

申請日期	91-07-30
案 號	91117017
類 別	110/M 4/8

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

563267

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	二次電池組之正電極活性材料及其準備方法
	英 文	POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIALS FOR SECONDARY BATTERIES AND METHODS OF PREPARING SAME
二、發明人	姓 名	1.高原 YUAN GAO 2.瑪琳娜 雅柯雷瓦 MARINA YAKOVLEVA 3.麥可 E. 里歐諾維茲 MICHAEL E. LEONOWICZ
	國 籍	1.加拿大 CANADA 2.俄羅斯 RUSSIA 3.美國 U.S.A.
	住、居所	1.美國紐澤西州蒙羅市輕語林大道6號 6 WHISPERING WOODS BLVD, MONROE, NJ 08831, U.S.A. 2.美國北卡羅萊那州加斯多尼亞市豪森大道1993G號 1993G HUDSON BLVD, GASTONIA, NC 28054, U.S.A. 3.美國北卡羅萊那州夏綠蒂市麥契斯尼大道5501號 5501 MCCHESENEY DRIVE, CHARLOTTE, NC 28269, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商富曼西公司 FMC CORPORATION
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	美國賓夕凡尼亞州費城馬克街1735號21樓曼洛銀行中心 1735 MARKET STREET, PHILADELPHIA, PA 19103, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	瑪琪亞 D. 賓茲克 MARCIA D. PINTZUK

申請日期	
案 號	
類 別	

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 ~~新~~ 型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 ~~創作~~ 人	姓 名	4. 普拉卡許 帕雷普 PRAKASH PALEPU 5. 約翰 F. 安吉爾 JOHN F. ENGEL
	國 籍	4.-5. 均美國 U.S.A.
三、申請人	住、居所	4. 美國北卡羅萊那州加斯多尼亞市愛國者路4311號 4311 PATRIOTS WAY, GASTONIA, NC 28056-9278, U.S.A. 5. 美國北卡羅萊那州貝爾蒙市山繆賓可尼大道5024號 5024 SAMUEL PINCKNEY DRIVE, BELMONT, NC 28012, U.S.A.
	姓 名 (名 稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地 區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
美國	2001年10月29日	10/040,047	☒ 有 ☐ 無主張優先權
美國	2001年08月20日	60/313,631	☒ 有 ☐ 無主張優先權

裝

訂

線

有關微生物已寄存於：

寄存日期：

，寄存號碼：

五、發明說明 (1)

相關申請案之交互參考

本申請案一般是有關於擁有2001年8月20日申請之共同待審的臨時申請案序號60/313,631，並且依照35 U.S.C. § 119(e)，主張本申請案之較早申請日的優點。

發明領域

本發明是有關於用於二次(可再充電)鋰及鋰離子電池組之正電極活性材料，其會提供改善的電源能力，包括至少一個傳導分子式 $\text{LiM}^{\text{I}}_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 的電子及至少一個絕緣的電子及傳導鋰金屬氧化物的鋰離子，其中 M^{I} 、 $\{\text{A}\}$ 、 x 、 y 及 z 係如在此所討論的。

發明背景

在今日市場中，二次(可再充電)鋰及鋰離子電池組已成為用於可攜式電子裝置中的標準。近來，已想將這些二次電池組用於需要高電源能力的新市場，如電源工具、電動腳踏車及混合電動車輛(HEV)。特定言之，這些應用裝置需具有在短的時間期間內，傳送或再取得能量的能力之電池組。此外，仍舊需要增加安全設施及降低這些二次電池組(特別是在這些新市場中)的成本。

通常用於二次鋰及鋰離子電池組之正電極活性材料為如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 以及 LiMn_2O_4 的鋰金屬氧化物。雖然這些活性材料已成功地用於可攜式電子裝置，但是這些材料不具有用於電源工具、電動腳踏車及混合電動車輛(HEV)所需的高電源能力。因此，需對於這些新市場提供新的正電極活性材料。

發明概要

五、發明說明(2)

本發明為用可用於二次鋰及鋰離子電池組之正電極活性材料，以提供電源能力；亦即，在短的時間期間內，傳送或再取得能量的能力，想用於如電源工具、電動腳踏車及混合電動車輛之大電源應用裝置。此外，本發明的正電極活性材料是安全的且可如此項技藝中所想要的，以低成本來製造。

如敘述於待審之1997年10月20日申請之美國專利申請序號08/954,372及1998年5月14日申請之美國專利申請序號09/078,849中，其兩者在此全部併入做為參考，已發現當用於二次鋰及鋰離子電池組時，以某種摻雜物(如Ti及Mg)的組合摻雜於鋰金屬氧化物(如鎳、鈷以及鎳/鈷氧化物)，會因為提供這些鋰金屬氧化物過載保護而增加鋰金屬氧化物的安全性。在與這些摻雜過的鋰金屬氧化物作用中，不希望發現那時候部分的Ti不在主要鋰金屬氧化物相中，或換句話說，那時候某種的鈦會顯示為分離相，且特別是以 Li_2TiO_3 及可選擇額外的 TiO_2 的形式，當用作二次鋰及鋰離子電池組中的正電極活性材料時，此材料會比傳統的材料具有更高的電源能力及/或較低的阻抗。正電極活性材料之降低的阻抗會改善二次鋰或鋰離子電池組的電源能力及使電池能在短的時間期間內，傳送或再取得能量。因此，當用於二次鋰及鋰離子電池組時，本發明的正電極活性材料適合用於大電源應用裝置中，如電源工具、電動腳踏車以及HEV。除了Ti外，認為當在正電極活性材料中，顯示為分離的鋰金屬氧化物相時，如Zr、Sn、Mn、Mo、Si、Ge、Hf、Ru及Te之其他的四價金屬及Al將會產生類似的功效。

五、發明說明 (3)

本發明為一種二次鋰及鋰離子電池組之正電極活性材料，包括傳導具有分子式 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 的化合物之至少一個電子及至少一個絕緣的電子及傳導鋰金屬氧化物的鋰離子，其中 M^1 為過渡金屬， $\{\text{A}\}$ 係由分子式 $\Sigma w_i \text{B}_i$ 來表示，其中 B_i 係用來取代過渡金屬 M^1 之除了 M^1 的元素，而 w_i 係總摻雜物組合中之元素 B_i 的部分量，以致於 $\Sigma w_i = 1$ ； B_i 係 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 中的陽離子； $0.95 \leq x \leq 2.10$ ； $0 \leq y \leq x/2$ ；以及 $1.90 \leq z \leq 4.20$ 。絕緣的電子及傳導鋰金屬氧化物的鋰離子係選自由 LiAlO_2 及 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 所組成的群組，其中 M^2 係選自由 Ti、Zr、Sn、Mn、Mo、Si、Ge、Hf、Ru 及 Te 所組成的群組之至少一個四價金屬。較佳而言， M^2 係 Ti、Zr、Sn、Mn、或其混合物，以及更較佳而言， M^2 為 Ti、Zr、或其混合物。此外，較佳而言， x 及 z 係由以下的關係式來表示： $0.95 \leq x \leq 1.05$ 及 $1.90 \leq z \leq 2.10$ 。較佳而言，會選擇 x 、 y 及 z ，以提供穩定的鋰金屬氧化物化合物。例如， $x=1$ 、 y 如上述及 $z=2$ 可產生穩定的化合物。此外， $x=2$ 、 y 如上述及 $z=4$ 可產生穩定的化合物。較佳而言，正電極活性材料包括大於或等於 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 之重量的 95% 且小於 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 之重量的 100%，以及大於 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 或 LiAlO_2 化合物之重量的 0% 且小於或等於 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 或 LiAlO_2 化合物之重量的 5%。正電極活性材料也可包括絕緣的電子及傳導金屬氧化物(如分子式 MO_2 的金屬氧化物)的鋰離子，其中 M 係選自由 Ti、Zr、Sn、Mo、Si、Ge、Hf、Ru 及 Te 所組成的群組(例如 TiO_2)。

在本發明的一較佳具體實施例中， M^1 係選自 Co、Ni、Mn、Ti、Fe、Cr、V 及 Mo。更較佳而言， M^1 係選自 Co、Ni、Mn 及 Ti。

五、發明說明 (4)

此外， $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 化合物較佳為包括一種或多種摻雜物，亦即， $y>0$ 。摻雜物元素 B_i 較佳為選自由具有 Pauling 陰電性不大於 2.05 之元素、Mo、Te 及 Ru 所組成的群組。更較佳而言，摻雜物元素 B_i 包括二種或多種摻雜物陽離子。摻雜物元素 B_i 的平均氧化狀態 E ，如使用分子式 $E=\sum w_i E_i$ 來決定，其中 E_i 係鋰金屬氧化物 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 中之摻雜物元素 B_i 的氧化狀態，較佳為相等於取代的過渡金屬離子 $\text{M}^1 \pm 0.5$ 之氧化狀態，更較佳為相等於取代的過渡金屬離子 $\text{M}^1 \pm 0.1$ 之氧化狀態，以及甚至更較佳為相等於取代的過渡金屬離子 M^1 之氧化狀態。例如，當 x 及 z 由關係式 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 及 $1.90 \leq z \leq 2.10$ 來表示時，摻雜物元素 B_i 的平均氧化狀態 E 較佳為由關係式 $2.5 \leq E \leq 3.5$ 來表示，更較佳為由關係式 $2.9 \leq E \leq 3.1$ 來表示，以及甚至更較佳為相等於 3。此外，較佳為至少一種，以及更較佳為至少二種的摻雜物元素 B_i 具有與 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 中的 M^1 不同的氧化狀態。此外，金屬 M^2 較佳為與 M^1 或與摻雜物元素 B_i 存在於 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 中 (例如 M^1 為 Ti 或摻雜物元素 B_i 包含 Ti) 或 Al 存在於摻雜物元素 B_i 中。

在本發明的一更較佳具體實施例中， $x=1$ 、 $z=2$ 及 M^1 為 Ni 或 Co，以及更較佳而言， M^1 為 Ni。例如，正電極活性材料可由分子式 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_a\text{M}^3_b\text{M}^4_c\text{O}_2$ 來表示，其中 M^3 係選自由 Ti、Zr、以及其組合所組成的群組； M^4 係選自由 Mg、Ca、Sr、Ba、以及其組合所組成的群組； $y=a+b+c$ ， $0<y \leq 0.5$ ； $0<a \leq 0.5$ ； $0<b \leq 0.15$ ；以及 $0<c \leq 0.15$ 。在此分子式中， y 的值通常由 $0.1 \leq a \leq 0.3$ 來表示。較佳而言，摻雜物元素 B_i (或在上述分子式中的 M^3 及 M^4) 包括 Ti^{4+} 及 Mg^{2+} ，以及在此情況中， $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 化合物中的 M^2 較佳為包

五、發明說明 (5)

括Ti。在此具體實施例中， Ti^{4+} 的部分量較佳為約等於 Mg^{2+} 的部分量。在 $LiM^I_{x-y}\{A\}_yO_z$ 化合物中的摻雜物元素 B_i 也包括 Li^+ 。

本發明更包括一種二次鋰或鋰離子電池之正電極，包括上述的正電極活性材料、含碳材料及聚合物黏著劑。此外，本發明包括一種二次鋰或鋰離子電池，包括正電極、負電極及非水電極，其中正電極包括上述的正電極活性材料。

