



(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 I464947 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 11 日

(21) 申請案號：102107821 (22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 06 日

(51) Int. Cl. : H01M4/48 (2010.01) H01M10/0525(2010.01)  
C01B25/45 (2006.01)

(30) 優先權：2012/03/16 南韓 10-2012-0027119

(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, BYUNG CHUN (KR)；申昊錫 SHIN, HO SUK (KR)；張誠均  
CHANG, SUNG KYUN (KR)；姜成勳 KANG, SEONG HOON (KR)；李東勳 LEE,  
DONG HUN (KR)；朴商珉 PARK, SANG MIN (KR)

(74) 代理人：蘇建太

(56) 參考文獻：

CN 1187265A CN 101821879A

JP 2011-057518A

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 31 頁

## (54) 名稱

用於製備鋰複合過渡金屬氧化物之前驅物及其製備方法

PRECURSOR FOR PREPARATION OF LITHIUM COMPOSITE TRANSITION METAL OXIDE AND  
METHOD FOR PREPARATION OF THE SAME

## (57) 摘要

本發明揭露一種用於製備鋰複合過渡金屬氧化物之過渡金屬前驅物，包括一如下列式 1 所示之複合過渡金屬化合物： $M(OH_{1-x})_{2-y} A_{y/n}$  (1)

其中，M 包括兩種或以上選自由 Ni、Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B、Cr、及第二週期過渡金屬所組成之群組；A 包括一種或多種  $OH_{1-x}$  以外之陰離子； $0 < x < 0.5$ ； $0.01 \leq y \leq 0.5$ ；且 N 係 A 之一氧化數。

根據本發明之該過渡金屬前驅物包括一特定之陰離子。利用該過渡金屬前驅物所製備之鋰複合過渡金屬氧化物，其包括該陰離子係均勻地分佈於鋰複合過渡金屬氧化物之表面及內部；以及一種基於該鋰複合過渡金屬氧化物之二次電池，從而發揮優異的功率及使用壽命之特性，以及高度的充電及放電效率。

Disclosed is a transition metal precursor used for preparation of lithium composite transition metal oxide, the transition metal precursor comprising a composite transition metal compound represented by the following Formula 1:  $M(OH_{1-x})_{2-y} A_{y/n}$  (1) wherein M comprises two or more selected from the group consisting of Ni, Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr and second period transition metals; A comprises one or more anions except  $OH_{1-x}$ ;  $0 < x < 0.5$ ;  $0.01 \leq y \leq 0.5$ ; and n is an oxidation number of A.

The transition metal precursor according to the present invention contains a specific anion. A lithium composite transition metal oxide prepared using the transition metal precursor comprises the anion homogeneously present on the surface and inside thereof, and a secondary battery based on the lithium composite transition metal oxide thus exerts superior power and lifespan characteristics, and high charge and discharge efficiency.

## 發明摘要

※ 申請案號：102107821

※ 申請日：102.3.6

※IPC 分類：

H01M 4/48 (2006.01)  
C01B 25/45 (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及其製備方法 /  
 PRECURSOR FOR PREPARATION OF LITHIUM COMPOSITE TRANSITION  
 METAL OXIDE AND METHOD FOR PREPARATION OF THE SAME

## 【中文】

本發明揭露一種用於製備鋰複合過渡金屬氧化物之過渡金屬前驅物，包括一如下列式 1 所示之複合過渡金屬化合物：



其中，M 包括兩種或以上選自由 Ni、Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B、Cr、及第二週期過渡金屬所組成之群組；A 包括一種或多種  $OH_{1-x}$  以外之陰離子； $0 < x < 0.5$ ； $0.01 \leq y \leq 0.5$ ；且 N 係 A 之一氧化數。

根據本發明之該過渡金屬前驅物包括一特定之陰離子。利用該過渡金屬前驅物所製備之鋰複合過渡金屬氧化物，其包括該陰離子係均勻地分佈於鋰複合過渡金屬氧化物之表面及內部；以及一種基於該鋰複合過渡金屬氧化物之二次電池，從而發揮優異的功率及使用壽命之特性，以及高度的充電及放電效率。

## 【英文】

Disclosed is a transition metal precursor used for preparation of lithium composite transition metal oxide, the transition metal precursor comprising a composite transition metal compound represented by the following Formula 1:



wherein

M comprises two or more selected from the group consisting of Ni, Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr and second period transition metals;

A comprises one or more anions except  $\text{OH}_{1-x}$ ;

$0 < x < 0.5$ ;

$0.01 \leq y \leq 0.5$ ; and

n is an oxidation number of A.

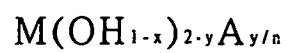
The transition metal precursor according to the present invention contains a specific anion. A lithium composite transition metal oxide prepared using the transition metal precursor comprises the anion homogeneously present on the surface and inside thereof, and a secondary battery based on the lithium composite transition metal oxide thus exerts superior power and lifespan characteristics, and high charge and discharge efficiency.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【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】**：



其中，M、x、y、n 如同說明書內容之定義。

# 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及其製備方法 / PRECURSOR FOR PREPARATION OF LITHIUM COMPOSITE TRANSITION METAL OXIDE AND METHOD FOR PREPARATION OF THE SAME

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於製備鋰複合過渡金屬氧化物之前驅物及其製備方法。更具體地，本發明關於一種包括一特定複合過渡金屬化合物之過渡金屬前驅物，其係用於製備鋰複合過渡金屬氧化物，以及該前驅物之製備方法。

## 【先前技術】

【0002】 隨著科技發展及對於移動裝置的需求增加，作為能量來源，二次電池的需求量也因此快速增加。於該些二次電池中，市售的鋰二次電池具有高能量密度及高電壓、壽命長及低自充特性，且被廣泛地使用。

【0003】 含鋰的鈷氧化物( $\text{LiCoO}_2$ )通常被用作為鋰二次電池中的陰極活性材料。可供使用的含鋰的錳氧化物，譬如具有層狀晶體結構的  $\text{LiMnO}_2$  以及具有尖晶石晶體結構的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ，且亦可使用含鋰的鎳氧化物( $\text{LiNiO}_2$ )。

