



(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 I615358 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：103125633

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 25 日

(51)Int. Cl. : C01G45/12 (2006.01)

H01M4/36 (2006.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/131 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

H01M10/42 (2006.01)

(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

(56)參考文獻：

CN 101887972A

JP 11-176441A

JP 2011-219354A

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：4 共 38 頁

(54)名稱

多晶型氧化錳鋰粒子，其製備方法，以及含彼之陰極活性材料

POLYCRYSTALLINE LITHIUM MANGANESE OXIDE PARTICLES, PREPARATION METHOD THEREOF, AND CATHODE ACTIVE MATERIAL INCLUDING THE SAME

(57)摘要

本發明提出如化學式 1 所示之多晶型氧化錳鋰粒子及其製備方法：<化學式 1> $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y-f)}\text{Al}_y\text{M}_f\text{O}_{(4-z)}$

其中 M 是選自由下列所組成的組群中的任一者：硼(B)、鈷(Co)、鈮(V)、鐳(La)、鈦(Ti)、鎳(Ni)、鋯(Zr)、釔(Y)、與鎵(Ga)，或彼等之二或多種元素， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 < y \leq 0.2$ ， $0 < f \leq 0.2$ ，與 $0 \leq z \leq 0.2$ 。

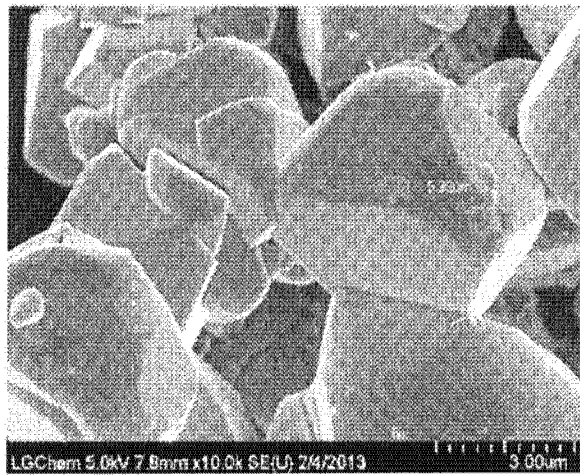
根據本發明之具體實施例，在結構上使該多晶型氧化錳鋰粒子安定可克服限制，例如楊-泰勒(Jahn-Teller)晶格形變與 Mn^{2+} 溶解。因此，可改良二次電池之壽命特性與充電及放電容量特性。

Provided are polycrystalline lithium manganese oxide particles represented by Chemical Formula 1 and a method of preparing the same: <Chemical Formula 1> $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y-f)}\text{Al}_y\text{M}_f\text{O}_{(4-z)}$ where M is any one selected from the group consisting of boron (B), cobalt (Co), vanadium (V), lanthanum (La), titanium (Ti), nickel (Ni), zirconium (Zr), yttrium (Y), and gallium (Ga), or two or more elements thereof, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < f \leq 0.2$, and $0 \leq z \leq 0.2$.

According to an embodiment of the present invention, limitations, such as the Jahn-Teller distortion and the dissolution of Mn^{2+} , may be addressed by structurally stabilizing the polycrystalline lithium manganese oxide particles. Thus, life characteristics and charge and discharge capacity characteristics of a secondary battery may be improved.

指定代表圖：

圖 1



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)

多晶型氧化錳鋰粒子，其製備方法，以及含彼之陰極活性材料

Polycrystalline lithium manganese oxide particles, preparation method thereof, and cathode active material including the same

【技術領域】

[0001] 本發明係關於多晶型氧化錳鋰粒子，其製備方法，以及含彼之鋰二次電池的陰極活性材料。

【先前技術】

[0002] 鑒於對環保問題的關心不斷增加，人們業已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] 人們已積極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 ）具有耐熱性極好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目增加而減少。這是由於稱為「楊-泰勒晶格形變（Jahn-Teller distortion）」的結構改變，即放電（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。容量衰減之原因也可包括錳溶於電解液的現象。

[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 至 1.1 倍之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之相轉變的方法進行大量研究。

[0009] 相較於化學計量的 LiMn_2O_4 之容量衰減，這些方法可使容量衰減降低，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] Korean Patent Application Laid-Open Publication
No. 10-2011-0076905

【發明內容】

技術難題

[0013] 本發明之一方面提出藉由克服限制，例如楊-泰勒（Jahn-Teller）晶格形變與 Mn^{2+} 溶解而能改良二次電池之壽命特性與充電及放電容量特性的多晶型氧化錳鋰粒子。

[0014] 本發明之另一方面提出製備多晶型氧化錳鋰粒子的方法，其中優於濕式法所製造的氧化錳鋰的二次電池特性不僅可藉由低製造成本的乾式法而得到，而且晶體可容易地在低溫生長及可使乾混過程中的不均勻反應減到最少。

[0015] 本發明之另一方面提出陰極活性材料及含該多晶型氧化錳鋰粒子的陰極。

[0016] 本發明之另一方面提出含該陰極的鋰二次電池。

技術解決方案

[0017] 根據本發明之一方面，本發明提出如化學式 1 所示之多晶型氧化錳鋰粒子，

[0018] <化學式 1>

[0019] $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y-f)}\text{Al}_y\text{M}_f\text{O}_{(4-z)}$

