



(21) 申請案號：103125632 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 25 日

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

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：30 項 圖式數：3 共 37 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> $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y-f)}\text{Al}_y\text{M}_f\text{O}_{(4-z)}$

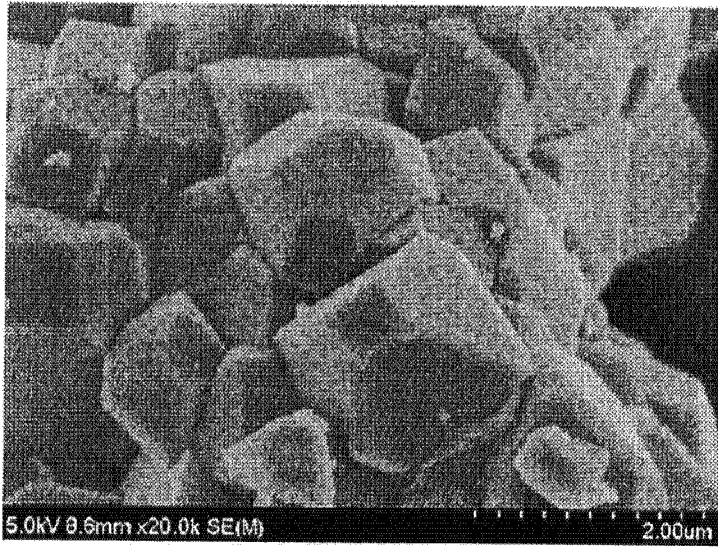
其中 M 是鈉(Na)，或二或多種的混合元素(包含 Na)， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 < y \leq 0.2$ ， $0 < f \leq 0.2$ ，與  $0 \leq z \leq 0.2$ 。

根據本發明之具體實施方式，在結構上使多晶型氧化錳鋰粒子安定可克服例如楊-泰勒(Jahn-Teller)變形與  $\text{Mn}^{2+}$  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 sodium (Na), or two or more mixed elements including Na,  $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 < y \leq 0.2$ ,  $0 < f \leq 0.2$ , 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  $\text{Mn}^{2+}$ , 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.

圖 1



## 發明摘要

※申請案號：103125632

※申請日：103年07月25日

※IPC分類：

C01G45/12(2006.01)
H01M4/505(2010.01)
H01M4/131(2010.01)
H01M10/052(2010.01)
H01M10/42(2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

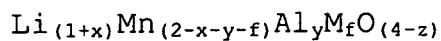
多晶型氧化錳鋰粒子，其製備方法，以及含彼之陰極活性材料

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>



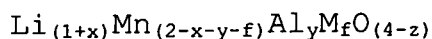
其中 M 是鈉 (Na)，或二或多種的混合元素 (包含 Na)， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 < y \leq 0.2$ ， $0 < f \leq 0.2$ ，與  $0 \leq z \leq 0.2$ 。

根據本發明之具體實施方式，在結構上使多晶型氧化錳鋰粒子安定可克服例如楊-泰勒 (Jahn-Teller) 變形與  $\text{Mn}^{2+}$  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 sodium (Na), or two or more mixed elements including Na,  $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 < y \leq 0.2$ ,  $0 < f \leq 0.2$ , 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  $\text{Mn}^{2+}$ , 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

# 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用的陰極活性材料。

## 【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使用化石燃料的載具(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的電源進行研究，而且該研究中有一些是在商業化的階段。

[0004] 氧化鋰鈷( $\text{LiCoO}_2$ )主要用作為該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  $\text{LiMnO}_2$  與具針狀晶體結構之  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ，及氧化鎳鋰( $\text{LiNiO}_2$ )。

[0005] 在這些材料中，氧化錳鋰，例如  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  具有耐熱性極佳且相對低價的優點，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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  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  $\text{O}^{2-}$ 離子位於八面體位置(16c)。這些離子形成一種立方緊密堆積排列。該 8a 四面體位置和在附近有空位的該 16c 八面體位置共用面以形成三維通道，藉此提供  $\text{Li}^+$ 離子容易移動的通道。

[0007] 特別地， $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的最大限制是該容量隨著週期數增加而減少。這是由於稱為「楊-泰勒變形(Jahn-Teller distortion)」的結構改變，也就是說，在放電(接近 3 V)結束時的 Mn 離子氧化數改變造成從立方晶系轉變為四方晶系的相轉變。而且，容量衰減之原因可包含錳溶於電解液的現象。

[0008] 為了克服這些限制，人們業已對下列方法進行大量研究：將 Li 以其化學計量的 1.01 到 1.1 倍的量過量地加到化學計量的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  以防止 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 離子之氧化數或防止從立方晶系轉變為四方晶系的相轉變的方法。

[0009] 和該化學計量的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  相比，這些方法可減少該容量衰減，但可能不能克服例如楊-泰勒(Jahn-Teller)變形與  $\text{Mn}^{2+}$ 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] 本發明一方面提供藉由克服例如楊-泰勒 (Jahn-Teller) 變形與  $Mn^{2+}$  溶解而能夠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] 本發明另一方面提供製備該多晶型氧化錳鋰粒子的方法，其中優於濕式法所製備的氧化錳鋰的二次電池特性不僅可由低製造成本的乾式法所得，而且晶體可容易地在低溫下生長且可使在乾式混合過程中的不均勻反應減到最少。