【0004】 於上述陰極活性材料中， $\text{LiCoO}_2$  由於具有優異的物理性能(譬如優異的循環特性)，因此是最普遍使用的。

但  $\text{LiCoO}_2$  的穩定度低，且因原料鈷的資源限制而導致其成本昂貴。

【0005】 鋰錳氧化物，優選使用者譬如  $\text{LiMnO}_2$  及  $\text{LiMnO}_4$ ，其原因在於：錳作為一種原料，其含量豐富且環保，因此，在作為一種取代  $\text{LiCoO}_2$  的陰極活性材料的議題上備受關注。然而，該些鋰錳氧化物具有低電容、循環特性不佳的缺點。

【0006】 此外，鋰鎳氧化物（譬如  $\text{LiNiO}_2$ ）比鈷氧化物便宜，且當充電至 4.25V 時也具有較高的放電電容。特別是摻雜的  $\text{LiNiO}_2$  具有約 200 mAh/g 的可逆電容，該可逆電容高於  $\text{LiNiO}_2$  的電容（約 153 mAh/g）。因此，儘管平均放電電壓及體積密度較低，近年來，市售包括  $\text{LiNiO}_2$  做為陰極活性材料的電池其能量密度有所改善，因此積極地對於該些鎳系陰極活性材料投入大量的研究，以開發高容量的電池。

【0007】 在這方面，許多習知技術側重於  $\text{LiNiO}_2$  系陰極活性材料的特性及改善  $\text{LiNiO}_2$  的製程，並建議鋰過渡金屬氧化物中，部分的鎳可由其他的過渡金屬（譬如 Co 或 Mn）取代。然而， $\text{LiNiO}_2$  系陰極活性材料的缺點包括製備成本高、由電池產生的氣體所引起的膨脹、化學穩定性低、高 pH 尚未有令人滿意的解決方案。

【0008】 因此，在相關技術中，藉由將  $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  等材料塗布在鋰鎳-錳-鈷氧化物的表面，試圖提高電池的性能。在這種情況下，該物質僅置於鋰鎳-錳-鈷氧化物

的表面，不利地限制了原本預計想要達到的效果，並且需要一獨立的製程以將該些材料塗布在鋰鎳-錳-鈷氧化物的表面。

【0009】 然而，儘管進行了各種嘗試，仍然尚未開發出具有令人滿意表現的鋰複合過渡金屬氧化物。

### 【發明內容】

【0010】 因此，本發明之目的係在於解決上述及其他尚未獲得解決的技術問題。

【0011】 為了解決上述問題，發明人進行各種廣泛和深入的研究和實驗，結果開發出一種包括一複合過渡金屬化合物的前驅物，該複合過渡金屬化合物包括一特定的陰離子，並發現基於該前驅物所製得之鋰複合過渡金屬氧化物而製造之二次電池展現優異的功率和壽命特性，並且具備優異的充電/放電效率，基於此發現而完成本案之發明。

【0012】 因此，本發明提供一種用於製備鋰複合過渡金屬氧化物之過渡金屬前驅物，其係用於鋰二次電池之一種電極活性材料，該過渡金屬前驅物包括一如下列式 1 所示之複合過渡金屬化合物：



其中，M 包括兩種或以上選自由：Ni、Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B、Cr、及第二週期過渡金屬所組成之群組；A 包括一種或多種  $OH_{1-x}$  以外之陰離子； $0 < x < 0.5$ ； $0.01 \leq y \leq 0.5$ ；且 n 係 A 之一氧化數。

【0013】 鋰二次電池中，已知以包括特定陰離子(譬如：

F、 $\text{PO}_4^{3-}$ 或 $\text{CO}_3^{2-}$ )的鋰化合物摻雜或表面處理一電極活性材料，或將上述鋰化合物與鋰化合物混合的方法。譬如，一種習知方法建議藉由混合傳統鋰鎳系氧化物與具有特殊結構的磷酸鋰，以獲得一種用於二次電池的電極活性材料。另一種習知的方法係將磷酸鋰塗佈鋰錳系氧化物上作為電極活性材料，以防止錳離子由電解液中析出。

【0014】 然而，該些習知方法都需要額外的步驟，譬如在製備電極活性材料之後，以鋰化合物對該電極活性材料進行表面處理，從而使得鋰二次電池的製造成本增加。此外，由於特定的陰離子僅出現在電極活性材料的表面，因此很難達到原本所預期的效果。

【0015】 因此，根據本發明之過渡金屬前驅物係經一特定含量的一種或多種 $\text{OH}_{1-x}$ 之外的陰離子取代。本發明之發明人發現，當利用經陰離子取代的前驅物製備鋰複合過渡金屬氧化物時，陰離子可均勻地分佈於該鋰複合過渡金屬氧化物的表面或內部，並基於該前驅物製得二次電池係展現優異的功率及壽命，並且具有高度充電與放電效率。

【0016】 換言之，該特定的陰離子均勻地分佈於該鋰複合過渡金屬氧化物的表面或內部，改善了晶粒之間的離子傳導性並且降低生長的晶粒或晶體的尺寸，進而降低在活化過程中產生氧氣時的結構差異性、增加表面積，從而改善電池所需的效能（如：速度特性）。

【0017】 於式 1 中，M 係包括兩種或以上選自於上述所定義之元素。

【0018】 於一較佳實施例中，M 包括一種或以上過渡金屬選自由 Ni、Co、Mn 所組成之群組，並賦予該至少一過渡金屬之物理特性至該鋰複合過渡金屬氧化物。較佳為，M 包括兩種過渡金屬選自由 Ni、Co、及 Mn 所組成的群組、或所有的過渡金屬。

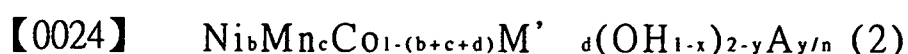
【0019】 此外，在式 1 中，關於陰離子 A 並沒有特別限制，只要陰離子 A 有助於改善晶粒之間的離子傳導性即可。