[0020] 其中 M 是選自由下列所組成的組群中的任一者：硼（B）、鈷（Co）、釩（V）、鐳（La）、鈦（Ti）、鎳（Ni）、鋯（Zr）、釔（Y）、與鎵（Ga），或彼等之二或多種元素， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 < y \leq 0.2$ ， $0 < f \leq 0.2$ ，與 $0 \leq z \leq 0.2$ 。

[0021] 根據本發明之另一方面，本發明提出製備如化學式 1 所示之多晶型氧化錳鋰粒子的方法，其包含：

（i）得到含多晶型錳前驅物、鋰前驅物與助燒結劑之前驅物混合物；與（ii）把步驟（i）所得之前驅物混合物燒結。

[0022] 根據本發明之另一方面，本發明提出含該多晶型氧化錳鋰粒子的陰極活性材料。

[0023] 根據本發明之另一方面，本發明提出含該陰極活性材料的陰極。

[0024] 根據本發明之另一方面，本發明提出含該陰極的鋰二次電池。

有利功效

[0025] 根據本發明之一具體實施例，由於藉由在結構上使該多晶型氧化錳鋰粒子安定可克服限制，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。

[0026] 而且，根據依照本發明之一具體實施例的製備方法，由於該多晶型氧化錳鋰粒子可容易地在低溫生長及可藉由加入少量的助燒結劑與可使用低製造成本的乾式法使乾混過程中的不均勻反應減到最少，因此可提供具有出色電池特性的二次電池。

【圖式簡單說明】

[0027] 本發明說明書的附圖圖示了示範的本發明之較佳的實施例，且可以連同後文的本發明之詳細說明進一步了解本發明之科學概念，因此不應只憑這些圖示的內容來說明本發明。

[0028] 圖 1 圖示本發明之實施例 1 所製備的多晶型氧化錳鋰粒子之橫剖面掃描電子顯微鏡（SEM）影像；

[0029] 圖 2 圖示比較例 1 所製備的氧化錳鋰粒子之橫剖面 SEM 影像；

[0030] 圖 3 圖示比較例 4 所製備的氧化錳鋰粒子之橫剖面 SEM 影像；及

[0031] 圖 4 是本發明之實施例 1 所製備的多晶型氧化錳鋰粒子之 X 射線繞射分析結果。

【實施方式】

進行發明之方式

[0032] 在下面，會更詳細說明本發明使大家得以更清楚地了解本發明。

[0033] 請理解本發明說明書與申請專利範圍中所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。請進一步理解該單字或術語應被理解為具有和彼在相關技術與本發明之技術思想方面的意義一致的意義，其係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。

[0034] 根據本發明之一具體實施例的多晶型氧化錳鋰粒子可如下面化學式 1 所示：

[0035] <化學式 1>

[0036] $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y-f)}\text{Al}_y\text{M}_f\text{O}_{(4-z)}$

[0037] 其中 M 是選自由下列所組成的組群中的任一者：硼 (B)、鈷 (Co)、釩 (V)、鐳 (La)、鈦 (Ti)、鎳 (Ni)、鋯 (Zr)、釔 (Y)、與鎵 (Ga)，或彼等之二或多種元素， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 < y \leq 0.2$ ， $0 < f \leq 0.2$ ，與 $0 \leq z \leq 0.2$ 。

[0038] 在這種情況下，當化學式 1 的 z 不為 0 時，該化合物可含有氧空位。在本發明中，吾人希望 $z=0$ ，因為沒有氧空位有益於安定的層狀結構的形成。

[0039] 一般來說，針狀結構 LiMn_2O_4 有限制，該限制例如由於結構上有鋰移動通道之特性導致鋰離子快速擴散的可能性、高容量但在高電壓範圍內電解液不安定、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。

[0040] 具體地說，在 LiMn_2O_4 中，在晶格中的鋰離子不足或在大電流放電情形， Mn^{3+} 相對比 Mn^{4+} 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，可降低結構之可逆性。

[0041] 而且，當電極表面上不安定的 Mn^{3+} 通過 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+} 離子溶於酸性電解液中而使活性材料含量減少，而溶解之 Mn^{2+} 離子在陽極沉澱為金屬而妨礙了鋰離子的移動，最後 Mn 離子溶解造成容量衰減。因此，Mn 離子溶解會降低二次電池之壽命特性。

[0042] 特性確定為陰極活性材料的針狀結構 LiMn_2O_4 的重要因素可包括 LiMn_2O_4 粒子的大小、形狀、結構、與化學組成。

[0043] 根據本發明之一具體實施例，如化學式 1 所示之多晶型氧化錳鋰粒子藉由具有弧形圓邊（如圖 1 所示，該氧化錳鋰的邊緣（角部）比一般氧化錳鋰的更鈍）而可改良二次電池之壽命特性與充電及放電容量特性，且由於該多晶型氧化錳鋰粒子的結構安定因此使楊-泰勒（Jahn-Teller）晶格形變與 Mn^{2+} 溶解減到最少。

[0044] 在根據本發明之具體實施例的多晶型氧化錳鋰粒子中，術語「多晶」表示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、最佳地 150 nm 到 210 nm 的晶體粒子構成的晶體。

[0045] 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。該多晶可指次級粒子形式（其中初級粒子被聚結），且可為球形或近似球形的多晶。

