



(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 I549342 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：103108505

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 11 日

(51)Int. Cl. : H01M4/505 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2013/03/12 美國

61/777,510

(71)申請人：蘋果公司(美國) APPLE INC. (US)
美國

(72)發明人：戴宏力 DAI, HONGLI (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201126798A

US 2012/282522A1

2011 年 7 月出版，无机材料学报，Vol. 26(7)，p.673~679，「锂离子电池富
锂正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\dots$) 的研究进展」，赵煜
娟等撰寫

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：13 共 35 頁

(54)名稱

使用先進陰極材料之高電壓、高容積能量密度鋰離子電池

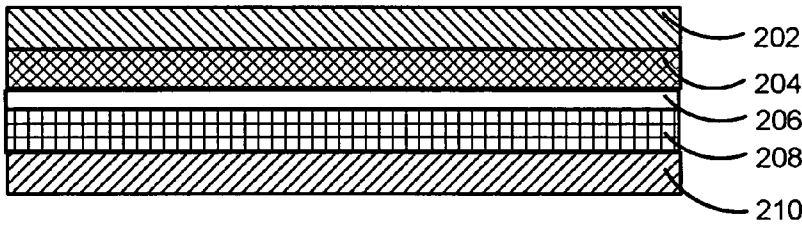
HIGH VOLTAGE, HIGH VOLUMETRIC ENERGY DENSITY LI-ION BATTERY USING
ADVANCED CATHODE MATERIALS

(57)摘要

本發明揭示之實施例提供一種電池組電池。該電池組電池包括陽極，該陽極含有陽極集電器及安置於該陽極集電器上面之陽極活性材料。該電池組電池亦包括陰極，該陰極含有陰極集電器及安置於該陰極集電器上面之陰極活性材料。該陰極活性材料具有由 $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCo}_y\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$ 表示之組合物。

The disclosed embodiments provide a battery cell. The battery cell includes an anode containing an anode current collector and an anode active material disposed over the anode current collector. The battery cell also includes a cathode containing a cathode current collector and a cathode active material disposed over the cathode current collector. The cathode active material has a composition represented by $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCo}_y\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$.

指定代表圖：



- 符號簡單說明：
- 202 . . . 陰極集電器
 - 204 . . . 陰極活性塗層
 - 206 . . . 隔板
 - 208 . . . 陽極活性塗層
 - 210 . . . 陽極集電器

圖2

發明摘要

※ 申請案號：103108505

※ 申請日：103.3.11

※IPC 分類：H01M 4/505 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

【發明名稱】

使用先進陰極材料之高電壓、高容積能量密度鋰離子電池

HIGH VOLTAGE, HIGH VOLUMETRIC ENERGY DENSITY LI-
ION BATTERY USING ADVANCED CATHODE MATERIALS

【中文】

本發明揭示之實施例提供一種電池組電池。該電池組電池包括陽極，該陽極含有陽極集電器及安置於該陽極集電器上面之陽極活性材料。該電池組電池亦包括陰極，該陰極含有陰極集電器及安置於該陰極集電器上面之陰極活性材料。該陰極活性材料具有由 $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCo}_y\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$ 表示之組合物。

【英文】

The disclosed embodiments provide a battery cell. The battery cell includes an anode containing an anode current collector and an anode active material disposed over the anode current collector. The battery cell also includes a cathode containing a cathode current collector and a cathode active material disposed over the cathode current collector. The cathode active material has a composition represented by $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCo}_y\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（2）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

202	陰極集電器
204	陰極活性塗層
206	隔板
208	陽極活性塗層
210	陽極集電器

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

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】

使用先進陰極材料之高電壓、高容積能量密度鋰離子電池

HIGH VOLTAGE, HIGH VOLUMETRIC ENERGY DENSITY LI-

ION BATTERY USING ADVANCED CATHODE MATERIALS

相關申請案

本申請案主張發明人 Hongli Dai 於 2013 年 3 月 12 日申請之名稱為「High Voltage, High Volumetric Density Li-Ion Battery Using Advanced Cathode Materials」之美國臨時申請案第 61/777,510 號(代理人案號 APL-P18645USP1)之權利，該申請案以引用的方式併入本文中。

美國政府許可權

本發明係根據 WFO 建議書第 85F59 號在美國政府支持下完成的。美國政府在本發明中具有一定權利。

【技術領域】

本發明實施例大體上係關於可再充電的電池組。更特定言之，本發明實施例係關於使用先進陰極材料之高電壓、高容積能量密度鋰離子電池組之設計。

【先前技術】

可再充電的電池組被廣泛用於各種消費型、醫療、航空、防衛及/或運輸應用中之能量儲存。最常用之可再充電的電池組類型為鋰電池，其可包括鋰離子或鋰聚合物電池組。隨著電池組供電器件變得愈來愈小且功率愈來愈大，為此等器件供電之電池組需要在較小體積中儲存較多能量。因此，可藉由用於改良器件中電池組之容積能量密

