



(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 I485920 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：100128859 (22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 12 日  
 (51)Int. Cl. : *H01M4/525 (2010.01)* *H01M4/505 (2010.01)*  
 (30)優先權：2010/08/17 歐洲專利局 10008566.1  
 (71)申請人：烏明克公司 (比利時) UMICORE (BE)  
 比利時  
 (72)發明人：萊瓦斯耶 史戴芬尼 LEVASSEUR, STEPHANE (FR)；卡拉 菲利普 CARLACH,  
 PHILIPPE (FR)；德帕瑪 藍迪 DE PALMA, RANDY (BE)；梭諾 麥可 VAN  
 THOURNOUT, MICHELE (BE)  
 (74)代理人：林志剛  
 (56)參考文獻：  
 CN 101548417A JP 2008-153017A  
 審查人員：趙偉志  
 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：7 共 31 頁

## (54)名稱

於可充電鋰電池中綜合高安全性和高功率之正極材料

POSITIVE ELECTRODE MATERIALS COMBINING HIGH SAFETY AND HIGH POWER IN A LI RECHARGEABLE BATTERY

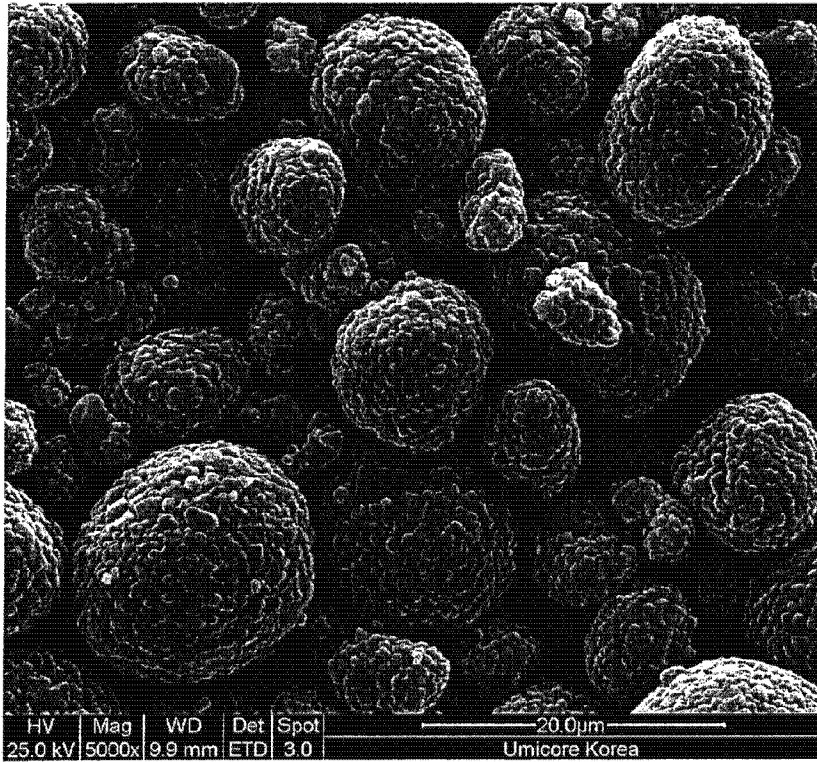
## (57)摘要

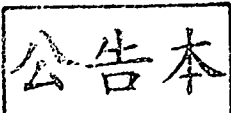
本發明係關於一種在可充電電池中用作陰極材料的  $\text{Li}_a \text{Ni}_x \text{Co}_y \text{Mn}_y \text{M}'_z \text{O}_2$  複合氧化物，該複合氧化物在顆粒中具有非均勻的 Ni/M' 之比，當在用作 Li 電池中的正極材料時提供優異的功率和安全特性。更確切地說，在該化學式中， $0.9 < a < 1.1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 < y \leq 0.4$ 、 $0 < y' \leq 0.4$ 、 $0 < z \leq 0.35$ 、 $e < 0.02$ 、 $0 \leq f \leq 0.05$ 、且  $0.9 < (x+y+y'+z+f) < 1.1$ ；M' 由來自下面群組中的任一種或多種元素所構成：Al、Mg、Ti、Cr、V、Fe、Mn 以及 Ga；N 由來自下面群組中的任一種或多種元素所構成：F、Cl、S、Zr、Ba、Y、Ca、B、Sn、Sb、Na 以及 Zn。該粉末具有一粒度分佈，該粒度分佈界定 D10、D50 和 D90；並且 x 和 z 參數隨著該粉末的粒度而變，其中以下的任一者或二者： $x_1 - x_2 \geq 0.005$  並且  $z_2 - z_1 \geq 0.005$ ； $x_1$  和  $z_1$  係與具有粒度 D90 之顆粒相對應的參數；並且  $x_2$  和  $z_2$  係與具有粒度 D10 之顆粒相對應的參數。