[0046] 在根據本發明之具體實施例的多晶型氧化錳鋰粒子中，該次級粒子（其中初級粒子被聚結）的平均粒徑（ D_{50} ）可為在 5 μm 到 20 μm 範圍內。在該次級粒子之平均粒徑小於 5 μm 情形，可能使該多晶型氧化錳鋰粒子之安定性降低，及在該次級粒子之平均粒徑大於 20 μm 情形，可能使該二次電池之輸出特性降低。

[0047] 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。根據本發明之具體實施例的粒子之平均粒徑（ D_{50} ）可使用（例如）雷射繞射法測定。該雷射繞射法一般可測定從亞微米到幾個 mm 範圍內的粒徑，且可得到高重複性及高分辨率結果。

[0048] 可以下列方式進行測定根據本發明之具體實施例的多晶型氧化錳鋰粒子之平均粒徑（ D_{50} ）的方法：例如將該多晶型氧化錳鋰粒子分散於溶液中，將該溶液導入商業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的在累積粒徑分布的 50% 處之平均粒徑（ D_{50} ）。

[0049] 而且，根據本發明之具體實施例，可使用 X

射線繞射分析來定量分析該多晶型氧化錳鋰粒子之初級粒子的平均晶體直徑。例如，將該多晶型氧化錳鋰粒子放進試樣座中，對用 X 射線照射該粒子而得到繞射數據進行分析，以便可定量分析該初級粒子的平均晶體直徑。

[0050] 根據本發明之具體實施例的多晶型氧化錳鋰粒子具有一形式，其中在針狀氧化錳鋰中一部份的錳位置被鋁 (Al) 與 M 取代 (其中 M 是選自由下列所組成的組群中的任一者：B、Co、V、La、Ti、Ni、Zr、Y、與 Ga，或彼等之二或多種元素)。

[0051] 在化學式 1 中，可取代一部份錳位置的 M 之含量 f 滿足 $0 < f \leq 0.2$ ，及可滿足 $0.001 \leq f \leq 0.03$ 。合意的 M 之元素可為 B。在 M 之元素為 B 情形，即使使用小量的助燒結劑，B 仍可有助於加速氧化錳鋰粒子的晶體生長，在某些情形下，因為在該粒子的表面可形成含 B 層 (例如 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 層)，因此 B 可起保護覆層的作用。

[0052] 在 f 是 0 情形，可能很難克服限制，例如 Mn^{2+} 溶解與由楊-泰勒 (Jahn-Teller) 晶格形變所引起的結構瓦解，該克服限制是本發明希望的功效。在 f 大於 0.2 情形，這是吾人不希望的，因為可能使該多晶型氧化錳鋰粒子的聚結度與融合度增加及可能在研磨過程中出現細粉。

[0053] 根據本發明之具體實施例，該多晶型氧化錳鋰粒子的 B 含量是在 700 ppm 到 3,000 ppm 範圍內，且可為在 700 ppm 到 1,400 ppm 範圍內。在 B 含量小於 700

ppm 情形，可能很難克服限制，例如 Mn^{2+} 溶解與由楊-泰勒（Jahn-Teller）晶格形變所引起的結構瓦解，該克服限制是本發明希望的功效。在 B 含量大於 3,000 ppm 情形，這是吾人不希望的，因為可能使該多晶型氧化錳鋰粒子的聚結度與融合度增加及可能在研磨過程中出現細粉。

[0054] 在根據本發明之多晶型氧化錳鋰粒子的 X 射線繞射分析中，該多晶型氧化錳鋰粒子可具有一結構，其中（311）、（400）、與（440）平面特別生長，該生長乃對於（111）平面而言。

[0055] 具體地說，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， $I(311) / I(111)$ 可為 40% 或更多， $I(400) / I(111)$ 可為 40% 或更多，與 $I(440) / I(111)$ 可為 20% 或更多。

[0056] 而且，根據本發明之具體實施例，在 X 射線繞射分析中，該多晶型氧化錳鋰粒子之（311）峰的半高寬（FWHM）是 0.3 度或更少。

[0057] 在本發明中，該 FWHM 定量由該多晶型氧化錳鋰粒子之 X 射線繞射所得的該（311）峰強度一半處的峰寬度。

[0058] 該 FWHM 可表示為度（°），即 2θ 之單位，且該多晶型氧化錳鋰粒子結晶度愈高，該 FWHM 值愈低。

[0059] 而且，根據本發明之具體實施例的多晶型氧化錳鋰粒子之 Brunauer-Emmett-Teller（BET）比表面積

可為 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更少。在 BET 比表面積大於 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 情形，可能使二次電池之輸出特性降低。

[0060] 根據本發明之具體實施例，可藉由 BET 法測定該多晶型氧化錳鋰粒子之比表面積。例如，可藉由根據使用孔隙分析儀（Bell Japan Inc.製造的 Belsorp-II mini）之流動氮氣吸附法的 6 點 BET 法測定該比表面積，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。

[0061] 而且，本發明提出製備該多晶型氧化錳鋰粒子之方法。

[0062] 根據本發明之具體實施例，本發明提出製備如化學式 1 所示之多晶型氧化錳鋰粒子的方法，其包含：
（i）得到含多晶型錳前驅物、鋰前驅物與助燒結劑之前驅物混合物；與（ii）把步驟（i）所得之前驅物混合物燒結。