度之機構促進電池組供電器件之使用。

【發明內容】

揭示之實施例提供一種電池組電池。該電池組電池包括陽極，該陽極含有陽極集電器及安置於陽極集電器上面之陽極活性材料。電池組電池亦包括陰極，該陰極含有陰極集電器及安置於陰極集電器上面之陰極活性材料。陰極活性材料具有由 $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCo}_y\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$ 表示之組合物。

在一些實施例中，M為錳、鈦、釷及鋇中之至少一者。

在一些實施例中， $y=1.00$ ，M'不存在，且組合物為 $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCoO}_2$ 。

在一些實施例中， $0.5 \leq y < 1.00$ 且 M' 為單價陽離子、二價陽離子、三價陽離子、四價陽離子及釷陽離子中之至少一者。

在一些實施例中，M或M'含有金屬陽離子之混合物。

在一些實施例中，混合物中之金屬陽離子之化學計量數不相同。

在一些實施例中， $0.01 \leq x \leq 0.50$ 。

在一些實施例中，該組合物係使用利用溶液共沈澱法製得之合金屬水合氫氧化物前驅體及鋰加成固態反應中之至少一者形成的。

在一些實施例中， $y=1.00$ ，M為錳(Mn)，且組合物為 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCoO}_2$ 。

在一些實施例中，可自陰極活性材料可逆地提取之鋰之量大於 165 mAh/g。

在一些實施例中，可自陰極活性材料可逆地提取之鋰之量大於 200 mAh/g。

【圖式簡單說明】

本專利或申請案檔案含有至少一個彩製圖式。在申請且支付必

要的費用後，專利局將提供具有彩色圖式之本專利或專利申請公開案之複本。

圖1顯示根據揭示之實施例之電池組電池之俯視圖。

圖2顯示根據揭示之實施例之電池組電池之一組層。

圖3顯示根據揭示之實施例之陰極活性材料組合物之掃描電子顯微照片(SEM)。

圖4顯示根據揭示之實施例之陰極活性材料組合物之X射線粉末繞射(XRD)。

圖5顯示根據揭示之實施例之陰極活性材料組合物之拉曼振動譜。

圖6顯示根據揭示之實施例之陰極活性材料組合物之SEM。

圖7顯示根據揭示之實施例之電池組電池之電池電壓概況。

圖8顯示根據揭示之實施例之電池組電池之容量相對於循環數目之曲線。

圖9顯示根據揭示之實施例之兩種陰極之XRD圖案。

圖10A顯示根據揭示之實施例之電池組電池之電池電壓概況。

圖10B顯示根據揭示之實施例之電池組電池之電池電壓概況。

圖10C顯示根據揭示之實施例之電池組電池之電池電壓概況。

圖10D顯示根據揭示之實施例之電池組電池之容量相對於循環數目之曲線。

圖10E顯示根據揭示之實施例之電池組電池之容量相對於循環數目之曲線。

圖10F顯示根據揭示之實施例之電池組電池之容量相對於循環數目之曲線。

圖10G顯示根據揭示之實施例之電池組電池之 dQ/dV 曲線。

圖11顯示根據揭示之實施例之陰極活性材料組合物之SEM。

圖12A顯示根據揭示之實施例之電池組電池在2.75 V與4.4 V之間的電池電壓概況。

圖12B顯示根據揭示之實施例之電池組電池在2.75 V與4.5 V之間的電池電壓概況。

圖12C顯示根據揭示之實施例之電池組電池在2.75 V與4.6 V之間的電池電壓概況。

圖12D顯示根據揭示之實施例之電池組電池在2.75 V與4.4 V之間的速率研究測試(如標記之C速率)期間容量相對於循環數目之曲線。

圖12E顯示根據揭示之實施例之電池組電池在2.75 V與4.5 V之間的速率研究測試(如標記之C速率)期間容量相對於循環數目之曲線。

圖12F顯示根據揭示之實施例之電池組電池在2.75 V與4.6 V之間的速率研究測試(如標記之C速率)期間容量相對於循環數目之曲線。

圖12G顯示根據揭示之實施例在2.75 V與4.5 V之間循環之電池組電池之循環效能研究期間容量相對於循環數目之曲線。

圖12H顯示根據揭示之實施例之電池組電池之 dO/dV 曲線。

圖13顯示根據揭示之實施例之攜帶型電子器件。

在圖式中，相同元件符號係指相同圖式元件。

【實施方式】

呈現以下描述以使熟習此項技術者能夠製作並使用實施例，且在特定應用及其要求之情況下提供以下描述。熟習此項技術者將易於瞭解對已揭示之實施例之各種修改，且在不背離本發明之精神及範疇的情況下，本文中定義之一般原理可應用於其他實施例及應用。因此，本發明不限於所示實施例，而是應符合與本文所揭示之原理及特徵一致的最寬範疇。