The invention relates to a  $\text{Li}_a \text{Ni}_x \text{Co}_y \text{Mn}_y \text{M}'_z \text{O}_2$  composite oxide for use as a cathode material in a rechargeable battery, with a non-homogenous Ni/M' ratio in the particles, allowing excellent power and safety properties when used as positive electrode material in Li battery. More particularly, in the formula  $0.9 < a < 1.1$ ,  $0.3 \leq x \leq 0.9$ ,  $0 < y \leq 0.4$ ,  $0 < y' \leq 0.4$ ,  $0 < z \leq 0.35$ ,  $e < 0.02$ ,  $0 \leq f \leq 0.05$  and  $0.9 < (x+y+y'+z+f) < 1.1$ ; M' consists of either one or more elements from the group Al, Mg, Ti, Cr, V, Fe, Mn and Ga; N consists of either one or more elements from the group F, Cl, S, Zr, Ba, Y, Ca, B, Sn, Sb, Na and Zn. The powder has a particle size distribution defining a D10, D50 and D90; and the x and z parameters varying with the particles size of the powder, and is characterized in that either one or both of:  $x_1 - x_2 \geq 0.005$  and  $z_2 - z_1 \geq 0.005$ ;  $x_1$

and z1 being the parameters corresponding to particles having a particle size D90; and x2 and z2 being the parameters corresponding to particles having a particle size D10.

圖 1





# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100128859

※申請日：100 年 08 月 12 日

※IPC 分類：H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 4/505 (2010.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

於可充電鋰電池中綜合高安全性和高功率之正極材料

Positive electrode materials combining high safety and high power in a Li rechargeable battery

## 二、中文發明摘要：

本發明係關於一種在可充電電池中用作陰極材料的  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{O}_2$  複合氧化物，該複合氧化物在顆粒中具有非均勻的 Ni/M' 之比，當在用作 Li 電池中的正極材料時提供優異的功率和安全特性。更確切地說，在該化學式中， $0.9 < a < 1.1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 < y \leq 0.4$ 、 $0 < y' \leq 0.4$ 、 $0 < z \leq 0.35$ 、 $e < 0.02$ 、 $0 \leq f \leq 0.05$ 、且  $0.9 < (x + y + y' + z + f) < 1.1$ ；

M' 由來自下面群組中的任一種或多種元素所構成：Al、Mg、Ti、Cr、V、Fe、Mn 以及 Ga；N 由來自下面群組中的任一種或多種元素所構成：F、Cl、S、Zr、Ba、Y、Ca、B、Sn、Sb、Na 以及 Zn。該粉末具有一粒度分佈，該粒度分佈界定 D10、D50 和 D90；並且 x 和 z 參數隨著該粉末的粒度而變，其中以下的任一者或二者：

$$x1 - x2 \geq 0.005 \text{ 並且}$$

$$z2 - z1 \geq 0.005 ;$$

x1 和 z1 係與具有粒度 D90 之顆粒相對應的參數；並且 x2 和 z2 係與具有粒度 D10 之顆粒相對應的參數。

### 三、英文發明摘要：

The invention relates to a  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{O}_2$  composite oxide for use as a cathode material in a rechargeable battery, with a non-homogenous Ni/M' ratio in the particles, allowing excellent power and safety properties when used as positive electrode material in Li battery. More particularly, in the formula  $0.9 < a < 1.1$ ,  $0.3 \leq x \leq 0.9$ ,  $0 < y \leq 0.4$ ,  $0 < y' \leq 0.4$ ,  $0 < z \leq 0.35$ ,  $e < 0.02$ ,  $0 \leq f \leq 0.05$  and  $0.9 < (x+y+y'+z+f) < 1.1$ ;

M' consists of either one or more elements from the group Al, Mg, Ti, Cr, V, Fe, Mn and Ga; N consists of either one or more elements from the group F, Cl, S, Zr, Ba, Y, Ca, B, Sn, Sb, Na and Zn. The powder has a particle size distribution defining a D10, D50 and D90; and the x and z parameters varying with the particles size of the powder, and is characterized in that either one or both of:

$x_1 - x_2 \geq 0.005$  and

$z_2 - z_1 \geq 0.005$ ;

$x_1$  and  $z_1$  being the parameters corresponding to particles having a particle size D90; and  $x_2$  and  $z_2$  being the parameters corresponding to particles having a particle size D10.