[0015] 本發明另一方面提供陰極活性材料及包含該多晶型氧化錳鋰粒子的陰極。

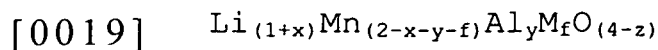
[0016] 本發明另一方面提供包含該陰極的鋰二次電池。

### 技術解決方案

[0017] 根據本發明一方面，本發明提供如化學式 1 所示之多晶型氧化錳鋰粒子：

[0018] <化學式 1>





[0020] 其中 M 是鈉(Na)，或二或多種的混合元素(包含 Na)， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 < y \leq 0.2$ ， $0 < f \leq 0.2$ ，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] 根據本發明另一方面，本發明提供一種陰極活性材料，其包含該多晶型氧化錳鋰粒子。

[0023] 根據本發明另一方面，本發明提供一種陰極，其包含該陰極活性材料。

[0024] 根據本發明另一方面，本發明提供一種鋰二次電池，其包含該陰極。

## 有利功效

[0025] 根據本發明具體實施方式，由於在結構上使該多晶型氧化錳鋰粒子安定可克服例如楊-泰勒(Jahn-Teller)變形與  $\text{Mn}^{2+}$  溶解，所以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，依照根據本發明具體實施方式之製備方法，由於該多晶型氧化錳鋰粒子可容易地在低溫下生長，及可由加入少量的助燒結劑與可使用低製造成本的乾式法使在乾式混合過程中的不均勻反應減到最少，所以可

提供具有極佳的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示範圖示了本發明之較佳實施例，且可以連同後文的本發明之詳細說明一起進一步理解本發明之科學概念，因此不應只憑這些圖示的內容來解釋本發明。

[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的橫剖面掃描電子顯微鏡(SEM)影像；

[0029] 圖 2 圖示比較例 4 所製備的氧化錳鋰粒子的橫剖面 SEM 影像；及

[0030] 圖 3 是本發明之實施例 1 所製備的多晶型氧化錳鋰粒子的 X 射線繞射分析結果。

### 【實施方式】

[0031] 在下文，將更詳細說明本發明以使大家得以更清楚地理解本發明。

[0032] 請理解在本發明說明書與申請專利範圍中所使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等在相關技術及本發明之技術思想方面的意義一致的意義，其乃根據發明者可恰當地定義該單字或術語的意義以最有效地解釋本發明的原則。

[0033] 根據本發明具體實施方式之多晶型氧化錳鋰

粒子可如下面化學式 1 所示：

[0034] <化學式 1>

[0035]  $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_{(2-x-y-f)}\text{Al}_y\text{M}_f\text{O}_{(4-z)}$

[0036] 其中 M 是鈉(Na)，或二或多種的混合元素(包含 Na)， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 < y \leq 0.2$ ， $0 < f \leq 0.2$ ，與  $0 \leq z \leq 0.2$ 。

[0037] 在這種情況下，當化學式 1 的 z 不是 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。

[0038] 一般來說，針狀結構  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  有限制，例如由於彼之具有鋰移動通道的結構特性造成鋰離子有可能快速擴散、高容量但電解液在高電壓範圍內不安定、在大電流放電過程中  $\text{Mn}^{3+}$  的楊-泰勒(Jahn-Teller)變形、及在放電過程中錳離子( $\text{Mn}^{2+}$ )溶解。

[0039] 具體地說，在  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中，在該晶格中的鋰離子不足的情形或在大電流放電的情形， $\text{Mn}^{3+}$  比  $\text{Mn}^{4+}$  相對增加。因此，由於在連續充電及放電過程中由不安定的  $\text{Mn}^{3+}$  增加所引起的 Mn 離子氧化數改變，造成該結構變形及從立方晶系轉變為四方晶系的相轉變的發生。最後，可使該結構之可逆性減低。

[0040] 而且，當電極表面上的不安定的  $\text{Mn}^{3+}$  透過該  $\text{Mn}^{3+}$  離子間的交換反應而改變為  $\text{Mn}^{2+}$  與  $\text{Mn}^{4+}$  時，該所產生之  $\text{Mn}^{2+}$  離子溶於酸性電解液中而使活性材料含量減

少，且經溶解的  $Mn^{2+}$  離子在陽極沉澱為金屬而妨礙鋰離子移動，該  $Mn$  離子溶解最後造成容量衰減。因此， $Mn$  離子溶解會使二次電池之壽命特性減低。

[0041] 決定特性為陰極活性材料的針狀結構  $LiMn_2O_4$  的重要因素可包括  $LiMn_2O_4$  粒子的尺寸、形狀、結構、與化學組成。

[0042] 根據本發明具體實施方式，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)可改良該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在結構上是安定的，所以使楊-泰勒(Jahn-Teller)變形與  $Mn^{2+}$  溶解減到最少。

[0043] 在根據本發明具體實施方式之多晶型氧化錳鋰粒子中，術語「多晶」乃指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、及最佳地 150 nm 到 210 nm 的晶體粒子構成的晶體。

[0044] 而且，在本發明說明書中，構成該多晶的晶體粒子可指原始粒子。該多晶可指次級粒子形式，其中凝聚原始粒子，且可為球形或近似球形的多晶。

[0045] 在根據本發明具體實施方式之多晶型氧化錳鋰粒子中，該次級粒子(其中凝聚原始粒子)的平均粒徑( $D_{50}$ )可為在 5  $\mu m$  至 20  $\mu m$  範圍內。在該次級粒子之平均粒徑少於 5  $\mu m$  的情形，可能使該多晶型氧化錳鋰粒子之安定性減低，及在該次級粒子之平均粒徑大於 20  $\mu m$  的情