【0020】 於一較佳實施例中，A 包括一種或以上選自由  $\text{PO}_4$ 、 $\text{CO}_3$ 、 $\text{BO}_3$ 、及 F 所組成的群組。其中最佳為  $\text{PO}_4$ ，因為當鍵結至鋰時，其具有相當穩定的結構以及高鋰擴散係數，從而改善鋰複合過渡金屬氧化物的穩定性。

【0021】 當陰離子 A 的含量過高時，陰離子 A 干擾含有相同陰離子 A 的鋰複合過渡金屬氧化物之結晶化，使得活性材料的表現難以提升。而當含量過低時，則難以達到所預期的效果。以如上所述之該鋰複合過渡金屬氧化物的總含量（莫耳）為基準，A 在複合過渡金屬化合物中的含量較佳為 0.01 至 0.5 mol%，特別以不少於 0.03 且不大於 0.2 mol% 的含量較佳。

【0022】 作為參考，陰離子 A 的含量範圍係取決於如上所述之陰離子的氧化數。

【0023】 該複合過渡金屬化合物的一較佳實施例係包括如式 2 所示之複合過渡金屬化合物。



【0025】 其中， $0.3 \leq b \leq 0.9$ ； $0.1 \leq c \leq 0.6$ ； $0 \leq d \leq 0.1$ ； $b+c+d \leq 1$ ；

M' 包括一種、兩種或以上選自由 Al、Mg、Cr、Ti、Si、Cu、Fe、及 Zr 所組成之群組；且 A、x、y 及 n 係如上述式 1 之定義

【0026】 該複合過渡金屬化合物包括高含量的鎳，且特別適合用於製備高電容鋰二次電池的陰極活性材料。換言之，關於(b)之鎳的含量，如上述之定義，以總含量為基準（莫耳單位），相較於錳和鈷，鎳係以過剩的含量存在，其含量係 0.3 至 0.9。當鎳的含量低於 0.3 時，則難以獲得高電容，而當鎳的含量高於 0.9 時，不利的是，安全性大幅劣化。鎳的含量較佳為 0.33 至 0.8。

【0027】 此外，(c)之錳的含量係 0.1 至 0.6，較佳為 0.1 至 0.5，如上所述。

【0028】 在某些情況，該金屬 M' 可在 0.1 或以下的範圍內，被一種或以上選自由 Al、Mg、Cr、Ti、及 Si 所組成的群組取代，且較佳在 0.08 或以下的範圍內被取代。

【0029】  $(1-(b+c+d))$ 之鈷的含量係依據  $(b+c+d)$ 之鎳、錳及金屬 M' 的總合而改變。當鈷的含量太高時，因為高含量的鈷而使整體原料成本增加，且使可逆電容些微降低；而當鈷的含量過低時，難以獲得足夠的速率特性及高粉末密度的電池。因此，鎳、錳及金屬 M' 的  $(b+c+d)$  含量總和較佳為 0.05 至 0.4。

【0030】 這樣的過渡金屬化合物由於包括陰離子 A 而具有高振實密度。於一較佳實施例中，該過渡金屬化合物之振實密度為 1.5 至 2.5 g/cc。

【0031】 根據本發明之過渡金屬前驅物至少包括如式 1 之複合過渡金屬化合物。於一較佳實施例中，該過渡金屬前驅物包括 30 重量百分比或以上、較佳為 50 重量百分比或以上的複合過渡金屬化合物。

【0032】 與不包括式 1 之過渡金屬化合物之過渡金屬前驅物相比，利用鋰複合過渡金屬氧化物所製備的過渡金屬前驅物展現了優異的物理特性，該物理特性由隨後描述的實施例及實驗例中可清楚看見。

【0033】 過渡金屬前驅物的其餘組成成分是可變化的，譬如， $M(OH_{1-x})_2$ （其中，M 和 x 的定義同上述式 1 之定義）。

【0034】 本發明還提供式 1 之複合過渡金屬化合物，且該式 1 之複合過渡金屬化合物係一種未見於先前技術的新穎物質。

【0035】 包括該複合過渡金屬化合物之過渡金屬前驅物之製備，較佳為在製備過程中，利用引入一包括陰離子 A 的化合物而製得。如上所述，本發明的方法，並不需要額外的製程以使製得的鋰複合過渡金屬氧化物與包括陰離子 A 的化合物反應，該額外的製程不利於簡單、容易、及高經濟效率。此外，與不使用該前驅物的鋰複合過渡金屬氧化物相比，由前驅物所製備的鋰複合過渡金屬氧化物發揮優異的陰極活性材料性能。

【0036】 於下文中，將詳細地描述本發明之過渡金屬前驅物的製備方法。

【0037】 該過渡金屬前驅物可利用鹼性物質並透過共

沉澱法製備，其中溶解有一特定量的包括過渡金屬的鹽類以及包括陰離子 A 的化合物。

【0038】 共沉澱法係於一水溶液中同時沉澱兩種或以上種類的過渡金屬元素以製備過渡金屬前驅物的一種方法。於一具體實施例中，該包括兩種或以上種類過渡金屬元素的複合過渡金屬化合物，其之製備可混合所需莫耳比(依過渡金屬的含量而定)的含有過渡金屬的鹽類以製備一水溶液，再將上述水溶液與強鹼（譬如：氫氧化鈉）混合，並透過額外的添加劑（譬如：氨源），以選擇性地維持其 pH 值於鹼性範圍內。在此情況下，平均粒徑、粒徑分佈、及粒子密度，可藉由適當地控制溫度、pH 值、反應時間、漿料濃度、離子濃度等調整至所需的程度。該 pH 的範圍係 9 至 13，較佳為 10 至 12。必要時，上述步驟可以多個步驟進行。

【0039】 該含有過渡金屬的鹽類較佳為容易降解且具高揮發性的陰離子，其為硫酸鹽類或硝酸鹽類，特別是硫酸鹽類較佳。含有過渡金屬的鹽類舉例包括：硫酸鎳、硫酸鈷、硫酸錳、硝酸鎳、硝酸鈷、和硝酸錳，但不限於此。