已合成適用於可再充電的電池組(特定言之鋰電池及電池組)之含有Co及Mn之鋰陰極活性材料(例如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC))。通

常，使用此等陰極活性材料製得之電池組電池存在低容積能量密度、在第一循環中之高百分比容量不可逆性、隨循環之容量衰減及低速率的問題。本發明實施例以此等缺點為目標且提供極佳容積能量密度、循環壽命及高速率放電能力。

圖1顯示根據一實施例之電池組電池100之俯視圖。電池組電池100可對應於用於為消費型、醫療、航空、防衛及/或運輸應用中所用之器件供電之鋰離子或鋰聚合物電池組電池。電池組電池100包括凝膠卷(jelly roll) 102，該凝膠卷含有捲繞在一起之若干層，包括具有活性塗層之陰極、隔板及具有活性塗層之陽極。更特定言之，凝膠卷102可包括藉由一條隔板材料(例如導電聚合物電解質)分離之一條陰極材料(例如塗佈有鋰化合物之鋁箔)及一條陽極材料(例如塗佈有碳之銅箔)。陰極、陽極及隔板層可隨後捲繞於心軸上以形成螺旋捲繞結構。或者，該等層可堆疊及/或用於形成其他類型之電池組電池結構，諸如雙電池結構。凝膠卷在此項技術中已為所熟知且將不另外描述。

在裝配電池組電池100期間，凝膠卷102係密封於可撓性袋中，該袋藉由沿摺疊線112摺疊可撓性薄片而形成。舉例而言，可撓性薄片可由具有聚合物膜(諸如聚丙烯)之鋁製備。在摺疊可撓性薄片之後，可例如藉由沿側密封件110及沿平台密封件108施加熱量來密封可撓性薄片。可撓性袋可小於120微米厚以改良電池組電池100之封裝效率及/或能量密度。

凝膠卷102亦包括耦接至陰極及陽極之一組導電突片106。導電突片106可延伸穿過袋中之密封件(舉例而言，使用密封膠帶104形成)來為電池組電池100提供端子。導電突片106可隨後用於將電池組電池100與一或多個其他電池組電池電耦接以形成電池組包。舉例而言，電池組包可由以串聯、並聯或串聯及並聯組態耦接電池組電池來形

成。耦接之電池可密封於硬套殼中以完成電池組包，或耦接之電池可嵌入攜帶型電子器件(諸如膝上型電腦、平板電腦、行動電話、個人數位助理(PDA)、數位相機及/或攜帶型媒體播放機)之包殼內。

圖2顯示根據揭示之實施例之電池組電池(例如圖1之電池組電池100)之一組層。該等層可包括陰極集電器202、陰極活性塗層204、隔板206、陽極活性塗層208及陽極集電器210。陰極集電器202及陰極活性塗層204可形成用於電池組電池之陰極，且陽極集電器210及陽極活性塗層208可形成用於電池組電池之陽極。可捲繞或堆疊該等層以形成電池組電池。

如上所述，陰極集電器202可為鋁箔，陰極活性塗層204可為鋰化合物，陽極集電器210可為銅箔，陽極活性塗層208可為碳，且隔板206可包括導電聚合物電解質。更特定言之，陰極活性塗層204可包括由 $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCo}_y\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$ 表示之陰極活性材料組合物。在該組合物中， x 可在0.01至小於1.00範圍內($0.01 \leq x < 1.00$)，且 y 可在0.50至1.00範圍內($0.50 \leq y \leq 1.00$)。M可為Mn、Ti、Ru、Zr或其混合物，且M'(若存在)可包括一或多種較佳選自一或多種單價、二價、三價或四價陽離子及Ru之金屬陽離子，其實例為 Li^+ 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 B^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Ti^{4+} 及/或 $\text{Ru}^{4+/5+/6+}$ 。若M為金屬陽離子之混合物，則金屬陽離子之化學計量數不必相同。若M'為金屬陽離子之混合物，則金屬陽離子之化學計量數不必相同，只要其總和(1-y)在0至0.50範圍內($0 \leq (1-y) < 0.50$)即可。此新穎陰極活性材料可包括1%至50% Li_2MO_3 ($0.01 \leq x \leq 0.50$)，較佳1%至30% ($0.01 \leq x \leq 0.30$)。在一些實施例中， y 係自0.8至小於1.00 ($0.8 \leq y < 1.00$)，M為Mn，M'為Ni，及該組合物為 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCo}_y\text{Ni}_{(1-y)}\text{O}_2$ 。