形，可能使該二次電池之輸出特性減低。

[0046] 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。根據本發明具體實施方式的粒子之平均粒徑( $D_{50}$ )，例如，可由使用雷射繞射法所測量。該雷射繞射法一般可測量從亞微米到幾個 mm 範圍內的粒徑，且可得到高重複性及高分辨率結果。

[0047] 測量根據本發明具體實施方式的多晶型氧化錳鋰粒子之平均粒徑( $D_{50}$ )的方法例如可以下列方式進行：將該多晶型氧化錳鋰粒子分散於溶液中，將該溶液導入商用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之在累積粒徑分布的 50%處的平均粒徑( $D_{50}$ )。

[0048] 而且，根據本發明具體實施方式，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原始粒子的平均晶體直徑。例如，將該多晶型氧化錳鋰粒子放入試樣座中，對用 X 射線照射該粒子所得的繞射數據進行分析，以便可定量分析該原始粒子的平均晶體直徑。

[0049] 根據本發明具體實施方式之多晶型氧化錳鋰粒子具有一種形式，其中在針狀氧化錳鋰中有一部份的錳位置經鋁(Al)與 M 取代，其中 M 是 Na、或二或多種的混合元素(包含 Na)。

[0050] 在化學式 1 中，可取代該部份的錳位置的 M 的含量  $f$  符合  $0 < f \leq 0.2$ ，且可符合  $0.001 \leq f \leq 0.03$ 。而且，在化學式 1 中，該混合元素可另外包含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)、鉕 (Y)、與鎵 (Ga)，或彼等之二或多者的混合元素，且該混合元素例如可為 Na、或 Na 與 B 的混合元素。在 M 的元素是 Na 的情形，由於  $\text{Na}^{1+}$  離子形式的 Na 的擴散速率可能高且 Na 的離子半徑可能小，所以即使在低溫下也可促進晶體生長。因此，Na 可有助於安定化該晶體結構。

[0051] 在 f 是 0 的情形，可能很難克服例如  $\text{Mn}^{2+}$  溶解及該由於楊-泰勒 (Jahn-Teller) 變形引起的結構瓦解，該克服例如  $\text{Mn}^{2+}$  溶解及該由於楊-泰勒 (Jahn-Teller) 變形引起的結構瓦解是理想的本發明之功效。在 f 大於 0.2 的情形，這是吾人不希望的，因為可能使該多晶型氧化錳鋰粒子的凝聚度與融合度增加及可能在研磨過程中出現細粉。

[0052] 根據本發明具體實施方式，該多晶型氧化錳鋰粒子中的 Na 含量是在 700 ppm 至 3,000 ppm 範圍內，且可為在 700 ppm 至 1,400 ppm 範圍內。在 Na 含量少於 700 ppm 的情形，可能很難克服例如  $\text{Mn}^{2+}$  溶解及該由於楊-泰勒 (Jahn-Teller) 變形引起的結構瓦解，該克服例如  $\text{Mn}^{2+}$  溶解及該由於楊-泰勒 (Jahn-Teller) 變形引起的結構瓦解是理想的本發明之功效。在 Na 含量大於 3,000 ppm 的情形，這是吾人不希望的，因為可能使該多晶型氧化錳鋰粒子的凝聚度與融合度增加及可能在研磨過程中出現細粉。

[0053] 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種結構，

其中(311)、(400)、與(440)平面特別地生長，該生長乃對於(111)平面而言。

[0054] 具體地說，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， $I(311) / I(111)$  可為 40% 或更多， $I(400) / I(111)$  可為 40% 或更多，及  $I(440) / I(111)$  可為 20% 或更多。

[0055] 而且，根據本發明具體實施方式，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)可為 0.3 度或更少。

[0056] 在本發明中，該 FWHM 定量由該多晶型氧化錳鋰粒子之 X 射線繞射法所得的該(311)峰強度的一半處之峰寬度。

[0057] 該 FWHM 可表示為度( $^{\circ}$ )，即  $2\theta$  之單位，且該多晶型氧化錳鋰粒子的結晶度愈高，該 FWHM 的值愈低。

[0058] 而且，根據本發明具體實施方式之多晶型氧化錳鋰粒子的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面積可為  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  或更少。在該 BET 比表面積大於  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  的情形，可能使該二次電池之輸出特性減低。

[0059] 根據本發明具體實施方式，可藉由 BET 法測量該多晶型氧化錳鋰粒子之比表面積。例如，可藉由 6 點 BET 法測量該比表面積，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。

[0060] 而且，本發明提出製備該多晶型氧化錳鋰粒子的方法。

[0061] 根據本發明具體實施方式，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。

[0062] 根據本發明具體實施方式，可使用低製造成本的乾式法容易地製備具有優於濕式法的性能的多晶型氧化錳鋰粒子。特別地，由於可加入助燒結劑，所以晶體可容易地在低溫下生長且可使在乾式混合過程中的不均勻反應減到最少。

[0063] 根據本發明具體實施方式可用的助燒結劑是用於晶體生長的添加劑，且不被特別限制，只要該助燒結劑是可促進該多晶型氧化錳鋰粒子晶體生長的物質即可。

[0064] 該助燒結劑具有將邊緣變鈍使該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，該錳溶解可從該粒子的邊緣發生，該錳溶解可造成該二次電池之特性，特別地說，高溫壽命特性減低。