【0040】 鹼性物質舉例包括氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰及類似者。該鹼性物質較佳為氫氧化鈉，但本發明並不限於此。

【0041】 此外，含有陰離子 A 的化合物可以  $Z_{x'} A_{y'}$  表示，其中，Z 係至少一選自由 Na、 $NH_4$ 、及 H 所組成之群組；A 為至少一選自由  $PO_4$ 、 $CO_3$ 、 $BO_3$  及 F 所組成之群組；且在  $0 < x' < 4$  且  $0 < y' < 4$  的條件下，滿足一方程式：(Z 之氧

化數  $\times x'$  ) + ( A 之氧化數  $\times y'$  ) = 0。於一較佳實施例中， $Zx' Ay'$  係至少一選自由  $Na_3PO_4$ 、 $(NH_4)_3PO_4$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、及  $(NH_4) H_2PO_4$  所組成之群組。

【0042】 化合物  $Zx' Ay'$  係溶解於水中，且該化合物在溶解於如上所定義的鹼性物質之後（較佳為溶於氫氧化鈉溶液中），較佳為以 0.01 至 0.5 mol% 的範圍內添加至反應槽中，並接著與過渡金屬鹽類反應以製得該前驅物。在某些情況下，該化合物可與其他含過渡金屬的鹽類一起加入。

【0043】 於一較佳實施例中，在共沉澱過程中，可進一步加入添加劑及/或鹼金屬碳酸鹽，該添加劑及/或鹼金屬碳酸鹽可與過渡金屬形成複合物。譬如，該添加劑可為銨離子源、乙烯二胺化合物、檸檬酸化合物或類似物。銨離子源的實例包括氨水、硫酸銨水溶液、硝酸銨水溶液、及類似物。該鹼金屬碳酸鹽可選自由碳酸銨、碳酸鈉、碳酸鉀以及碳酸鋰所組成的群組。必要時，也可使用兩種或以上的上述化合物之混合物。

【0044】 當同時考量含有過渡金屬之鹽類的量、pH 或類似者的時候，可適當地決定添加劑及鹼金屬碳酸鹽的含量。

【0045】 僅包括式 1 之過渡金屬化合物的過渡金屬前驅物的製備、或者除了式 1 之過渡金屬化合物外，還包括其他複合過渡金屬化合物的過渡金屬前驅物的製備，其中所根據的反應條件及細節將可透過隨後的實施例而清楚了解。

【0046】 本發明亦提供由該過渡金屬前驅物所製備的鋰複合過渡金屬氧化物。更具體地，鋰複合過渡金屬氧化物，其係一種用於鋰二次電池之陰極活性材料，可透過將該過渡金屬前驅物與一包含鋰之材料以煨燒方式反應而製得。

【0047】 該鋰複合過渡金屬氧化物，均勻地於該鋰複合過渡金屬氧化物的表面及內部包括該陰離子 A，從而表現出優異的電化學特性。陰離子 A 的含量可根據該複合過渡金屬化合物中以 A 取代的莫耳數而改變，但以鋰複合過渡金屬氧化物的總重為基準，較佳為 0.05 至 3 重量百分比。

【0048】 該鋰複合過渡金屬氧化物較佳用於鋰二次電池的電極活性材料，且可單獨使用或組合使用，或是可與其它習知的電極活性材料混合作為鋰二次電池中的電極活性材料。

【0049】 此外，鋰複合過渡金屬氧化物包括兩種或以上的過渡金屬，其具體實例包括，但不限於：經一種或以上過渡金屬取代之層狀化合物，該過渡金屬譬如鋰鈷氧化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) 或鋰鎳氧化物 ( $\text{LiNiO}_2$ )；經一種或以上過渡金屬取代之鋰錳氧化物；如式  $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （其中 M 包括 Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B、Cr、Zn、Ga、或其中兩種或以上之組合，且  $0.01 \leq y \leq 0.7$ ）所表示之鋰鎳系氧化物；以及以  $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_{1-(b+c+d)}\text{MdO}_{(2-e)}\text{Ne}$ （其中  $-0.5 \leq z \leq 0.5$ 、 $0.3 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $0 \leq e \leq 0.05$ 、 $b+c+d < 1$ 、M 係 Al、Mg、Cr、Ti、Si 或 Y，且 N = F、P 或 Cl）表示之鋰鎳鈷錳複合

氧化物，舉例如  $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、以及  $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

【0050】 該鋰複合過渡金屬氧化物，特別是包括 Co、Ni、及 Mn 之鋰過渡金屬氧化物為較佳。

【0051】 用於製備鋰複合過渡金屬氧化物之過渡金屬前驅物及包含鋰之材料間的反應條件係本領域中習知的技術，因此省略其詳細說明。

【0052】 本發明還提供一種包括該鋰複合過渡金屬氧化物作為一陰極活性材料之陰極，以及包括該陰極的鋰二次電池。

【0053】 譬如，陰極的製備係藉由將一包含陰極活性材料、一導電材料以及一黏著劑的混合物塗佈至一陰極電流集流器，接著乾燥，並可選擇性地於上述混合物中加入填料。

【0054】 陰極電流集流器通常製成具有 3 至 500  $\mu\text{m}$  之厚度。任何陰極電流集流器均可適用而無任何限制，只要其具有穩定的導電性，不會在電池的製造過程之中造成不利的化學變化。陰極電流集流器的具體實例包括不銹鋼、鋁、鎳、鈦、燒結碳、鋁、或經過碳、鎳、鈦或銀進行表面處理的鋁或不銹鋼。陰極電流集流器之表面上具有細微凹凸形狀，以提高黏附至陰極活性材料的黏著性。此外，可以使用任何型式的陰極電流集流器，包括膜、片、箔、網、多孔結構、泡沫、及不織布。