該等活性材料組合物可用於可再充電的鋰電池及電池組。不同於習知活性材料，此新的陰極活性材料使用 Li_2MO_3 以在重複鋰嵌入及脫嵌期間穩定其結構。所得結構含有 Li_2MO_3 域，其固有地含有使

整個陰極活性材料結構在電池組充電及放電期間穩定之 LiM_6 組分。此性質使得自該結構可逆地提取更多鋰離子成為可能。舉例而言，揭示之陰極活性材料組合物可提供陰極活性材料之理論容量之大於60%之可逆鋰離子提取(陰極活性材料之可逆容量 $>165 \text{ mAh/g}$)，及可能大於75%之可逆鋰離子提取(陰極活性材料之可逆容量 $>200 \text{ mAh/g}$)。

在揭示之實施例中，經 Li_2MO_3 穩定之鋰過渡金屬氧化物較佳由先前利用溶液共沈澱法製得之混合金屬水合氫氧化物前驅體合成。此方法提供嵌入主體中之過渡金屬之最佳均質混合。在第二種方法中，材料使用固態反應合成。

以下實例描述如本發明人所考慮之揭示之實施例之原理，但不應將其理解為限制性實例。

實例1

藉由 $9.3623 \text{ g LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 及 19.6491 g 水合 $\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Co}_{0.96}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 氫氧化物粉紅粉末(藉由共沈澱法製得)之固態反應製得具有由 $0.02\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot 0.98\text{LiNi}_{0.021}\text{Co}_{0.979}\text{O}_2$ 表示之組合物之層化材料。此構成 Ni^{+3} 及 Mn^{+4} 為標稱氧化態之材料。在定軌混合器中混合粉末。在混合之後，將經混合之粉末轉移至氧化鋁高溫盤且首先在 500°C 下在流動氧氣中加熱10小時。用於此第一步驟之爐之升溫速率為每分鐘 2°C 。在關閉爐之後，樣品在爐中冷卻。樣品隨後利用研鉢及研杵磨碎，接著進行篩分且在流動氧氣下於 1050°C 下再燃燒5小時；升溫速率為每分鐘 2°C ，且在燃燒完成之後，使用關閉之爐之自然冷卻速率。最終燒結之黑色粉末利用研鉢及研杵打碎及磨碎，隨後經篩分以在電化學測試中用作陰極活性材料，如以下相對於實例4進一步詳細描述。

使用JEOL Nikon Neoscope SEM儀器獲取最終粉末之掃描電子顯微照片(SEM)。例示性顯微照片顯示於圖3中。一次粒度大小在約20

至約100 nm範圍內；二次粒度大小在約10至約16微米範圍內。

樣品藉由在Argonne National Laboratory同步加速器X射線研究設施(亦稱為先進光子源(Advanced Photon Source；APS))處之X射線粉末繞射(XRD)表徵。資料轉化成CuK α 輻射。如圖4中所示，樣品之XRD圖案匹配氧化鋰鈷(LCO)之JCPDS六方分層結構。

樣品藉由InVia Renishaw拉曼顯微鏡(Raman Microprobe)上之拉曼光譜法表徵。圖5顯示合成於實例1中之樣品0.02Li₂MnO₃•0.98LiNi_{0.021}Co_{0.979}O₂之拉曼振動譜。結果顯示在650 cm⁻¹下之肩峰模式及在約450 cm⁻¹下之另一較低強度。為進行參照，亦標繪LCO拉曼光譜。應注意此等肩峰不出現在LCO之純六方分層結構中。因此，此等肩峰振動指示與實例1材料相關之低能量過渡金屬氧模式。

實例2

藉由4.63 g LiOH•H₂O及9.0 g水合Mn_{0.04}Co_{0.96}(OH)₂•nH₂O氫氧化物粉紅粉末(藉由共沈澱法製得)之固態反應製得具有由0.04Li₂MnO₃•0.96LiCoO₂表示之組合物之層化材料。此組合物代表無Ni、Mn+4標稱氧化態。在定軌混合器中混合粉末。在混合之後，將經混合之粉末轉移至氧化鋁高溫盤且首先在500°C下在空氣中加熱10小時。用於此第一步驟之爐之升溫速率為每分鐘2°C。在關閉爐之後，樣品在爐中冷卻。樣品隨後利用研鉢及研杵磨碎，接著進行篩分且在空氣下於1050°C下再燃燒5小時；升溫速率為每分鐘2°C，且在燃燒完成之後，使用關閉之爐之自然冷卻速率。最終燒結之黑色粉末利用研鉢及研杵打碎及磨碎，隨後經篩分以在電化學測試中用作陰極活性材料。使用JEOL Nikon Neoscope SEM儀器獲取最終粉末之SEM。例示性顯微照片係顯示於圖6中。二次粒度大小在約10至約30微米範圍內。