本發明也包括一種準備二次鋰及鋰離子電池組之正電極活性材料(包括如上述所討論之傳導具有分子式 $LiM^I_{x-y}\{A\}_yO_z$ 的化合物之至少一個電子及至少一個絕緣的電子及傳導如 $LiAlO_2$ 及 $Li_2M^2O_3$ 之鋰金屬氧化物的鋰離子)之方法。在本發明的一較佳具體實施例中，準備二次鋰及鋰離子電池組之正電極活性材料之方法包括在對應於分子式 $LiM^I_{x-y}\{A\}_yO_z$ 及 $Li_2M^2O_3$ 或 $LiAlO_2$ 的原處，製作分離的鋰金屬氧化物相，其中 M^I 及 B_i 中的至少一種與 M^2 相同或 B_i 為Al。在此方法中，包含 M^I 、Li及可選擇的 $\{A\}$ 之來源化合物會密切地混合足夠數量，以提供對應於分子式 $LiM^I_{x-y}\{A\}_yO_z$ 之在 M^I 、Li與 $\{A\}$ 之間的化學計量關係，其中 M^I 係過渡金屬， $\{A\}$ 係由分子式 $\sum w_i B_i$ 來表示，其中 B_i 係用來取代該過渡金屬 M^I 之除了 M^I 的元素，而 w_i 係總摻雜物組合中之元素 B_i 的部分量，以致於 $\sum w_i = 1$ ； B_i 係 $LiM^I_{x-y}\{A\}_yO_z$ 中的陽離子； M^I 及 B_i 中的一種係選自由Ti、Zr、Sn、Mn、Mo、Si、Ge、Hf、Ru及Te所組成的群組，或 B_i 包括Al； $0.95 \leq x \leq 2.10$ ； $0 \leq y \leq x/2$ ；以及 $1.90 \leq z \leq 4.20$ 。然後，混合物會以初始燃燒溫度及可選擇的一種或多種額外的燃燒溫度而在存在氧的地方燃燒，然後冷卻。較佳而言，初始及可選擇的

五、發明說明 (6)

一種或多種額外的燃燒溫度中的至少一種係介於約700°C與約1000°C之間。燃燒步驟包括以一足夠慢速率，將混合物從500°C加熱到最大燃燒溫度，以產生包括 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 及 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 或 LiAlO_2 之分離的鋰金屬氧化物相，其中 M^2 為 M^1 及 B_i 中的一種且選自由Ti、Zr、Sn、Mn、Mo、Si、Ge、Hf、Ru及Te所組成的群組，或 B_i 包括Al。更較佳而言， M^2 為Ti、Zr、或其混合物，以及甚至較佳為包括Ti。較佳而言，燃燒步驟包括以小於或等於約10°C/分的平均速率，將混合物從500°C加熱到最大燃燒溫度。燃燒步驟較佳為包括以一足夠慢速率，將混合物從500°C加熱到最大燃燒溫度，以產生包括 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 及 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 或 LiAlO_2 之分離的鋰金屬氧化物相，以致於鋰金屬氧化物相包括大於或等於 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 之重量的95%且小於 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 之重量的100%，以及大於 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 或 LiAlO_2 之重量的0%且小於或等於 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 或 LiAlO_2 之重量的5%。燃燒步驟也可包括以一足夠慢速率，將混合物從500°C加熱到最大燃燒溫度，以產生包括 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 及 M^2O_2 之分離的鋰金屬氧化物相，其中 M^1 及 B_i 中的一種為 M^2 ，且 M^2 係選自由Ti、Zr、Sn、Mo、Si、Ge、Hf、Ru及Te所組成的群組。

較佳而言， $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 化合物的製造係藉由以介於700°C與1000°C之間之一種或多種燃燒溫度而在具有至少20 kPa之氧的部分壓力之大氣中燃燒來源化合物之混合物。此外，來源化合物較佳為包含過渡金屬 M^1 ，其選自由Co、Ni、Mn、Ti、Fe、Cr、V及Mo所組成的群組，以及更較佳為選自由Co、Ni、Mn及Ti所組成的群組。混合步驟通常包括乾混合來源化合

五、發明說明 (7)

物，但是如上述討論的濕的方法也可使用。較佳而言，混合步驟包括混合來源化合物，其包含摻雜物元素 B_i ，以致於 $y>0$ ，以及更較佳為二種或多種摻雜物元素 B_i 。摻雜物元素 B_i 較佳為選自由具有Pauling陰電性不大於2.05之元素、Mo、Te及Ru所組成的群組。此外，摻雜物元素 B_i 的平均氧化狀態E，較佳為相等於取代的過渡金屬離子 $M^l \pm 0.5$ 之氧化狀態，更較佳為相等於取代的過渡金屬離子 $M^l \pm 0.1$ 之氧化狀態，以及甚至更較佳為相等於取代的過渡金屬離子 M^l 之氧化狀態。較佳而言，摻雜物元素 B_i 中的至少一種，以及更較佳為至少二種，具有與 $LiM^l_{x-y}\{A\}_yO_z$ 中的 M^l 不同的氧化狀態。如上所述，包含Ni為過渡金屬 M^l 之本發明之較佳的 $LiM^l_{x-y}\{A\}_yO_z$ 化合物可由分子式 $LiNi_{1-y}Co_aM^3_bM^4_cO_2$ 來表示，其中 M^3 係選自由Ti、Zr、以及其組合所組成的群組； M^4 係選自由Mg、Ca、Sr、Ba、以及其組合所組成的群組； $y=a+b+c$ ， $0<y\leq 0.5$ ； $0<a\leq 0.5$ ； $0<b\leq 0.15$ ；以及 $0<c\leq 0.15$ 。此化合物的形成係藉由混合足夠量之含有Li、Ni、Co、 M^3 及 M^4 的混合來源化合物，以提供對應於上述分子式之介於Li、Ni、Co、 M^3 與 M^4 之間的化學計量關係。更較佳而言， Ti^{4+} 及 Mg^{2+} 為摻雜物元素 M^3 及 M^4 （亦即，分子式 $LiM^l_{x-y}\{A\}_yO_z$ 中的 B_i ）。 $LiM^l_{x-y}\{A\}_yO_z$ 化合物也可包括當作摻雜物元素 B_i 的 Li^+ 。

對於熟習此項技藝者而言，在考慮以下詳細的說明及附圖（其敘述本發明之較佳及另一種具體實施例）後，將會更立即顯然可知本發明之這些及其他的特徵及優點。

圖式簡單說明

圖1係說明表示 $LiNi_{0.7}Co_{0.2}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O_2$ ($2\theta=44.5^\circ$)之峰值的較

五、發明說明 (8)

低部分及說明表示在 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 峰值的底部之 Li_2TiO_3 ($2\theta=43.7^\circ$) 的峰值之關於 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 及 Li_2TiO_3 的粉末 x 射線繞射圖。

圖 2 包括關於使用從 500°C 到 800°C 之不同平均斜波上升率所準備的三個不同樣本之粉末 x 射線繞射圖，而每個圖係說明表示 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ ($2\theta=44.5^\circ$) 之峰值的較低部分及表示在 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 峰值的底部之 Li_2TiO_3 ($2\theta=43.7^\circ$) 的峰值。

圖 3 係發生於 Li_2TiO_3 相中之 Ti 的量之圖形，如由粉末 x 射線繞射來決定，為斜波率的函數。

較佳具體實施例詳細說明

在以下詳細的說明及附圖中，會詳細的說明較佳具體實施例，以使本發明能實施。雖然本發明係參考這些特定的較佳具體實施例來說明，但是要了解到的是，本發明不受限於這些較佳具體實施例。相反地，本發明包括許多的選擇、修飾及相同物，將會從以下詳細的說明及附圖的考慮中而變的顯然可知。

本發明為用於二次鋰及鋰離子電池組之正電極活性材料，包括至少一個傳導具有分子式 $\text{LiM}^{\text{I}}_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 的化合物之至少一個電子及至少一個絕緣的電子及傳導鋰金屬氧化物的鋰離子。 $\text{LiM}^{\text{I}}_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 化合物為摻雜或未摻雜鋰金屬氧化物的化合物且這些化合物係已知於如嵌入 (intercalation) 或插入化合物的技藝中。在 $\text{LiM}^{\text{I}}_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 化合物中， M^{I} 為如 Co、Ni、Mn、Ti、Fe、Cr、V 或 Mo 的過渡金屬。在本發明之更較佳具體實施例中， M^{I} 為 Co、Ni、Mn、或 Ti，以及甚至更較佳地為 Co 或 Ni。如

五、發明說明 (9)

底下所討論的， $\{A\}$ 表示 $\text{LiM}^{\text{I}}_{x-y}\{A\}_y\text{O}_z$ 化合物中的摻雜物陽離子。 x 、 y 及 z 的值係由關係式 $0.95 \leq x \leq 2.10$ ； $0 \leq y \leq x/2$ ；以及 $1.90 \leq z \leq 4.20$ 來表示。較佳而言， x 係由關係式 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 來表示且更佳地為 $x=1$ 。此外， y 係較佳地由關係式 $0 \leq y \leq 0.3x$ 來表示，因此當 $x=1$ 時， y 係較佳地從大於或等於0到小於或等於0.3。 z 的值係較佳地由關係式 $1.90 \leq z \leq 2.10$ 來表示且更佳地為 $z=2$ 。會較佳地選擇 $\text{LiM}^{\text{I}}_{x-y}\{A\}_y\text{O}_z$ 化合物中之 x 、 y 及 z 的值，以產生穩定的鋰金屬氧化物化合物。換句話說， x 、 y 及 z 的值會產生可實質上存在於單一相中的鋰金屬氧化物(例如95%或更多，以及更較佳地為99%或更多的材料係位於單一相中)。例如， $x=1$ 、 y 為如上所述及 $z=2$ 會產生穩定的化合物。此外， $x=2$ 、 y 為如上所述及 $z=4$ 會產生穩定的化合物。對應於根據本發明的分子式 $\text{LiM}^{\text{I}}_{x-y}\{A\}_y\text{O}_z$ 之合適的鋰金屬氧化物包括摻雜(其中 $y>0$)及未摻雜(其中 $y=0$)分子式 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 (包括 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$)、 LiMn_2O_4 及相似之物之鋰金屬氧化物。

在 $\text{LiM}^{\text{I}}_{x-y}\{A\}_y\text{O}_z$ 化合物中， $\{A\}$ 係由分子式 $\sum w_i B_i$ 來表示，其中 B_i 為除了 M^{I} 的元素而 w_i 為在如 $\sum w_i=1$ 的總摻雜物組合中之元素 B_i 的部分量。摻雜物元素係用來取代 $\text{LiM}^{\text{I}}_{x-y}\{A\}_y\text{O}_z$ 化合物中的過渡金屬 M^{I} ，因此 B_i 為此化合物中的陽離子。摻雜物元素 B_i 為選自由具有Pauling陰電性不大於2.05之元素、Mo、Te及Ru所組成的群組之除了 M^{I} 的任何元素。因此，摻雜物元素係較佳地選自Li、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Te、Ru、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Ge、Sn、Sb、Bi及Po。更較佳而言，摻雜物

五、發明說明 (10)

