



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102738457 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 08

(21) 申请号 201110247396.6

H01M 10/0525(2010. 01)

(22) 申请日 2011. 08. 25

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

100112039 2011. 04. 07 TW

US 2003/0033063 A1, 2003. 02. 13, 全文.

100122025 2011. 06. 23 TW

CN 1643714 A, 2005. 07. 20, 全文.

CN 1902776 A, 2007. 01. 24, 全文.

CN 101841066 A, 2010. 09. 22, 说明书第

0021-0025、0077 段.

(73) 专利权人 锂科科技股份有限公司

地址 中国台湾新北市新店区安兴路 95 巷 4 号 4 楼

审查员 刘沛

(72) 发明人 张忠杰 吴茂昆 黄子文 唐宏怡
张华枢 丘垂彰 叶国伟

(74) 专利代理机构 上海一平知识产权代理有限公司 31266

代理人 任永武 须一平

(51) Int. Cl.

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 4/485(2010. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

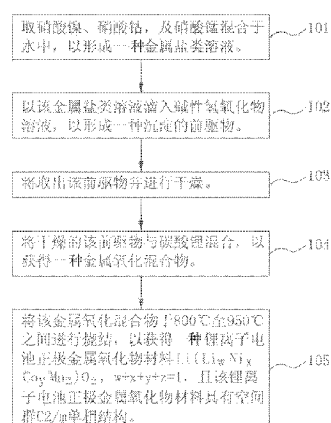
权利要求书1页 说明书8页 附图9页

(54) 发明名称

锂离子电池正极金属氧化物材料及锂离子电池

(57) 摘要

一种锂离子电池正极金属氧化物材料, 该锂离子电池正极金属氧化物材料为 $\text{Li}(\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$, 其中 $w+x+y+z=1$, 且该锂离子电池正极金属氧化物材料具有空间群 C2/m 单相结构, 本发明还有关于一种锂离子电池, 包含一个正极, 该正极包括一种锂离子电池正极金属氧化物材料 $\text{Li}(\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$, 借此, 利用该锂离子电池正极金属氧化物材料具有 C2/m 空间群单相结构, 控制氧层以 ABAB 方式排列, 能使晶格内的锂离子在充放电时几近完全释放, 而产生具有较高充放电电容量的效果。



1. 一种锂离子电池正极金属氧化物材料,其特征在于:该锂离子电池正极金属氧化物材料为 $\text{Li}(\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$, 其中 $w+x+y+z=1$, 且该锂离子电池正极金属氧化物材料具有空间群 C2/m 单相结构, 其中 w 和 x 和 y 和 z 皆不为 0, $0.02 \leq w \leq 0.14$, $0.26 \leq x \leq 0.44$, $0.02 \leq y \leq 0.12$, 及 $0.48 \leq z \leq 0.54$, 且在 0.2C 充放电倍率下的放电比电容量不低于 193.2mAh/g。

2. 一种锂离子电池, 其特征在于:该锂离子电池包含一个负极、一个正极、一种电解质, 及一个分隔该负极与该正极的隔离膜, 该正极包括一种锂离子电池正极金属氧化物材料, 该锂离子电池正极金属氧化物材料为 $\text{Li}(\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$, 其中 $w+x+y+z=1$, 且该锂离子电池正极金属氧化物材料具有空间群 C2/m 单相结构, 其中 w 和 x 和 y 和 z 皆不为 0, $0.02 \leq w \leq 0.14$, $0.26 \leq x \leq 0.44$, $0.02 \leq y \leq 0.12$, 及 $0.48 \leq z \leq 0.54$, 且在 0.2C 充放电倍率下的放电比电容量不低于 193.2mAh/g。

锂离子电池正极金属氧化物材料及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电池正极材料及电池,特别是涉及一种锂离子电池正极金属氧化物材料及锂离子电池。

背景技术

[0002] 现有的锂离子电池一般包含有一个包括碳 (Li_xC) 的负极 (cathode)、一个包括金属氧化物或是磷酸盐类 (phosphonate) 化合物的一个正极材料的正极 (anode)、一个分隔该负极与该正极的高分子隔离膜,及一个灌注于该负极与该正极间且含锂盐 (lithium salts) 的非水溶性电解质。当该锂离子电池进行充放电反应时,该正极材料晶格内的锂离子随着氧化还原作用进出该正极材料晶格,锂离子则通过该非水溶性电解质在该正极与该负极间传递。目前最被熟知的该正极材料是一个单一元素层状结构 (layered-type) 氧化物 Li_xMO_2 ($\text{M} = \text{Co}$ 或 Ni)、一个尖晶石 (Spinel) 结构 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, 或一个橄榄石 (Olivine) 结构 Li_xFePO_4 , 上述的化学物质已被研发并广泛应用于不同储能系统。以该单一元素层状结构氧化物为例,因为该正极材料受限于结构稳定性,必须保持 $x \geq 0.5$, 因此实际的比电容量 (specific capacity) 一般低于 140mAh/g 。

[0003] 另一种包含多种固溶金属元素的层状结构化合物 (国际公布号 W0 2008/137241A1), 该层状结构化合物的化学式为 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d^1\text{M}_e^2]\text{O}_2$, 其中 M_1 与 M_2 是 Mn 、 Ni 或 Co 以外的金属, $x+a+b+c+d+e = 1$; $-0.5 \leq x \leq 0.2$; $0 \leq a \leq 0.80$; $0 \leq b \leq 0.75$; $0 \leq c \leq 0.88$; $0 \leq d+e \leq 0.30$, 该层状结构化合物属于 R-3m 空间群 (space group), 且主要结构为具有 O3 晶格 (lattice) 排列的一个单相结构, 因为该单相结构的层间结构稳定, 不会因锂离子进出导致该层状结构化合物崩解, 因此有机会能够克服结构的稳定度与增加比电容量, 但此结构的比电容量尚无法突破 180mAh/g 。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种具有较高比电容量的锂离子电池正极金属氧化物材料。

[0005] 本发明的锂离子电池正极金属氧化物材料, 其特点是: 该锂离子电池正极金属氧化物材料为 $\text{Li}(\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$, 其中 $w+x+y+z = 1$, 且该锂离子电池正极金属氧化物材料具有空间群 C2/m 单相结构。

[0006] 本发明的锂离子电池正极金属氧化物材料, 其中 w 和 x 和 y 和 z 皆不为 0。

[0007] 本发明的锂离子电池正极金属氧化物材料, 其中 $0.42 \leq z \leq 0.60$ 。

[0008] 本发明的锂离子电池正极金属氧化物材料, 其中 $0.50 \leq z \leq 0.60$ 。

[0009] 本发明的锂离子电池正极金属氧化物材料, 其中 $0.02 \leq w \leq 0.20$ 。

[0010] 本发明的锂离子电池正极金属氧化物材料, 其中 $0.30 \leq x+y \leq 0.55$ 。

[0011] 本发明的锂离子电池正极金属氧化物材料, 其中 $0.02 \leq w \leq 0.14$, $0.26 \leq x \leq 0.44$, $0.02 \leq y \leq 0.12$, 及 $0.48 \leq z \leq 0.54$ 。