實例3

將合成於實例1中之陰極活性材料處理成電極層合物。各電極層合物藉由製造90重量%陰極活性材料、5重量%碳及5重量%聚偏二氟乙烯(PVDF)黏合劑於NMP(N-甲基-吡咯啉酮)溶劑中之漿料而產生。使用刮漿刀將漿料澆鑄至鋁集電器薄片上。首先將濕電極層合物在空氣烘箱中於75°C下乾燥約4小時，接著在75°C下熱真空乾燥隔夜(約16小時)。將電極層合物研光。自鋁薄片衝壓出大小9/16"直徑之電極且將其構建為大小2032鈕扣型電池(Hohsen, Japan)。鈕扣型電池含有作為對立電極(例如陽極)之鋰及3:7(重量，EC:EMC)溶劑之電解質混合物及1.2 M LiPF_6 鹽。隔板為Celgard 2325三層聚丙烯。

將電池置放於Maccor Series 2000測試儀上且在各種電壓窗口下在室溫下於電流恆定模式下進行循環：4.4 V至2.75 V、4.5 V至2.75 V、4.6 V至2.75 V及4.7 V至2.75 V。在各電壓窗口下進行形成、速率及循環之一系列電化學測試。在形成測試期間，在充電過程期間向電池施加恆定電流(0.2 C)，接著進行恆定電壓充電直至電流等於或小於0.05 C。隨後，電池在恆定電流(0.2 C)下放電直至放電結束。重複電池之充電及放電三次。在速率測試期間，充電速率對於所有速率測試固定於0.7 C，且接著進行恆定電壓充電直至電流等於或小於0.05 C。施用0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C及2 C之五種不同放電速率直至電池完全地放電。對於每一速率，進行三次循環。最後，進行50次循環以研究循環壽命。應用與速率測試之充電條件相同之充電條件。對於所有循環，放電速率係固定於0.5 C。

使用在2.75與4.6 V之間的第一充電-放電曲線之電池之電壓概況顯示於圖7中。電池之容量相對於循環數目顯示於圖8中，包括速率及循環效能研究。圖9顯示含有陰極活性材料之以下兩種電極之XRD圖案：在50次循環之後的第一電極及原始第二電極。強層化峰(003)仍

存在於本發明材料樣品中，且不存在雜質峰。上述電池組電池之循環資料及效能量度之概述顯示於以下表1中。

表1

充電電壓(V)	速率	4.4	4.5	4.6	4.7
第1循環形成充電容量, mAh/g	0.2 C	177.11	194.77	231.99	261.58
第1循環形成放電容量, mAh/g	0.2 C	167.00	183.73	218.19	245.36
第1循環形成效率(%)	0.2 C	94.29%	94.33%	94.05%	93.80%
第1平均放電電壓	0.2 C	3.97	4.01	4.10	4.14

實例4

將合成於實例2中之陰極活性材料處理成電極層合物以評估其電化學效能。各電極層合物藉由製造90重量%活性材料、5重量% Super P碳及5重量% PVDF黏合劑於NMP溶劑中之漿料而形成。使用刮漿刀將漿料澆鑄至鋁集電器薄片上。首先將濕電極層合物在空氣烘箱中於70-80°C下乾燥約4小時，且接著繼而在70-80°C下熱真空乾燥隔夜(約16小時)。將電極層合物研光。自鋁薄片衝壓出大小9/16"直徑之電極且將其構建為大小2032鈕扣型電池(Hohsen, Japan)。鈕扣型電池含有作為對立電極(例如陽極)之鋰及3:7(重量，EC:EMC)溶劑之電解質混合物及1.2 M LiPF₆鹽。隔板為Celgard 2325三層聚丙烯。

將電池置放於Maccor Series 2000測試儀上且在各種電壓窗口下在室溫下於電流恆定模式下進行循環：4.4 V至2.75 V、4.5 V至2.75 V及4.6 V至2.75 V。在各電壓窗口下進行一系列電化學測試(例如結果顯示於圖10A-C中之形成，結果顯示於圖10D-F中之速率)。在形成測試期間，在充電過程期間向電池施加恆定電流(0.2 C)，接著進行恆定電壓充電直至電流等於或小於0.05 C。隨後，電池在恆定電流(0.2 C)下放電直至放電結束。重複電池之充電及放電三次。在速率測試期間，充電速率對於所有速率測試固定於0.7 C，且接著進行恆定電壓充電直至電流等於或小於0.05 C。施用0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C及2 C之五種不同放電速率直至電池完全地放電。對於每一速率，進行三

次循環。自實例2製備之材料在2.75 V與4.5 V之間的 dQ/dV 導數曲線顯示於圖10G中。在4.1 V至4.3 V下缺乏峰指示在本發明材料中不存在六方至單斜之相變化。