[0065] 因此，依照根據本發明具體實施方式之製備方法，藉由使該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，可改良該二次電池之安定性與壽命特性。

[0066] 根據本發明具體實施方式可用的助燒結劑可



包含至少一種的包含鈉化合物的混合物。就該混合物而言，可將選自由下列所組成的組群中的任一者和該鈉化合物一起使用：硼化合物、鈷化合物、釩化合物、鑷化合物、銻化合物、鉍化合物、與鎵化合物，或彼等之二或多者的混合物。

[0067] 該鈉化合物，或該鈉化合物與該硼化合物的混合物可用作為該助燒結劑。

[0068] 碳酸鈉、矽酸鈉、氫氧化鈉，或彼等之二或多者的混合物可用作為該鈉化合物。

[0069] 選自由下列所組成的組群中的任一者可用作為該硼化合物：硼、四硼酸鋰、氧化硼、與硼酸銨，或彼等之二或多者的混合物。

[0070] 選自由下列所組成的組群中的任一者可用作為該鈷化合物：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。

[0071] 氧化釩、氧化鑷、氧化鉍、或氧化鎵可分別用作為該釩化合物、該鑷化合物、該鉍化合物、與該鎵化合物。

[0072] 選自由下列所組成的組群中的任一者可用作為該銻化合物：硼化銻、鈣銻矽酸鹽、與氧化銻，或彼等之二或多者的混合物。

[0073] 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 重量份之份量被使用，基於該多晶型錳前驅物總重計。在該助燒結劑含量少於 0.2 重量份的

情形，可能很難克服例如  $Mn^{2+}$  溶解及該由於楊-泰勒 (Jahn-Teller) 變形引起的結構瓦解，該克服例如  $Mn^{2+}$  溶解及該由於楊-泰勒 (Jahn-Teller) 變形引起的結構瓦解是理想的本發明之功效。在該助燒結劑含量大於 2 重量份的情形，這是吾人不希望的，因為可能使該多晶型氧化錳鋰粒子的凝聚度與融合度增加及可能在研磨過程中出現細粉。

[0074] 而且，根據本發明具體實施方式，該多晶型錳前驅物之平均粒徑 ( $D_{50}$ ) 可大幅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。

[0075] 根據本發明具體實施方式可使用的該多晶型錳前驅物可具有多晶形式，彼乃由凝聚平均晶體直徑為 100 nm 到 300 nm，例如，100 nm 到 200 nm 的原始粒子所形成的次級粒子形式。在該多晶型錳前驅物中，術語「多晶」之定義可同於在該多晶型氧化錳鋰中的定義。

[0076] 該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  $\mu m$  至 25  $\mu m$  範圍內，例如，在 9  $\mu m$  至 15  $\mu m$  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的粒徑大，所以振實密度可能高且 BET 比表面積可能減小。因此，該電解液的反應性會減低，所以可改良該二次電池之壽命特性。

[0077] 而且，在根據本發明具體實施方式之錳前驅物中，低結晶度鋁化合物細粉可以和該錳前驅物以均勻混合的狀態存在。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，基於該錳前

驅物總重計。該含 Al 之多晶型錳前驅物可包含  $(\text{Mn}_{(1-y)}\text{Al}_y)_3\text{O}_4$  ( $0 < y \leq 0.2$ )。

[0078] 具體地說，可使用共同沉澱法使下列材料共同沉澱形成該含 Al 的多晶型錳前驅物：鋁化合物與選自由下列所組成的組群中的任一者： $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MnSO}_4$ 、與  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ，或彼等之二或多者的混合物，因此，可得到次級粒子(其中凝聚二或多種之原始粒子)形式的該含 Al 之多晶型錳前驅物。

[0079] 例如，將蒸餾水與氨水放入共同沉澱反應器中，然後可供應空氣進入該反應器來攪拌該混合物。接著，將錳鋁化合物水溶液，其含有合適莫耳比的鋁化合物(例如  $\text{AlSO}_4$ )與選自由下列所組成之組群中的任一者： $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MnSO}_4$ 、與  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ，或彼等之二或多者的混合物、作為絡合劑的氨水、及作為 pH 調節劑的鹼性水溶液接連地加到該反應器中，然後一起混合。然後，可將  $\text{N}_2$  引進該反應器中以製備含 Al 的多晶型錳化合物  $(\text{Mn}_{(1-y)}\text{Al}_y)_3\text{O}_4$  ( $0 < y \leq 0.2$ )。

[0080] 該鋁化合物可包含選自由下列所組成之組群中的任一者： $\text{AlSO}_4$ 、 $\text{AlCl}$ 、與  $\text{AlNO}_3$ ，或彼等之二或多者的混合物，但本發明不限於此。

[0081] 在該多晶型氧化錳鋰粒子之製備方法中，該燒結，例如，可在溫度為  $700\text{ }^\circ\text{C}$  至  $1,000\text{ }^\circ\text{C}$  範圍內進行約 2 小時到約 12 小時。

[0082] 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<sub>3</sub>)、氫氧化鋰 (LiOH)、磷酸鋰 (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、與硝酸鋰 (LiNO<sub>3</sub>)，或彼等之二或多者的混合物。