[0012] 本发明的锂离子电池正极金属氧化物材料的有益效果在于: 通过 C2/m 空间群单

相结构,控制氧层以 ABAB 的方式排列,能使晶格内的锂离子在充放电时几近完全释放,而不会影响结构稳定性,而产生具有较高比电容量的效果。

[0013] 本发明的另一目的是提供一种具有较高比电容量的锂离子电池。

[0014] 于是,本发明的一种锂离子电池,其特点是:该锂离子电池,包含一个负极、一个正极、一种电解质,及一个分隔该负极与该正极的隔离膜,该正极包括一种锂离子电池正极金属氧化物材料 $\text{Li}(\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$, 其中 $w+x+y+z=1$, 且该锂离子电池正极金属氧化物材料具有空间群 C2/m 单相结构。

[0015] 本发明的锂离子电池,其中 w 和 x 和 y 和 z 皆不为 0。

[0016] 本发明的锂离子电池,其中 $0.42 \leq z \leq 0.60$ 。

[0017] 本发明的锂离子电池,其中 $0.50 \leq z \leq 0.60$ 。

[0018] 本发明的锂离子电池,其中 $0.02 \leq w \leq 0.20$ 。

[0019] 本发明的锂离子电池,其中 $0.30 \leq x+y \leq 0.55$ 。

[0020] 本发明的锂离子电池,其中 $0.02 \leq w \leq 0.14$, $0.26 \leq x \leq 0.44$, $0.02 \leq y \leq 0.12$, 及 $0.48 \leq z \leq 0.54$ 。

[0021] 本发明的锂离子电池的有益效果在于:通过该正极包括该锂离子电池正极金属氧化物材料,能使锂离子在正负极间移动速率稳定,且能够几近完全释放,而产生较高比容量效果。

附图说明

[0022] 图 1 是本发明一个较佳实施例的锂离子电池正极金属氧化物材料的制造方法流程图;

[0023] 图 2 是该较佳实施例中该〈具体例 1-1〉的一个扫描式电子显微镜影像;

[0024] 图 3 是该较佳实施例中该〈具体例 1-1〉的一个同步辐射光 X-ray 绕射实验数据与一个 Rietveld 理论计算该绕射实验数据的模拟数据的一个图谱;

[0025] 图 4 是该较佳实施例中该〈具体例 1-1〉~〈具体例 1-5〉的一个粉末 X-ray 绕射图谱;

[0026] 图 5 是本发明该较佳实施例的锂离子电池的一个〈具体例 2-1〉与一个〈比较例〉的 NM-3100 正极材料锂离子电池的一个充放电图谱;

[0027] 图 6 是本发明该较佳实施例的锂离子电池的一个〈具体例 2-2〉的一个充放电图谱;

[0028] 图 7 是本发明该较佳实施例的锂离子电池的一个〈具体例 2-3〉的一个充放电图谱;

[0029] 图 8 是本发明该较佳实施例的锂离子电池的一个〈具体例 2-4〉的一个充放电图谱;

[0030] 图 9 是本发明该较佳实施例的锂离子电池的一个〈具体例 2-5〉的一个充放电图谱。

具体实施方式

[0031] 下面结合附图及实施例对本发明进行详细说明:

[0032] 本发明一较佳实施例的锂离子电池正极金属氧化物材料包含一种锂离子电池正极金属氧化物材料,该锂离子电池正极金属氧化物材料为 $\text{Li}(\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$, 其中 $w+x+y+z=1$, 且该锂离子电池正极金属氧化物材料具有空间群 C2/m 单相结构。

[0033] 通过该较佳实施例具有 C2/m 空间群单相结构,控制氧层以 ABAB 的方式排列,能使晶格内的锂离子在充放电时几近完全释放,而不会影响结构稳定性,且氧层排列结构稳定,能使锂离子在氧层间移动时获得较佳的迁移率。

[0034] 较佳地, w 和 x 和 y 和 z 皆不为 0, 较佳地, $0.42 \leq z \leq 0.60$, $0.02 \leq w \leq 0.20$, $0.30 \leq x+y \leq 0.55$, 较佳地, $0.50 \leq z \leq 0.60$, 还佳地 $0.02 \leq w \leq 0.14$, $0.26 \leq x \leq 0.44$, $0.02 \leq y \leq 0.12$, 及 $0.48 \leq z \leq 0.54$ 。当 $z \leq 0.42$ 时,该晶格转变为 03 结构,而 $z \geq 0.60$, 该晶格结构变化较大无法维持 C2/m 空间群单相结构。 $x+y \leq 0.30$ 与 $x+y \geq 0.55$ 时,晶格结构变化较大无法维持 C2/m 空间群单相结构。

[0035] 参阅图 1,本发明的锂离子电池正极金属氧化物材料能够由下述的制造方法制得,该制造方法包含下列步骤:

[0036] 步骤 101 是取硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$),及硝酸锰 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) 混合于水中,以形成一种金属盐类溶液;

[0037] 步骤 102 是以该金属盐类溶液滴入碱性氢氧化物溶液,以形成一种沉淀的前驱物 (precursor);

[0038] 步骤 103 是将取出该前驱物并进行干燥;

[0039] 步骤 104 是将干燥的该前驱物与碳酸锂 (Li_2CO_3) 混合,以获得一种金属氧化混合物;及

[0040] 步骤 105 是将该金属氧化混合物于 800°C 至 950°C 之间进行烧结,以获得一种锂离子电池正极金属氧化物材料 $\text{Li}(\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$, 其中 $w+x+y+z=1$, 且该锂离子电池正极金属氧化物材料具有空间群 C2/m 单相结构。

[0041] 通过烧结该金属氧化混合物而形成具有空间群 C2/m 单相结构的锂离子电池正极金属氧化物材料。

[0042] 值得一提的是,该锂离子电池正极金属氧化物材料也能够通过适合的方式来合成,如依照预定比例均匀混合含有镍、锰、钴及锂的金属氧化物、金属氢氧化物或金属碳酸化合物后,再通过烧结形成单一个相材料的一个固态烧结法,或是利用含有镍、锰、钴及锂的金属柠檬酸化合物的溶液凝胶法 (sol-gel) 或一个水热法 (hydrothermal) 等来均匀混合而形成前驱物,再以加热或烧结的方式以形成该锂离子电池正极金属氧化物材料。