實例5

揭示具有組合物 $0.01\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.99\text{LiNi}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Co}_{0.98}\text{O}_2$ 之材料。在此實例中，Ni及Mn含量不相同，且因此，如所寫，Ni氧化態為標稱+2，且Mn氧化態為標稱+4。

藉由23.0 g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及11.1 g水合 $\text{Ni}_{0.01}\text{Mn}_{0.02}\text{Co}_{0.97}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 氫氧化物粉紅粉末(藉由共沈澱法製得)之固態反應製得具有由 $0.01\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.99\text{LiNi}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Co}_{0.98}\text{O}_2$ 表示之組合物之層化材料。在定軌混合器中混合粉末。在混合之後，將經混合之粉末轉移至氧化鋁高溫盤且首先在500°C下在空氣中加熱10小時。用於此第一步驟之爐之升溫速率為每分鐘2°C。在關閉爐之後，樣品在爐中冷卻。樣品隨後利用研鉢及研杵磨碎，接著進行篩分且在空氣下於1050°C下再燃燒5小時；升溫速率為每分鐘2°C，且在燃燒完成之後，使用關閉之爐之自然冷卻速率。最終燒結之黑色粉末利用研鉢及研杵打碎及磨碎，隨後經篩分以在電化學測試中用作陰極活性材料。使用JEOL Nikon Neoscope SEM儀器獲取最終粉末之掃描電子顯微照片(SEM)。例示性顯微照片顯示於圖11中。二次粒度大小在約10至約30微米範圍內。

實例6

將合成於實例5中之陰極活性材料處理成電極層合物以評估其電化學效能。各電極層合物藉由製造90重量%活性材料、5重量% Super P碳及5重量% PVDF黏合劑於NMP溶劑中之漿料而形成。使用刮漿刀將漿料澆鑄至鋁集電器薄片上。首先將濕電極層合物在空氣烘箱中於70-80°C下乾燥約4小時，且接著繼而在70-80°C下熱真空乾燥隔夜(約16小時)。將電極層合物研光。自鋁薄片衝壓出大小9/16"直徑之電極

且將其構建為大小2032鈕扣型電池(Hohsen, Japan)。鈕扣型電池含有作為對立電極(例如陽極)之鋰及3:7(重量，EC:EMC)溶劑之電解質混合物及1.2 M LiPF_6 鹽。隔板為Celgard 2325三層聚丙烯。

將電池置放於Maccor Series 2000測試儀上且在各種電壓窗口下在室溫下於電流恆定模式下進行循環：4.4 V至2.75 V、4.5 V至2.75 V及4.6 V至2.75 V。在各電壓窗口下進行一系列電化學測試(例如結果顯示於圖12A-12C中之形成，結果顯示於圖12D-12F中之速率)。在形成測試期間，在充電過程期間向電池施加恆定電流(0.2 C)，接著進行恆定電壓充電直至電流等於或小於0.05 C。隨後，電池在恆定電流(0.2 C)下放電直至放電結束。重複電池之充電及放電三次。在速率測試期間，充電速率對於所有速率測試固定於0.7 C，且接著進行恆定電壓充電直至電流等於或小於0.05 C。施用0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C及2 C之五種不同放電速率直至電池完全地放電。對於每一速率，進行三次循環。

為評估材料之循環效能，將電池置放於測試上且在4.5 V與2.75 V之間操作(如圖12G中所示)。在完成速率研究測試(如圖12G中指示)之後，隨後接下來50次循環在0.2 C下放電且在0.2 C下充電。電流恆定充電之後為恆定電壓充電，直至電流等於或小於0.05 C。自實例5製備之材料在2.75 V與4.5 V之間的 dQ/dV 導數曲線顯示於圖12H中。在4.1 V至4.3 V下缺乏峰指示在本發明材料中不存在六方至單斜之相變化。

上述可再充電的電池組電池可通常用於任何類型之電子器件。舉例而言，圖13說明包括處理器1302、記憶體1304及顯示器1308之攜帶型電子器件1300，其全部由電池組1306供電。攜帶型電子器件1300可對應於膝上型電腦、行動電話、PDA、平板電腦、攜帶型媒體播放機、數位相機及/或其他類型之電池組供電之電子器件。電池1306可

對應於包括一或多個電池組電池之電池組包。各電池組電池可包括陽極，該陽極含有陽極集電器及安置於陽極集電器上面之陽極活性材料。電池組電池亦可包括陰極，該陰極含有陰極集電器及安置於陰極集電器上面之陰極活性材料。陰極及陽極可密封於可撓性袋中。

陰極活性材料可具有由 $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCo}_y\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$ 表示之組合物。M 可為錳、鈦、釷及/或鋇。M' 可為單價陽離子、二價陽離子、三價陽離子、四價陽離子及/或釷陽離子。舉例而言，M 或 M' 可含有具有可相同或可不同之化學計量數之金屬陽離子之混合物。另外， $0.01 \leq x \leq 0.50$ 且 $0.5 \leq y < 1.00$ 。或者， $y=1.00$ ，M 為 Mn，且組合物為 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCoO}_2$ 。

