電速率下，不超過該鋰金屬氧化物組合物之第一循環不可逆容量損失的約 2/3 之第一循環不可逆容量損失，該鋰金屬氧化物組合物對應於不具有該穩定塗層之該正電極活性材料。

2. 如請求項 1 之正電極活性材料，其中該組合物可進一步由式 $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ 表示，其中 M 代表平均價數為 +3 之一或多種金屬離子及 M' 代表平均價數為 +4 之一或多種金屬離子及 $0 < x < 1$ 。
3. 如請求項 2 之正電極活性材料，其中 M' 包括 Mn 及 M 包括 Mn、Co 及 Ni。
4. 如請求項 1 之正電極活性材料，其中該組合物具有式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{O}_2$ ，其中 x 介於約 0.05 至約 0.25 之間， α 介於約 0.1 至約 0.4 之間， β 介於約 0.4 至約 0.65 之間，及 γ 介於約 0.05 至約 0.3 之間。

於約0.05至約0.3之間。

5. 如請求項1之正電極活性材料，其中該穩定塗層包含 AlF_3 。
6. 如請求項1之正電極活性材料，其在室溫及C/3之放電速率下自4.6伏至2.0伏放電時在第10個放電循環之放電容量為至少255 mAh/g。
7. 如請求項1之正電極活性材料，其在室溫及C/3之放電速率下自4.6伏至約2.0伏放電時在第10個放電循環之放電容量介於約260 mAh/g與約275 mAh/g之間。
8. 如請求項1之正電極活性材料，其中該穩定塗層包含金屬氟化物塗層。
9. 一種二次鋰離子電池，其包括含有如請求項1之正電極活性材料之正電極、含有鋰插層組合物之負電極及位於該正電極與該負電極之間的分隔層。
10. 如請求項1之正電極活性材料，其中該鋰金屬氧化物組合物包括在晶格內包括+4金屬陽離子、+3金屬陽離子及+2金屬陽離子之分層鋰金屬氧化物，其中該穩定塗層包含金屬/類金屬氟化物，及其中該正電極活性材料在室溫及C/3之放電速率下放電時在第20個循環之放電容量為第5個循環放電容量的至少約98%。
11. 如請求項1之正電極活性材料，其中該材料包括約0.5莫耳%至約4莫耳%作為該穩定塗層之金屬氟化物。
12. 如請求項11之正電極活性材料，其中該金屬氟化物包含 AlF_3 。

13. 如請求項1之正電極活性材料，其中該電極材料在室溫及C/3之速率下放電時在第20個循環之放電容量為第5個循環放電容量的至少約98.5%。
14. 一種合成分層鋰金屬氧化物組合物之方法，該方法包括：
- 自包括+2金屬陽離子之溶液沉澱混合金屬氫氧化物組合物，其中該氫氧化物組合物具有選定組成；
 - 加熱該氫氧化物組合物以形成金屬氧化物組合物；
 - 組合鋰源組合物與該金屬氧化物組合物以形成鋰金屬氧化物前驅物；
 - 加熱該鋰金屬氧化物前驅物以形成結晶鋰金屬氧化物，其中該結晶鋰金屬氧化物具有式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{M}_\delta\text{O}_2$ ，其中x介於約0.05至約0.25之間， α 介於約0.1至約0.4之間， β 介於約0.4至約0.65之間， γ 介於約0.05至約0.3之間，及 δ 介於約0至約0.1之間，及其中M係Mg、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb或其組合；及
 - 施加穩定塗層以形成如請求項1之正電極活性材料。
15. 如請求項14之方法，其中該溶液包括乙酸根陰離子、硫酸根陰離子、硝酸根陰離子或其組合。
16. 如請求項14之方法，其中該組合物具有式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{O}_2$ ，其中x介於約0.05至約0.25之間， α 介於約0.1至約0.4之間， β 介於約0.4至約0.65之間，及 γ 介於約0.05至約0.3之間。
17. 一種合成分層鋰金屬氧化物組合物之方法，該方法包

括：

自包括+2金屬陽離子之溶液沉澱混合金屬氫氧化物組合物，其中該氫氧化物組合物具有選定組成；

加入粉末形式之鋰源至該金屬氧化物組合物以形成混合物；

加熱該混合物以形成對應之結晶鋰金屬氧化物組合物，其中該結晶鋰金屬氧化物組合物具有式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{M}_\delta\text{O}_2$ ，其中 x 介於約 0.05 至約 0.25 之間， α 介於約 0.1 至約 0.4 之間， β 介於約 0.4 至約 0.65 之間， γ 介於約 0.05 至約 0.3 之間，及 δ 介於約 0 至約 0.1 之間，及其中 M 係 Mg 、 Zn 、 Al 、 Ga 、 B 、 Zr 、 Ti 、 Ca 、 Ce 、 Y 、 Nb 或其組合；及