【0055】 以該包括陰極活性材料的混合物總重為基準，

導電材料通常以 1 至 20 重量百分比的量加入。任何的導電材料均可使用而無特別限制，只要其具有合適的導電性，不會在電池的製造過程之中造成不利的化學變化。導電材料的具體實例包括石墨、碳黑( 譬如炭黑 )、乙炔黑( acetylene black )、科琴黑 ( Ketjen black )、槽法炭黑 ( channel black )、爐黑( furnace black )、燈黑( lamp black )、及熱裂炭黑( thermal black )；導電纖維，譬如碳纖維和金屬纖維；金屬粉末，譬如：氟化碳粉末、鋁粉、及鎳粉；導電晶鬚 ( conductive whiskers )，譬如氧化鋅和鈦酸鉀；導電性金屬氧化物，譬如二氧化鈦；以及聚亞苯基衍生物。

【0056】 該黏著劑係一種用於增強電極活性材料黏附至導電材料及電流集流器黏著性的成分。以包括陰極活性材料的混合物總重為基準，黏著劑通常以 1 至 20 重量百分比的量加入。黏著劑具體實例包括：聚偏二氟乙烯 ( polyvinylidene fluoride )、聚乙烯醇 ( polyvinyl alcohol )、羧甲基纖維素 ( carboxymethylcellulose (CMC) )、澱粉 ( starch )、羥丙基纖維素 ( hydroxypropylcellulose )、再生纖維素 ( regenerated cellulose )、聚乙烯基吡咯烷酮 ( polyvinyl pyrrolidone )、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、苯乙烯丁二烯橡膠( styrene butadiene rubbers )、氟橡膠 ( fluororubbers )、以及各種共聚物。

【0057】 該填料可選擇性地加入以抑制陰極的擴張。任

何填料均可使用無任何限制，只要其不會在電池製造的過程之中造成不利的化學變化，且係一種纖維材料。填料的具體實例包括：烯烴聚合物，如聚乙烯及聚丙烯；以及纖維材料，如玻璃纖維和碳纖維。

【0058】 該鋰二次電池通常包括陰極、陽極、隔離膜、以及包括鋰鹽之非水電解質，以及根據本發明之鋰二次電池的其他成份，將於下文詳細描述。

【0059】 陽極係藉由塗覆陽極材料至一陽極電流集流器，接著乾燥，並可選擇性地進一步添加上述成份而製得。

【0060】 做為陽極活性材料的具體實例包括碳，如硬質碳、石墨類碳；金屬複合氧化物，譬如  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、 $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$  ( $\text{Me} : \text{Mn}、\text{Fe}、\text{Pb}、\text{Ge} ; \text{Me}' : \text{Al}、\text{B}、\text{P}、\text{Si}、$ 一族、二族及三族元素、鹵素； $0 < x \leq 1 ; 1 \leq y \leq 3 ; 1 \leq z \leq 8$ )；鋰金屬；鋰合金；矽系合金；錫系合金；金屬氧化物，譬如： $\text{SnO}、\text{SnO}_2、\text{PbO}、\text{PbO}_2、\text{Pb}_2\text{O}_3、\text{Pb}_3\text{O}_4、\text{Sb}_2\text{O}_3、\text{Sb}_2\text{O}_4、\text{Sb}_2\text{O}_5、\text{GeO}、\text{GeO}_2、\text{Bi}_2\text{O}_3、\text{Bi}_2\text{O}_4、$ 以及  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ；導電聚合物，譬如：聚乙炔；鋰鈷鎳系材料及類似者。

【0061】 陰極電流集流器通常製成具有 3 至 500  $\mu\text{m}$  之厚度。任何陰極電流集流器均可適用而無任何限制，只要其具有穩定的導電性，不會在電池的製造過程之中造成不利的化學變化。陰極電流集流器的具體實例包括銅、不銹鋼、鋁、鎳、鈦、燒結碳、鋁、或經過碳、鎳、鈦或銀進行表面處理的銅或不銹鋼、及鋁-鎳合金。與陰極電流集流器相同，陽極電流集流器的表面上包括細微凹凸形狀，以

提高黏附至陽極活性材料的黏著性。此外，可以使用任何型式的陰極電流集流器，包括膜、片、箔、網、多孔結構、泡沫、及不織布。

【0062】 隔離膜係插置於陰極和陽極之間。關於隔離膜，可使用具有高離子滲透性和機械強度的絕緣薄膜。一般隔離膜具有 0.01 至 10  $\mu\text{m}$  直徑的孔洞，且厚度為 5 至 300  $\mu\text{m}$ 。作為隔離膜，可使用烯烴聚合物製成的片體或不織布，譬如聚丙烯及/或玻璃纖維或聚乙烯，其具有化學抗性和疏水性。當使用固體電解質，譬如聚合物作為電解質時，該固體電解質可同時作為隔離膜及電解質。

【0063】 該包括鋰的、非水性的電解質係由非水電解質及鋰鹽所組成，較佳電解質之具體實例包括非水有機溶劑、有機固體電解質、無機固體電解質及類似者。

【0064】 非水電解質的具體實例包括：非質子性有機溶劑，如 N-甲基-2-吡咯烷酮 (N-methyl-2-pyrrolidinone)、碳酸丙烯酯 (propylene carbonate)、碳酸亞乙酯 (ethylene carbonate)、碳酸亞丁酯 (butylene carbonate)、碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate)、碳酸二乙酯 (diethyl carbonate)、 $\gamma$ -丁內酯 (gamma-butyrolactone)、1,2-二甲氧基乙烷 (1,2-dimethoxy ethane)、四氫呋喃 (tetrahydrofuran)、2-甲基四氫呋喃 (2-methyl tetrahydrofuran)、二甲亞砜 (dimethylsulfoxide)、1,3-二氧戊環 (1,3-dioxolane)、甲醯胺 (formamide)、二甲基甲醯胺 (dimethylformamide)、二氧戊環 (dioxolane)、乙腈 (acetonitrile)、硝基甲烷