元素包括 Li、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Al、Ga、Si、Ge 及 Sn。

如熟習此項技藝者將會了解到的，當 $y > 0$ 時，鋰金屬氧化物係視為摻雜的鋰金屬氧化物化合物。摻雜物元素 B_i 可包括一種摻雜物元素 (例如 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$) 或，在本發明的一較佳具體實施例中，摻雜物元素 B_i 可包括兩種或多種摻雜物陽離子。較佳而言，摻雜物元素 B_i 的平均氧化狀態 E ，如使用分子式 $E = \sum w_i E_i$ 來決定，其中 E_i 為鋰金屬氧化物 $\text{LiM}^I_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 中之摻雜物元素 B_i 的氧化狀態，較佳而言係相等於替代的過渡金屬離子 $M^I \pm 0.5$ 之氧化狀態。更較佳而言， E 相等於替代的過渡金屬離子 $M^I \pm 0.1$ 之氧化狀態，以及甚至更較佳而言係相等於替代的過渡金屬離子 M^I 之氧化狀態。例如，當 $x=1$ 及 $z=2$ (例如 $\text{LiNi}_{1-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_2$ 及 $\text{LiCo}_{1-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_2$) 時，較佳而言， E 的值係由關係式 $2.5 \leq E \leq 3.5$ 來表示，更較佳而言，係由關係式 $2.9 \leq E \leq 3.1$ 來表示，及甚至更佳而言等於 3。此外，較佳而言為至少一種摻雜物元素 B_i ，以及更較佳而言為至少二種摻雜物元素 B_i 具有與 $\text{LiM}^I_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 中的 M^I 不同的氧化狀態。例如，摻雜物可包括 Ti^{4+} 及 Mg^{2+} ，以及較佳而言， Ti^{4+} 的莫耳量約與 Mg^{2+} 的莫耳量相等，以提供 E 約等於 3 的值。在此狀況中，過渡金屬 M^I 係以 $[0.5 \text{ Ti}^{4+} + 0.5 \text{ Mg}^{2+}]$ 來取代，以產生 $\text{LiM}^I_{1-y}\text{Ti}_{0.5y}\text{Mg}_{0.5y}\text{O}_2$ 。

根據本發明，摻雜物元素 B_i 會取代過渡金屬 M^I ，而不會取代 $\text{LiM}^I_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 化合物中的鋰，以使鋰金屬氧化物化合物的特定容量最大化。換句話說，在摻雜的嵌入化合物 (其中 $y > 0$) 中之 Li 對 O 的比率不小於未摻雜的化合物 LiM^I_xO_z (其中 $y=0$) 中之 Li

五、發明說明 (11)

對 O 的比率。然而，在 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 化合物中的摻雜物元素 B_i 可包括 Li^+ 。例如，根據本發明，過渡金屬 M^1 可由 $[0.6 \text{ Ti}^{4+} + 0.2 \text{ Mg}^{2+} + 0.2 \text{ Li}^+]$ 來取代，以產生 $\text{LiM}^1_{1-y}\text{Ti}_{0.6y}\text{Mg}_{0.2y}\text{Li}_{0.2y}\text{O}_2$ ，或不同的形態 $\text{Li}_{1+0.2y}\text{M}^1_{1-y}\text{Ti}_{0.6y}\text{Mg}_{0.2y}\text{O}_2$ 。另一種是，在此較佳具體實施例中的二種摻雜物陽極可為 Ti^{4+} 及 Li^+ ，以致於 M^1 係由 $[0.667 \text{ Ti}^{4+} + 0.333 \text{ Li}^+]$ 來取代，以產生 $\text{LiM}^1_{1-y}\text{Ti}_{0.667y}\text{Li}_{0.333y}\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_{1+0.333y}\text{M}^1_{1-y}\text{Ti}_{0.667y}\text{O}_2$ 。

在本發明之一特定的較佳具體實施例中， $\text{M}^1 = \text{Ni}$ 、包括 Co 、 M^3 及 M^4 的摻雜物元素 B_i 、 $x=1$ 及 $z=2$ 、以及 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 化合物可由分子式 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_a\text{M}^3_b\text{M}^4_c\text{O}_2$ 來表示，其中 M^3 係選自由 Ti 、 Zr 、以及其組合所組成的群組； M^4 係選自由 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、以及其組合所組成的群組； $y=a+b+c$ ， $0 < y \leq 0.5$ ； $0 < a \leq 0.5$ ； $0 < b \leq 0.15$ ；以及 $0 < c \leq 0.15$ 。在此具體實施例中， a 通常由關係式 $0.1 \leq a \leq 0.3$ 來表示。此外，較佳而言， M^3 及 M^4 係分別包括 Ti^{4+} 及 Mg^{2+} 。此外，較佳而言， Ti^{4+} 的莫耳量約與 Mg^{2+} 的莫耳量相等。根據此具體實施例之範例的化合物包括 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 、以及 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 。

如上所述，本發明的正電極活性材料還包括至少一個絕緣的電子及傳導鋰金屬氧化物的鋰離子。在此所使用的名詞「鋰金屬氧化物」係有關於鋰及至少一種額外的金屬之氧化物，並且通常用於有關絕緣的電子及傳導鋰金屬氧化物的鋰離子的這類應用中。在此所使用的名詞「金屬」不只有關於過渡金屬，而且有關於如 Al 、 Si 及 Ge 之其他的金屬及半金屬。較佳而言，鋰金屬氧化物係選自由 LiAlO_2 及 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 所組成的群組，其中 M^2 為選自由 Ti 、 Zr 、 Sn 、 Mn 、 Mo 、 Si 、 Ge 、

五、發明說明 (12)

Hf、Ru及Te所組成的群組之至少一種四價金屬。較佳而言，鋰金屬氧化物為分子式 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ ，而 M^2 為Ti、Zr、Sn、Mn、或其混合物，以及更較佳而言， M^2 為Ti、Zr或其混合物。通常， M^2 包括Ti。較佳而言，金屬 M^2 也存在於如 M^1 或如摻雜物元素 B_i (例如 M^1 為Ti或摻雜物元素 B_i 包括Ti)的 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 化合物中，或摻雜物元素 B_i 包括Al。更較佳而言，如以上所討論的， M^1 為Co、Ni、Mn或Ti，以及甚至更較佳而言， M^1 為Co或Ni，而摻雜物元素 B_i 包括Ti。

除了 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 化合物及鋰金屬氧化物之外，本發明的正電極活性材料可進一步包括絕緣的電子及傳導金屬氧化物的鋰離子。較佳而言，金屬氧化物具有分子式 MO_2 ，其中M為選自由Ti、Zr、Sn、Mo、Si、Ge、Hf、Ru及Te (例如 TiO_2)所組成的群組之四價金屬。雖然 Li_2MnO_3 適合當作用於本發明的鋰金屬氧化物，但是 MnO_2 會與二次鋰或鋰離子電池中的電極過度反應，因此較佳而言，M不為Mn。通常， $\text{M}=\text{M}^2$ ，並且 MO_2 化合物會藉由將包含 M^2 的來源化合物做不完全的轉換而成為 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 或 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 化合物而形成。

較佳而言，正電極活性材料包括大於或等於 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 化合物之重量的95%且小於 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 化合物之重量的100%，以及大於鋰金屬氧化物 (亦即 LiAlO_2 或 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$) 之重量的0%且小於或等於鋰金屬氧化物 (亦即 LiAlO_2 或 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$) 之重量的5%，基於正電極活性材料的總重量 (不包括如底下所討論的含碳材料及聚合物黏著劑之附加物)。更較佳而言，正電極活性材料較佳地包括大於或等於 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 化合物之重量的97%

五、發明說明 (13)

且小於 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 化合物之重量的 100%，以及大於鋰金屬氧化物之重量的 0% 且小於或等於鋰金屬氧化物之重量的 3% (例如，98-99.5% 的 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 及 0.5-2% 的 LiAlO_2 或 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$)。較佳而言，正電極活性材料係包括小於或等於鋰金屬氧化物的 5%，這是因為如果其包括超過鋰金屬氧化物的 5%，其會使特定的容量降低。當正電極活性材料包括絕緣的電子及傳導鋰金屬氧化物與金屬氧化物的鋰離子時，這些化合物的總量係小於或等於正電極活性材料之重量的 5%，更較佳而言為小於或等於正電極活性材料之重量的 3%。

在正電極活性材料中， $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 化合物、鋰金屬氧化物 (例如 LiAlO_2 或 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$) 及選擇的金屬氧化物 (例如 MO_2) 的存在可由熟習此項技藝者所已知的任何方法來決定。例如，這些化合物可使用藉由量測在表示以上化合物 (例如， $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_a\text{Ti}_b\text{Mg}_c\text{O}_2$ 、 Li_2TiO_3 及 TiO_2) 之峰值下的區域之 x 射線繞射來偵測，以決定每一化合物相關量。

本發明也包括用於包含傳導 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 化合物的電子、絕緣的電子及傳導鋰金屬氧化物 (例如 LiAlO_2 或 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$) 的鋰離子、以及選擇的絕緣電子及傳導金屬氧化物 (例如 MO_2) 的鋰離子之二次鋰及鋰離子電池組之正電極活性材料的準備方法。在本發明的一較佳方法具體實施例中，用於二次鋰及鋰離子電池組之正電極活性材料的準備方法係由準備對應於分子式 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 或 LiAlO_2 及選擇的 M^2O_2 的原處之分離鋰金屬氧化物的相所組成，其中 M^1 及 B_i 中的至少一種係與包括 Al 的 M^2 或 B_i 相同。根據此具體實施例，較佳而言，

五、發明說明 (14)

M^2 (亦即 M^1 及 B_i 中的一種)係選自由 Ti、Zr、Sn、Mn、Mo、Si、Ge、Hf、Ru 及 Te 所組成的群組；更較佳而言，係 Ti、Zr 或其混合物；並且通常包括 Ti。

在本發明的此較佳方法具體實施例中，包含 M^1 、Li 及可選擇的 {A} 之來源化合物會密切地混合足夠的數量，以提供如上述之對應於分子式 $LiM^1_{x-y}\{A\}_yO_z$ 、 $Li_2M^2O_3$ 或 $LiAlO_2$ 及可選擇的 M^2O_2 之在 M^1 、Li 與 {A} 之間的化學計量關係。較佳而言，為了提供足夠數量的來源化合物，以提供所想要的化學計量關係，會提供過量的鋰來源化合物(例如達到 10%)。例如，為了產生分子式 $LiNiO_2$ 的化合物，所供給之鋰對鎳的比率可在 1:1 與 1.1:1 之間。通常，所使用之過量的鋰來源化合物(若有的話)係取決於所使用的來源化合物、所使用的混合方法、所形成的 $LiM^1_{x-y}\{A\}_yO_z$ 、 $Li_2M^2O_3$ 或 $LiAlO_2$ 、以及用於製造 $LiM^1_{x-y}\{A\}_yO_z$ 、 $Li_2M^2O_3$ 或 $LiAlO_2$ 的製程、以及可選擇的 M^2O_2 化合物，如熟習此項技藝者所了解到的。

來源化合物(原料)可為純元素，但是通常為包含如氧化物或其鹽的元素之化合物。例如，來源化合物通常為含水或無水氧化物、氫氧化物、碳酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、氯化物或氟化物，但是可為不會在產生的嵌入化合物中產生元素缺陷之任何其他適合的來源化合物。較佳而言，來源化合物為氧化物、氫氧化物或碳酸鹽，這是因為燃燒這些化合物所形成的氣體副產品對於生態環境是較為無害的。鋰金屬氧化物之元素的每一種可由分離的來源化合物來供應或至少二種元素可由相同的來源化合物來供應。此外，來源化合物可

五、發明說明 (15)