施加穩定塗層以形成如請求項 1 之該正電極活性材料。

18. 如請求項 1 之正電極活性材料，其中該穩定塗層包含 Al_2O_3 。

八、圖式：

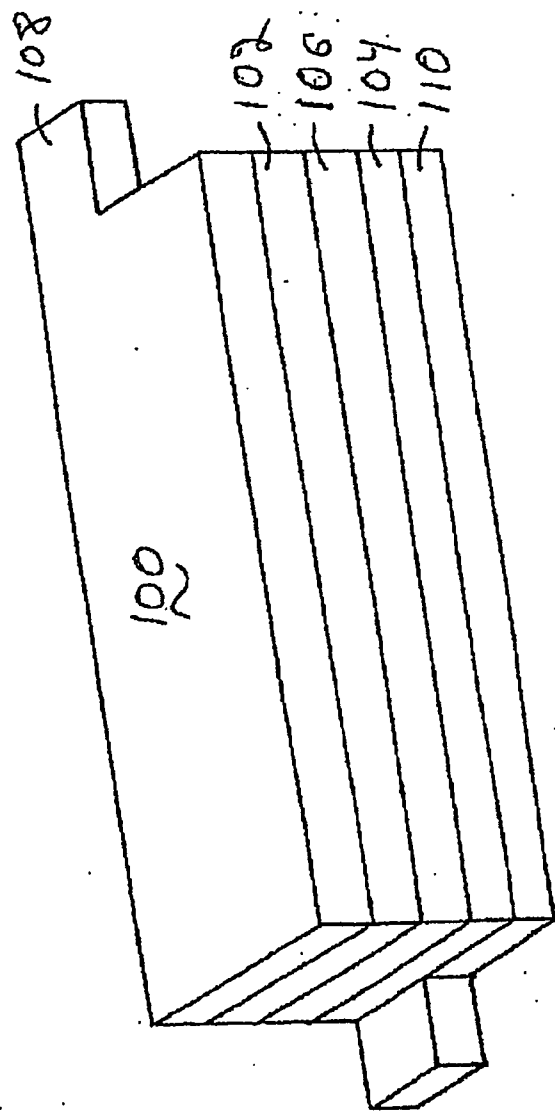


圖 1

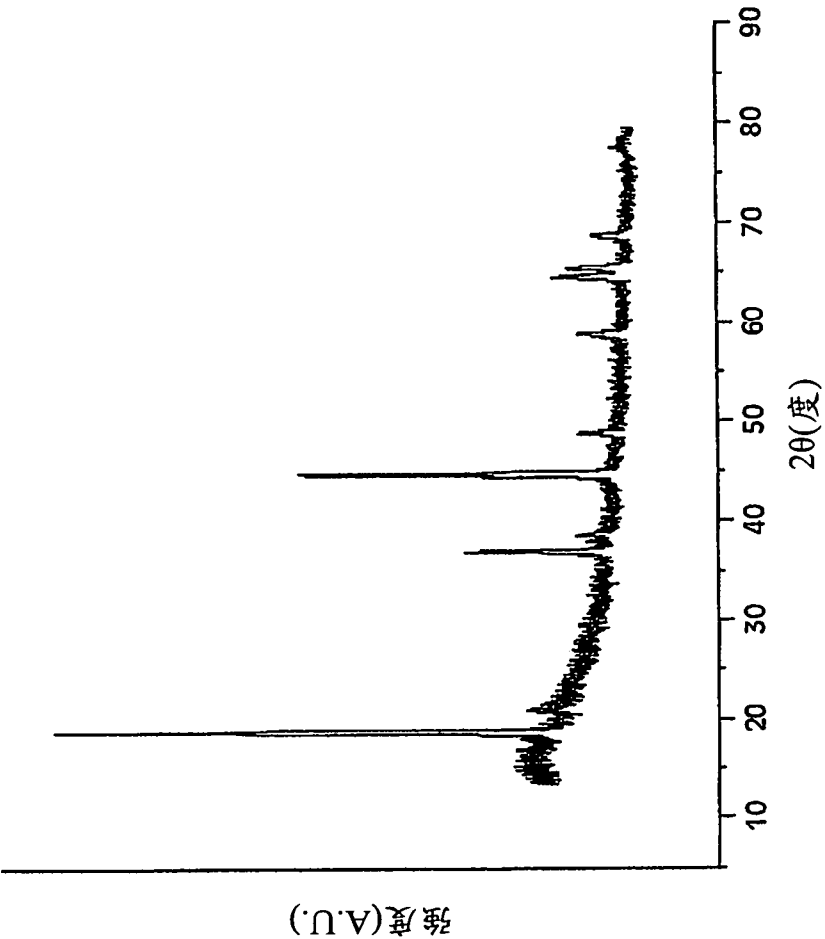


圖 2