[0043] 本发明一较佳实施例的锂离子电池包含一个负极、一个正极、一种电解质,及一个分隔该负极与该正极的隔离膜,该正极包括一种锂离子电池正极金属氧化物材料,该锂离子电池正极金属氧化物材料为 $\text{Li}(\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$, 其中 $w+x+y+z=1$, 且该锂离子电池正极金属氧化物材料具有空间群 C2/m 单相结构,较佳地, w 和 x 和 y 和 z 皆不为 0, 较佳地, $0.42 \leq z \leq 0.60$, $0.02 \leq w \leq 0.20$, $0.30 \leq x+y \leq 0.55$, 较佳地, $0.50 \leq z \leq 0.60$, 还佳地 $0.02 \leq w \leq 0.14$, $0.26 \leq x \leq 0.44$, $0.02 \leq y \leq 0.12$, 及 $0.48 \leq z \leq 0.54$, 通过该正极包括该锂离子电池正极金属氧化物材料,能使锂离子在正负极间移动速率稳定,且能够几近完全释放,而产生较高比电容量效果。

[0044] 值得一提的是,该负极材料选自于锂金属、锂碳化合物 (Li_xC)、锂硅合金

(Li_xSi)、钛酸锂 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、氧化钨 (WO_2)、氧化硅 (SiO_x)、氧化锡 (SnO_x) 或此等的组合。该电解质材料为固态、液态、凝胶态或此等的组合,该固态的电解质材料选自于聚乙烯氧化物 (polyethylene oxide)、聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene)、聚氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, 以下以 PVDF 表示)、含氟的聚丙烯腈共聚物 (fluorine-containing copolymers polyacrylonitrile) 或此等的组合,该液态的电解质材料选自于乙烯碳酸盐 (ethylene carbonate, 以下以 EC 表示)、丙烯碳酸盐 (propylene carbonate)、二甲基碳酸盐 (dimethyl carbonate)、二乙基碳酸盐 (diethyl carbonate, 以下以 DEC 表示)、乙基甲基碳酸盐 (ethyl-methyl carbonate)、丁烯碳酸盐 (butylenes carbonate)、乙烯基碳酸盐 (vinylene carbonate)、氟乙烯碳酸盐 (fluoroethylene carbonate)、氟丙烯碳酸盐 (fluoropropylene carbonate)、 γ -丁内酯 (γ -butyrolactone)、甲基二氟醋酸盐 (methyl difluoroacetate)、乙基二氟醋酸盐 (ethyl difluoroacetate)、二甲氧基乙烷 (dimethoxyethane)、二乙二醇二甲醚 (bis(2-methoxyethyl) ether)、四氢呋喃二氧戊环 (tetrahydrofuran dioxolane)、六氟磷酸锂 (LiPF_6) 或此等的组合,该凝胶态的电解质材料为一种共聚物胶体 (美国专利第 6,387,570 号) 或一种三元共聚物胶体 (美国专利第 6,780,544 号)。

[0045] 以下分别通过下列具体例进一步说明本发明的锂离子电池正极金属氧化物材料,及该锂离子电池的比电容量测试。

[0046] 锂离子电池正极金属氧化物材料的制备

[0047] <具体例 1-1>

[0048] 依摩尔数比为 0.370 : 0.087 : 0.543 的比例称取硝酸镍、硝酸钴、硝酸锰三种原料均匀混合溶于水中,形成该金属盐类溶液,所添加的硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 为 109.268g,硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 为 25.119g,硝酸锰 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 为 199.058g,再将该金属盐类溶液慢速滴入 2.5M 的氢氧化钠溶液中,以产生共沉淀的该前驱物 ($\text{Ni}_{0.370}\text{Co}_{0.087}\text{Mn}_{0.543}(\text{OH})_2$)。

[0049] 取出该前驱物并进行干燥,较佳地,取出该前驱物包括将该前驱物水洗 5 至 6 次并过滤,以取得固态的该前驱物。再将该干燥的前驱物与碳酸锂以摩尔数比为 0.92 : 0.54 均匀混合,所添加的该前驱物为 83.419g,碳酸锂为 40.141g,以获得该金属氧化混合物。将该金属氧化混合物在 900°C 下进行 10 小时持温烧结,能够获得该锂离子电池正极金属氧化物材料为 $\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.50})\text{O}_2$,并将材料配比汇总于表 -1 中。

[0050] <具体例 1-2>

[0051] 是以该<具体例 1-1>相同的方式制备该锂离子电池正极金属氧化物材料,主要的不同处在于:硝酸镍、硝酸钴、硝酸锰三种原料是依照摩尔数比为 0.438 : 0.042 : 0.521 的比例称取,所添加的硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 为 129.355g,硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 为 12.036g,硝酸锰 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 为 190.764g,产生的该前驱物为 ($\text{Ni}_{0.438}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.521}(\text{OH})_2$),该干燥的前驱物与碳酸锂以摩尔数比为 0.96 : 0.52 混合,所添加的该前驱物为 87.117g,碳酸锂为 38.655g,获得的该锂离子电池正极金属氧化物材料为 $\text{Li}(\text{Li}_{0.04}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.50})\text{O}_2$,同样将材料配比汇总于表 -1 中。

[0052] <具体例 1-3>

[0053] 是以该<具体例 1-1>相同的方式制备该锂离子电池正极金属氧化物材料,主要的

不同处在于：硝酸镍、硝酸钴、硝酸锰三种原料是依照摩尔数比为 0.404 : 0.064 : 0.532 的比例称取，所添加的硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 为 119.525g，硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，硝酸锰 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 为 194.823 为 18.439g，产生的该前驱物为 $(\text{Ni}_{0.404}\text{Co}_{0.064}\text{Mn}_{0.532}(\text{OH})_2)$ ，该干燥的前驱物与碳酸锂以摩尔数比为 0.94 : 0.53 混合，所添加的该前驱物为 85.268g，碳酸锂为 39.398g，获得的该锂离子电池正极金属氧化物材料为 $\text{Li}(\text{Li}_{0.06}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.50})\text{O}_2$ ，同样将材料配比汇总于表 -1 中。

[0054] <具体例 1-4>

[0055] 是以该<具体例 1-1>相同的方式制备该锂离子电池正极金属氧化物材料，主要的不同处在于：硝酸镍、硝酸钴、硝酸锰三种原料是依照摩尔数比为 0.333 : 0.111 : 0.556 的比例称取，所添加的硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 为 98.556g，硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 为 32.097g，硝酸锰 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 为 203.481g，产生的该前驱物为 $(\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.111}\text{Mn}_{0.556}(\text{OH})_2)$ ，该干燥的前驱物与碳酸锂以摩尔数比为 0.90 : 0.55 混合，所添加的该前驱物为 81.570g，碳酸锂为 40.885g，获得的该锂离子电池正极金属氧化物材料为 $\text{Li}(\text{Li}_{0.10}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.50})\text{O}_2$ ，同样将材料配比汇总于表 -1 中。