以任意想要的等級來混合。

對於傳導由分子式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{M}^3_a\text{M}^4_b\text{O}_2$ 所表示之上述討論之本發明的化合物之較佳的 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 電子中的一個而言，鋰來源化合物、鎳來源化合物、鈷來源化合物、鈦來源化合物及鎂來源化合物會以任意想要的等級來混合，以得到根據分子式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{M}^3_a\text{M}^4_b\text{O}_2$ 之想要的莫耳比，通常具有如上述討論之所使用的過量鋰來源化合物。適合用於本發明的來源化合物包括鋰來源化合物，其包含以下之一種或任意的組合：LiOH、LiNO₃、Li₂CO₃、LiCl及LiF；鎳來源化合物，其包含以下之一種或任意的組合：NiO、Ni(NO₃)₂、Ni(OH)₂及NiCO₃；鈷來源化合物，其包含以下之一種或任意的組合：Co₃O₄、Co(OH)₂、CoCO₃、Co(NO₃)₂、CoO、以及Co₂O₃；鈦來源化合物，其包含以下之一種或任意的組合：在以下形式之一種或任意組合中的TiO₂：銳鈦礦(anatase)、金紅石(rutile)及板鈦礦(brookite)；以及鎂來源化合物，其包含以下之一種或任意的組合：Mg(OH)₂、Mg(NO)₃、MgCO₃、MgCl₂及MgO。這些化合物中的LiOH、Li₂CO₃、NiO、Ni(OH)₂、NiCO₃、Co₃O₄、Co(OH)₂、TiO₂、Mg(OH)₂、MgCO₃及MgO為最佳的。此外，如以上所提及的，如可供給用於本發明的化合物之二個陽離子的TiMgO₃及Ni_{0.75}Ti_{0.25}O之商業上可得到的化合物可用來當作根據本發明的來源化合物。

在此所使用的「密切地混合」係有關於將來源化合物充分地混合在一起，以致於在燃燒來源化合物後，可立即形成實質上單一相的金屬氧化物。如底下更詳細地討論，根據本發

五、發明說明 (16)

明之通常較佳的是，來源化合物會密切地混合，以致於其會形成實質上單一相的金屬氧化物，而不會以關於形成實質上單一相的金屬氧化物之這樣的方式來燃燒。在任何事件中，來源化合物較佳為乾混合(例如，藉由將來源化合物混合於球體磨坊中)，以產生密切的混合物。然而另一種是，如sol-gel式反應及乾式噴塗的濕處理方法也可以獨自或與乾混合結合使用。例如，在摻雜鋰金屬氧化物的情況中，來源化合物可藉由製作來自於包含 M^I 及 $\{A\}$ 的來源化合物之包含 M^I 及 $\{A\}$ 的溶液、使來自於溶液的 M^I 及 $\{A\}$ 沈澱，以產生密切混合的氫氧化物及將混合的氫氧化物與鋰來源化合物混合而密切地混合。密切的混合物也可藉由使來源化合物懸浮於其他來源化合物的溶液及使產生的泥漿乾燥的噴液中而得到密切的混合物。當使用濕處理方法來混合元素時，一般會燃燒混合物持續較短的時間期間，以產生 $LiM^I_{x-y}\{A\}_yO_z$ 、 $Li_2M^2O_3$ 或 $LiAlO_2$ 及可選擇的 M^2O_2 化合物。通常，混合方法的選擇將會取決於所使用的原料、所想要的終端產品、以及用於製造所要的終端產品之燃燒溫度而變化。

密切混合物會在存在氧之約 500°C 與約 1000°C 之間之初始燃燒溫度及可選擇的一種或多種額外的燃燒溫度燃燒，以產生上述之 $LiM^I_{x-y}\{A\}_yO_z$ 化合物、 $Li_2M^2O_3$ 或 $LiAlO_2$ 化合物及可選擇的 M^2O_2 化合物。較佳而言，初始燃燒溫度及可選擇的一種或多種額外的燃燒溫度中的至少一種係在約 700°C 與約 1000°C 之間，以及更較佳而言，燃燒溫度中的至少一種係在約 750°C 與約 850°C 之間。較佳而言，固態反應也會用來產生 $LiM^I_{x-y}\{A\}_yO_z$

五、發明說明 (17)

化合物。較佳而言，密切混合物會在具有至少 20 kPa 之氧的部分壓力之大氣中燃燒且通常在空氣中燃燒。密切混合物也可在具有至少 100 kPa 的部分壓力之氧大氣中燃燒。較佳而言，密切混合物會在約 700°C 與約 1000°C 之間的一種或多種燃燒溫度燃燒，持續從約 1 小時到約 48 小時的總燃燒時間，更較佳而言，從約 2 小時到約 30 小時。如熟習此項技藝者所立即了解到的，燃燒溫度及燃燒時間或「浸泡(soak)時間」之「斜坡上升率」係取決於彼此及選擇 Li、M¹ 及 {A} 的材料，並且也取決於所想要的終端產品。例如，對於 M¹ 為 Ni、x=1 及 z=2 的化合物而言，較低的最大燃燒溫度(例如 800°C)及較長的燃燒時間(例如至少 20 小時)會較佳地用來與 M¹ 為 Co、x=1 及 z=2 的化合物(其較佳地使用較高的最大燃燒溫度(例如 950-1000°C)及較短的燃燒時間(例如至少 2-8 小時))做比較。任何適合的裝置可用於燃燒混合物(如旋轉鍛燒爐、固定爐或洞穴爐)，其會均勻地加熱來源化合物，以產生 LiM¹_{x-y}{A}_yO_z 化合物。

根據本發明之此方法具體實施例的燃燒步驟包括以足夠慢的速率，將混合物從 500°C 加熱到最大燃燒溫度，以產生包括 LiM¹_{x-y}{A}_yO_z、Li₂M²O₃ 或 LiAlO₂ 及可選擇的 M²O₂ 之分離的鋰金屬氧化物相。較佳而言，此燃燒步驟包括以足夠慢的速率，將混合物從 500°C 加熱到最大燃燒溫度，以產生包括 LiM¹_{x-y}{A}_yO_z 及 Li₂M²O₃ 或 LiAlO₂ 之分離的鋰金屬氧化物相，以致於鋰金屬氧化物相包括大於或等於 LiM¹_{x-y}{A}_yO_z 之重量的 95% 且小於 LiM¹_{x-y}{A}_yO_z 之重量的 100%，以及大於 Li₂M²O₃ 或 LiAlO₂ 之重量的 0% 且小於或等於 Li₂M²O₃ 或 LiAlO₂ 之重量的 5%。此燃燒步驟

五、發明說明 (18)

也可包括以足夠慢的速率，將混合物從 500°C 加熱到最大燃燒溫度，以產生包括 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 及 M^2O_2 之分離的鋰金屬氧化物相，其中 M^2 為選自由 Ti、Zr、Sn、Mo、Si、Ge、Hf、Ru 及 Te 所組成的群組之 M^1 及 B_1 中的一種。密切混合物可以任何適當的速率，從室溫加熱到 500°C，但是較佳為以小於或等於 10°C/分的平均斜波上升率，從 500°C 加熱到最大燃燒溫度，以及更較佳為小於或等於 8°C/分，以產生分離的鋰金屬氧化物相。已發現小於或等於 10°C/分之從 500°C 到最大燃燒溫度的平均加熱率對於來自於來源化合物之 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 或 LiAlO_2 相的形成是重要的，並且在最大燃燒溫度，會限制 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 或 LiAlO_2 相到 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 相的轉換。例如，如果混合物在 10 分鐘內從 500°C 加熱到 800°C，在 800°C 加熱 30 分鐘，然後在 10 分鐘內從 800°C 加熱到 1000°C，從 500°C 到最大燃燒溫度的平均加熱率將為 10°C/分 (或在 50 分鐘內 500°C)。如熟習此項技藝者所了解到的「最大燃燒溫度」為用於單一燃燒步驟過程中的任一種燃燒溫度或用於多重燃燒步驟過程中的最高燃燒溫度。

一旦密切混合物已加熱形成 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 或 LiAlO_2 、以及可選擇的 M^2O_2 化合物，會冷卻這些化合物。較佳而言，這些化合物會以大於或等於約 0.5°C/分及小於或等於約 140°C/分的速率而冷卻。如熟習此項技藝者所了解的，冷卻率的選擇通常基於所產生的 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 化合物。例如，如果 M^1 為 Ni、 $x=1$ 及 $z=2$ ，較佳而言，在冷卻後，慢冷卻率 (例如 1-5°C/分) 會立即用來促進 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 化合物中之氧的攝取。然而，如果 M^1 為 Co、 $x=1$ 及 $z=2$ ，較佳而言，快冷卻率 (例如 8-140°C/分，

五、發明說明 (19)

更較佳而言為10-100°C/分)會用來防止在晶體的表面或在晶體結構內之局部立方類似尖晶石結構相的形成，如更詳細地敘述於1999年11月12日申請之美國專利申請序號09/439,620，其全部在此併入做為參考。

較佳而言， $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 或 LiAlO_2 、以及可選擇的 M^2O_2 化合物會根據本發明而均勻地冷卻。特定言之，這些化合物的全部實質上較佳為以約相同的速率來冷卻。例如，在平均冷卻率與用於材料的任意特定部分的冷卻率之間的變化應該要小於約10%。在本發明的一較佳具體實施例中，均勻冷卻可使用具有較小基座深度之旋轉鍛燒爐、或固定爐或洞穴爐來達成。根據本發明所準備的均勻冷卻材料在其材料特性中，會比不均匀冷卻的材料具有更大的同質性及較少的變化。

正電極活性材料可用於二次鋰或鋰離子電池的正電極之中。特定言之，正電極活性材料通常會與含碳材料及聚合物黏著劑結合，以形成二次鋰或鋰離子電池的正電極。產生的正電極然後會與負電極及非水的電極結合，以形成二次鋰或鋰離子電池。負電極可為鋰金屬或合金，或在相對於約0.0 V與0.7 V之間的鋰金屬之電化學電位，鋰氧化(lithiating)及去鋰氧化(delithiating)為可逆的任何材料，並且在使用電子絕緣分離器的單元(cell)中，會與正電極分離。負電極材料的例子包括含碳材料，其包含H、B、Si及Sn；錫氧化物；錫-矽氧化物；以及合成的錫合金。電極可為非水的液體、膠體或固體，以及較佳為包括鋰鹽，例如 LiPF_6 。

五、發明說明 (20)

根據本發明，絕緣的電子及傳導離金屬氧化物及可選擇的金屬氧化物之鋰離子會使二次鋰或鋰離子電池之放電及充電週期中的 $\text{LiM}^{\text{I}}_{\text{x-y}}\{\text{A}\}_{\text{y}}\text{O}_z$ 化合物穩定。特定言之，認為因為鋰金屬氧化物及可選擇的金屬氧化物為電子絕緣體及鋰離子導體，所以當在正電極活性材料的介面處有妨礙氧化還原反應的反應物時，這些化合物能使有效的鋰離子在正電極中轉移。因此，鋰金屬氧化物及可選擇的金屬氧化物可防止 $\text{LiM}^{\text{I}}_{\text{x-y}}\{\text{A}\}_{\text{y}}\text{O}_z$ 化合物與其他的電池材料反應。當使用上述所討論之較佳的合成方法時，這已明確地發現為真實的，其中因為 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 或 LiAlO_2 化合物(及可選擇的 M^2O_2 化合物)係有利地形成於 $\text{LiM}^{\text{I}}_{\text{x-y}}\{\text{A}\}_{\text{y}}\text{O}_z$ 晶體之間的顆粒邊界上或在 $\text{LiM}^{\text{I}}_{\text{x-y}}\{\text{A}\}_{\text{y}}\text{O}_z$ 化合物的合成期間之 $\text{LiM}^{\text{I}}_{\text{x-y}}\{\text{A}\}_{\text{y}}\text{O}_z$ 粒子的表面上，所以 $\text{LiM}^{\text{I}}_{\text{x-y}}\{\text{A}\}_{\text{y}}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 或 LiAlO_2 及可選擇的 M^2O_2 化合物會形成於原處。