[0083] 而且，本發明提供一種陰極活性材料，其包含該多晶型氧化錳鋰粒子。

[0084] 此外，本發明提供一種陰極，其包含該陰極活性材料。

[0085] 該陰極可根據該技術領域內習知的一般方法所製備。例如，將黏合劑、導電劑、分散劑、以及視需要溶劑與陰極活性材料混合及攪拌以製備漿料，然後在金屬電流集極塗覆該漿料及壓合。接著，可將該金屬電流集極乾燥以製備該陰極。

[0086] 任何金屬可用作為該金屬電流集極，只要其是該電極活性材料漿料可容易地附著的金屬即可，該金屬在該電池的電壓範圍內具有高導電性以及沒有反應性。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。

[0087] 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、或水可用作為用於形成該陰極的溶劑。這些溶劑可被單獨或以彼等之二或多者的混合物形式使用。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、與該導電劑溶解及分散，則所使用的該溶劑份量就算是足夠。

[0088] 下列可用作為該黏合劑：各式各樣的黏合劑聚合物，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、或各式各樣的共聚物。

[0089] 任何導電劑可被使用且不被特別限制，只要其具有合適導電性且不造成電池中有害的化學變化即可。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。

[0090] 水基分散劑或有機分散劑，例如 N-甲基-2-吡咯啉酮可用作為該分散劑。

[0091] 而且，本發明提供一種二次電池，其包含陰極、陽極、及配置於該陰極與該陽極之間的分隔膜。

[0092] 可注入與退出鋰離子的碳材料、鋰金屬、矽、或錫可代表性地用作為陽極活性材料，其被用於該根

據本發明具體實施方式之陽極。例如，該碳材料可被使用及低結晶碳與高結晶碳皆可用作為該碳材料。該低結晶碳之代表實例可為軟碳與硬碳，而該高結晶碳之代表實例可為天然石墨、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，例如石油或由煤焦油瀝青衍生的焦炭。

[0093] 此外，該陽極電流集極一般被製作成厚度為 3  $\mu\text{m}$  到 500  $\mu\text{m}$ 。該陽極電流集極不被特別限制，只要其具有導電性且不造成電池中有害的化學變化即可。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式各樣的形狀，例如薄膜、薄片、箔、網、多孔體、泡沫體、非織造織物體等。

[0094] 類似該陰極，該技術領域中一般所使用的黏合劑與導電劑可用於該陽極。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，在電流集極上塗覆該漿料及壓合以製備該陽極。

[0095] 而且，用作為一般分隔膜的一般多孔聚合物薄膜可被單獨或以彼等之積層體形式用作為該分隔膜，例如，由下列所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，可使用一般多孔不織布，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。

[0096] 鋰鹽可被使用且不被限制，該鋰鹽可用作為本發明所使用的電解質，只要該鋰鹽是一般用於鋰二次電池的電解質即可。例如，選自由下列所組成的組群中的任一者可作為該鋰鹽之陰離子： $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $N(CN)_2^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $SCN^-$ 、與 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 。

[0097] 本發明所使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，彼等可用於製備鋰二次電池。但本發明不限於此。

[0098] 本發明之鋰二次電池的形狀不被特別限制，且例如，使用罐子的圓柱型、稜柱型、袋型、或硬幣型可被使用。

[0099] 根據本發明之鋰二次電池不僅可用於用作為小型設備之電源的電池單元，而且可用作為包含複數個電池單元之中大型電池模組中的單位電池。

[0100] 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。

[0101] 在下文，將根據具體實施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供之具體實施方式。反而，這些具體實施例被提供以便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。

#### [0102] 實施例

[0103] 在下文，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。

#### [0104] <多晶型氧化錳鋰粒子之製備>

##### [0105] 實施例 1

[0106] 將  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (37.50 g)、平均粒徑為 10  $\mu\text{m}$  的  $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$  (141.88 g)、作為助燒結劑的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (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。將該經混合的粉末放入 500 cc 氧化鋁坩堝中，在大氣與約 800  $^\circ\text{C}$  下燒結 4 小時。在研鉢中研磨該燒結後所得的結塊，然後使用 400 mesh 網篩分級以得到  $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.80}\text{Al}_{0.1}\text{Na}_{0.01}\text{O}_4$ 。該  $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.80}\text{Al}_{0.1}\text{Na}_{0.01}\text{O}_4$  是由二或多種之直徑為 200 nm 的晶體粒子(原始粒子)構成的次級粒子，其中該次級粒子之平均粒徑為 1.05  $\mu\text{m}$ 。

[0107] 而且，由於該平均粒徑為 10  $\mu\text{m}$  的



$(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$  係使用共同沉澱法將作為錳前驅物的  $\text{MnSO}_4$  與  $\text{AlSO}_4$  共同沉澱所製備，所以該  $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$  可為次級粒子形式，其中凝聚二或多種之原始粒子。該  $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$  含有約 2.1 重量%的 Al。

[0108] 具體地說，按 98：2 的比例將  $\text{MnSO}_4$  與  $\text{AlSO}_4$  混合，然後用經  $\text{N}_2$  吹洗的蒸餾水製備含 2M  $\text{AlSO}_4$  的  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。將該所製備的  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  以 250 mL/小時流率導入連續攪拌式反應槽 (CSTR, CSTR-L0, EMS Tech)。