僅為達成說明及描述之目的呈現各實施例之前述描述。其不欲為詳盡的或將本發明限於所揭示之形式。因此，熟習此項技術者將顯而易知多種修改及變化。另外，以上揭示內容並不意欲限制本發明。

【符號說明】

100	電池組電池
102	凝膠卷
104	密封膠帶
106	導電突片
108	平台密封件
110	側密封件
112	摺疊線
202	陰極集電器
204	陰極活性塗層
206	隔板
208	陽極活性塗層
210	陽極集電器

1300	攜帶型電子器件
1302	處理器
1304	記憶體
1306	電池組
1308	顯示器

申請專利範圍

1. 一種電池組電池，其包含：

一陽極，該陽極包含：

一陽極集電器；及

一陽極活性材料，其安置於該陽極集電器上面；及

一陰極，該陰極包含：

一陰極集電器；及

一陰極活性材料，其安置於該陰極集電器上面，該陰極活性材料具有由 $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCo}_y\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$ 表示之一組合物；

其中該陰極活性材料在該電池組電池的充電及放電期間不會自六方相改變至單斜相；

其中 $0.01 \leq x < 1.00$ ；

其中M為錳、鈦、釷及鋇中之至少一者；

其中 $0.5 \leq y \leq 1.00$ ；及

其中M'為單價陽離子、二價陽離子、三價陽離子、四價陽離子及釷陽離子中之至少一者。

2. 如請求項1之電池組電池，其中M為Mn。

3. 如請求項1之電池組電池，其中 $0.01 \leq x \leq 0.50$ 。

4. 如請求項1之電池組電池，其中 $0.8 \leq y < 1.00$ ，M為Mn，M'為Ni且該組合物為 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCo}_y\text{Ni}_{(1-y)}\text{O}_2$ 。

5. 如請求項1之電池組電池，其中該組合物係使用以下中之至少一者形成：

使用溶液共沈澱法製得之混合金屬水合氫氧化物前驅體；及

鋰加成固態反應。

6. 如請求項1之電池組電池，其中 $y=1.00$ ，M為錳(Mn)，且該組合

物為 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCoO}_2$ 。

7. 如請求項6之電池組電池，其中可自該陰極活性材料可逆地提取之鋰之量大於165 mAh/g。
8. 如請求項6之電池組電池，其中可自該陰極活性材料可逆地提取之鋰之量大於200 mAh/g。
9. 一種攜帶型電子器件，其包含：
 - 由一電池組包供電之一組組件；及
 - 該電池組包，其包含：
 - 一電池組電池，其包含：
 - 一陽極，其包含：
 - 一陽極集電器；及
 - 一陽極活性材料，其安置於該陽極集電器上面；及
 - 一陰極，其包含：
 - 一陰極集電器；及
 - 一陰極活性材料安置於該陰極集電器上面，該陰極活性材料包含由 $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCo}_y\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$ 表示之組合物；
 - 其中該陰極活性材料在該電池組電池的充電及放電期間不會自六方相改變至單斜相；
 - 其中 $0.01 \leq x < 1.00$ ；
 - 其中M為錳、鈦、釷及鉛中之至少一者；
 - 其中 $0.5 \leq y \leq 1.00$ ；及
 - 其中M'為單價陽離子、二價陽離子、三價陽離子、四價陽離子及釷陽離子中之至少一者。
10. 如請求項9之攜帶型電子器件，其中 $y=1.00$ ，M為錳(Mn)，且該組合物為 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCoO}_2$ 。

11. 如請求項9之攜帶型電子器件，其中 $0.01 \leq x \leq 0.50$ 。

12. 一種用於電池組電池之陰極，其包含：

一陰極集電器；及

一陰極活性材料安置於該陰極集電器上面，該陰極活性材料具有由 $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCo}_y\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$ 表示之組合物；

其中該陰極活性材料在該電池組電池的充電及放電期間不會自六方相改變至單斜相；

其中 $0.01 \leq x < 1.00$ ；

其中M為錳、鈦、釷及鋇中之至少一者；

其中 $0.5 \leq y \leq 1.00$ ；及

其中M'為單價陽離子、二價陽離子、三價陽離子、四價陽離子及釷陽離子中之至少一者。

13. 如請求項12之陰極，其中 $0.01 \leq x \leq 0.50$ 。

14. 如請求項12之陰極，其中 $y=1.00$ 。

15. 一種電池組電池，其包含：

一陽極，該陽極包含：

一陽極集電器；及

一陽極活性材料，其安置於該陽極集電器上面；及

一陰極，該陰極包含：

一陰極集電器；及

一陰極活性材料，其安置於該陰極集電器上面，該陰極活性材料具有由 $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCo}_y\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$ 表示之一組合物；