本發明的正電極活性材料當用於二次鋰及鋰離子電池組時，會具有良好的初始特定容量及在週期中，具有限制特定容量的時強時弱之傑出的循環能力。本發明的正電極活性材料也是安全的。此外，本發明的正電極活性材料具有傑出的電源能力，亦即，在短的時間期間內，傳送或再取得能量的能力。因此，使用本發明的正電極活性材料所準備的二次鋰及鋰離子電池組不只可用於如行動電話、攝影機、以及膝上電腦的可攜式電子裝置中，而且也可用於如電源工具、電動腳踏車及混合電動車輛之大電源應用裝置中。

本發明現在將藉由以下之非受限的例子來做進一步的說明。

五、發明說明 (21)

使用粉末X射線繞射來決定Li₂TiO₃

X射線粉末繞射為用於決定存在於其他晶體相的混合物中之特定晶體相的量之標準的技術。此技術為熟知的且充分地說明於文獻中。參見，例如，1974年紐約之John Wiley及Sons的Klug & Alexander第二版之「用於多晶矽及非晶性材料之X射線繞射程序」。在決定及/或計算適當的標準化及修正常數之後，混合物中之已知相之繞射峰值特徵之量測的整體強度會與混合物中之此相的質量分數有關(因此與莫耳分數有關)。對於二相的混合物而言，相1的質量分數 x_1 可由表示混合物 $I(x_1)$ 中的此相之繞射峰值的整體強度來決定，係基於方程式：

$$I(x_1) / I_0 = x_1(\mu/\rho)_1 / \{x_1[(\mu/\rho)_1 - (\mu/\rho)_2] + (\mu/\rho)_2\}$$

其中 $(\mu/\rho)_1$ 及 $(\mu/\rho)_2$ 為此二個成分的質量吸收係數而 I_0 為純相1樣本中之繞射峰值的整體強度。如果已知相的合成， $(\mu/\rho)_1$ 及 $(\mu/\rho)_2$ 可簡單地由列表顯示的值而計算出來。對於Li₂TiO₃及LiNi_{0.7}Co_{0.2}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O₂而言，關於CuK α 輻射的值分別為95.9 cm²/g及67.0 cm²/g。這些值然後可用來決定Li₂TiO₃及LiNi_{0.7}Co_{0.2}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O₂的混合物中之Li₂TiO₃的質量分數 x_1 ，係藉由以下的方程式：

$$I(x_1) / I_0 = 95.9 x_1 / \{x_1[95.9 - 67.0] + 67.0\} = 95.9 x_1 / \{28.9 x_1 + 67.0\}$$

因為充滿於Li₂TiO₃/LiNi_{0.7}Co_{0.2}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O₂混合物中的Li₂TiO₃是如此小的(通常最大約0.05)，所以可忽視起因於Ti併入此相的不同位準，以及對應於分母中的其他項之「28.9 x_1 」的貢獻之LiNi_{0.7}Co_{0.2}Ti_{0.05}Mg_{0.05}O₂ (μ/ρ)中的小變化。因此，可得到簡

五、發明說明 (22)

單的線性關係：

$$I(x_1) \approx 95.9 I_0 x_1 / (1.4 + 67.0) \approx k x_1$$

其中常數k係由已知合成的混合物來決定。

使用此方法需要依照相同的實驗條件(特別是用於做此量測之X射線源的強度)來檢查已知的混合物及全部的樣本。在這些環境下的準確性可能難於達成，特別是因為低 Li_2TiO_3 負載係隱含所量測的整體強度將是相當低弱的，因此對於誤差相當敏感。此問題可藉由具有X射線實驗中之已知散射放大率的材料來監督運轉之間之入射X射線強度的變化而減輕。這可輕易地藉由量測 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 繞射峰值的整體強度而達成，其會構成存在於樣本中之大多數的材料。

決定 $\text{Li}_2\text{TiO}_3/\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 混合物中之 Li_2TiO_3 的量之範例係顯示於底下及圖1中。大峰值為 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 的104反射而小峰值來自於 Li_2TiO_3 。會繪製背景及決定每個峰值之淨整體強度。在混合物中之 Li_2TiO_3 的莫耳分數 m_1 之計算係藉由

$$m_1 = \{ [I(m_1)/I(104)] / [I_s(m_s)/I_s(104)] \} m_s$$

其中 $I(m_1)$ 及 $I(104)$ 為未知混合物中之 Li_2TiO_3 及 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 繞射峰值的整體強度，而 $I_s(m_s)$ 及 $I_s(104)$ 為具有已知 Li_2TiO_3 濃度 m_s 的混合物中之 Li_2TiO_3 及 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 繞射峰值的整體強度。在此種情況中，混合物中之每莫耳 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ ，會存在約10m莫耳的 Li_2TiO_3 。

範例 1-3

具有超過Li 10莫耳%之 NiO 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 Co_3O_4 、 TiO_2 及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的

五、發明說明 (23)

化學計量數量會徹底地混合，以達到產生 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 的目標。此混合物會以約 800°C 的最大燃燒溫度，在空氣中燃燒20小時，然後以 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速率冷卻到 500°C ，接著會自然冷卻到室溫。對於範例1、2及3而言，從 500°C 到最大燃燒溫度的平均斜波上升率分別為 $18^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、以及 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 。

圖2說明關於此三個範例之x射線繞射頻譜。表示 Li_2TiO_3 的峰值係位於 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 主要相之104峰值之底部的頻譜中。圖3顯示的示在分離的 Li_2TiO_3 相中之Ti的量，如由粉末x射線繞射來決定，為斜波率的函數。明顯地，較快的斜波率有助於提升將Ti併入 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 主要相中，而較慢的斜波率有助於將一部份的Ti併入分離的 Li_2TiO_3 相中。如圖3中所顯示，範例1、2及3分別包括2 m-莫耳的Ti於 Li_2TiO_3 相中(Li_2TiO_3 重量的0.23%)、5 m-莫耳的Ti於 Li_2TiO_3 相中(Li_2TiO_3 重量的0.58%)及10 m-莫耳的Ti於 Li_2TiO_3 相中(Li_2TiO_3 重量的1.15%)。

在閱讀本發明的上述及回顧附圖後會立即了解，熟習此項技藝者可從此而做改變及變化。這些改變及變化係包含於以下後附的申請專利範圍之精神及範圍中。

四、中文發明摘要 (發明之名稱：二次電池組之正電極活性材料及其準備方法)

本發明為用可用於二次鋰及鋰離子電池組之正電極活性材料，以提供電源能力；亦即，在短的時間期間內，傳送或再取得能量的能力，可供用於如電源工具、電動腳踏車及混合電動車輛之大電源應用裝置。本發明的正電極活性材料包括分子式 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 的至少一電子傳導化合物及至少一個電子絕緣及鋰離子傳導鋰金屬氧化物，其中 M^1 為過渡金屬， $\{\text{A}\}$ 係由分子式 $\Sigma w_i \text{B}_i$ 來表示，其中 B_i 是一非 M^1 之元素，係用來取代過渡金屬 M^1 ，而 w_i 係總摻雜物組合中之元素 B_i 的分量，以致於 $\Sigma w_i = 1$ ； B_i 係 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 中的陽離子； $0.95 \leq x \leq 2.10$ ； $0 \leq y \leq x/2$ ；以及 $1.90 \leq z \leq 4.20$ 。較佳而言，鋰金屬氧化物為 LiAlO_2 或 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ ，其中 M^2 係選自由 Ti、Zr、Sn、Mn、Mo、Si、Ge、Hf、Ru 及 Te 所組成的群組之至少一個四價金屬。本發明也包括製造此正電極活性材料的方法。

英文發明摘要 (發明之名稱：POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIALS FOR SECONDARY BATTERIES AND METHODS OF PREPARING SAME)

The present invention is a positive electrode active material that can be used in secondary lithium and lithium-ion batteries to provide the power capability, i.e., the ability to deliver or retake energy in short periods of time, desired for large power applications such as power tools, electric bikes and hybrid electric vehicles. The positive electrode active material of the invention includes at least one electron conducting compound of the formula $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ and at least one electron insulating and lithium ion conducting lithium metal oxide, wherein M^1 is a transition metal, $\{\text{A}\}$ is represented by the formula $\Sigma w_i \text{B}_i$ wherein B_i is an element other than M^1 used to replace the transition metal M^1 and w_i is the fractional amount of element B_i in the total dopant combination such that $\Sigma w_i = 1$; B_i is a cation in $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$; $0.95 \leq x \leq 2.10$; $0 \leq y \leq x/2$; and $1.90 \leq z \leq 4.20$. Preferably, the lithium metal oxide is LiAlO_2 or $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ wherein M^2 is at least one tetravalent metal selected from the group consisting of Ti, Zr, Sn, Mn, Mo, Si, Ge, Hf, Ru and Te. The present invention also includes methods of making this positive electrode active material.