[0109] 當通過該反應器之氫氧化鈉水溶液供應單元以 230 mL/小時到 250 mL/小時流率導入 40%氫氧化鈉水溶液作為鹼化劑及通過該反應器之氨水供應單元以 30 mL/小時流率導入 25%氨水時，使用 pH 計與控制器將該溶液之 pH 值保持為 10.5。將該反應器之溫度設定為 40 °C，把滯留時間 (RT) 控制為 10 小時，以 1,200 rpm 轉速進行攪拌以沉澱 (共同沉澱) 出含 Al 之  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 。

[0110] 通過過濾器來過濾該所得的反應液，用蒸餾水純化。然後，進行另外的乾燥處理以製備含 Al 之  $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 。

## [0111] 實施例 2

[0112] 以同於實施例 1 之方式得到  $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.80}\text{Al}_{0.1}\text{Na}_{0.01}\text{O}_4$ ，但是所使用的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  份量是 1.24 g (0.02 mol) 而不是 0.62 g (0.01 mol)。

[0113] 比較例 1

[0114] 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

[0115] 比較例 2

[0116] 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  $\mu\text{m}$  之  $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$  而不使用平均粒徑為 10  $\mu\text{m}$  之  $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ ，且不加入作為助燒結劑的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

[0117] 比較例 3

[0118] 以同於實施例 1 之方式得到  $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.80}\text{Al}_{0.1}\text{Na}_{0.01}\text{O}_4$ ，但是使用平均粒徑為 5  $\mu\text{m}$  之  $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$  而不使用平均粒徑為 10  $\mu\text{m}$  之  $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 。

[0119] 比較例 4

[0120] 以同於實施例 1 之方式得到  $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.9}\text{Na}_{0.01}\text{O}_4$ ，但是將單晶  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  用作為錳前驅物而不使用多晶型  $(\text{Mn}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_3\text{O}_4$ 。

[0121] 該  $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.9}\text{Na}_{0.01}\text{O}_4$  是原始粒子形式且其粒徑為 10  $\mu\text{m}$ 。

[0122] <鋰二次電池之製備>

[0123] 實施例 3

[0124] 陰極製備

[0125] 將實施例 1 所製備的多晶型氧化錳鋰粒子用作為陰極活性材料。

[0126] 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。在作為陰極電流集極的約 20  $\mu\text{m}$  厚鋁(Al)薄膜上塗覆該陰極混合物漿料及乾燥，然後將該 Al 薄膜輥壓以製備陰極。

[0127] 陽極製備

[0128] 將 96.3 重量%的作為陽極活性材料的碳粉、1.0 重量%的作為導電劑的 super-p、與作為黏合劑的 1.5 重量%的苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)及 1.2 重量%的羧甲基纖維素(CMC)混合，且將該混合物加到作為溶劑的 NMP 中，以製備陽極活性材料漿料。在作為陽極電流集極的 10  $\mu\text{m}$  厚銅(Cu)薄膜上塗覆該陽極活性材料漿料及乾燥，然後將該 Cu 薄膜輥壓以製備陽極。

[0129] 非水性電解液製備

[0130] 將  $\text{LiPF}_6$  加到非水性電解質溶劑以製備 1 M

LiPF<sub>6</sub> 非水性電解液，該非水性電解質溶劑乃由將作為電解質的碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯按體積比 30：70 混合所製備。

[0131] 鋰二次電池製備

[0132] 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，然後藉由一般方法所製備聚合物型電池。然後，將該所製備的非水性電解液注入以完成各種鋰二次電池的製備。

[0133] 實施例 4

[0134] 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。

[0135] 比較例 5 至 8

[0136] 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。

[0137] 實驗例 1：掃瞄電子顯微鏡(SEM)影像

[0138] 從實施例 1 所製備的多晶型氧化錳鋰粒子及比較例 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 與 2。

[0139] 如圖 1 所示，由於在該多晶型氧化錳鋰粒子製備過程中使用該助燒結劑與具有特異尺寸的該多晶型錳前驅物，所以可得到具有弧形圓邊的多晶型氧化錳鋰粒子。

[0140] 如圖 2 所示，使用單晶  $Mn_3O_4$  的比較例 4 之氧化錳鋰粒子由於使用了該助燒結劑所以具有圓邊(角部)，但請理解該粒子的形狀與尺寸不均勻。而且，可發現比較例 4，不同於實施例 1，是原始粒子形式，而不是次級粒子形式，其中凝聚原始粒子。

#### [0141] 實驗例 2：X 射線繞射分析

[0142] 將實施例 1 與 2 及比較例 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(D4 Endeavor, Bruker)。彼等之結果請參見下表 1 與圖 3。

[0143]

[表 1]

	(111)/(111)	(311)/(111)	(400)/(111)	(440)/(111)
實施例 1	100.0	49.9	48.2	29.7
實施例 2	100.0	48.8	46.1	29.9
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	48.1	46.2	29.1

[0144] 如表 1 與圖 3 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種結構，其中(311)、(400)、與(440)平面特別地生長，該生長乃對於(111)平面而言。

[0145] 具體地說，在 X 射線繞射分析中，當實施例 1 與 2 的  $I(111) / I(111)$  之峰強度比被決定為 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。

[0146] 反之，對比較例 1 與 2 而言，當  $I(111) / I(111)$  之峰強度比被決定為 100% 時， $I(311) / I(111)$  是在約 32% 至約 35% 範圍內， $I(400) / I(111)$  是在約 14% 至約 14.7% 範圍內，及  $I(440) / I(111)$  是在約 14% 至約 15% 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  $I(400) / I(111)$  的峰強度比較之比較例 1 的大幅增加了 3 倍或更多。