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_y\cdot\text{M}'_z\text{O}_2$  複合氧化物（ $\text{M}'$ 係 Al、Mg、Ti、Cr、V、Fe、Ga），該複合氧化物在具有不同尺寸的顆粒中具有非均勻的 Ni/M 之比，當在用作 Li 電池中的正極材料時提供優異的功率和安全特性。

### 【先前技術】

由於它們的高能量密度，可再充電的鋰和鋰離子電池可以用於各種可攜式電子設備的應用中，如行動電話、膝上電腦、數位相機以及攝影機。可商購的鋰離子電池典型地由基於石墨的陽極和基於  $\text{LiCoO}_2$  的陰極材料構成。然而，基於  $\text{LiCoO}_2$  的陰極材料係昂貴的並且典型地具有約 150 mAh/g 的相對低的容量。

基於  $\text{LiCoO}_2$  的陰極材料的替代方案包括 LNMCO 類型的陰極材料。LNMCO 係指鋰-鎳-錳-鈷-氧化物。該組合物係  $\text{LiMO}_2$  或  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ，其中  $\text{M}=\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_y\cdot\text{M}'_z$ 。LNMCO 具有與  $\text{LiCoO}_2$  相似的分層的晶體結構（空間群  $r-3m$ ）。LNMCO 陰極的優點係組合物 M 與 Co 相比低得多的原材料價格。LNMCO 的製備在多數情況下比  $\text{LiCoO}_2$  更複雜，因為需要特別的先質，其中該等過渡金屬陽離子被很好地混合。典型的先質係經混合的過渡金屬氫氧化物、氧（氫氧）化物（oxyhydroxide）或碳酸鹽。典型的基於 LiNMCO 的陰極材料包括具有化學式  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  或  $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.95}\text{O}_2$  的組合物，其中  $\text{M}=\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 。與  $\text{LiCoO}_2$  相比，LNMCO 趨向於具有較低的鋰的體擴散速率，這會限制一給定的組合物的最大可能的粒度。取決於組合物，一真實電池中經充電之陰極的安全性會是個問題。安全性事件最終是由被氧化的表面與還原性電解質之間的反應所造成的。因此如果該等顆粒具有高的表面積（如果粒度小，就是這種情況），安全性問題就更嚴重了。結論係較低性能的 LNMCO 要求小的粒度，這減低安全性。

一種改進安全性的方式係用諸如 Al、Mg、Ti 的惰性元素來摻雜 LNMCO 材料，以使得該結構在充電狀態下被加熱時穩定。這種關於安全性之主要改進的缺點係惰性元素摻雜對於 LNMCO 材料內的功率和可逆容量是有害之事實。為了使這種材料係工業上可用的，製造商不得不在安全與性能之間找到一折衷，因此使用為了獲得令人滿意的安全性所要求的最低量的 Al、Ti 和 Mg，同時保持適宜的功率和容量性能。最近已大量揭露 Mg 和 Al 摻雜對具有 Ni : Co : Mn = 33 : 33 : 33 之 LNMCO、或例如  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$  的其他組合物的影響。廣泛預期的是，此組合物將會很快地變成商業產品。然而，如以上所解釋的，該等產品典型地遭受安全性與電化學性能之間的一困難折衷，因此產生中間水平的總體性能。

考慮到大電池在市場上的新應用的表現（例如，用於混合動力車輛或靜止的電力裝置）以及滿足高安全性要求

的需要，不在功率性能上折衷的話，似乎需要在該等基於  $\text{NiMnCo}$  之材料的合成方面突破。

因為製造盡可能均質的材料一直都是受關注的事，所以  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{O}_2$  ( $\text{M}'=\text{Al}, \text{Ti}, \text{Mg} \cdots \cdots$ ) 產品的習知技術的製造方法使用經摻雜的先質，如在高於  $600^\circ\text{C}$  的溫度下燒結的氫氧化物（參見例如 US6958139 中的）、碳酸鹽、硝酸鹽或氧化物。因此，該材料在組成上是完全均質的，並且所得的正極材料顯示中間水平的整體性能。