[0063] 根據本發明之具體實施例，可使用低製造成本的乾式法容易地製備具有性能優於濕式法的多晶型氧化錳鋰粒子。特別地，由於可加入助燒結劑，因此晶體可容易地在低溫生長及可使乾混過程中的不均勻反應減到最少。

[0064] 根據本發明之具體實施例，可用的助燒結劑是晶體生長用添加劑，且不被特別限制，只要該助燒結劑是可促進多晶型氧化錳鋰粒子之晶體生長的物質即可。

[0065] 該助燒結劑具有藉由使邊緣變鈍而使多晶型

氧化錳鋰粒子之邊緣（角部）形成弧形圓邊的功效。在該多晶型氧化錳鋰粒子中，錳溶解可從粒子的邊緣發生，該錳溶解會造成二次電池之特性（特別是高溫壽命特性）降低。

[0066] 因此，根據依照本發明之具體實施例的製備方法，藉由使多晶型氧化錳鋰粒子之邊緣形成弧形圓邊可使錳溶解面積減少，因此，可改良二次電池之安定性與壽命特性。

[0067] 根據本發明之具體實施例，可用的助燒結劑可包含選自由下列所組成的組群中的任一者：硼化合物、鈷化合物、鈮化合物、釩化合物、鉬化合物、鉕化合物、與鎳化合物，或彼等之二或多者的混合物，及可使用該硼化合物。

[0068] 可將選自由下列所組成的組群中的任一者用作為該硼化合物：硼、四硼酸鋰、氧化硼、與硼酸銨，或彼等之二或多者的混合物。

[0069] 可將選自由下列所組成的組群中的任一者用作為該鈷化合物：氧化鈷（II）、氧化鈷（III）、氧化鈷（IV）、與四氧化三鈷，或彼等之二或多者的混合物。

[0070] 可將氧化鈮、氧化釩、氧化鉕、或氧化鎳分別用作為該鈮化合物、釩化合物、鉕化合物、與鎳化合物。

[0071] 可將選自由下列所組成的組群中的任一者用作為該鉬化合物：硼化鉬、鈣鉬矽酸鹽、與氧化鉬，或彼

等之二或多者的混合物。

[0072] 該助燒結劑可以 0.2 重量份到 2 重量份，例如 0.4 重量份到 1.4 重量份之含量被使用，該重量份係以該多晶型錳前驅物的總重量為基礎計。在該助燒結劑含量小於 0.2 重量份情形，可能很難克服限制，例如 Mn^{2+} 溶解與由楊-泰勒（Jahn-Teller）晶格形變所引起的結構瓦解，該克服限制是本發明希望的功效。在該助燒結劑含量大於 2 重量份情形，吾人不希望的，因為可能使該多晶型氧化錳鋰粒子的聚結度與融合度增加及可能在研磨過程中出現細粉。

[0073] 而且，根據本發明之具體實施例，該多晶型錳前驅物之平均粒徑（ D_{50} ）可顯著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。

[0074] 根據本發明之具體實施例，可用的該多晶型錳前驅物可具有多晶形式，彼乃由平均晶體直徑為 100 nm 到 300 nm，例如 100 nm 到 200 nm 的初級粒子聚結所形成的次級粒子形式。在該多晶型錳前驅物中，術語「多晶」之定義可同於在多晶型氧化錳鋰中的定義。

[0075] 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 9 μm 到 25 μm ，例如在 9 μm 到 15 μm 範圍內。由於具有前述範圍之平均粒徑的該多晶型錳前驅物粒徑大，所以振實密度會高且 BET 比表面積會減小。因此，電解液的反應性會減小，所以可改良二次電池之壽命特性。

[0076] 而且，在根據本發明之具體實施例的錳前驅物中，細粉低結晶度鋁化合物可以和該錳前驅物均勻混合之狀態存在。該錳前驅物可含有 0.01 重量%到 10 重量%，例如 0.05 重量%到 5 重量%含量的 Al，該重量%係以該錳前驅物的總重量為基礎計。該含 Al 之多晶型錳前驅物可包含 $(\text{Mn}_{(1-y)}\text{Al}_y)_3\text{O}_4$ ($0 < y \leq 0.2$)。

[0077] 具體地說，可使用共同沉澱法使鋁化合物與選自由 MnCO_3 、 Mn_3O_4 、 MnSO_4 、與 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而形成該含 Al 的多晶型錳前驅物，因此可得到次級粒子形式（其中二或多種初級粒子被聚結）的該含 Al 之多晶型錳前驅物。

[0078] 例如，將蒸餾水與氨水放入共同沉澱反應器中，然後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，其含有合適莫耳比之選自由 MnCO_3 、 Mn_3O_4 、 MnSO_4 、與 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 ）、作為絡合劑之氨水、與作為 pH 調節劑之鹼性水溶液接連地加到該反應器，然後一起混合。然後，可把 N_2 引進該反應器中製備含 Al 之多晶型錳化合物 $(\text{Mn}_{(1-y)}\text{Al}_y)_3\text{O}_4$ ($0 < y \leq 0.2$)。