[0147] 而且，對比較例 3 而言，當  $I(111) / I(111)$  之峰強度比被決定為 100% 時， $I(311) / I(111)$  是約 48.1%， $I(400) / I(111)$  是約 46.2%，及  $I(440) / I(111)$  是約 29.1%，因此，可證實雖然和比較例 1 與 2 相比結晶度有改良，但是和實施例 1 與 2 相比結晶度卻減少。

### [0148] 實驗例 3：電化學實驗

[0149] 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 8 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)將該鋰二次電池充電到 0.17 mAh 的電流來進行該第一週期的充電。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 的電壓來測量該第一週期的放電容量。接著，對各種電池重複該充電及放電以測量容量，彼等之結果請參見下表 2。

[0150]

[表 2]

類目	實施例 3	實施例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
充電容量 [mAh/g]	108.42	107.20	105.72	85.4	106.90	105.1
放電容量 [mAh/g]	106.71	105.61	103.30	84.4	104.8	103.2
初始效率 [%]	98.42	98.52	97.71	98.8	98.0	98.2
C-rate [2.0C/0.1C]	98.91	98.52	98.06	99.4	98.9	97.12

[0151] 如表 2 所示，可證實和比較例 5 與 6 相比，有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。

[0152] 因此，該多晶型氧化錳鋰粒子之結構安定性與性能特性可能受到是否加入該助燒結劑所影響。特別地，可證實增加該多晶型氧化錳鋰粒子之晶體粒徑可改良初始容量值。

[0153] 也就是說，加入該助燒結劑可促進該多晶型氧化錳鋰粒子之晶體生長，且該粒子之邊緣也形成圓邊而無銳角。因此，據估計可使該錳溶解面積減少以改良該壽命特性與容量特性。

[0154] 然而，即使加入該助燒結劑，可證實對使用平均粒徑為 10  $\mu\text{m}$  的該錳前驅物的實施例 3 與 4 之二次電池而言，該充電及放電效率大幅優於使用平均粒徑為 5  $\mu\text{m}$  的該錳前驅物之比較例 7。

[0155] 在這種情形下，由於該錳前驅物的粒徑大，所以該比表面積可減少以使該電解液的反應性減低。因此，據估計可改良根據 C-rate 的電池之該壽命特性與初始容量特性。

#### [0156] 實驗例 4：晶體粒徑測定

[0157] 藉由 X 射線繞射 (XRD) 分析法測量實施例 1 與 2 及比較例 1 至 3 的多晶型氧化錳鋰粒子的晶體直徑。

[0158] 具體地說，將約 5 g 的實施例 1 與 2 及比較例 1 至 3 的多晶型氧化錳鋰粒子分別放入試樣座中，及由將用 X 射線照射該粒子所得的繞射數據進行分析可計算出該晶體直徑。

[0159] 從主峰或三或多個峰的半高寬可計算出該晶體直徑，且該晶體直徑可與該多晶型氧化錳鋰粒子之原始粒子的平均晶體直徑一致。根據前述結果的該多晶型氧化錳鋰粒子之原始粒子的平均晶體直徑請參見下表 3。



[0160]

[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)	200	198	120	115	130

[0161] 如表 3 所示，該加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作為助燒結劑的多晶型氧化錳鋰粒子之原始粒子的平均晶體直徑是約 198 nm 或更多。

[0162] 反之，對沒加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作為助燒結劑的比較例 1 與 2 而言，該平均晶體直徑是在 115 nm 至 120 nm 範圍內，及可證實和實施例 1 與 2 相比，該晶體直徑減少了約 30%到約 60%。

[0163] 對有加入該助燒結劑且使用該小平均粒徑的錳前驅物的比較例 3 而言，該平均晶體直徑是 130 nm，因此，可證實該晶體直徑減少了約 50%或更多。

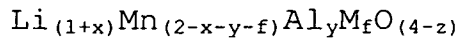
### 產業實用性

[0164] 在將根據本發明具體實施方式之多晶型氧化錳鋰粒子用於鋰二次電池的情形，可克服例如楊-泰勒 (Jahn-Teller) 變形與  $\text{Mn}^{2+}$  溶解。因此，可改良該二次電池之壽命特性與充電及放電容量特性。

## 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 M 是鈉 (Na)，或二或多種的混合元素 (包含 Na)， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 < y \leq 0.2$ ， $0 < f \leq 0.2$ ，與  $0 \leq z \leq 0.2$ 。

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 符合  $0.001 \leq f \leq 0.03$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之多晶型氧化錳鋰粒子，其中，在化學式 1 中，該混合元素包含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)、釷 (Y)、與鎵 (Ga)，或彼等之二或多者的混合元素。

4. 如申請專利範圍第 3 項之多晶型氧化錳鋰粒子，其中，在化學式 1 中，M 是 Na，或 Na 與 B 的混合元素。

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是次級粒子形式，其中凝聚二或多種之平均晶體直徑為 152 nm 至 300 nm 的原始粒子。

6. 如申請專利範圍第 5 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  $\mu\text{m}$  至 20  $\mu\text{m}$  範圍內。

7. 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的 Na 含量是在 700 ppm 至 3,000 ppm 範圍內。

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，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。