[0056] <具体例 1-5>

[0057] 是以该<具体例 1-1>相同的方式制备该锂离子电池正极金属氧化物材料，主要的不同处在于：硝酸镍、硝酸钴、硝酸锰三种原料是依照摩尔数比为 0.318 : 0.091 : 0.591 的比例称取，所添加的硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 为 94.076g，硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 为 26.261g，硝酸锰 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 为 216.430g，产生的该前驱物为 $(\text{Ni}_{0.318}\text{Co}_{0.091}\text{Mn}_{0.591}(\text{OH})_2)$ ，该干燥的前驱物与碳酸锂以摩尔数比为 0.88 : 0.56 混合，所添加的该前驱物为 79.636g，碳酸锂为 41.628g，获得的该锂离子电池正极金属氧化物材料为 $\text{Li}(\text{Li}_{0.12}\text{Ni}_{0.28}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.52})\text{O}_2$ ，同样将材料配比汇总于表 -1 中。

[0058] 表 -1

[0059]

	硝酸镍、硝酸钴与硝酸锰的摩尔数比	前驱物
具体例1-1	0.370:0.087:0.543	$(\text{Ni}_{0.370}\text{Co}_{0.087}\text{Mn}_{0.543}(\text{OH})_2)$
具体例1-2	0.438:0.042:0.521	$(\text{Ni}_{0.438}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.521}(\text{OH})_2)$
具体例1-3	0.404:0.064:0.532	$(\text{Ni}_{0.404}\text{Co}_{0.064}\text{Mn}_{0.532}(\text{OH})_2)$
具体例1-4	0.333:0.111:0.556	$(\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.111}\text{Mn}_{0.556}(\text{OH})_2)$
具体例1-5	0.318:0.091:0.591	$(\text{Ni}_{0.318}\text{Co}_{0.091}\text{Mn}_{0.591}(\text{OH})_2)$
	前驱物与碳酸锂的摩尔数比	锂离子电池正极金属氧化物材料
具体例1-1	0.92:0.54	$\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.50})\text{O}_2$
具体例1-2	0.96:0.52	$\text{Li}(\text{Li}_{0.04}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.50})\text{O}_2$
具体例1-3	0.94:0.53	$\text{Li}(\text{Li}_{0.06}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.50})\text{O}_2$
具体例1-4	0.90:0.55	$\text{Li}(\text{Li}_{0.10}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.50})\text{O}_2$
具体例1-5	0.88:0.56	$\text{Li}(\text{Li}_{0.12}\text{Ni}_{0.28}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.52})\text{O}_2$

[0060] 锂离子电池的制备

[0061] <具体例 2-1>

[0062] 取 PVDF、super P 导电碳 (super P carbon black) 及 <具体例 1-1> 制备的该锂离子电池正极金属氧化物材料依照 6 : 6 : 88 重量百分比依序加入 N- 甲基吡咯烷酮 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 搅拌溶解成一个均匀的浆料, 该 N- 甲基吡咯烷酮的重量为以上述 PVDF、super P 导电碳与该锂离子电池正极金属氧化物材料总重量比计的 1 倍。将该浆料以 0.2mm 的刮刀涂布于高纯度铝膜, 并置入真空烘箱中以 120℃ 真空干燥 1 小时, 再用滚压机致密化以制得该锂离子电池的正极。

[0063] 该锂离子电池的负极使用高纯度锂金属, 该电解质为 1M 的六氟磷酸锂溶于摩尔数比 1 : 1 的 EC 与 DEC 中 (Tinci TC-1216), 该隔离膜为双层的 PE (Celgard 2320)。

[0064] <具体例 2-2 ~ 具体例 2-5>

[0065] 是以与 <具体例 2-1> 相同方式制备该正极, 且以相同的该负极、电解质及隔离膜构成该锂离子电池, 不同处在于: 前述 <具体例 2-2> ~ <具体例 2-5> 的正极包括的锂离子电池正极金属氧化物材料是分别取自于前述 <具体例 1-2> ~ <具体例 1-5> 制备的该锂离子电池正极金属氧化物材料。

[0066] <比较例 -NM-3100 正极材料锂离子电池的制备>

[0067] 本比较例是以与 <具体例 2-1> 相同方式制备该正极, 且以相同的该负极、电解质及隔离膜构成该锂离子电池, 不同处在于: 本比较例的正极包含的正极材料是取自日本 T 公司生产的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (称作 NM-3100) 正极材料, 该正极材料属于 R-3m 空间群单相结构。

[0068] 结果：

[0069] 同步辐射光 X-ray 绕射图谱分析：

[0070] 参阅图 2 与图 3, 取〈具体例 1-1〉所获得的该锂离子电池正极金属氧化物材料 $\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.50})\text{O}_2$, 如图 2 所示是一个扫描式电子显微镜影像, 在同步辐射光下记录一个 X-ray 绕射实验数据后, 如图 3 的 a 所示, 再通过 Rietveld (Young, R. A. (1993). Editor. The Rietveld Method. Oxford University Press) 理论计算该 X-ray 绕射实验数据的一个模拟数据, 如图 3 的 b 所示, 比较该模拟数据与该 X-ray 绕射实验数据的吻合度相当高, $\text{Rwp}\% = 9.8\%$, 因此能够算得该较佳实施例的晶格参数为 $a=4.9997\text{\AA}$, $b=2.8602\text{\AA}$, $c=5.8086\text{\AA}$, $\alpha = \gamma = 90.000$, $\beta = 125.0179$ 。借此, 可知该〈具体例 1-1〉所获得的较佳实施例确实具有 C2/m 空间群的结构。

[0071] 粉末 X-ray 绕射图谱分析：

[0072] 参阅图 4, 分别取〈具体例 1-1〉如图 4 的 a 所示、〈具体例 1-2〉如图 4 的 b 所示、〈具体例 1-3〉如图 4 的 c 所示、〈具体例 1-4〉如图 4 的 d 所示与、〈具体例 1-5〉如图 4 的 e 所示, 以一个粉末 X-ray 进行绕射图谱分析。由于该〈具体例 1-1〉已利用较为精密的同步辐射光 X-ray 绕射图谱分析为具有 C2/m 空间群的结构, 所以把该〈具体例 1-1〉及其它前述〈具体例 1-2〉~〈具体例 1-5〉再利用粉末 X-ray 绕射得到图谱分析后, 即能以该〈具体例 1-1〉的绕射图谱做为比较基础, 比较前述〈具体例 1-2〉~〈具体例 1-5〉与该〈具体例 1-1〉在 30 至 40 度指纹区是否具有相同的绕射峰分裂, 借此, 证明前述〈具体例 1-1〉~〈具体例 1-5〉所获得的较佳实施例确实皆具有 C2/m 空间群的结构。

[0073] 锂离子电池放电图谱：

[0074] 以 0.2 倍的充放电速率 (0.2C-rate) 记录〈具体例 2-1〉与〈比较例〉的锂离子电池的充放电图谱, 0.2 倍的充放电速率表示能够用 5 小时的时间放掉一个电池 100% 电量的电流来进行充放电。