[0079] 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。

[0080] 在該多晶型氧化錳鋰粒子之製備方法中，例如，該燒結可在溫度為 700°C 到 1,000°C 範圍內進行約 2 小時到約 12 小時。

[0081] 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。

[0082] 而且，本發明提出一陰極活性材料，其包含該多晶型氧化錳鋰粒子。

[0083] 再者，本發明提出一陰極，其包含該陰極活性材料。

[0084] 該陰極可依照該技術領域內習知的典型方法而製備。例如，視需要，將黏合劑、導電劑、分散劑、以及溶劑與陰極活性材料混合及攪拌以製備漿料，然後把該漿料塗覆於金屬電流集極上及壓合。接著，可乾燥該金屬電流集極而製備該陰極。

[0085] 可將任一金屬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，該金屬在電池的電壓範圍內具有高導電性及無反應性。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。

[0086] 可將有機溶劑，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、或水用作為形成該陰極用的溶劑。可將這些溶劑單獨或以彼

等之二或多者的混合物使用。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、與該導電劑溶解與分散，則溶劑的用量就算足夠。

[0087] 可將下列用作為該黏合劑：各種黏合劑聚合物，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、或各種共聚物。

[0088] 可使用任一導電劑而不特別限制，只要具有合適導電性而不造成電池中的有害化學變化即可。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。

[0089] 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。

[0090] 而且，本發明提供二次電池，其包含陰極、

陽極、及配置於陰極與陽極之間的分隔膜。

[0091] 可將碳材料、鋰金屬、矽、或錫（可注入與退出鋰離子）代表性地用作為陽極活性材料，其被用於根據本發明之具體實施例的陽極。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。該低結晶碳之代表性實例可為軟碳與硬碳，而該高結晶碳之代表性實例可為天然石墨、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。

[0092] 再者，該陽極電流集極一般被製作成厚度 3 μm 到 500 μm 。該陽極電流集極不被特別限制，只要具有導電性而不造成電池中的有害化學變化即可。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-銅合金等。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種形狀，例如薄膜、薄片、箔、網、多孔體、泡沫體、非織造織物體等。

[0093] 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。然後把該漿料塗覆於電流集極上及壓合以製備該陽極。

[0094] 而且，可將用作為典型分隔膜的代表性的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，可使用代表性的多孔不織布，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。

[0095] 可不限制地使用鋰鹽，其可被用於本發明所用的電解質，只要是一般被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^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 、與 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 。

[0096] 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，彼等可被用於製備鋰二次電池。但本發明不限於此。

[0097] 不特別限制本發明之鋰二次電池形狀，例如可使用使用罐的圓柱型、稜柱型、袋型、或硬幣型。

[0098] 根據本發明之鋰二次電池不僅可用於電池芯，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芯的中大型電池模組中的單位電池。

[0099] 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。

[0100] 在下面，將根據具體實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出之具體實施例。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。

[0101]

實施例

[0102] 在下面，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。

[0103]

<多晶型氧化錳鋰粒子之製備>

[0104]

實施例 1

[0105] 把 Li_2CO_3 (37.50 g)、平均粒徑為 10 μm 的 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ (141.88 g)、作為助燒結劑的硼酸 (0.62 g, 0.01 mol) 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。把經混合的粉末放入 500 cc 氧化鋁坩堝中，在大氣與約 800°C 下燒結 4 小時。在研鉢中研磨該燒結所得的結塊，然後使用 400 mesh 網篩分級以得到 $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.80}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ 。該 $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.80}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ 是由二

或多種晶體粒子（初級粒子）構成之晶體直徑為 180 nm 的次級粒子，其中該次級粒子之平均粒徑為 10 μm 。

[0106] 而且，由於使用共同沉澱法將作為錳前驅物的 MnSO_4 與 AlSO_4 共同沉澱而製備平均粒徑為 10 μm 之 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ ，該 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 可為次級粒子形式，其中二或多種初級粒子被聚結。該 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 含有約 2.1 重量%的 Al。

[0107] 具體地說，按 98：2 的比例將 MnSO_4 與 AlSO_4 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）。

[0108] 當通過該反應器之氫氧化鈉水溶液供應單元以 150 mL/小時到 200 mL/小時流率注入氫氧化鈉水溶液（8 mol）作為鹼化劑與通過該反應器之氨水供應單元以 50 mL/小時流率注入 25%氨水時，使用 pH 計與控制器將該溶液之 pH 值保持為 10.5。把該反應器之溫度設定為 50 $^{\circ}\text{C}$ ，把滯留時間（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 。

[0109] 通過過濾器來過濾所得之反應液，用蒸餾水純化。然後，乾燥以製備含 Al 的 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 。

[0110]

實施例 2

[0111] 以同於實施例 1 之方式得到 $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.80}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$

，但是所用的硼酸重量是 1.24 g (0.02 mol) 而不是 0.62 g (0.01 mol)。

[0112]

比較例 1

[0113] 以同於實施例 1 之方式得到 $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.81}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ ，但是不加入作為助燒結劑的硼酸。

[0114]

比較例 2

[0115] 以同於實施例 1 之方式得到 $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.81}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ ，但是使用平均粒徑為 5 μm 之 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 而不使用平均粒徑為 10 μm 之 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ ，且不加入作為助燒結劑的硼酸。

[0116]

比較例 3

[0117] 以同於實施例 1 之方式得到 $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.80}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ ，但是使用平均粒徑為 5 μm 之 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 而不使用平均粒徑為 10 μm 之 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 。

[0118]