其中y為1.00，M為錳及x為0.04，及

其中該陰極活性材料在該電池組電池的充電及放電期間不會自六方相改變至單斜相。

16. 一種攜帶型電子器件，其包含：

由一電池組包供電之一組組件；及

該電池組包，其包含：

一電池組電池，其包含：

一陽極，其包含：

一陽極集電器；及

一陽極活性材料，其安置於該陽極集電器上面；及

一陰極，其包含：

一陰極集電器；及

一陰極活性材料安置於該陰極集電器上面，該陰極活性材料包含由 $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCo}_y\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$ 表示之組合物；

其中 y 為 1.00， M 為錳及 x 為 0.04，及

其中該陰極活性材料在該電池組電池的充電及放電期間不會自六方相改變至單斜相。

17. 一種用於電池組電池之陰極，其包含：

一陰極集電器；及

一陰極活性材料，其安置於該陰極集電器上面，該陰極活性材料具有由 $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiCo}_y\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$ 表示之一組合物；

其中 y 為 1.00， M 為錳及 x 為 0.04，及

其中該陰極活性材料在該電池組電池的充電及放電期間不會自六方相改變至單斜相。

圖式

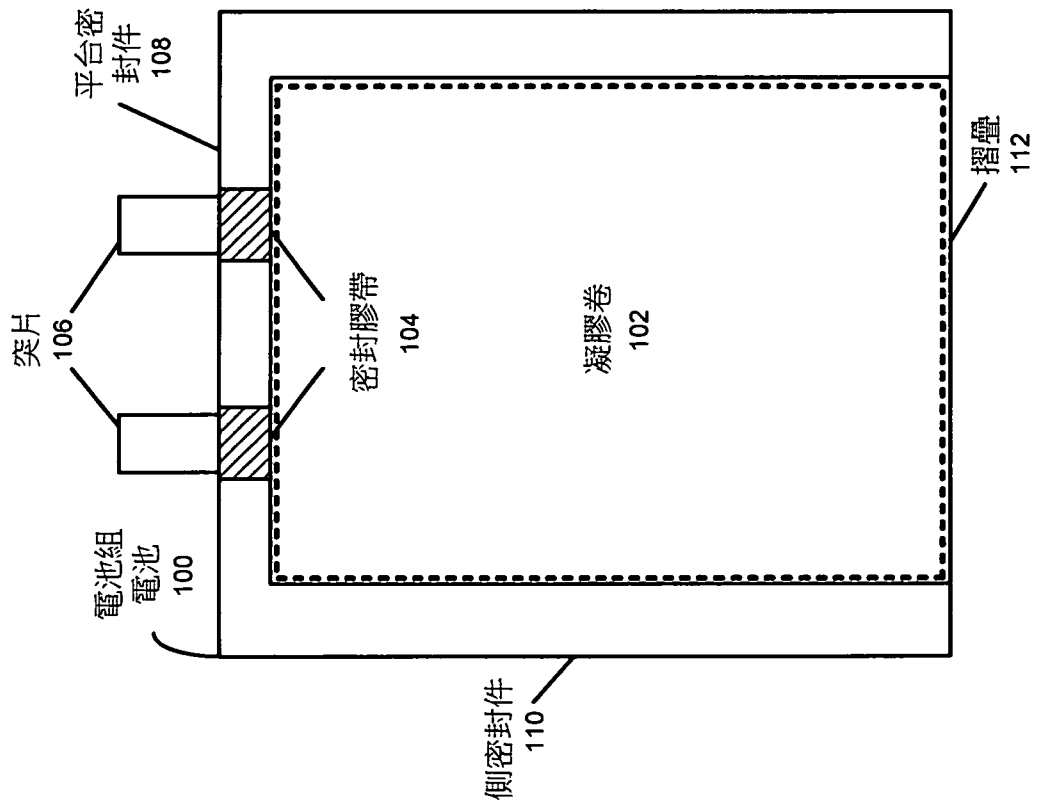


圖1

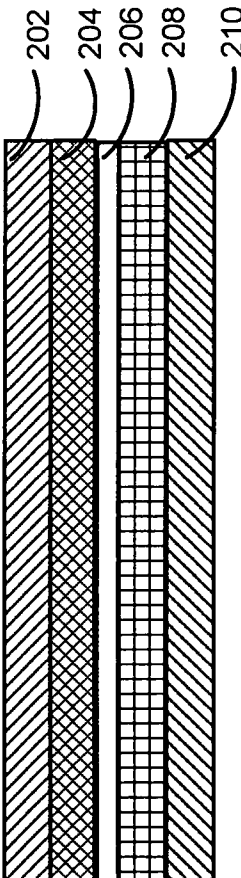


圖2