[0075] 参阅图 5, 相较于〈比较例〉的第一次放电如图 5 的 a1 所示与第二次放电如图 5 的 a2 所示的图谱, 本较佳实施例的〈具体例 2-1〉的第一次放电如图 5 的 b1 所示与第二次放电如图 5 的 b2 所示的图谱不仅具有相当好的再现性, 且比电容量还具有高于 200mAh/g 的效能。

[0076] 以上述相同的操作条件记录该〈具体例 2-2〉如图 6 所示、〈具体例 2-3〉如图 7 所示、〈具体例 2-4〉如图 8 所示与〈具体例 2-5〉如图 9 所示的锂离子电池的充放电图谱, 由前述放电图谱显示前述〈具体例 2-2〉~〈具体例 2-5〉的锂离子电池的放电比电容量分别为: 196.7mAh/g、193.3mAh/g、193.2mAh/g, 及 204.4mAh/g。

[0077] 虽〈具体例 2-1〉~〈具体例 2-5〉所制得的该锂离子电池皆具有高于 190mAh/g 的效能, 但以〈具体例 2-1〉所制得的该锂离子电池正极包括〈具体例 1-1〉的该锂离子电池正极金属氧化物材料 $\text{Li}(\text{Li}_{0.08}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.50})\text{O}_2$ 具有的摩尔比 $w : x : y : z = 0.08 : 0.34 : 0.08 : 0.50$ 为最佳比例。

[0078] 由上述结果能够说明本发明较佳实施例的该锂离子电池确实能产生较高充放电容量的效果。

[0079] 通过以上说明可知, 本发明的锂离子电池正极金属氧化物材料及锂离子电池具有下述有益效果：

[0080] 一、本发明通过 C2/m 空间群单相结构,控制氧层以 ABAB 的方式排列,能使晶格内的锂离子在充放电时几近完全释放,而不会影响结构稳定性,而产生具有较高充放比电容量的效果。