比較例 4

[0119] 以同於實施例 1 之方式得到 $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.9}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ ，但是將單晶 Mn_3O_4 用作為錳前驅物而不使用多晶型 $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 。

[0120] 該 $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.9}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ 是粒徑為 10 μm 之初級粒子形式。

[0121]

<鋰二次電池之製備>

[0122]

實施例 3

[0123]

陰極製備

[0124] 將實施例 1 所製備之多晶型氧化錳鋰粒子用作為陰極活性材料。

[0125] 將 94 重量%的該陰極活性材料、3 重量%的作為導電劑的碳黑、與 3 重量%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。把該陰極混合物漿料塗覆於作為陰極電流集極的約 20 μm 厚的鋁 (Al) 薄膜上及乾燥，然後把該 Al 薄膜輥壓以製備陰極。

[0126]

陽極製備

[0127] 將 96.3 重量%的作為陽極活性材料之碳粉、1.0 重量%的作為導電劑之 super-p、與作為黏合劑的 1.5 重量%的苯乙烯-丁二烯橡膠 (SBR) 與 1.2 重量%的羧甲基纖維素 (CMC) 混合，再把該混合物加到作為溶劑的 NMP 中而製備陽極活性材料漿料。把該陽極活性材料漿料塗覆於作為陽極電流集極的 10 μm 厚的銅 (Cu) 薄膜上及乾燥，然後把該 Cu 薄膜輥壓以製備陽極。

[0128]

非水性電解液製備

[0129] 將 LiPF_6 加到非水性電解質溶劑以製備 1M LiPF_6 非水性電解液，該非水性電解質溶劑乃由把作為電解質的碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯按體積比 30 : 70 混合而製備。

[0130]

鋰二次電池製備

[0131] 將聚乙烯與聚丙烯混合分隔膜配置於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電池。然後注入所製備的非水性電解液完成各鋰二次電池之製備。

[0132]

實施例 4

[0133] 以同於實施例 3 之方式製備鋰二次電池，但是將實施例 2 所製備的多晶型氧化錳鋰粒子用作為陰極活性材料。

[0134]

比較例 5 至 8

[0135] 以同於實施例 3 之方式製備鋰二次電池，但是將比較例 1 至 4 所製備的氧化錳鋰粒子分別用作為陰極活性材料。

[0136]

實驗例 1：掃描電子顯微鏡 (SEM) 影像

[0137] 從實施例 1 所製備的多晶型氧化錳鋰粒子和

比較例 1 與 4 所製備的氧化錳鋰粒子分別得到 SEM 影像，彼等之結果請分別參見圖 1 至 3。

[0138] 如圖 1 所示，由於在製備該多晶型氧化錳鋰粒子過程中使用該助燒結劑與具有特異大小的該多晶型錳前驅物，因此可得到具有弧形圓邊的多晶型氧化錳鋰粒子。

[0139] 反之，在如圖 2 所示沒加入助燒結劑的比較例 1 的氧化錳鋰粒子方面，可發現該粒子具有比圖 1 之粒子更尖銳的邊緣（角部）。

[0140] 因此，由於如圖 1 所示使該粒子邊緣變鈍而使該粒子邊緣形成弧形圓邊，因此，據估計可使錳溶解減少。反之，在圖 2 方面，由於該粒子的銳角而可估計錳溶解發生。

[0141] 如圖 3 所示，由於使用該助燒結劑因此使用單晶 Mn_3O_4 的比較例 4 之氧化錳鋰粒子具有圓邊（角部），但請理解該粒子的形狀與大小並不一致。而且，可發現比較例 4（不同於實施例 1）是初級粒子形式，而不是次級粒子形式，其中初級粒子被聚結。

[0142]

實驗例 2：X 射線繞射分析

[0143] 對實施例 1 與 2 和比較例 1 至 3 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，而實施例 1 之 X 射線繞射分析（D4 Endeavor, Bruker）結果請參見圖 4。

[0144]

[表 1]

	(111)/(111)	(311)/(111)	(400)/(111)	(440)/(111)
實施例 1	100.0	48.2	46.4	29.3
實施例 2	100.0	49.9	48.2	29.7
比較例 1	100.0	34.4	14.7	15.0
比較例 2	100.0	32.1	14.0	14.5
比較例 3	100.0	31.1	15.0	17.3

[0145] 如表 1 與圖 4 所示，在實施例 1 與 2 所製備的多晶型氧化錳鋰粒子之 X 射線繞射分析中，可發現該多晶型氧化錳鋰粒子可具有一結構，其中（311）、（400）、與（440）平面特別生長，該生長乃對於（111）平面而言。

[0146] 具體地說，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 47%或更多， $I(400) / I(111)$ 是 46%或更多，與 $I(440) / I(111)$ 是 29%或更多。

[0147] 反之，在比較例 1 方面，當 $I(111) / I(111)$ 之峰強度比被定義為 100%時， $I(311) / I(111)$ 是約 34.4%， $I(400) / I(111)$ 是約 14.7%，及 $I(440) / I(111)$ 是在約 14%到約 18%範圍內，因此可證實和實施例 1 與 2 相比，結晶度減少了 20%到 60%。特別地，可證實實施例 1 與 2 之 $I(400) / I(111)$ 的峰強度比相較於比較例 1 的峰強度比顯著增加了 3 倍或更多。