考慮到應用於電池材料的固態化學的原理，已知對於  $\text{LiCoO}_2$  材料而言，更小的粒度提供更佳的功率性能（如在 Choi et al., J. Power Sources, 158 (2006) 1419 中討論的）。然而，亦已知的是更小的粒度提供較小的安全性，因為安全特徵與表面積有點相關（參見例如 Jiang et al., Electrochem. Acta, 49 (2004) 2661）。對於  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{O}_2$  系統（其中給定量的 Ni 和  $\text{M}'$ （ $\text{M}'$  係例如 Al）的存在係分別聚焦於改進功率行為和安全性）而言，依循的是對於小和大顆粒兩者而言的均質組成導致功率與安全性能之間的折衷。真實的粉末具有不同尺寸之顆粒的分佈。然而，所有顆粒的均質組成並非是較佳的。對於安全性能與  $\text{M}'$  含量直接相關的小顆粒而言，將需要更高的  $\text{M}'$  濃度來實現與對於更大顆粒而言具有相同的安全性行為。另一方面，在大顆粒中需要較少的  $\text{M}'$ （惰性摻雜）但是大顆粒中  $\text{M}'$  的減小會增強  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{O}_2$  系統的性能。

## 【發明內容】

本發明提供此問題的解決方案。

## 概述

從第一方面來看，本發明可以提供在可充電電池中用作陰極材料的鋰金屬氧化物粉末，該粉末具有通式  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{O}_{2\pm e}\text{A}_f$ ，其中

$0.9 < a < 1.1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 < y \leq 0.4$ 、 $0 < y' \leq 0.4$ 、 $0 < z \leq 0.35$ 、 $e < 0.02$ （大多數情況下  $e \approx 0$  或者  $e$  接近 0）、 $0 \leq f \leq 0.05$ 、且  $0.9 < (x + y + y' + z + f) < 1.1$ ；

$\text{M}'$  由來自下面群組中的任一種或多種元素所構成：Al、Mg、Ti、Cr、V、Fe、以及 Ga；A 由來自下面群組中的任一種或多種元素所構成：F、C、Cl、S、Zr、Ba、Y、Ca、B、Sn、Sb、Na 以及 Zn；該粉末具有界定 D10、D50 和 D90 之粒度分佈；該粉末具有界定 D10 和 D90 之粒度分佈；並且其中以下的任一者：

$x_1 - x_2 \geq 0.005$ ；或者  $z_2 - z_1 \geq 0.005$ ；或者不僅  $x_1 - x_2 \geq 0.005$  而且  $z_2 - z_1 \geq 0.005$ ；

$x_1$  和  $z_1$  係與具有粒度 D90 之顆粒相對應的參數；並且  $x_2$  和  $z_2$  係與具有粒度 D10 之顆粒相對應的參數。

在一實施態樣中，不僅  $x_1 - x_2 \geq 0.010$  而且  $z_2 - z_1 \geq 0.010$ ；在另一實施態樣中， $x_1 - x_2 \geq 0.020$  並且  $z_2 - z_1 \geq 0.020$ ，並且在另一實施態樣中，不僅  $x_1 - x_2 \geq 0.030$  而且  $z_2 - z_1 \geq 0.030$ 。 $x_1$  與  $x_2$ 、 $z_1$  與  $z_2$  之間的差的條件越嚴格，

對安全性和電化學性能兩者的影響越顯著。

在另一實施態樣中，該粉末的 Ni 含量隨著粒度的增大而增加，並且該粉末的 M' 含量隨著粒度的增大而減小。Ni 含量可以連續增加，並且 M' 含量可以連續減小，從而產生了隨著粒度連續改變的 Ni/M' 之比。

在又另一實施態樣中， $f=0$ ，並且 M' 由 Al 構成。在另一實施態樣中，A 由 S 和 C 中任一者或二者構成，其中  $f \leq 0.02$ 。還有一實施態樣，其中 A 係由 C 構成，其中  $f \leq 0.01$ 。