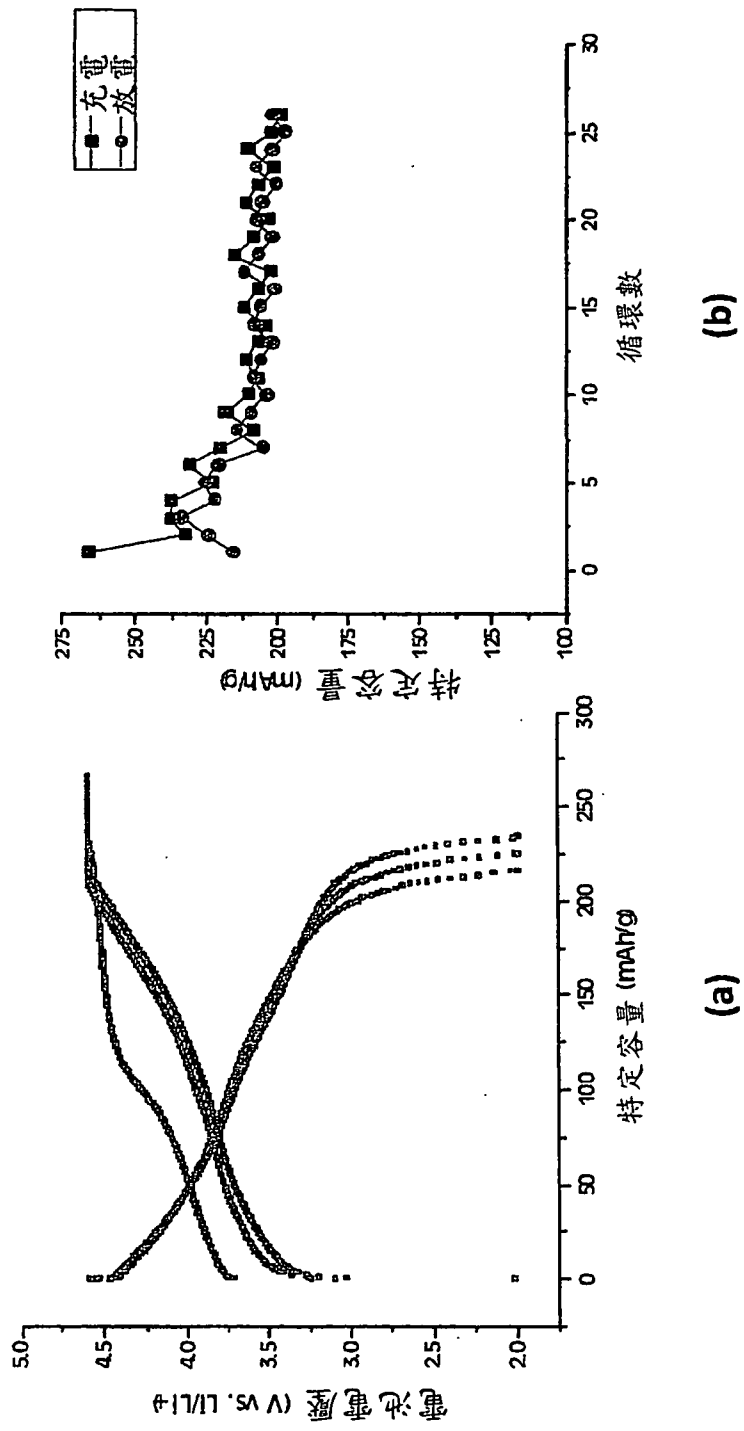


圖 3

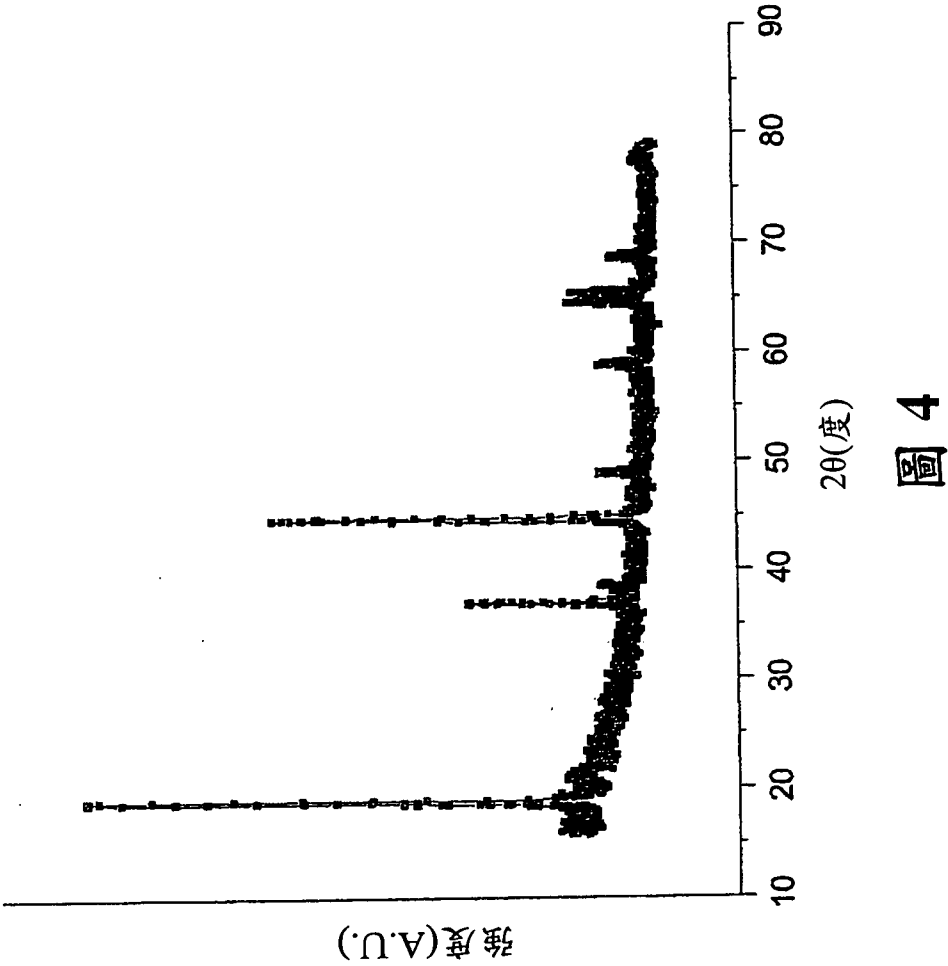


圖 4

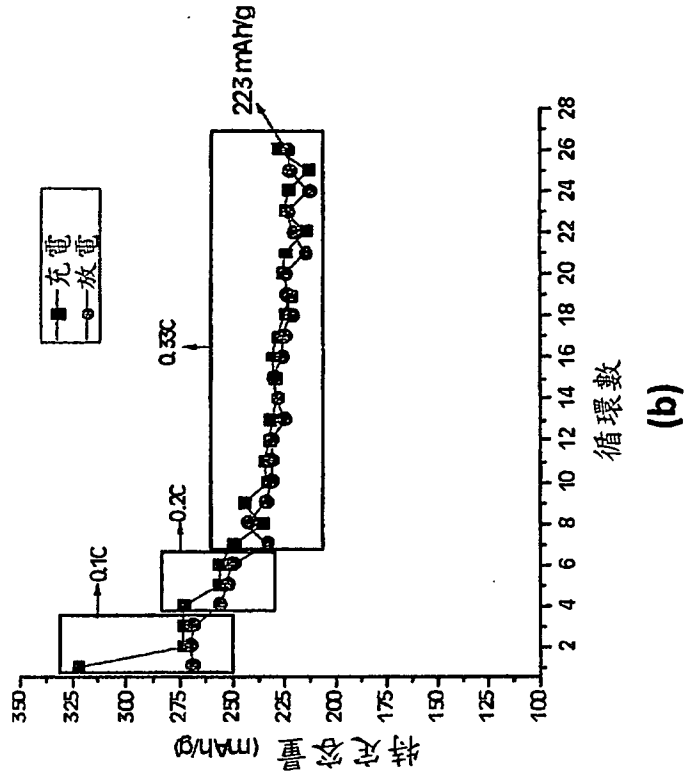
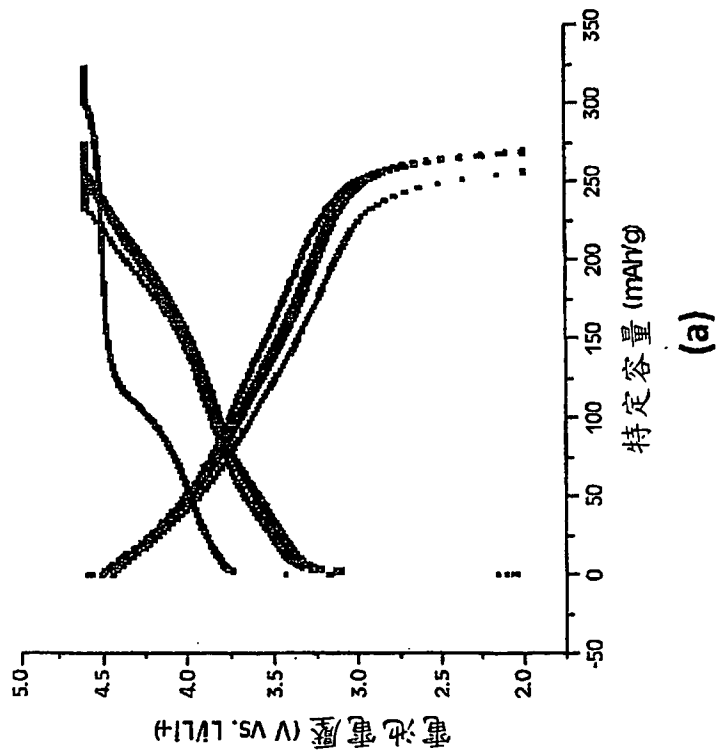