[0148] 同樣地，在比較例 2 與 3 方面，當 $I(111) / I(111)$ 之峰強度比被定義為 100%時， $I(311) / I(111)$ 是在約 31%到約 33%範圍內， $I(400) / I(111)$ 是在約 14%到約 15%範圍內，及 $I(440) / I(111)$ 是在約 14%到約 18%範圍內，因此可證實和實施例 1 與 2 相比，結晶度減少了 20%到 60%。特別地，可證實實施例 1 與 2 之 $I(400) / I(111)$ 的峰強度比相較於比較例 2 與 3 的峰強度比顯著增加了 3 倍或更多。

[0149]

實驗例 3：電化學實驗

[0150] 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 5 至 7 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) 充電該鋰二次電池到 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，在各電池方面，重複該充電及放電來測定容量，彼等之結果請參見下表 2。

[0151]

[表 2]

類目	實施例 3	實施例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
充電容量 [mAh/g]	108.78	108.42	105.72	85.4	107.73
放電容量 [mAh/g]	106.56	106.71	103.30	84.4	105.77
第一效率 [%]	97.96	98.42	97.71	98.8	98.18
C-rate [2.0C/0.1C]	99.11	98.91	98.06	99.4	98.86

[0152] 如表 2 所示，可證實和比較例 5 與 6 相比，加入該助燒結劑的實施例 3 與 4 具有較佳的充電及放電容量特性和效率特性。

[0153] 因此，不管是否加入該助燒結劑都可影響該多晶型氧化錳鋰粒子之結構安定性與性能特性。特別地，可證實提高該多晶型氧化錳鋰粒子之晶體粒徑可改良初始容量。

[0154] 也就是說，加入該助燒結劑可使該多晶型氧化錳鋰粒子之晶體生長加速，該粒子之邊緣也形成圓邊而非銳角。因此，據估計可使錳溶解面積減少以改良壽命特性與容量特性。

[0155] 然而，即使加入該助燒結劑，可證實在使用平均粒徑為 10 μm 的該錳前驅物之實施例 3 與 4 的二次電池方面，該充電及放電效率顯著優於使用平均粒徑為 5 μm 的該錳前驅物之比較例 7 的。

[0156] 在這種情形下，由於該錳前驅物粒徑大，因此該比表面積會減少而使該電解液的反應性降低。因此，

據估計可改良依照 C-rate 的電池之壽命特性與初始容量特性。

[0157]

實驗例 4：晶體粒徑測定

[0158] 藉由 X 射線繞射 (XRD) 分析測定實施例 1 與 2 及比較例 1 至 3 之多晶型氧化錳鋰粒子的晶體直徑。

[0159] 具體地說，將約 5 g 的實施例 1 與 2 及比較例 1 至 3 之多晶型氧化錳鋰粒子分別放入試樣座中，藉由用 X 射線照射該粒子所得之繞射分析數據可計算出晶體直徑。

[0160] 由主峰或三或多個峰的半高寬可計算出晶體直徑，而該晶體直徑可相當於該多晶型氧化錳鋰粒子之初級粒子的平均晶體直徑。依照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 3。

[0161]

[表 3]

類目	實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
晶體直徑 (nm)	180	200	120	115	130

[0162] 如表 3 所示，將硼酸用作為助燒結劑的多晶型氧化錳鋰粒子之初級粒子的平均晶體直徑是在 180 nm 到 200 nm 範圍內。

[0163] 反之，在不加入作為助燒結劑的硼酸的比較例 1 與 2 方面，該平均晶體直徑是在 115 nm 到 120 nm 範

圍內，可證實和實施例 1 與 2 相比，該晶體直徑減少了約 30%到約 60%。

[0164] 在加入助燒結劑且使用小平均粒徑的錳前驅物之比較例 3 方面，該平均晶體直徑是 130 nm，因此可證實該晶體直徑減少了約 38%到約 50%。

工業實用性

[0165] 在將根據本發明之具體實施例的多晶型氧化錳鋰粒子用於鋰二次電池情形，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。

發明摘要

※申請案號：103125633

C01G 45/12 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

※申請日：103 年 07 月 25 日

※IPC 分類：H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

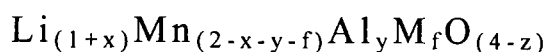
多晶型氧化錳鋰粒子，其製備方法，以及含彼之陰極活性材料

Polycrystalline lithium manganese oxide particles, preparation method thereof, and cathode active material including the same

【中文】

本發明提出如化學式 1 所示之多晶型氧化錳鋰粒子及其製備方法：

<化學式 1>



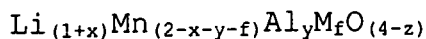
其中 M 是選自由下列所組成的組群中的任一者：硼 (B)、鈷 (Co)、鈮 (V)、鐳 (La)、鈦 (Ti)、鎳 (Ni)、鋯 (Zr)、鉕 (Y)、與鎵 (Ga)，或彼等之二或多種元素， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 < y \leq 0.2$ ， $0 < f \leq 0.2$ ，與 $0 \leq z \leq 0.2$ 。

根據本發明之具體實施例，在結構上使該多晶型氧化錳鋰粒子安定可克服限制，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。

【英文】

Provided are polycrystalline lithium manganese oxide particles represented by Chemical Formula 1 and a method of preparing the same:

<Chemical Formula 1>



where M is any one selected from the group consisting of boron (B), cobalt (Co), vanadium (V), lanthanum (La), titanium (Ti), nickel (Ni), zirconium (Zr), yttrium (Y), and gallium (Ga), or two or more elements thereof, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < f \leq 0.2$, and $0 \leq z \leq 0.2$.