在此應該提及的是，WO2005/064715 描述一種包含鋰過渡金屬氧化物  $\text{Li}_a\text{M}_b\text{O}_2$  的陰極活性材料，其中  $\text{M}=\text{A}_z\text{A}'_{z'}\text{M}'_{1-z-z'}$ ，M' 係  $\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y}$ ， $\text{A}=\text{Al}$ 、Mg 或 Ti，並且 A' 係一另外的摻雜劑，其中  $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z+z' < 1$ 、 $z' < 0.02$ 。此產品的組成 M 隨著該等顆粒的尺寸而變。特別地，較小的顆粒與較大的顆粒相比包含更少的鈷和更多的錳。然而，Ni、Al、Mg 和 Ti 含量並沒有如上所描述的發生改變。

從第二方面來看，本發明亦可以提供前述之氧化物粉末在 Li 二次電池中的用途。

從第三方面來看，本發明亦可以提供用於製造根據本發明之粉末氧化物的方法，並且該方法包括以下步驟：

- 提供 M-先質粉末，其中  $\text{M}=\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}'_z\text{A}_f$ ，該粉末具有界定 D10 和 D90 之粒度分佈；其中  $x_1-x_2 \geq 0.005$ ；或者  $z_2-z_1 \geq 0.005$ ；或者不僅  $x_1-x_2 \geq 0.005$

而且  $z_2 - z_1 \geq 0.005$ ； $x_1$  和  $z_1$  係具有粒度 D90 之顆粒的  $x$  和  $z$  值；並且  $x_2$  和  $z_2$  係具有粒度 D10 之顆粒的  $x$  和  $z$  值，

- 將該 M-先質粉末與鋰先質（較佳是碳酸鋰）進行混合，並且

- 在至少 800°C 的溫度下加熱該混合物。

該提供 M-先質粉末的步驟可包括以下步驟：

- 提供具有一特徵為不同的 D10 和 D90 值的不同粒度分佈的至少兩種 M-先質粉末，並且其中一種具有較小 D10 和 D90 值的 M-先質粉末與一具有較高 D10 和 D90 值的 M-先質粉末相比具有較小的 Ni 含量和較高的 M' 含量之的任一者或二者；並且

- 將該至少兩種 M-先質粉末進行混合。

在一實施態樣中，在至少 800°C 的溫度下加熱該混合物之前，將該至少兩種 M-先質粉末與該鋰先質進行混合。

先質粉末應理解為該等粉末係  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_y\cdot\text{M}'_z\text{O}_{2\pm e}\text{A}_f$  鋰過渡金屬氧化物的先質，如在一些實施態樣中所提供的：在一鹼性氫氧化物和一螯合劑（較佳是氨氮）的存在下藉由使金屬硫酸鹽、硝酸鹽、氯化物或碳酸鹽進行沉澱而得到的氫氧化物或氧（氫氧）化物組合物。

在一實施態樣中，具有較低 D10 和 D90 值之 M-先質粉末的 Co 含量、與具有較高 D10 和 D90 值之 M-先質粉末的 Co 含量之間的差係小於在該等 M-先質粉末的 Ni 和 M' 的含量兩者之間的差。而且具有較低 D10 和 D90 值之 M-先質粉末的 Mn 含量、與具有較高 D10 和 D90 值之 M-先質粉末的 Mn 含量



之間的差係小於該等 M-先質粉末的 Ni 和 M' 含量兩者之間的差。

#### 詳細說明

本發明可以提供一種粉末，該粉末具有化學式  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{O}_2$ 、用於在 Li 電池中用作正極、並且對於恆定的鈷和 / 或錳含量而言在該等顆粒中具有非均勻的鎳 - M' 之比。該等 x 和 z 參數可以隨著該粉末的粒度而改變，具有以下任一者或二者：

$x_1 - x_2 \geq 0.005$  和  $z_2 - z_1 \geq 0.005$  可以是有效的，其中  $x_1$  和  $z_1$  係與該粉末之具有粒度 D90 之顆粒相對應的參數；並且  $x_2$  和  $z_2$  係與具有粒度 D10 之顆粒相對應的參數。

這滿足修改  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{O}_2$  材料以同時實現較大顆粒中用於高功率的高鎳含量，並且較小顆粒中用於高安全性的高穩定化的金屬 M' 含量（如鋁）的需要。因此，結果係每一物質的相對含量與顆粒的尺寸強烈相關。無論粒度如何，Co 和 Mn 的含量可以保持恆定，因為這有助於藉由維持該  $\text{LiNiO}_2$  類型材料的分層特徵而使得合成更容易。