圖 5

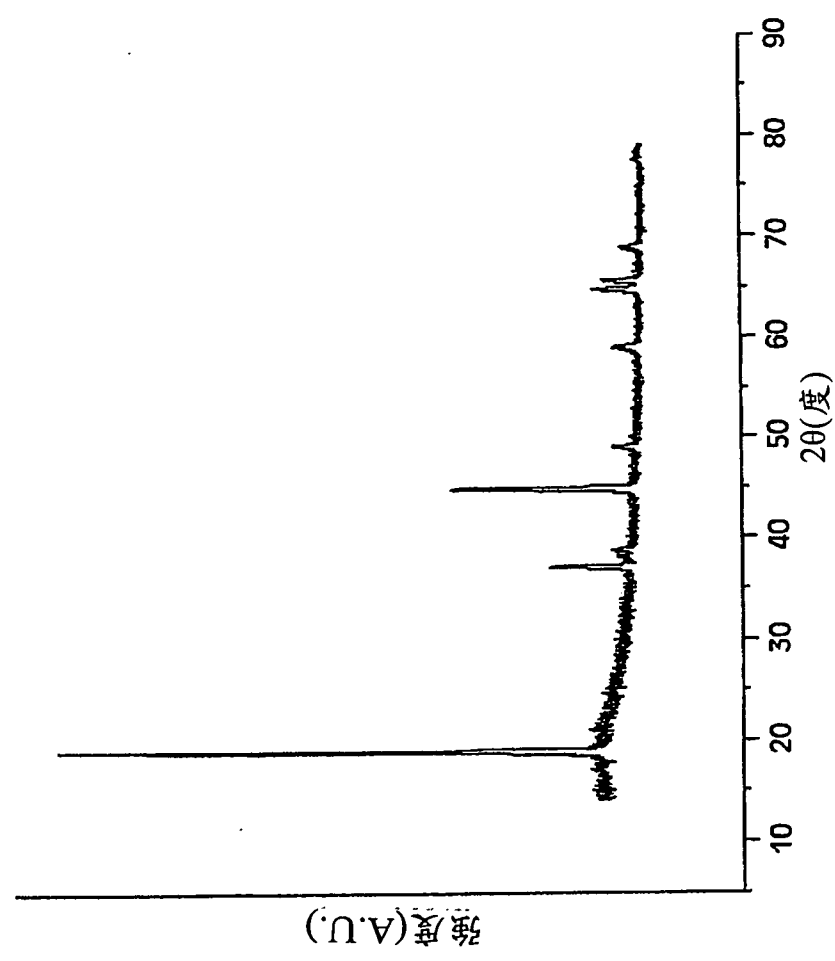


圖 6

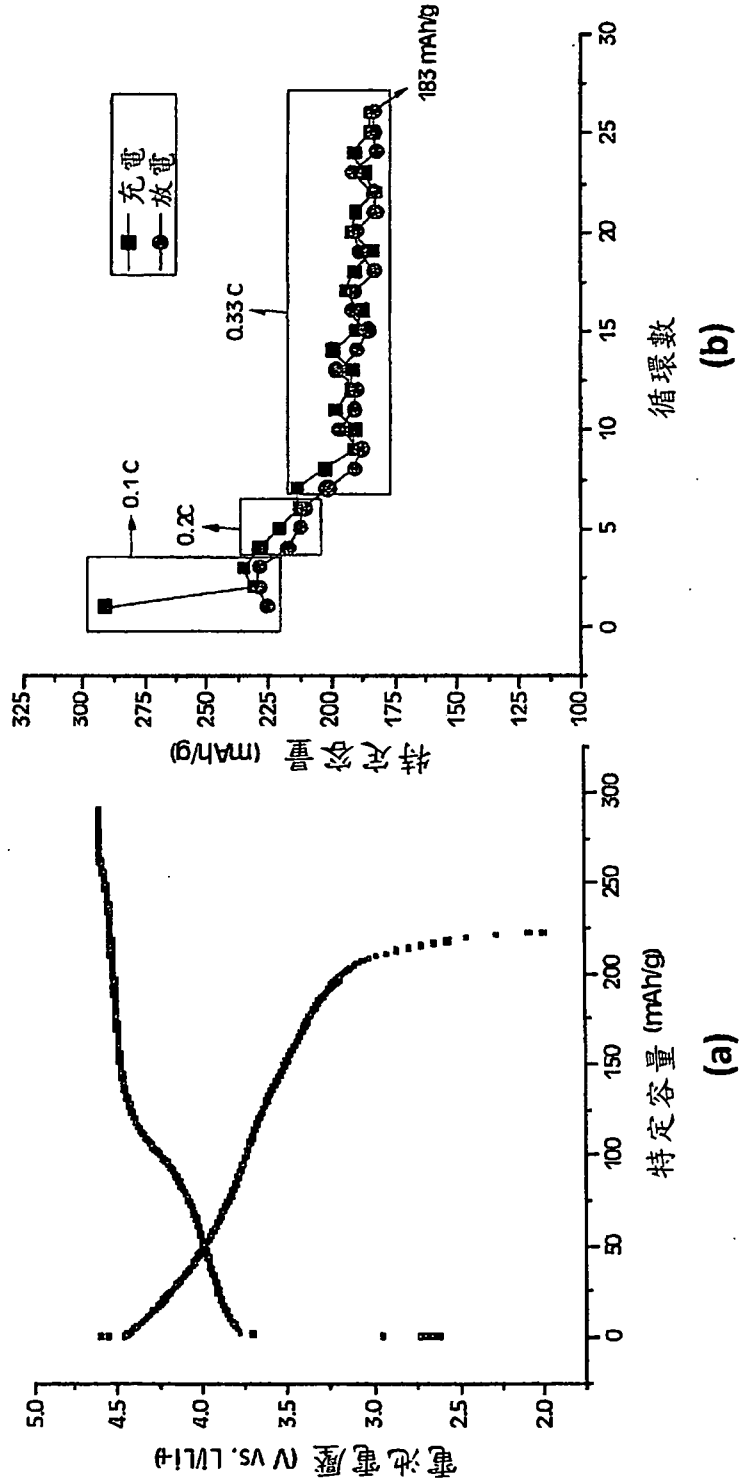


圖 7

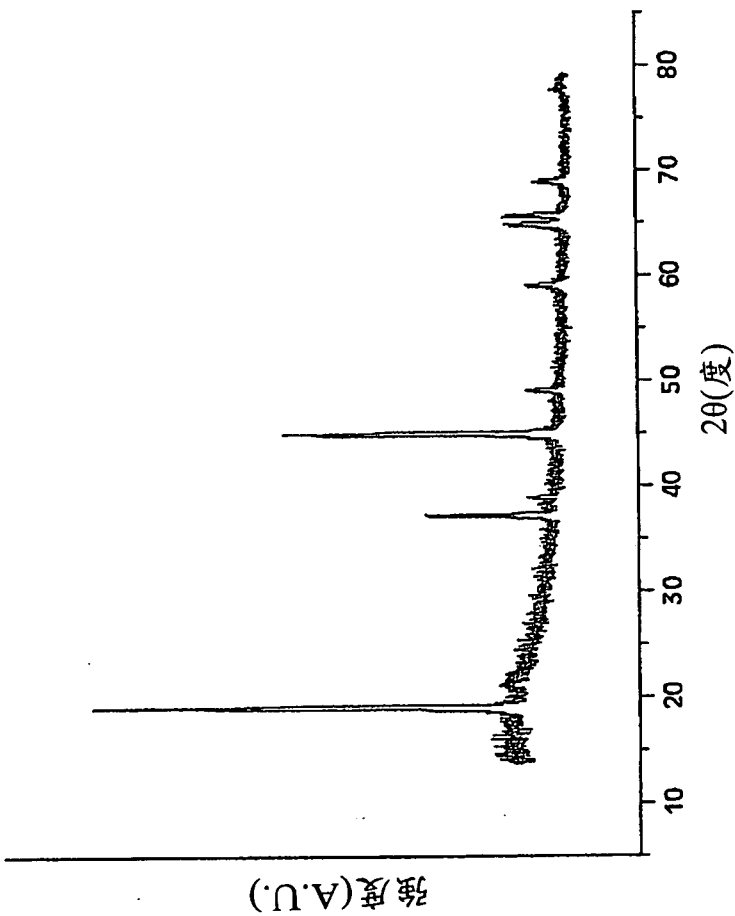