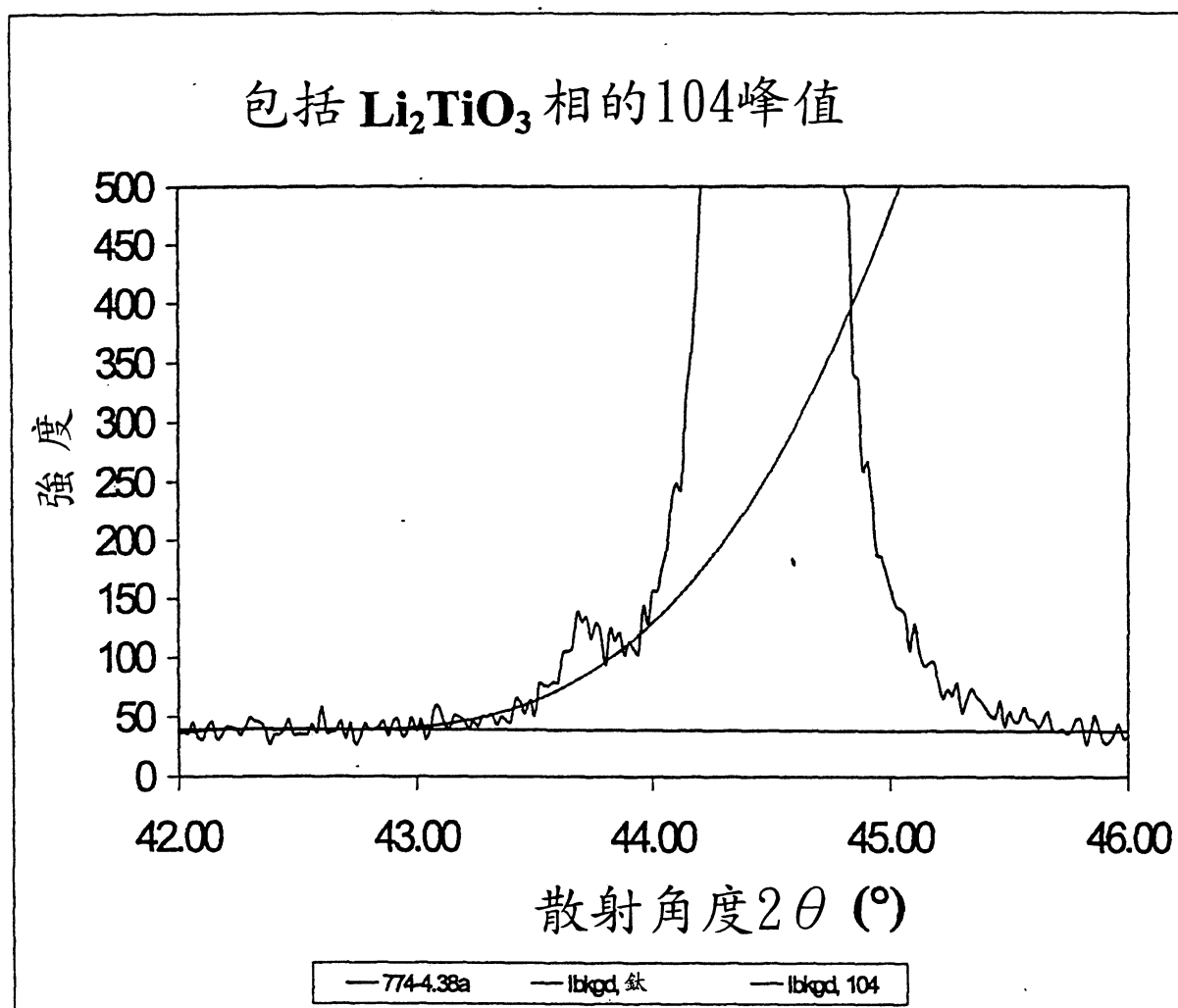


圖 1

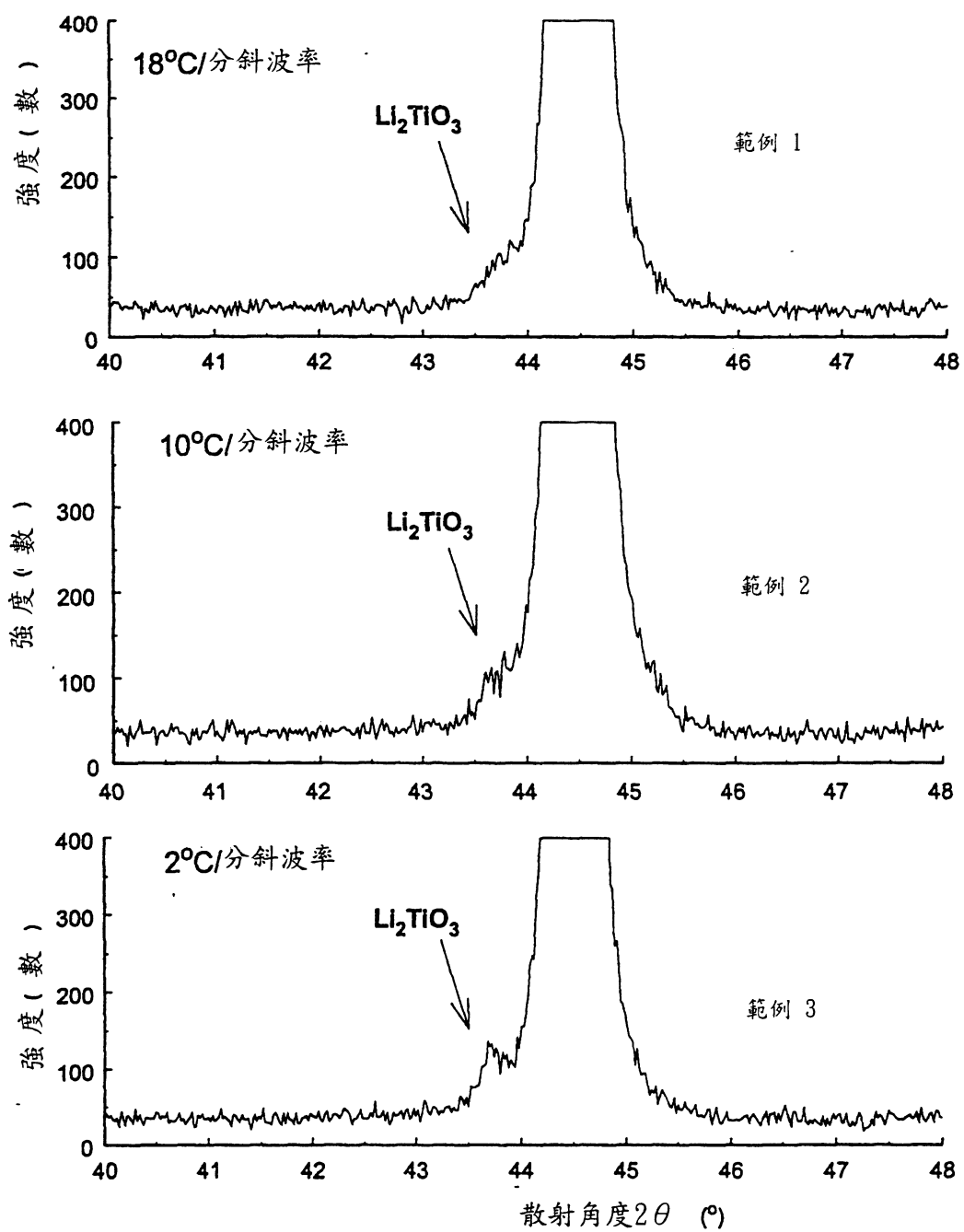


圖 2



六、申請專利範圍

1. 一種二次鋰及鋰離子電池組之正電極活性材料，包括：
至少一電子，用以傳導具有分子式 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 的化合物，其中 M^1 係一過渡金屬； $\{\text{A}\}$ 係由分子式 $\sum w_i \text{B}_i$ 來表示，其中 B_i 係一非 M^1 之元素，係用來取代該過渡金屬 M^1 ，而 w_i 係總摻雜物組合中之元素 B_i 的部分量，以致於 $\sum w_i = 1$ ； B_i 係 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 中的一陽離子； $0.95 \leq x \leq 1.05$ ； $0 \leq y \leq x/2$ ；以及 $1.90 \leq z \leq 2.10$ ；以及
至少一電子絕緣及鋰離子傳導鋰金屬氧化物。
2. 如申請專利範圍第1項之正電極活性材料，其中該鋰金屬氧化物係選自由 LiAlO_2 及 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 所組成的群組，其中 M^2 係選自由 Ti、Zr、Sn、Mn、Mo、Si、Ge、Hf、Ru 及 Te 所組成的群組之至少一四價金屬。
3. 如申請專利範圍第2項之正電極活性材料，其中該鋰金屬氧化物係選自由 Li_2TiO_3 、 Li_2ZrO_3 及其混合物所組成的群組。
4. 如申請專利範圍第2項之正電極活性材料，其中該鋰金屬氧化物係 Li_2TiO_3 。
5. 如申請專利範圍第1項之正電極活性材料，包括大於或等於 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 之重量的 95% 且小於 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 之重量的 100%，以及大於該鋰金屬氧化物之重量的 0% 且小於或等於該鋰金屬氧化物之重量的 5%。
6. 如申請專利範圍第1項之正電極活性材料，其中 M^1 係選自由 Co、Ni、Mn 及 Ti 所組成的群組。
7. 如申請專利範圍第1項之正電極活性材料，其中 $x=1$ 及 $z=2$ 。
8. 如申請專利範圍第7項之正電極活性材料，其中 M^1 為 Ni。

六、申請專利範圍

9. 如申請專利範圍第7項之正電極活性材料，其中 M^1 為Co。
10. 如申請專利範圍第1項之正電極活性材料，其中 $y>0$ 。
11. 如申請專利範圍第10項之正電極活性材料，其中該摻雜物元素 B_i 係選自由具有Pauling陰電性不大於2.05之元素、Mo、Te及Ru所組成的群組。
12. 如申請專利範圍第10項之正電極活性材料，其中該摻雜物元素 B_i 包括二或多摻雜物陽離子。
13. 如申請專利範圍第12項之正電極活性材料，其中該摻雜物元素 B_i 的平均氧化狀態 E ，如使用分子式 $E=\sum w_i E_i$ 來決定，其中 E_i 係鋰金屬氧化物 $LiM^1_{x-y}\{A\}_yO_z$ 中之摻雜物元素 B_i 的氧化狀態，係由關係式 $2.5 \leq E \leq 3.5$ 來表示。
14. 如申請專利範圍第13項之正電極活性材料，其中 $2.9 \leq E \leq 3.1$ 。
15. 如申請專利範圍第13項之正電極活性材料，其中 $E=3$ 。
16. 如申請專利範圍第12項之正電極活性材料，其中該摻雜物元素 B_i 中至少一元素具有與 $LiM^1_{x-y}\{A\}_yO_z$ 中的 M^1 不同的氧化狀態。
17. 如申請專利範圍第12項之正電極活性材料，其中該摻雜物元素 B_i 中至少二元素具有與 $LiM^1_{x-y}\{A\}_yO_z$ 中的 M^1 不同的氧化狀態。
18. 如申請專利範圍第1項之正電極活性材料，其中 x 、 y 及 z 為提供穩定的鋰金屬氧化物化合物之值。
19. 如申請專利範圍第2項之正電極活性材料，其中該金屬 M^2 係以 M^1 或以一摻雜物元素 B_i 存在於 $LiM^1_{x-y}\{A\}_yO_z$ 中，或Al係

六、申請專利範圍

存在於一摻雜物元素 B_i 中。

20. 如申請專利範圍第19項之正電極活性材料，其中該鋰金屬氧化物具有分子式 $Li_2M^2O_3$ 及包括Ti的 M^2 。
21. 如申請專利範圍第2項之正電極活性材料，其中 M^1 為Ni或Co、 M^2 為Ti、以及該摻雜物元素 B_i 包括 Ti^{4+} 及 Mg^{2+} 。
22. 如申請專利範圍第21項之正電極活性材料，其中 M^1 為Ni。
23. 如申請專利範圍第22項之正電極活性材料，其中該摻雜物元素 B_i 進一步包括 Co^{3+} 。
24. 如申請專利範圍第22項之正電極活性材料，其中該摻雜物元素 B_i 進一步包括 Li^+ 陽離子。
25. 如申請專利範圍第1項之正電極活性材料，其中 $LiM^1_{x-y}\{A\}_yO_z$ 化合物具有分子式 $LiNi_{1-y}Co_aM^3_bM^4_cO_2$ ，其中 M^3 係選自由Ti、Zr、以及其組合所組成的群組； M^4 係選自由Mg、Ca、Sr、Ba、以及其組合所組成的群組； $y=a+b+c$ ， $0<y\leq 0.5$ ； $0<a<0.5$ ； $0<b\leq 0.15$ ；以及 $0<c\leq 0.15$ 。
26. 如申請專利範圍第25項之正電極活性材料，其中 $0.1\leq a\leq 0.3$ 。
27. 如申請專利範圍第25項之正電極活性材料，其中 M^3 包括Ti。
28. 如申請專利範圍第27項之正電極活性材料，其中 M^4 包括Mg。
29. 如申請專利範圍第25項之正電極活性材料，進一步包括分子式 M^3O_2 之至少一種金屬氧化物。
30. 如申請專利範圍第29項之正電極活性材料，其中 M^3 包括Ti

六、申請專利範圍

及該金屬氧化物為 TiO_2 。

31. 如申請專利範圍第1項之正電極活性材料，進一步包括至少一電子絕緣及鋰離子傳導金屬氧化物。
32. 如申請專利範圍第31項之正電極活性材料，其中該金屬氧化物具有分子式 MO_2 ，其中M係選自由Ti、Zr、Sn、Mo、Si、Ge、Hf、Ru及Te所組成的群組之至少一四價金屬。
33. 如申請專利範圍第32項之正電極活性材料，其中 $M=M^2$ 。
34. 如申請專利範圍第33項之正電極活性材料，其中該金屬氧化物為 TiO_2 。
35. 一種二次鋰或鋰離子電池之正電極，包括一正電極活性材料、一含碳材料及一聚合物黏著劑，該正電極活性材料包括：