According to an embodiment of the present invention, limitations, such as the Jahn-Teller distortion and the dissolution of Mn^{2+} , may be addressed by structurally stabilizing the polycrystalline lithium manganese oxide particles. Thus, 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。

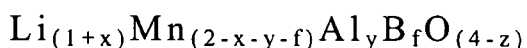
【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1. 一種如化學式 1 所示之多晶型氧化錳鋰粒子，

<化學式 1>



其中 $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 < y \leq 0.2$ ， $0 < f \leq 0.2$ ，與 $0 \leq z \leq 0.2$ ，

其中 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 層形成於該多晶型氧化錳鋰粒子之表面作為保護覆層，

其中該多晶型氧化錳鋰粒子具有弧形圓邊。

2. 如申請專利範圍第 1 項之多晶型氧化錳鋰粒子，其中，在化學式 1 中， f 滿足 $0.001 \leq f \leq 0.03$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之多晶型氧化錳鋰粒子，其中該多晶型氧化錳鋰粒子是次級粒子形式，其中二或多種之平均晶體直徑為 152 nm 到 300 nm 的初級粒子被聚結。

4. 如申請專利範圍第 3 項之多晶型氧化錳鋰粒子，其中該次級粒子之平均粒徑 (D_{50}) 是在 5 μm 到 20 μm 範圍內。

5. 如申請專利範圍第 1 項之多晶型氧化錳鋰粒子，其中該多晶型氧化錳鋰粒子中 B 含量是在 700 ppm 到 3,000 ppm 範圍內。

6. 如申請專利範圍第 1 項之多晶型氧化錳鋰粒子，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，該氧化錳鋰粒子之 $I(311) / I(111)$ 是 40% 或更多。

7. 如申請專利範圍第 1 項之多晶型氧化錳鋰粒子，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，該氧化錳鋰粒子之 $I(400) / I(111)$ 與 $I(440) / I(111)$ 分別是 40% 或更多與 20% 或更多。

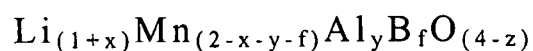
8. 如申請專利範圍第 1 項之多晶型氧化錳鋰粒子，其中在 X 射線繞射分析中，該氧化錳鋰粒子之 (311) 峰的半高寬 (FWHM) 是 0.3 度或更少。

9. 如申請專利範圍第 1 項之多晶型氧化錳鋰粒子，其中該氧化錳鋰粒子之 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面積是 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更少。

10. 一種製備如化學式 1 所示之多晶型氧化錳鋰粒子的方法，其包含：

(i) 得到含多晶型錳前驅物、鋰前驅物與助燒結劑之前驅物混合物；與

(ii) 把步驟 (i) 所得之前驅物混合物燒結，
<化學式 1>



其中 $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 < y \leq 0.2$ ， $0 < f \leq 0.2$ ，與 $0 \leq z \leq 0.2$ ，

其中該多晶型錳前驅物包含選自由下列所組成的組群中的任一者： MnCO_3 、 Mn_3O_4 、與 Mn_2O_3 ，或彼等之二或多者的混合物，

其中該多晶型錳前驅物包含 0.01 重量%到 10 重量%含量的鋁 (Al)，

其中該鋰前驅物包含選自由下列所組成的組群中的任一者：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，

其中該助燒結劑是硼化合物，以及

其中該助燒結劑以 0.2 重量份到 2 重量份之含量被使用，該重量份係以該多晶型錳前驅物的總重量為基礎計。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該多晶型錳前驅物是次級粒子形式，其中二或多種之平均晶體直徑為 100 nm 到 300 nm 的初級粒子被聚結。

12. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該次級粒子之平均粒徑（ D_{50} ）是在 9 μm 到 25 μm 範圍內。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該次級粒子之平均粒徑（ D_{50} ）是在 9 μm 到 15 μm 範圍內。

14. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該多晶型錳前驅物包含 $(\text{Mn}_{(1-y)}\text{Al}_y)_3\text{O}_4$ （ $0 < y \leq 0.2$ ）。

15. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中使下列材料共同沉澱而形成該多晶型錳前驅物：鋁化合物與選自由下列所組成的組群中的任一者： MnCO_3 、 Mn_3O_4 、 MnSO_4 與 Mn_2O_3 ，或彼等之二或多者的混合物。

16. 如申請專利範圍第 15 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 與 AlNO_3 ，或彼等之二或多者的混合物。

17. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該硼化合

物包含選自由下列所組成的組群中的任一者：硼、四硼酸鋰、氧化硼、與硼酸銨，或彼等之二或多者的混合物。

18. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該燒結是在溫度為 700 °C 到 1,000°C 範圍內進行。

19. 一種陰極活性材料，其包含如申請專利範圍第 1 項之多晶型氧化錳鋰粒子。

20. 一種陰極，其包含如申請專利範圍第 19 項之陰極活性材料。

21. 一種鋰二次電池，其包含如申請專利範圍第 20 項之陰極。