圖 8

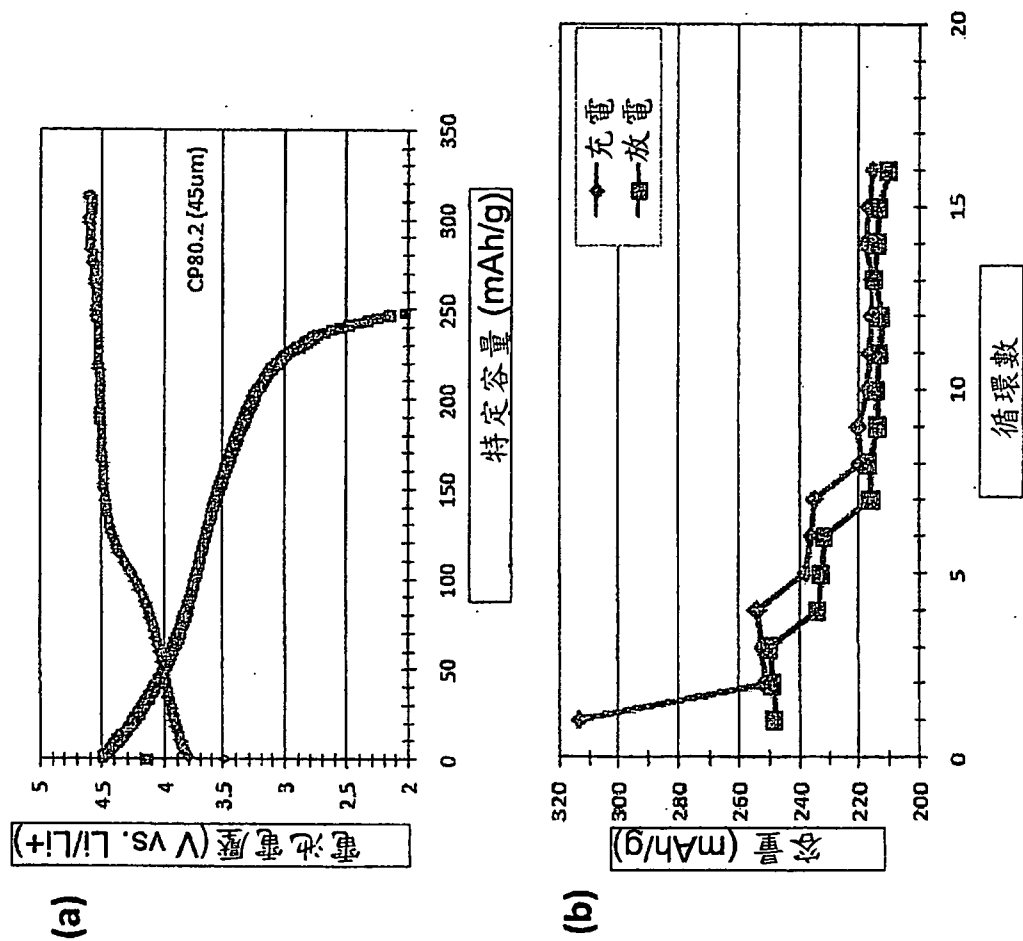


圖 9

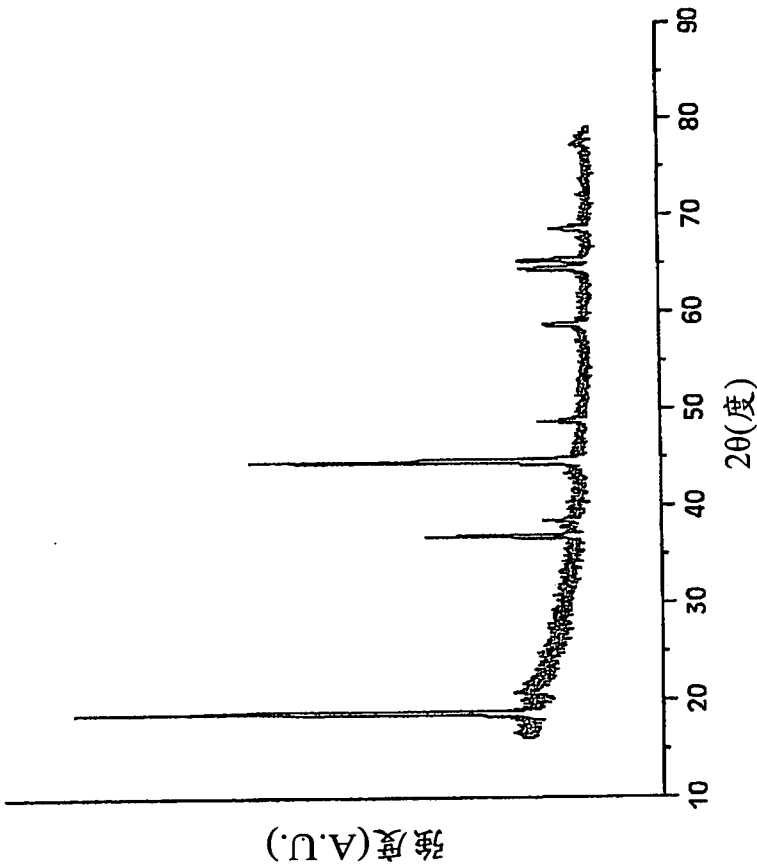


圖 10