至少一電子，用以傳導具有分子式 $\text{LiM}_{x-y}^1\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 的化合物，其中 M^1 係一過渡金屬； $\{\text{A}\}$ 係由分子式 $\sum w_i \text{B}_i$ 來表示，其中 B_i 係一非 M^1 之元素，係用來取代該過渡金屬 M^1 ，而 w_i 係總摻雜物組合中之元素 B_i 的部分量，以致於 $\sum w_i = 1$ ； B_i 係 $\text{LiM}_{x-y}^1\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 中的一陽離子； $0.95 \leq x \leq 1.05$ ； $0 \leq y \leq x/2$ ；以及 $1.90 \leq z \leq 2.10$ ；以及

至少一電子絕緣及鋰離子傳導鋰金屬氧化物。

36. 一種二次鋰或鋰離子電池，包括一正電極、一負電極及一非水電極，其中該正電極包括一正電極活性材料，該正電極活性材料包括：

至少一電子，用以傳導具有分子式 $\text{LiM}_{x-y}^1\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 的化合物，其中 M^1 係一過渡金屬； $\{\text{A}\}$ 係由分子式 $\sum w_i \text{B}_i$ 來表示，其中

六、申請專利範圍

B_i 係一非 M^1 之元素，係用來取代該過渡金屬 M^1 ，而 w_i 係總摻雜物組合中之元素 B_i 的部分量，以致於 $\sum w_i=1$ ； B_i 係 $LiM^1_{x-y}\{A\}_yO_z$ 中的一陽離子； $0.95 \leq x \leq 1.05$ ； $0 \leq y \leq x/2$ ；以及 $1.90 \leq z \leq 2.10$ ；以及

至少一電子絕緣及鋰離子傳導鋰金屬氧化物。

37. 一種二次鋰及鋰離子電池組之正電極活性材料，包括分子式 $LiM^1_{x-y}\{A\}_yO_z$ 之至少一化合物及選自由 $LiAlO_2$ 及 $Li_2M^2O_3$ 所組成的群組之至少一鋰金屬氧化物，其中 M^1 係一過渡金屬， M^2 係選自由Ti、Zr、Sn、Mn、Mo、Si、Ge、Hf、Ru及Te所組成的群組之至少一四價金屬， $\{A\}$ 係由分子式 $\sum w_i B_i$ 來表示，其中 B_i 是一非 M^1 之元素，係用來取代該過渡金屬 M^1 ，而 w_i 係總摻雜物組合中之元素 B_i 的部分量，以致於 $\sum w_i = 1$ ； B_i 係 $LiM^1_{x-y}\{A\}_yO_z$ 中的一陽離子； $0.95 \leq x \leq 2.10$ ； $0 \leq y \leq x/2$ ；以及 $1.90 \leq z \leq 4.20$ 。
38. 如申請專利範圍第37項之正電極活性材料，其中該鋰金屬氧化物係選自由 Li_2TiO_3 、 Li_2ZrO_3 及其混合物所組成的群組。
39. 如申請專利範圍第38項之正電極活性材料，其中該鋰金屬氧化物係 Li_2TiO_3 。
40. 如申請專利範圍第37項之正電極活性材料，包括大於或等於 $LiM^1_{x-y}\{A\}_yO_z$ 之重量的95%且小於 $LiM^1_{x-y}\{A\}_yO_z$ 之重量的100%，以及大於該鋰金屬氧化物之重量的0%且小於或等於該鋰金屬氧化物之重量的5%。
41. 如申請專利範圍第37項之正電極活性材料，其中 $x=1$ 及 $z=2$ 。

六、申請專利範圍

42. 如申請專利範圍第37項之正電極活性材料，其中 $x=2$ 及 $z=4$ 。
43. 如申請專利範圍第37項之正電極活性材料，其中 M^1 係選自Co、Ni、Mn、Ti、Fe、Cr、V及Mo。
44. 如申請專利範圍第37項之正電極活性材料，其中 M^1 係選自Co、Ni、Mn及Ti。
45. 如申請專利範圍第37項之正電極活性材料，其中 $y>0$ 。
46. 如申請專利範圍第45項之正電極活性材料，其中該摻雜物元素 B_i 係選自由具有Pauling陰電性不大於2.05之元素、Mo、Te及Ru所組成的群組。
47. 如申請專利範圍第45項之正電極活性材料，其中該摻雜物元素 B_i 包括二或多摻雜物陽離子。
48. 如申請專利範圍第47項之正電極活性材料，其中該摻雜物元素 B_i 的平均氧化狀態 E ，如使用分子式 $E=\sum w_i E_i$ 來決定，其中 E_i 係鋰金屬氧化物 $LiM^1_{x-y}\{A\}_yO_z$ 中之摻雜物元素 B_i 的氧化狀態，相等於取代的過渡金屬離子 $M^1\pm 0.5$ 之氧化狀態。
49. 如申請專利範圍第48項之正電極活性材料，其中 E 相等於取代的過渡金屬離子 $M^1\pm 0.1$ 之氧化狀態。
50. 如申請專利範圍第48項之正電極活性材料，其中 E 相等於取代的過渡金屬離子 M^1 之氧化狀態。
51. 如申請專利範圍第47項之正電極活性材料，其中該摻雜物元素 B_i 中至少一元素具有與 $LiM^1_{x-y}\{A\}_yO_z$ 中的 M^1 不同的氧化狀態。
52. 如申請專利範圍第47項之正電極活性材料，其中該摻雜物元素 B_i 中至少二元素具有與 $LiM^1_{x-y}\{A\}_yO_z$ 中的 M^1 不同的氧化

六、申請專利範圍

狀態。

53. 如申請專利範圍第37項之正電極活性材料，其中x、y及z為提供穩定的鋰金屬氧化物化合物之值。
54. 如申請專利範圍第37項之正電極活性材料，其中該金屬 M^2 係與 M^1 或與一摻雜物元素 B_i 存在於 $LiM^1_{x-y}\{A\}_yO_z$ 中或 Al 係存在於一摻雜物元素 B_i 中。
55. 如申請專利範圍第54項之正電極活性材料，其中該鋰金屬氧化物具有分子式 $Li_2M^2O_3$ 及包括 Ti 的 M^2 。
56. 如申請專利範圍第37項之正電極活性材料，進一步包括至少一電子絕緣及鋰離子傳導金屬氧化物。
57. 如申請專利範圍第56項之正電極活性材料，其中該金屬氧化物具有分子式 MO_2 ，其中 M 係選自由 Ti 、 Zr 、 Sn 、 Mo 、 Si 、 Ge 、 Hf 、 Ru 及 Te 所組成的群組之至少一四價金屬。
58. 如申請專利範圍第57項之正電極活性材料，其中 $M=M^2$ 。
59. 如申請專利範圍第57項之正電極活性材料，其中該金屬氧化物為 TiO_2 。
60. 一種二次鋰或鋰離子電池之正電極，包括一正電極活性材料、一含碳材料及一聚合物黏著劑，該正電極活性材料包括分子式 $LiM^1_{x-y}\{A\}_yO_z$ 之至少一化合物及選自由 $LiAlO_2$ 及 $Li_2M^2O_3$ 所組成的群組之至少一鋰金屬氧化物，其中 M^1 係一過渡金屬， M^2 係選自由 Ti 、 Zr 、 Sn 、 Mn 、 Mo 、 Si 、 Ge 、 Hf 、 Ru 及 Te 所組成的群組之至少一四價金屬， $\{A\}$ 係由分子式 $\Sigma w_i B_i$ 來表示，其中 B_i 是一非 M^1 之元素，係用來取代該過渡金屬 M^1 ，而 w_i 係總摻雜物組合中之元素 B_i 的部分量，以致

六、申請專利範圍

於 $\Sigma w_i = 1$ ； B_i 係 $\text{LiM}^1_{x-y}\{A\}_y\text{O}_z$ 中的一陽離子； $0.95 \leq x \leq 2.10$ ； $0 \leq y \leq x/2$ ；以及 $1.90 \leq z \leq 4.20$ 。

61. 一種二次鋰或鋰離子電池，包括一正電極、一負電極及一非水電極，其中該正電極包括一正電極活性材料，該正電極活性材料包括分子式 $\text{LiM}^1_{x-y}\{A\}_y\text{O}_z$ 之至少一化合物及選自由 LiAlO_2 及 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 所組成的群組之至少一鋰金屬氧化物，其中 M^1 係一過渡金屬， M^2 係選自由 Ti、Zr、Sn、Mn、Mo、Si、Ge、Hf、Ru 及 Te 所組成的群組之至少一四價金屬， $\{A\}$ 係由分子式 $\Sigma w_i B_i$ 來表示，其中 B_i 是一非 M^1 之元素，係用來取代該過渡金屬 M^1 ，而 w_i 係總摻雜物組合中之元素 B_i 的部分量，以致於 $\Sigma w_i = 1$ ； B_i 係 $\text{LiM}^1_{x-y}\{A\}_y\text{O}_z$ 中的一陽離子； $0.95 \leq x \leq 2.10$ ； $0 \leq y \leq x/2$ ；以及 $1.90 \leq z \leq 4.20$ 。

62. 一種準備二次鋰及鋰離子電池組之正電極活性材料之方法，該正電極活性材料包括對應於分子式 $\text{LiM}^1_{x-y}\{A\}_y\text{O}_z$ 及 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 或 LiAlO_2 之分離的鋰金屬氧化物相，包括下列步驟：

密切地混合足夠數量之包含 M^1 、Li 及可選擇的 $\{A\}$ 之來源化合物，以提供對應於分子式 $\text{LiM}^1_{x-y}\{A\}_y\text{O}_z$ 之在 M^1 、Li 與 $\{A\}$ 之間的化學計量關係，其中 M^1 係一過渡金屬， $\{A\}$ 係由分子式 $\Sigma w_i B_i$ 來表示，其中 B_i 是一非 M^1 之元素，係用來取代該過渡金屬 M^1 ，而 w_i 係總摻雜物組合中之元素 B_i 的部分量，以致於 $\Sigma w_i = 1$ ； B_i 係 $\text{LiM}^1_{x-y}\{A\}_y\text{O}_z$ 中的一陽離子； M^1 及 B_i 中的至少之一係選自由 Ti、Zr、Sn、Mn、Mo、Si、Al、Ge、Hf、Ru 及 Te 所組成的群組； $0.95 \leq x \leq 2.10$ ； $0 \leq y \leq x/2$ ；以及 $1.90 \leq z \leq 4.20$ ；

六、申請專利範圍

以一初始燃燒溫度及可選擇的一或多額外的燃燒溫度來燃燒存在氧的混合物，該初始燃燒溫度及可選擇的一或多額外的燃燒溫度中的至少之一為最大燃燒溫度，且該初始燃燒溫度及可選擇的一或多額外的燃燒溫度中的至少之一係介於約700°C與約1000°C之間，其中該燃燒步驟包括以一足夠慢速率，將混合物從500°C加熱到最大燃燒溫度，以產生包括 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 及 LiAlO_2 或 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 之分離的鋰金屬氧化物相，其中 M^2 為 M^1 及 B_i 中之一，並且 M^2 係選自由Ti、Zr、Sn、Mn、Mo、Si、Ge、Hf、Ru及Te所組成的群組；以及

冷卻 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 及 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 或 LiAlO_2 化合物。