(nitromethane)、甲酸甲酯 (methyl formate)、乙酸甲酯 (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)、甲基環丁砜 (methyl sulfolane)、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮 (1,3-dimethyl-2-imidazolidinone)、碳酸亞丙酯衍生物 (propylene carbonate derivatives)、四氫呋喃衍生物 (tetrahydrofuran derivatives)、醚 (ether)、丙酸甲酯 (methyl propionate)、以及丙酸乙酯 (ethyl propionate)。

【0065】 有機固體電解質的具體實例包括：聚乙烯衍生物 (polyethylene derivatives)、聚環氧乙烷衍生物 (polyethylene oxide derivatives)、聚環氧丙烷衍生物 (polypropylene oxide derivatives)、磷酸酯聚合物 (phosphoric acid ester polymers)、聚攪拌賴氨酸 (poly agitation lysine)、聚酯硫醚 (polyester sulfide)、聚乙烯醇 (polyvinyl alcohols)、聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride)、以及含離子性解離基團的聚合物。

【0066】 無機固體電解質的具體實例包括：鋰的氮化物、鹵化物、及硫酸鹽，譬如： $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、及  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 。

【0067】 鋰鹽係一種易溶於上述非水電解質的材料，且具體實例包括： $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼烷鋰 (chloroborane lithium)、低級脂族羧酸鋰 (lower aliphatic carboxylic acid lithium)、四苯基硼酸鋰 (lithium tetraphenyl borate) 及醯亞胺。

【0068】 此外，爲了提高充電/放電特性及阻燃性，譬如，吡啶 (pyridine)、亞磷酸三乙酯 (triethylphosphite)、三乙醇胺 (triethanolamine)、環醚 (cyclic ether)、乙二胺 (ethylenediamine)、正甘醇二甲醚 (n-glyme)、六磷酸磷醯三胺 (hexaphosphoric triamide)、硝基苯衍生物 (nitrobenzene derivatives)、硫、醯亞胺染料 (quinone imine dyes)、N-取代噁唑烷酮 (N-substituted oxazolidinone)、N, N-取代的咪唑烷 (N,N-substituted imidazolidine)、乙二醇二烷基醚 (ethylene glycol dialkyl ether)、銨鹽 (ammonium salts)、吡咯 (pyrrole)、2 - 甲氧基乙醇 (2-methoxy ethanol)、三氯化鋁 (aluminum trichloride)、或類似者可加入至該非水電解質中。必要時，爲了賦予其不燃性，該非水電解質可進一步包括含鹵素的溶劑，譬如：四氯化碳 (carbon tetrachloride) 及三氟乙烯 (ethylene trifluoride)。此外，爲了改善高溫儲存特性，該非水電解質可另外包括二氧化碳氣體、並可進一步包括氟代碳酸乙烯酯 (FEC)、丙烯磺內酯 (PRS) 或氟代碳酸亞丙酯 (FPC)。

【0069】 由前述可知，使用根據本發明之利用該經特定陰離子取代的過渡金屬前驅物所製備的鋰複合過渡金屬氧化物，其包括該過渡金屬前驅物均勻地分布於該鋰複合過渡金屬氧化物的表面及內部，進而提供具有高度充放電效

率的鋰二次電池。用於製備鋰複合過渡金屬氧化物之製備方法，因為添加包括特定陰離子之化合物的緣故，不需額外的製程步驟，進而達到簡單、容易及經濟效率的效果。

### 【圖式簡單說明】

【0070】 無

### 【實施方式】

【0071】 現在，本發明將參考下面的實施例更詳細地加以說明。該些實施例僅用以說明本發明，不應被解釋為意圖限制本發明的範圍和精神。

【0072】 [實施例 1]

【0073】 於濕式反應器的 3L 水槽中加入 2L 的蒸餾水，並且將氮氣以 1L/min 的速度，持續地注入該水槽中以移除溶解的氧氣。此時，利用溫度維持裝置使水槽中蒸餾水的溫度維持在 45 至 50°C。此外，馬達組設於水槽外，利用連接至馬達的葉輪，以 1,000 至 1,200 rpm 的速度攪拌水槽中的蒸餾水。

【0074】 硫酸鎳、硫酸鈷、硫酸錳以 0.40 : 0.20 : 0.40 (莫耳比) 的比例混合以製備濃度為 1.5M 之過渡金屬水溶液。除此之外，並製備一 3M 的氫氧化鈉水溶液，該氫氧化鈉水溶液中並含有 0.1 mol% 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 。上述過渡金屬水溶液藉由計量幫浦以 0.18 L/時持續地泵送至濕式反應器的水槽中。該氫氧化鈉水溶液泵送的量是可變的，以使濕式反應器的水槽中的蒸餾水維持在 pH 為 11.0 至 11.5，並利用與水槽連接的控制裝置以控制水槽中的蒸餾水的 pH 值。在此

同時，濃度為 30% 的氨水溶液亦作為一種添加劑，以 0.035L 至 0.04L/hr 的速度持續地泵送至反應器中。藉由控制氫氧化鈉與氨水溶液的流速，使濕式反應器水槽中溶液的平均停留時間調整至約 5 至 6 小時。當水槽中的反應達到穩定狀態後，所獲得的產物係靜置一留置時間，以合成高密度的複合過渡金屬前驅物。

【0075】 當反應達到穩定狀態後，由組設於水槽一側頂部的溢流管，藉由持續地反應過渡金屬水溶液之過渡金屬離子、氫氧化鈉中的氫氧根離子以及氨水溶液中的氨離子 20 小時後，連續製得一鎳-鈷-錳複合過渡金屬前驅物。

【0076】 以此獲得的複合過度金屬前驅物以蒸餾水洗滌數次，並於 120°C 恆溫下乾燥 24 小時，以獲得一鎳-鈷-錳複合過渡金屬前驅物。

【0077】 [實施例 2]

【0078】 除了使用含有 0.2 mol% 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  的氫氧化鈉水溶液以外，以與實施例 1 相同的方法製備一過渡金屬前驅物。

【0079】 [實施例 3]

【0080】 除了使用含有 0.5 mol% 的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  的氫氧化鈉水溶液以外，以與實施例 1 相同的方法製備一過渡金屬前驅物。