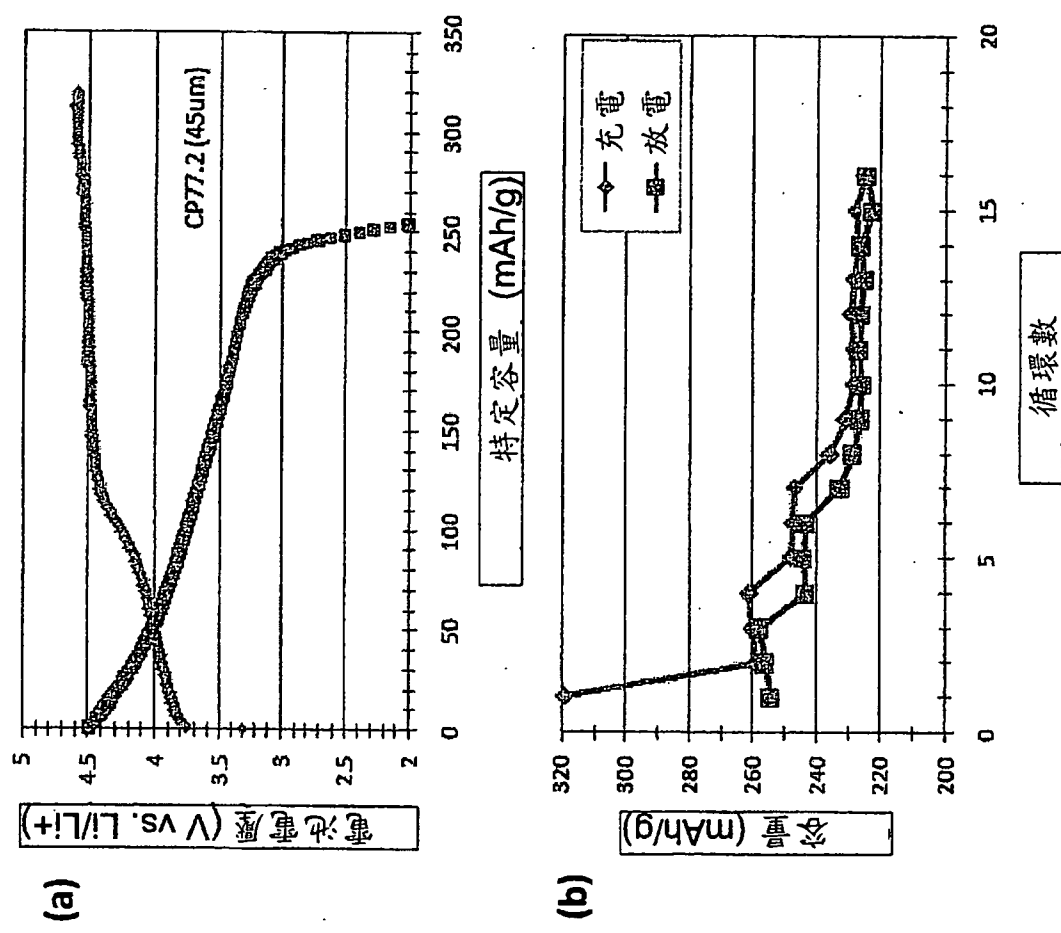


圖 11

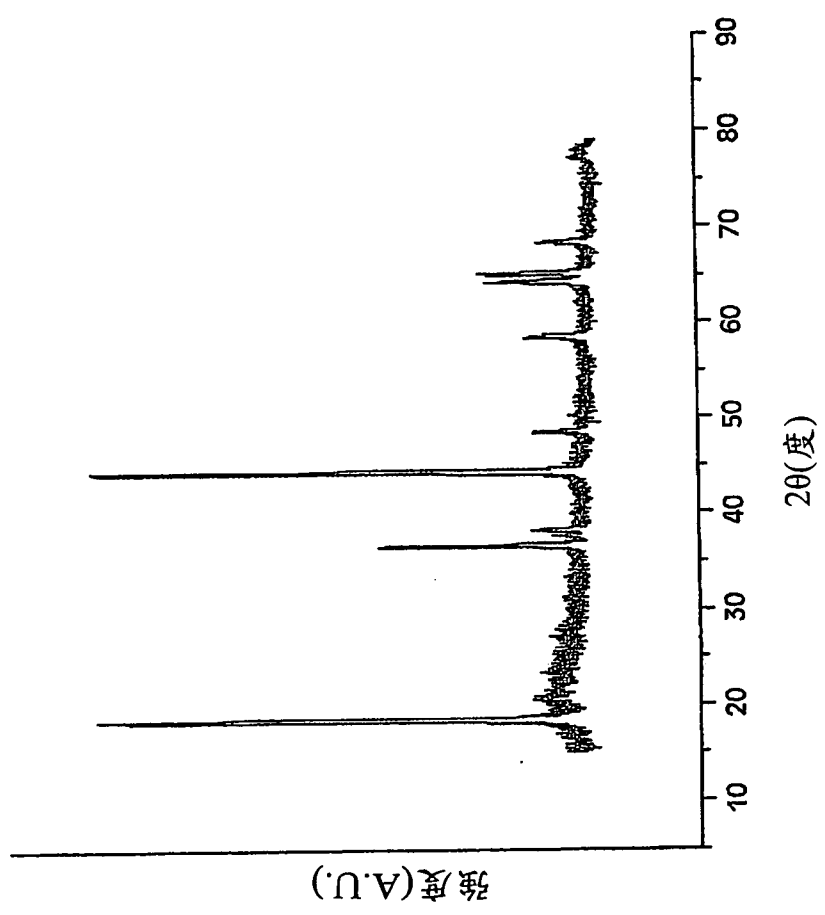


圖 12

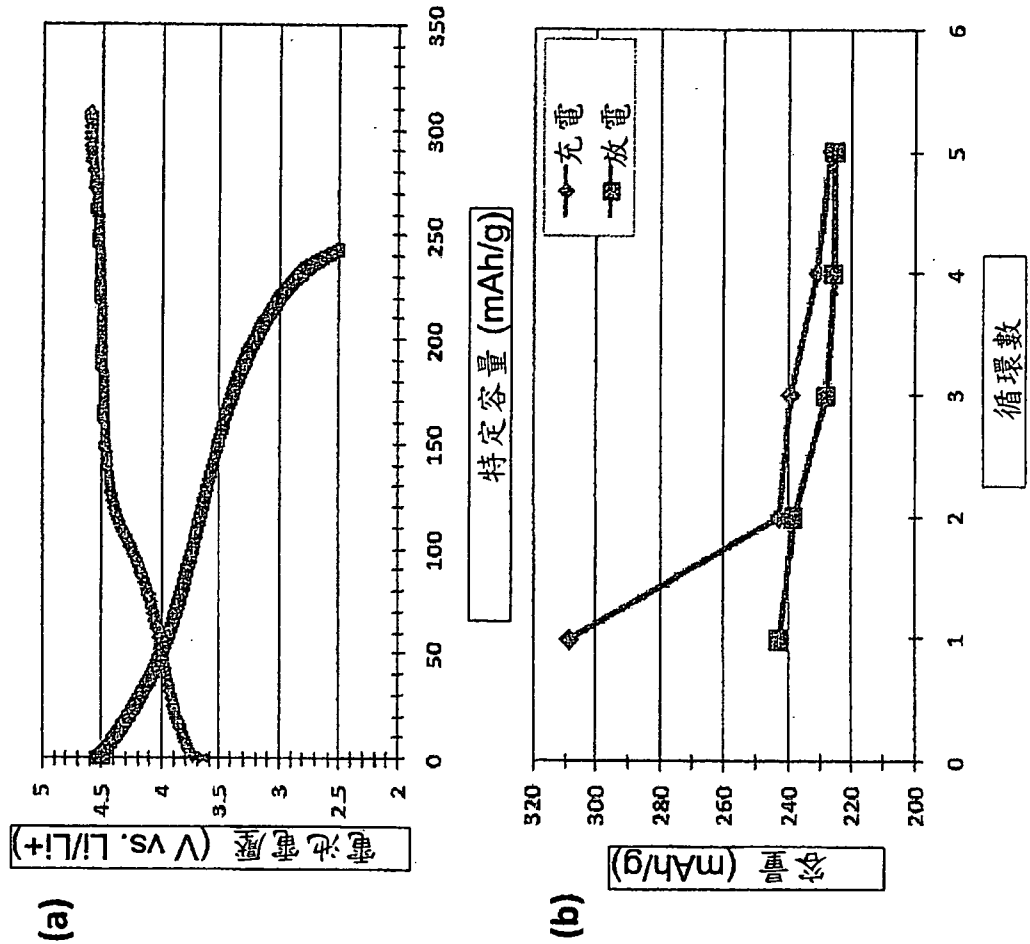