63. 如申請專利範圍第62項之方法，其中該燃燒步驟包括以小於或等於約10°C/分的一平均速率，將混合物從500°C加熱到最大燃燒溫度。
64. 如申請專利範圍第62項之方法，其中該燃燒步驟包括以一足夠慢速率，將混合物從500°C加熱到最大燃燒溫度，以產生包括 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 及 M^2O_2 之分離的鋰金屬氧化物相，其中 M^1 及 B_i 中之一為 M^2 ，且 M^2 係選自由Ti、Zr、Sn、Mo、Si、Ge、Hf、Ru及Te所組成的群組。
65. 如申請專利範圍第64項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，其中 M^1 及 B_i 中之一係選自由Ti及Zr所組成的群組。
66. 如申請專利範圍第65項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，其中 M^1 及 B_i 中之一為Ti。

六、申請專利範圍

67. 如申請專利範圍第62項之方法，其中該混合步驟包括乾混合來源化合物。
68. 如申請專利範圍第62項之方法，其中該混合步驟包括準備來自於包含 M^1 及 $\{A\}$ 的來源化合物之包含 M^1 及 $\{A\}$ 的溶液、使來自於溶液的 M^1 及 $\{A\}$ 沈澱，以產生密切混合的氫氧化物及將混合的氫氧化物與一鋰來源化合物混合。
69. 如申請專利範圍第62項之方法，其中該燃燒步驟包括以至少20 kPa之氧的部分壓力來燃燒混合物。
70. 如申請專利範圍第62項之方法，其中 M^1 及 B_1 中之一係選自由Ti、Zr、Sn、Mn、Mo、Si、Ge、Hf、Ru及Te所組成的群組。
71. 如申請專利範圍第62項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，以致於 M^1 及 B_1 中之一為Ti。
72. 如申請專利範圍第62項之方法，其中該燃燒步驟包括以一足夠慢速率，將化合物從500°C加熱到最大燃燒溫度，以產生包括 $LiM_{x-y}^1\{A\}_yO_z$ 及 $Li_2M^2O_3$ 或 $LiAlO_2$ 之分離的鋰金屬氧化物相，以致於該鋰金屬氧化物相包括大於或等於 $LiM_{x-y}^1\{A\}_yO_z$ 之重量的95%且小於 $LiM_{x-y}^1\{A\}_yO_z$ 之重量的100%，以及大於 $Li_2M^2O_3$ 之重量的0%且小於或等於 $Li_2M^2O_3$ 之重量的5%。
73. 如申請專利範圍第62項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，其包含選自由Co、Ni、Mn、Ti、Fe、Cr、V及Mo所組成的群組之過渡金屬 M^1 。
74. 如申請專利範圍第62項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，其包含選自由Co、Ni、Mn及Ti之過渡金屬 M^1

六、申請專利範圍

- 。
75. 如申請專利範圍第62項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，其包含摻雜物元素 B_i ，以致於 $y>0$ 。
 76. 如申請專利範圍第75項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，其包含選自由具有Pauling陰電性不大於2.05之元素、Mo、Te及Ru所組成的群組之摻雜物元素 B_i 。
 77. 如申請專利範圍第75項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，其包含二或多摻雜物元素 B_i 。
 78. 如申請專利範圍第77項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，其中該摻雜物元素 B_i 的平均氧化狀態E，如使用分子式 $E=\sum w_i E_i$ 來決定，其中 E_i 係鋰金屬氧化物 $LiM^{1}_{x-y}\{A\}_yO_z$ 中之摻雜物元素 B_i 的氧化狀態，相等於取代的過渡金屬離子 $M^{1\pm 0.5}$ 之氧化狀態。
 79. 如申請專利範圍第77項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，其中該摻雜物元素 B_i 的平均氧化狀態E，如使用分子式 $E=\sum w_i E_i$ 來決定，其中 E_i 係鋰金屬氧化物 $LiM^{1}_{x-y}\{A\}_yO_z$ 中之摻雜物元素 B_i 的氧化狀態，相等於取代的過渡金屬離子 $M^{1\pm 0.1}$ 之氧化狀態。
 80. 如申請專利範圍第77項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，其中該摻雜物元素 B_i 的平均氧化狀態E，如使用分子式 $E=\sum w_i E_i$ 來決定，其中 E_i 係鋰金屬氧化物 $LiM^{1}_{x-y}\{A\}_yO_z$ 中之摻雜物元素 B_i 的氧化狀態，相等於取代的過渡金屬離子 M^1 之氧化狀態。
 81. 如申請專利範圍第77項之方法，其中該混合步驟包括混合

六、申請專利範圍

來源化合物，其中該摻雜物元素 B_i 中至少一元素具有與 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 中的 M^1 不同的氧化狀態。

82. 如申請專利範圍第77項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，其中該摻雜物元素 B_i 中至少二元素具有與 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 中的 M^1 不同的氧化狀態。
83. 如申請專利範圍第77項之方法，其中該混合步驟包括混合足夠量的來源化合物，以提供 x 、 y 及 z 的值，其會提供穩定的鋰金屬氧化物化合物。
84. 如申請專利範圍第62項之方法，其中該混合步驟包括混合足夠量的來源化合物，以產生 $\text{LiM}^1_{x-y}\{\text{A}\}_y\text{O}_z$ 化合物，其中 $x=1$ 及 $z=2$ 。
85. 如申請專利範圍第84項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，其包含如過渡金屬 M^1 之 Ni 或 Co 。
86. 如申請專利範圍第85項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，其包含如摻雜物元素 B_i 之 Ti^{4+} 或 Mg^{2+} 。
87. 如申請專利範圍第86項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，其包含如過渡金屬 M^1 之 Ni 。
88. 如申請專利範圍第87項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，其進一步包含如摻雜物元素 B_i 之 Co^{3+} 。
89. 如申請專利範圍第85項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，其進一步包含如摻雜物元素 B_i 之 Li^+ 。
90. 如申請專利範圍第85項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，其包含如過渡金屬 M^1 之 Co 。
91. 如申請專利範圍第62項之方法，其中該混合步驟包括混合

六、申請專利範圍

來源化合物，其包含足夠量的Li、Ni、Co、 M^3 及 M^4 ，以提供對應於分子式 $LiNi_{1-y}Co_aM^3_bM^4_cO_2$ 之介於Li、Ni、Co、 M^3 與 M^4 之間的化學計量關係，其中 M^3 係選自由Ti、Zr、以及其組合所組成的群組； M^4 係選自由Mg、Ca、Sr、Ba、以及其組合所組成的群組； M^2 為 M^3 ； $y=a+b+c$ ， $0<y\leq 0.5$ ； $0<a<0.5$ ； $0<b\leq 0.15$ ；以及 $0<c\leq 0.15$ 。

92. 如申請專利範圍第62項之方法，其中該混合步驟包括混合足夠量的來源化合物，以產生 $LiM^{1-x-y}\{A\}_yO_z$ 化合物，其中 $x=2$ 及 $z=4$ 。

93. 如申請專利範圍第62項之方法，其中該冷卻步驟包括以大於或等於約 $0.5^\circ\text{C}/\text{分}$ 且小於或等於約 $140^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速率來冷卻 $LiM^{1-x-y}\{A\}_yO_z$ 及 $Li_2M^2O_3$ 或 $LiAlO_2$ 化合物。

94. 如申請專利範圍第62項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，以致於包含鋰之過量的來源化合物會產生於混合物中。

95. 一種準備二次鋰及鋰離子電池組之正電極活性材料之方法，該正電極活性材料包括對應於分子式 $LiNi_{1-y}Co_aM^3_bM^4_cO_2$ 及 $Li_2M^3O_3$ 之分離的鋰金屬氧化物相，包括下列步驟：

密切地混合足夠數量之包含Li、Ni、Co、 M^3 及 M^4 之來源化合物，以提供對應於分子式 $LiNi_{1-y}Co_aM^3_bM^4_cO_2$ 之在Li、Ni、Co、 M^3 與 M^4 之間的化學計量關係，其中 M^3 係選自由Ti、Zr、以及其組合所組成的群組； M^4 係選自由Mg、Ca、Sr、Ba、以及其組合所組成的群組； $y=a+b+c$ ， $0<y\leq 0.5$ ； $0<a<0.5$ ； $0<b\leq 0.15$ ；以及 $0<c\leq 0.15$ ；

六、申請專利範圍

以一初始燃燒溫度及可選擇的一或多額外的燃燒溫度來燃燒存在氧的混合物，其中燃燒溫度中的至少之一為最大燃燒溫度，且其中燃燒溫度中的至少之一係介於約700°C與約1000°C之間，該燃燒步驟包括以小於或等於10°C/分的一平均速率，將混合物從500°C加熱到最大燃燒溫度，以產生包括 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_a\text{M}^3_b\text{M}^4_c\text{O}_2$ 及 $\text{Li}_2\text{M}^3\text{O}_3$ 之分離的鋰金屬氧化物相；以及

冷卻 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_a\text{M}^3_b\text{M}^4_c\text{O}_2$ 及 $\text{Li}_2\text{M}^3\text{O}_3$ 化合物。

96. 如申請專利範圍第95項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，以致於 M^3 包括Ti。
97. 如申請專利範圍第96項之方法，其中該混合步驟包括混合來源化合物，以致於 M^4 包括Mg。

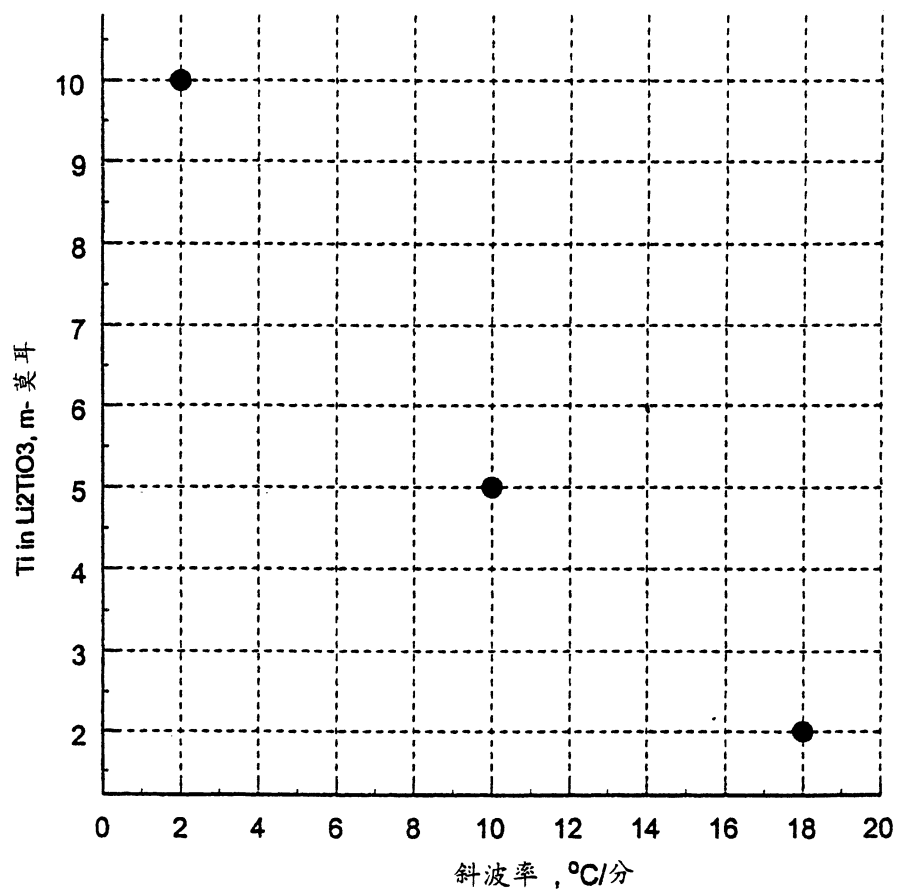


圖 3