[0081] 二、本发明利用该锂离子电池的正极包括该锂离子电池正极金属氧化物材料,能使锂离子在正负极间移动速率稳定,且能够几近完全释放,而产生较高比电容量效果。

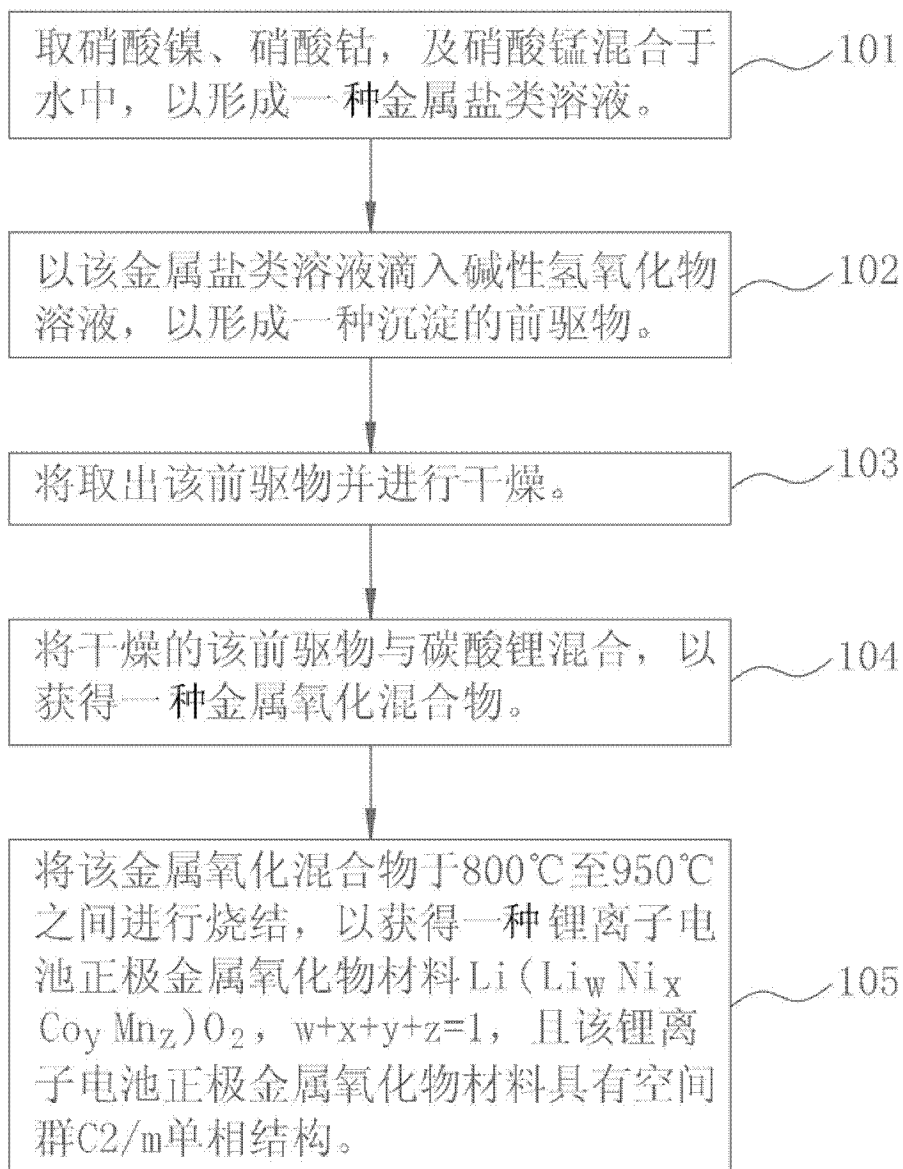


图 1

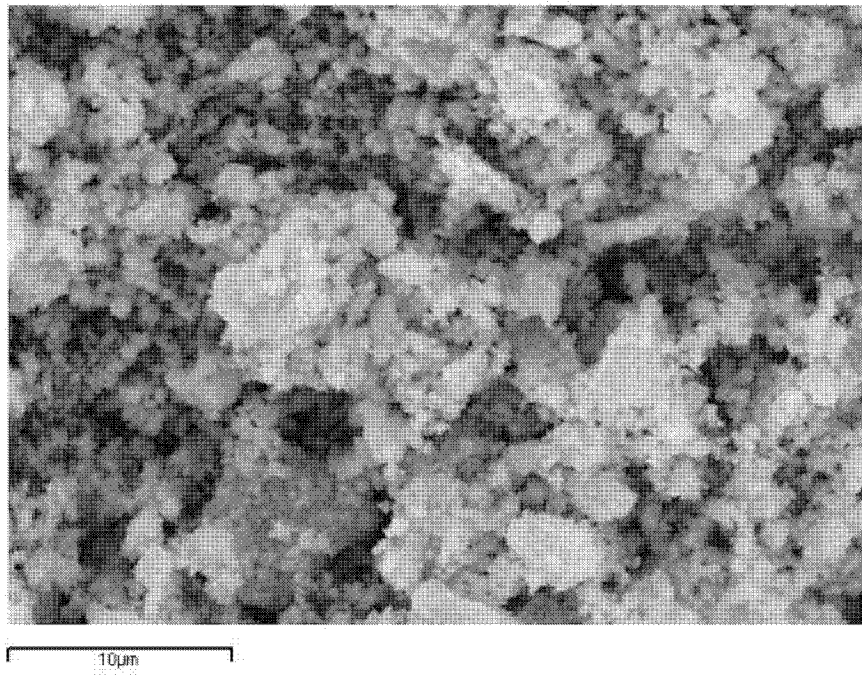