圖 13

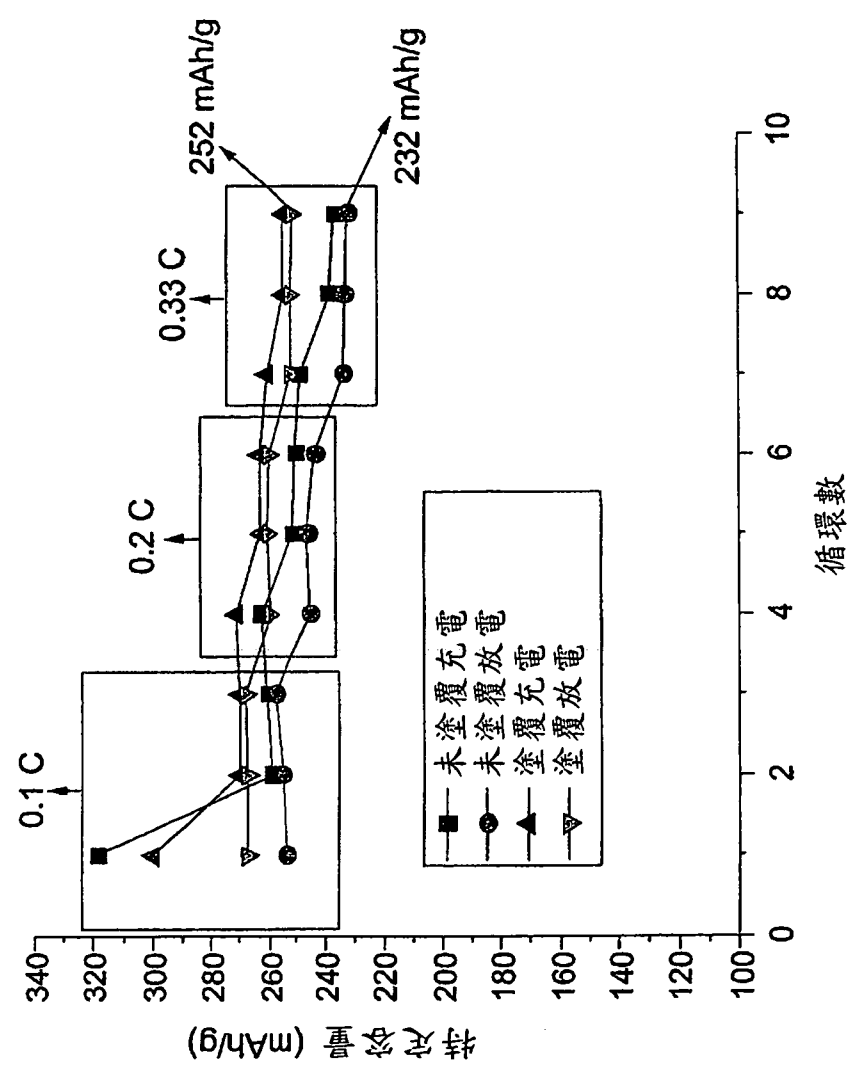


圖 14

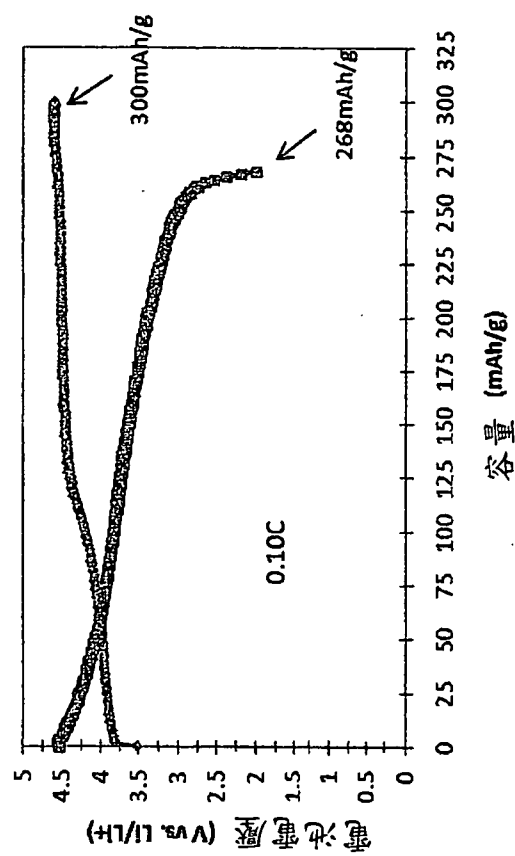


圖 15