【0081】 [實施例 4]

【0082】 除了以 0.1 mol% 的  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  取代  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  以外，以與實施例 1 相同的方法製備一過渡金屬前驅物。

【0083】 [比較例 1]

【0084】 除了使用不含  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  的 3M 氫氧化鈉水溶液以外，以與實施例 1 相同的方法製備一過渡金屬前驅物。

【0085】 [實驗例 1]  $\text{PO}_4$  離子含量分析

【0086】 將實施例 1 至 4 以及比較例 1 所製得的過渡金屬前驅物各取 0.01 g，準確地秤重後加入 50 mL 的康寧管 (corning tube) 中，並逐滴添加少量的酸，隨後搖動之。混合的樣品溶解而成澄清狀態，且透過離子色譜分析法 (Diones 公司製造，型號為 DX500) 測量樣品中  $\text{PO}_4$  離子的濃度。結果如下表 1 所示。

【0087】 <表 1>

樣品	$\text{PO}_4$ 離子含量 (wt%)
實施例 1	0.19
實施例 2	0.40
實施例 3	1.05
實施例 4	0.20
比較例 1	0

【0088】 如表 1 離子色譜分析法的結果可見，前驅物中  $\text{PO}_4$  離子的含量隨著前驅物的量增加而產生線性增加。

【0089】 [實驗例 2] 測量振實密度

【0090】 將實施例 1 至 4 以及比較例 1 製得的過渡金屬前驅物以粉體物性儀（由 Seishin 貿易有限公司製造）輕叩 1,000 次或以上以測試其振實密度。

【0091】 <表 2>

樣品	PO <sub>4</sub> 離子含量 (wt%)
實施例 1	1.92
實施例 2	2.04
實施例 3	2.20
實施例 4	1.95
比較例 1	1.71

【0092】 如表 2 離子色譜分析法的結果可見，與比較例的前驅物相比，該含有 PO<sub>4</sub> 的前驅物的實施例中，具有極高的振實密度。

【0093】 [實施例 5 至 8]

【0094】 實施例 1 至 4 所製得之鎳-鈷-錳複合過渡金屬前驅物，分別與 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 以 1 : 1 的比例混合（重量比），並以 5°C / 分的速度加熱，接著在 950°C 下鍛燒 10 小時以製得 Li[Ni<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.4</sub>]O<sub>2</sub> 之陰極活性材料粉末。

【0095】 以此製得的陰極活性金屬粉末、作為導電材料之 Denka、作為黏結劑之 KF1100 係以 95 : 2.5 : 2.5 的重量

比例混合以製得一漿料，並均勻地塗佈於具有 20  $\mu\text{m}$  厚度的鋁箔上。該鋁箔於 130°C 下乾燥以製得一用於鋰二次電池的陰極。

【0096】 利用該用於鋰二次電池的陰極製造一 2016 硬幣型電池，該鋰金屬箔作為相對電極（陽極），將聚乙烯膜作為隔離膜（Celgard，厚度為 20  $\mu\text{m}$ ），且 1M  $\text{LiPF}_6$  的液態電解液的混合溶劑含有碳酸亞乙酯（ethylene carbonate）、二亞甲基碳酸酯（dimethylene carbonate）、以及碳酸二乙酯（diethyl carbonate），其比例為 1 : 2 : 1。

【0097】 [比較例 2]

【0098】 比較例 1 所製得之鎳-鈷-錳複合過渡金屬前驅物與  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  以 1 : 1 的比例混合（重量比），並以 5°C / 分的速度加熱，接著在 950 °C 下鍛燒 10 小時以製備  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$ 。以此製得之  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$  與 1% 重量百分比的  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  混合以製備陰極活性材料粉末。

【0099】 以此製得的陰極活性金屬粉末、作為導電材料之 Denka、作為黏結劑之 KF1100 係以 95 : 2.5 : 2.5 的重量比例混合製得一漿料，並均勻地塗佈於具有 20  $\mu\text{m}$  厚度的鋁箔上。該鋁箔於 130°C 下乾燥以製得一用於鋰二次電池的陰極。

【00100】 利用該用於鋰二次電池的陰極製造一 2016 硬幣型電池，該鋰金屬箔作為相對電極（陽極），將聚乙烯膜作為隔離膜（Celgard，厚度為 20  $\mu\text{m}$ ），且 1M  $\text{LiPF}_6$  的液態電解液的混合溶劑含有碳酸亞乙酯（ethylene carbonate）、

二亞甲基碳酸酯 (dimethylene carbonate)、以及碳酸二乙酯 (diethyl carbonate)，其比例為 1 : 2 : 1。

【00101】 [比較例 3]

【00102】 比較例 1 所製得之鎳-鈷-錳複合過渡金屬前驅物與  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  以 1 : 1 的比例混合 (重量比)，並以  $5^\circ\text{C}/\text{分}$  的速度加熱，接著在  $950^\circ\text{C}$  下鍛燒 10 小時以製備  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$ 。以此製得之  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$  之全表面利用機械融合使其覆上 1% 重量百分比的  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ，製得陰極活性材料粉末，且利用與比較例 2 相同的方法製造一 2016 硬幣型電池。

【00103】 [比較例 4]

【00104】 比較例 1 所製得之鎳-鈷-錳複合過渡金屬前驅物與  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  以 1 : 1 的比例混合 (重量比)，並以  $5^\circ\text{C}/\text{分}$  的速度加熱，接著在  $950^\circ\text{C}$  下鍛燒 10 小時以製備  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$ 。接著，利用與比較例 2 相同的方法製造一 2016 硬幣型電池。

【00105】 [實驗例 3]

【00106】 關於實施例 5 至 8 及比較例 2 至 4 所製得之硬幣型電池，其在 3.0 至 4.25V 時的陰極活性材料的電性，以電化學分析儀 (Toyo 系統，Toscat 3100U) 進行評估。其結果於下表 3 中所示。