图 2

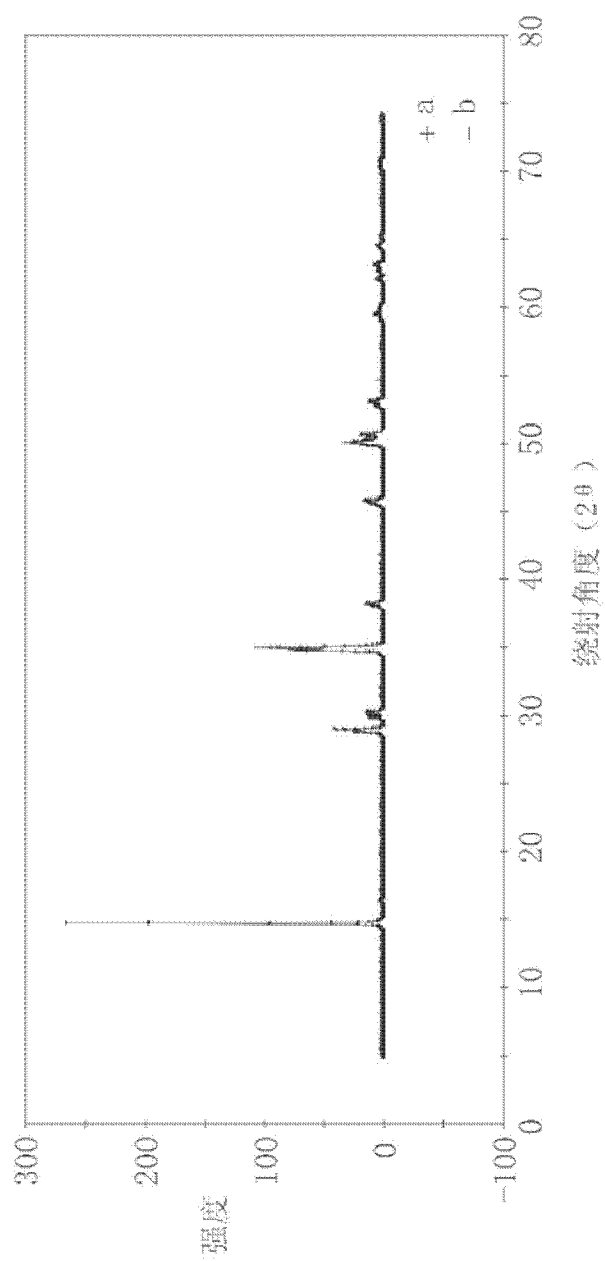


图 3

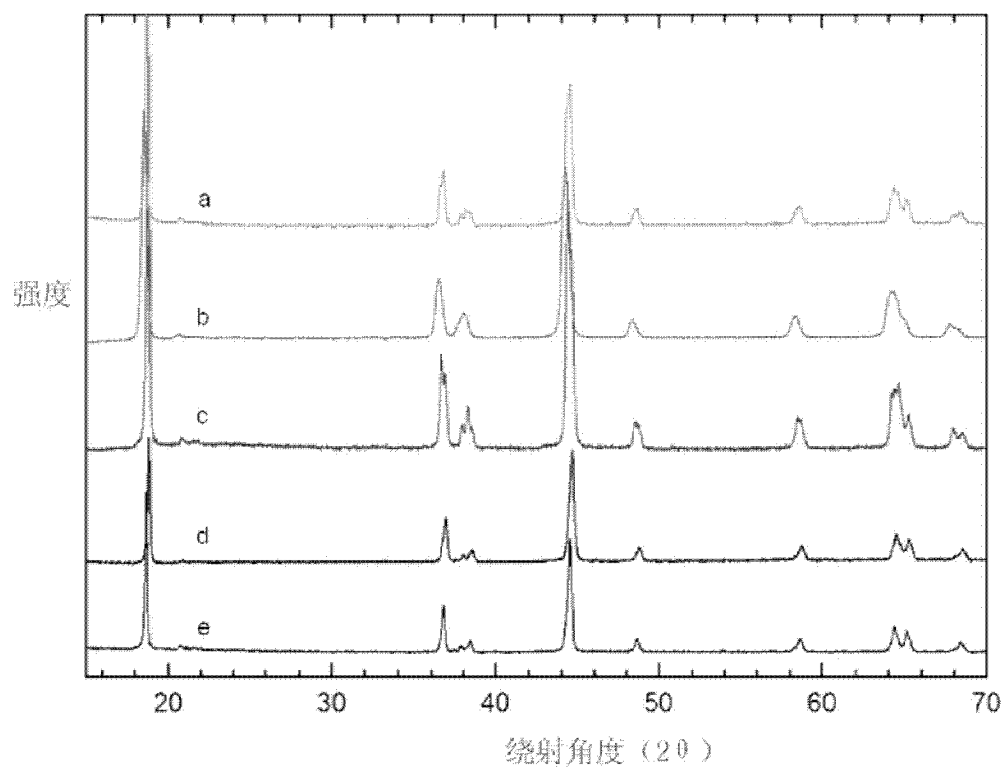


图 4

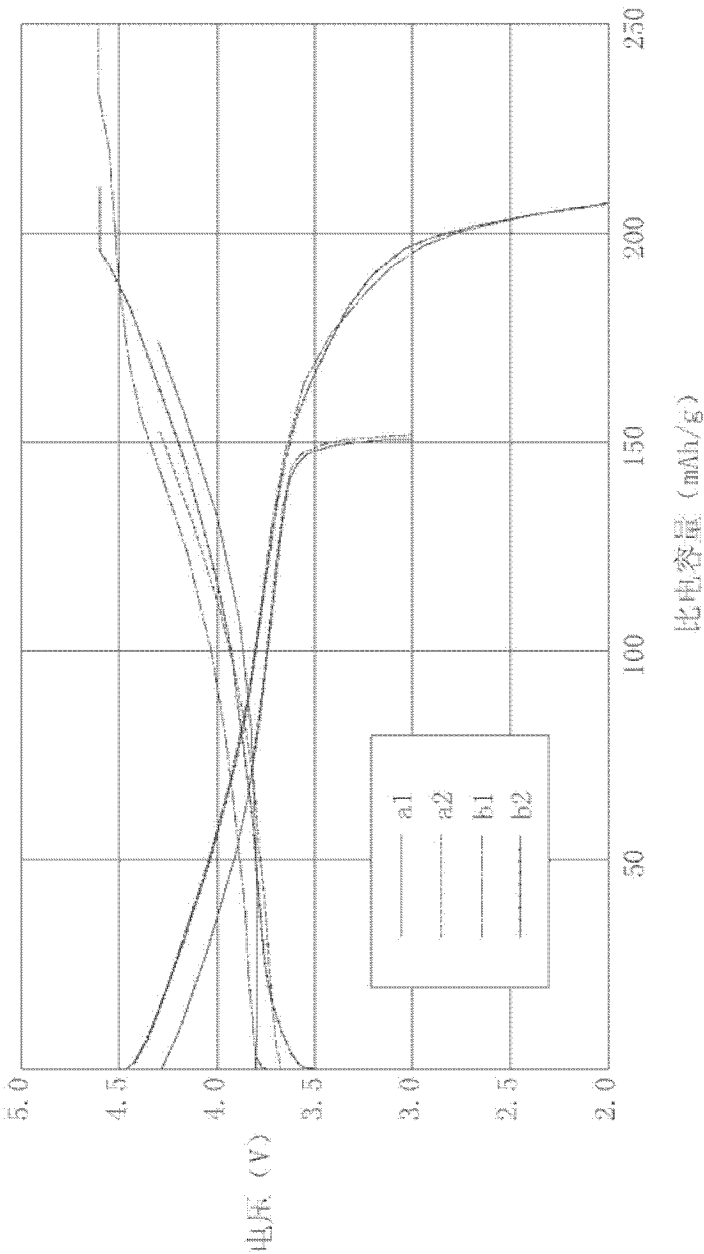


图 5