9. 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。

10. 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。

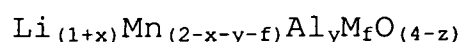
11. 如申請專利範圍第 1 項之多晶型氧化錳鋰粒子，其中該氧化錳鋰粒子之 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面積是  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  或更少。

12. 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 M 是鈉 (Na)，或二或多種的混合元素 (包括 Na)， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 < y \leq 0.2$ ， $0 < f \leq 0.2$ ，與  $0 \leq z \leq 0.2$ 。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該多晶型

錳前驅物是次級粒子形式，其中凝聚二或多種之平均晶體直徑為 100 nm 至 300 nm 的原始粒子。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該次級粒子之平均粒徑 ( $D_{50}$ ) 是在 9  $\mu\text{m}$  至 25  $\mu\text{m}$  範圍內。

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該次級粒子之平均粒徑 ( $D_{50}$ ) 是在 9  $\mu\text{m}$  至 15  $\mu\text{m}$  範圍內。

16. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該多晶型錳前驅物包含 0.01 重量% 至 10 重量% 的鋁 (Al)。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該多晶型錳前驅物包含  $(\text{Mn}_{(1-y)}\text{Al}_y)_3\text{O}_4$  ( $0 < y \leq 0.2$ )。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中使下列材料共同沉澱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： $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MnSO}_4$  與  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ，或彼等之二或多者的混合物。

19. 如申請專利範圍第 18 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： $\text{AlSO}_4$ 、 $\text{AlCl}$  與  $\text{AlNO}_3$ ，或彼等之二或多者的混合物。

20. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該助燒結劑包含鈉化合物。

21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該助燒結劑另外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、鈇化合物、鑰化合物、銻化合物、鉍化合物、與銻化合物，或彼等之二或多者的混合物。

22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該助燒結

劑是鈉化合物，或鈉化合物與硼化合物的混合物。

23. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該鈉化合物包含碳酸鈉、矽酸鈉、氫氧化鈉，或彼等之二或多者的混合物。

24. 如申請專利範圍第 22 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。

25. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該助燒結劑以 0.2 重量份至 2 重量份之份量被使用，基於該多晶型錳前驅物總重計。

26. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該燒結是在溫度為 700 °C 至 1,000 °C 範圍內進行。

27. 如申請專利範圍第 12 項之方法，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<sub>3</sub>)、氫氧化鋰 (LiOH)、磷酸鋰 (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、與硝酸鋰 (LiNO<sub>3</sub>)，或彼等之二或多者的混合物。

28. 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。

29. 一種陰極，其包含如申請專利範圍第 28 項之陰極活性材料。

30. 一種鋰二次電池，其包含如申請專利範圍第 29 項之陰極。

# 圖式

圖 1

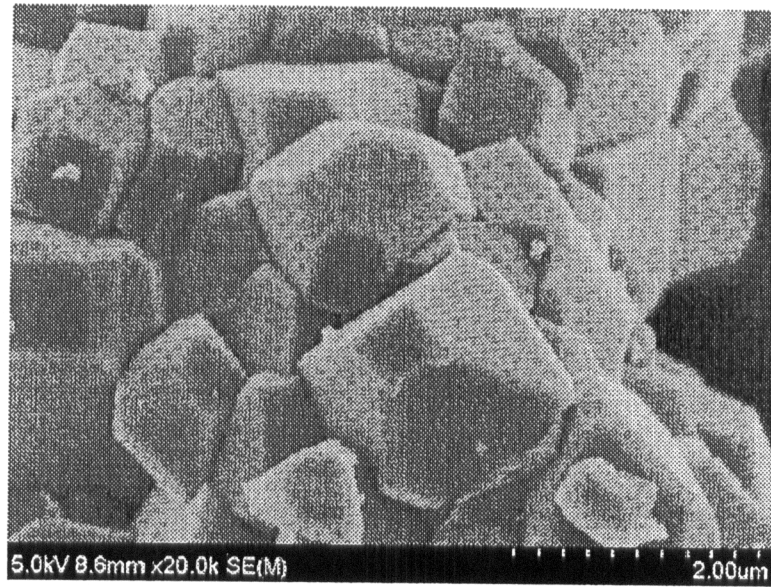


圖 2

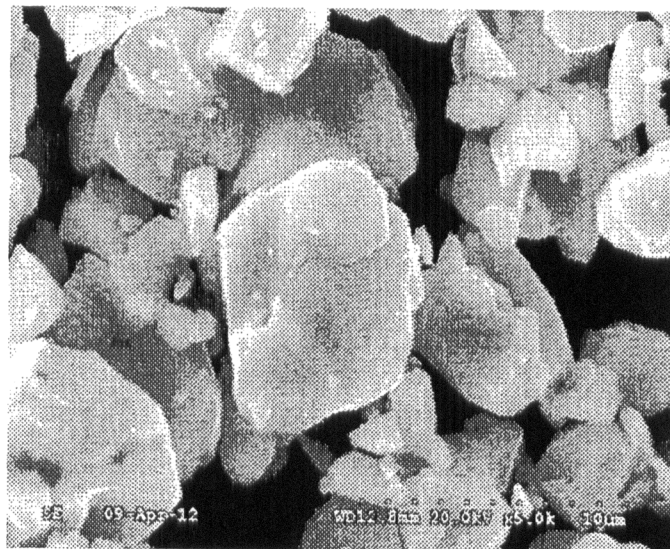


图 3