【00107】 <表 3>

樣品	起始充/放電容量 (mAh/g)	起始充/放電效率 (%)
----	------------------	--------------

實施例 5 (實施例 1)	159.1	90.1
實施例 6 (實施例 2)	161.2	91.2
實施例 7 (實施例 3)	160.4	90.6
實施例 8 (實施例 4)	159.3	90.3
比較例 2	156.8	88.9
比較例 3	157.4	89.1
比較例 4	157.7	89.2

【00108】 由表 3 可以看出，根據實施例，利用經  $\text{PO}_4$  處理的前驅物所製得的電池展現較佳的充電/放電效率，且因此增加其放電電容。相較於實施例的電池，比較例的電池則展現了低的充電/放電電容及效率。

【00109】 [實驗例 4]

【00110】 實施例 5 至 8 及比較例 2 至 4 所製得的硬幣型電池以 0.2C 充電，並以 0.2C 和 2C 放電，據此對於其速率

特性進行評估。

【00111】 <表 4>

樣品	速率特性 2C/0.2C (%)
實施例 5(實施例 1)	90.4
實施例 6(實施例 2)	91.5
實施例 7(實施例 3)	90.3
實施例 8(實施例 4)	90.1
比較例 2	88.7
比較例 3	89.1
比較例 4	88.7

【00112】 由表 4 可以看出，根據實施例，利用經  $\text{PO}_4$  處理的前驅物所製得的電池展現改善的速率特性，且特別是，根據實施例 6，利用經 0.2 mol% 的  $\text{PO}_4$  處理的前驅物所製得之電池展現了最佳的性能。相較於實施例的電池，使用未經  $\text{PO}_4$  處理的前驅物的比較例的電池，展現差的 2C 速率特性。

【00113】 雖然本案說明書較佳實施例已公開作為展示用途，然而對於本領域具有通常知識者，在不悖離本案發

明如隨附之申請專利範圍之範圍及精神的情況下，可進行任何的修飾、添加及替換。

**【符號說明】**

【00114】 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】(請換頁單獨記載)**

無

## 申請專利範圍

1. 一種用於製備鋰複合過渡金屬氧化物之過渡金屬前驅物，其包括一如下列式1所示之複合過渡金屬化合物：



其中，

M包括兩種或以上選自由：Ni、Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B、Cr、及第二週期過渡金屬所組成之群組；

A包括一種或多種OH<sub>1-x</sub>以外之陰離子；

$$0 < x < 0.5；$$

$$0.01 \leq y \leq 0.5；且$$

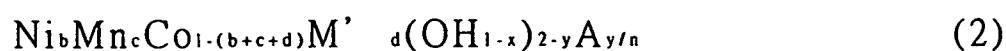
n係A之一氧化數。

2. 如申請專利範圍第1項所述之過渡金屬前驅物，其中，M包括一種或以上選自由：Ni、Co、及Mn所組成之群組之過渡金屬。

3. 如申請專利範圍第1項所述之過渡金屬前驅物，其中，A包括一種或多種選自由：PO<sub>4</sub>、CO<sub>3</sub>、BO<sub>3</sub>、及F所組成之群組。

4. 如申請專利範圍第1項所述之過渡金屬前驅物，其中，A為PO<sub>4</sub>。

5. 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係為一如下列式2所示之複合過渡金屬化合物：



其中，

$$0.3 \leq b \leq 0.9 ;$$

$$0.1 \leq c \leq 0.6 ;$$

$$0 \leq d \leq 0.1 ;$$

$$b+c+d \leq 1 ;$$

M' 包括一種、兩種或以上選自由Al、Mg、Cr、Ti、Si、Cu、Fe、及Zr所組成之群組；並且

A、x、及y係如同申請專利範圍第1項之定義。

6. 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振實密度（tap density）為1.5至2.5 g/cc。

7. 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之總含量為基準，該複合過渡金屬化合物之含量係佔30重量百分比或以上。

8. 一種複合過渡金屬化合物，如下列式1所示：



其中，M、A、x及y係如同申請專利範圍第1項之定義。

9. 一種如申請專利範圍第1項所述之如式1所示之複合過渡金屬化合物之製備方法，該製備方法包括：將一用於製備前驅物之過渡金屬鹽類與0.01至0.5 mol%之Zx' Ay' 進行反應；

其中，Z包括至少一種選自由：Na、NH<sub>4</sub>、及H所組成之群組；

A包括至少一選自由：PO<sub>4</sub>、CO<sub>3</sub>、BO<sub>3</sub>及F所組成之群組；  
以及

在 $0 < x' < 4$ 且 $0 < y' < 4$ 的條件下，滿足一氧化數方程式： $(Z \times x' \text{ 之一氧化數}) + (A \times y' \text{ 之一氧化數}) = 0$ 。

10. 如申請專利範圍第9項所述之方法，其中，該用於製備一前驅物之過渡金屬鹽類係硫酸鹽類。

11. 如申請專利範圍第10項所述之製備方法，其中，該硫酸鹽類係至少一選自由：硫酸鎳、硫酸鈷、及硫酸錳所組成之群組。

12. 如申請專利範圍第9項所述之製備方法，其中，該 $Zx' Ay'$ 係至少一選自由： $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、及 $(\text{NH}_4) \text{H}_2\text{PO}_4$ 所組成之群組。

13. 如申請專利範圍第9項所述之製備方法，其中，該 $Zx' Ay'$ 係在溶解於水或氫氧化鈉後，再加入至一反應器中。

14. 一種利用如申請專利範圍第1項所述之該過渡金屬前驅物所製備之鋰複合過渡金屬氧化物，其包括該陰離子A，該陰離子A係均勻地分佈於鋰複合過渡金屬氧化物之表面及內部。

15. 如申請專利範圍第14項所述之鋰複合過渡金屬氧化物，其中，以該鋰複合過渡金屬氧化物之總含量為基準，該陰離子A之含量係佔0.05至3重量百分比。

16. 一種鋰二次電池，其包括如申請專利範圍第14項所述之該鋰複合過渡金屬氧化物作為一陰極活性材料。