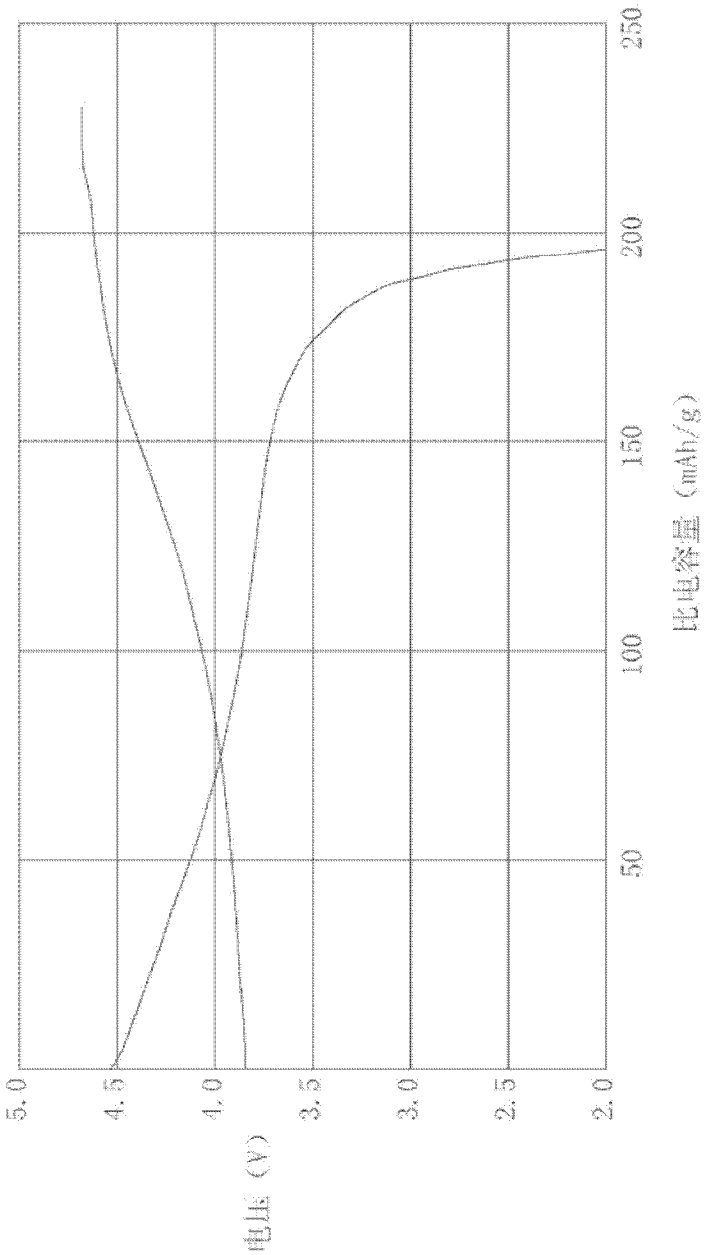


图 6

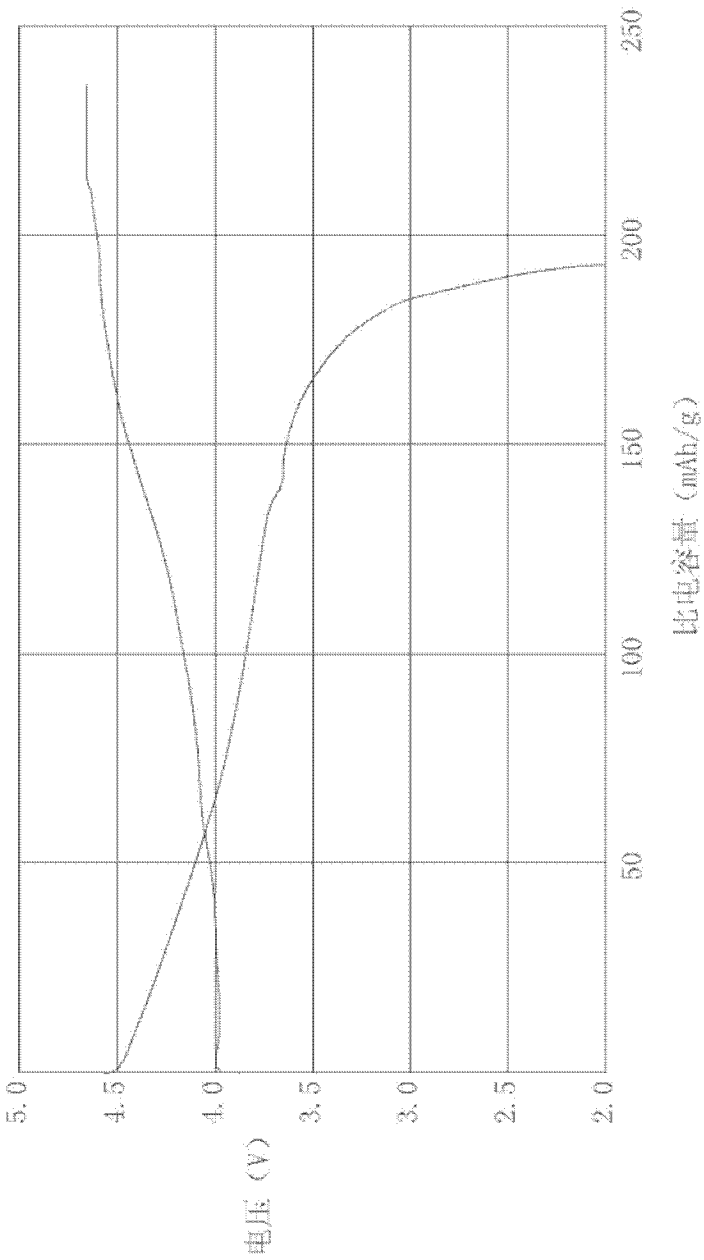


图 7

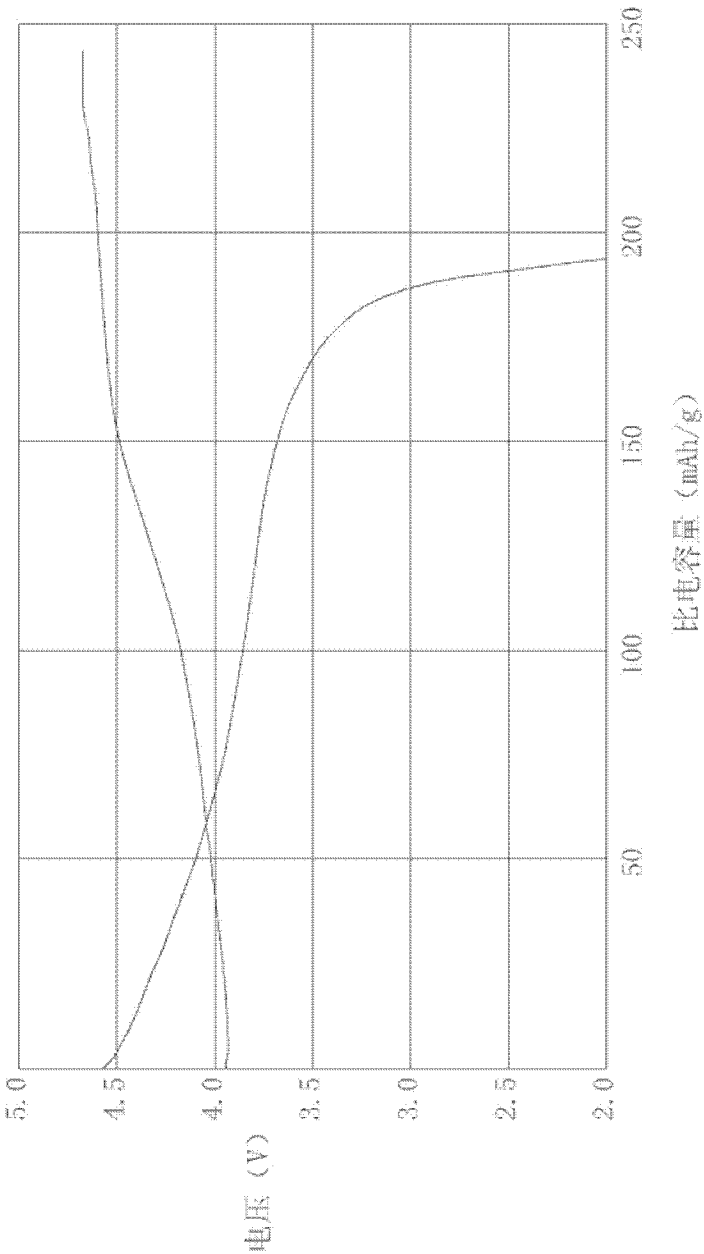


图 8

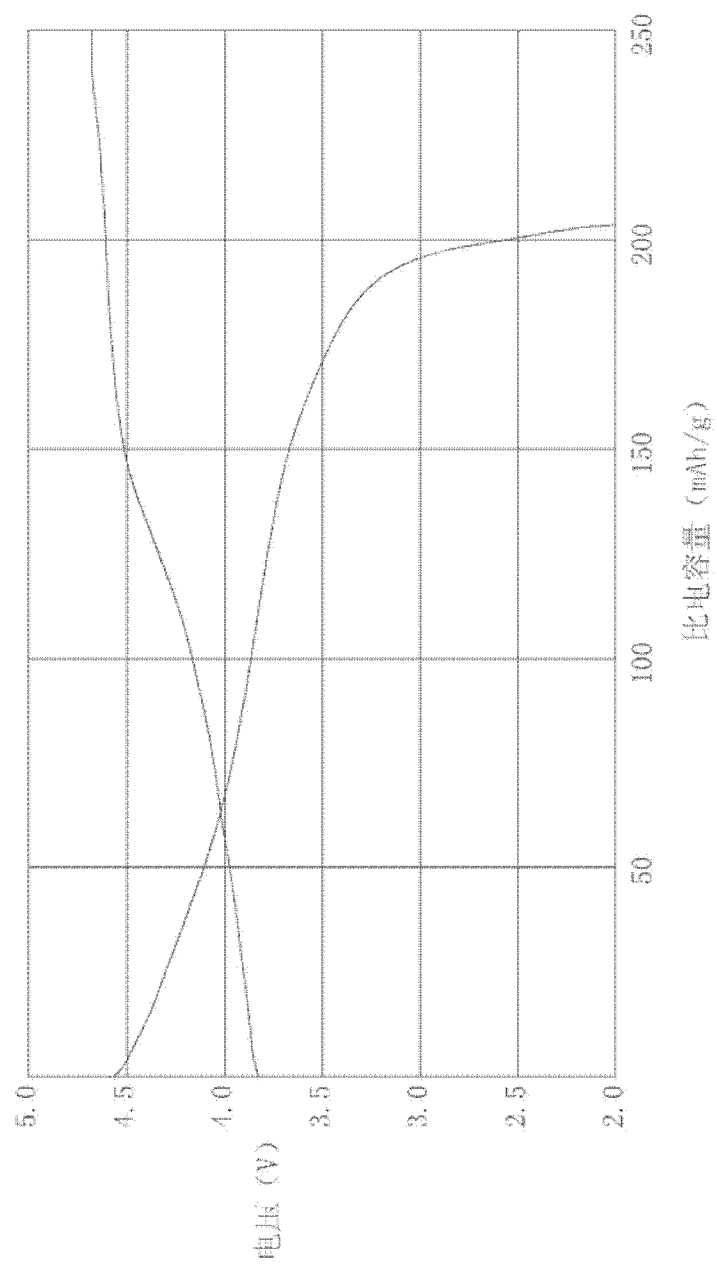


图 9