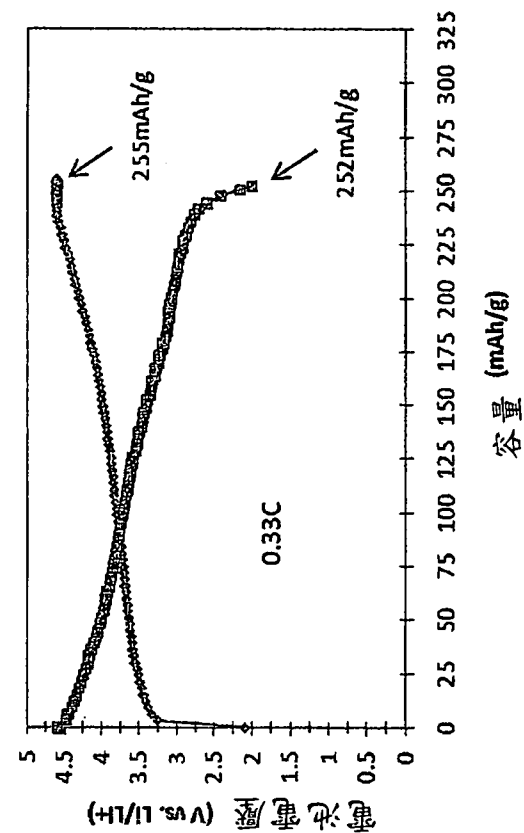


圖 16

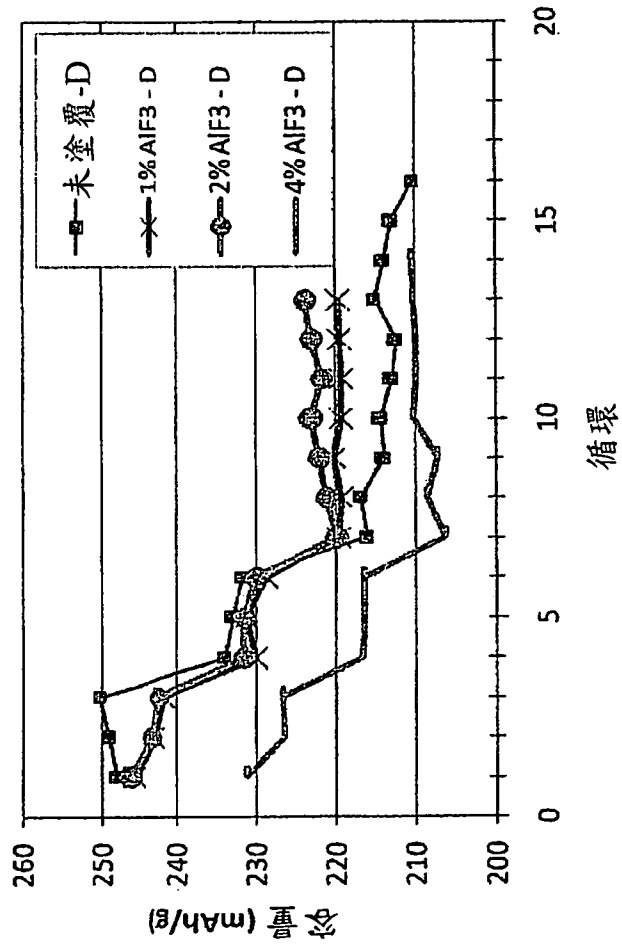


圖 17

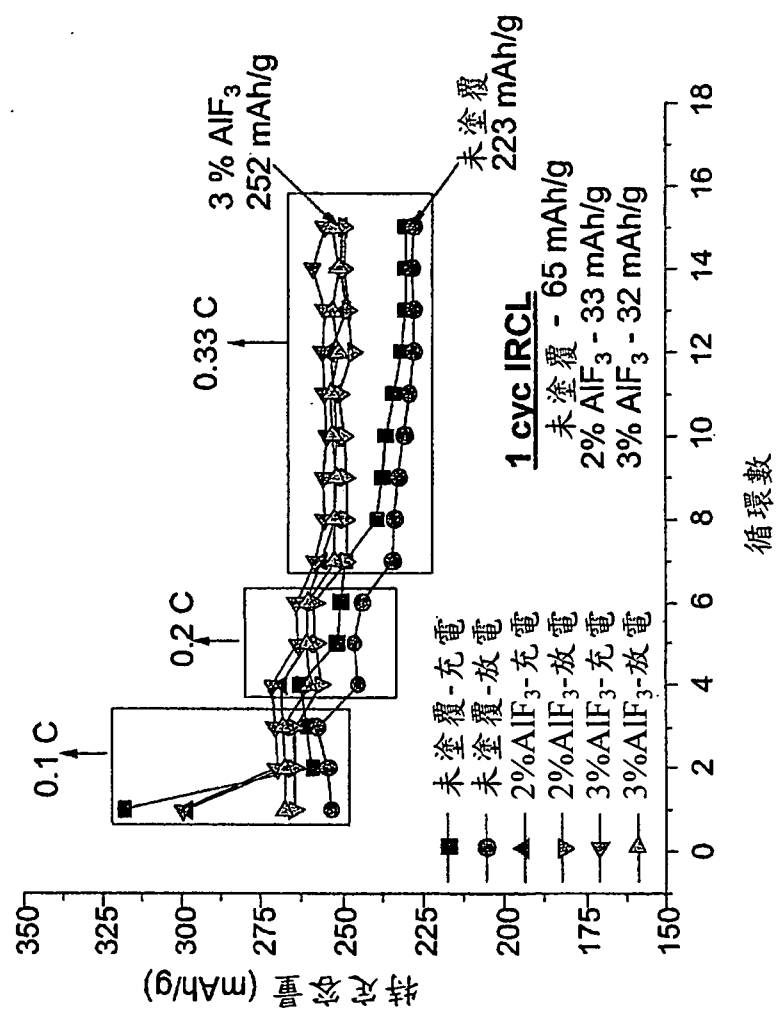


圖 18