與先前技術和目前的  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{O}_2$  材料相比，本發明的優點係：

- 改進的功率性能，因為使 Ni 和 M' 含量在大顆粒中最佳化（分別被增大和減小），儘管已知該等大顆粒會限制功率性能。
- 改進的安全性能，因為使 Ni 和 M' 含量在微細顆粒

中最佳化（分別被減小和增大），儘管已知該等小尺寸顆粒對安全性是有害的。

在一實施態樣中，Ni和M'（較佳Al）的濃度應該是按照隨著粒度增大而分別連續增大和減小。

在又另一實施態樣中，Ni和Al應該均勻分散在每個單獨的顆粒內以便在可充電電池中使用該粉末時在嵌入/脫嵌Li的同時避免機械應力。

在另一實施態樣中，揭露在其顆粒中具有非均勻的Ni/Al之比的 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_y\cdot\text{M}'_z\text{O}_{2\pm e}\text{A}_f$ 材料在製造鋰插入型電極中的用途，是藉由將該粉末與一導電之含碳的添加劑進行混合。亦主張相對應的電極混合物。

### 【實施方式】

下面實例進一步說明本發明：

#### 實例 1：

在第一步驟中，在NaOH和氨的存在下從Ni、Mn、Co和Al的硫酸鹽中沉澱出一具有莫耳組成爲39.9：35.2：12.8：12.2的複合Ni-Mn-Co-Al（或NMCA）氫氧化物先質。所得的NMCA氫氧化物具有球形形狀，並且從鐳射粒度測量法測得的平均粒度集中在約 $D50=5.4\text{ }\mu\text{m}$ （ $D10=3.4\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D90=8.9\text{ }\mu\text{m}$ ）。

在第二步驟中，在NaOH和氨的存在下從Ni、Mn、Co和Al的硫酸鹽中沉澱出一具有莫耳組成爲42.3：35.7：

13.7 : 8.3 的複合 NMCA 氫氧化物先質。所得的 NMCA 氫氧化物顯示球形形狀，並且從鐳射粒度測量法測得的平均粒度集中在約  $D50=9.3\ \mu\text{m}$  ( $D10=5.0\ \mu\text{m}$ 、 $D90=16.5\ \mu\text{m}$ )。

在第三步驟中，在 NaOH 和氨的存在下從 Ni、Mn、Co 和 Al 的硫酸鹽中沉澱出一具有莫耳組成爲 44.3 : 35.8 : 13.8 : 6.0 的 NMCA 氫氧化物先質。所得的 NMCA 氫氧化物顯示球形形狀，並且從鐳射粒度測量法測得的平均粒度集中在約  $D50=15.5\ \mu\text{m}$  ( $D10=11.1\ \mu\text{m}$ 、 $D90=21.7\ \mu\text{m}$ )。

在最後步驟中，將如上合成的三種氫氧化物先質粉末以比率 0.4 : 0.3 : 0.3 進行混合，並且與  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  進行混合，使得  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}+\text{Al})=1.075$ 。然後將該混合物在一管式爐中在氧氣流下於  $980^\circ\text{C}$  加熱 10 小時。如從 ICP 推論出之所得的  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  粉末的整體組成係 Ni : Mn : Co : Al = 42.1 : 35.8 : 13.8 : 8.3。

燒製之後的產品的粒度分佈係藉由鐳射繞射粒度測量法予以測量，並且顯示  $D10=5.2\ \mu\text{m}$ 、 $D50=9.1\ \mu\text{m}$ 、 $D90=15.5\ \mu\text{m}$  的 PSD。

在根據實例 1 製造的  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  材料上進行 FEG-SEM 和尺寸對組成的分析（見圖 1）。下面實驗確認該最終粉末保留該先質的大部分尺寸依賴的組合物。藉由 ICP 測量該最終粉末的不同部分的組成。該等不同部分（具有不同粒度）係藉由淘析來獲得的。在淘析實驗中，藉由在一液體的緩慢上升流中進行沉降來分離出粉末。因此，小顆粒快速到達溢流口，大顆粒較晚到。使用鐳射繞射

粒度測量法來測量該等不同部分的粒度。這清楚地顯示最終產物的化學組成 ( Ni : Mn : Co : Al ) 的變化為其粒度的函數 ( 見表 1a 和圖 2 ) 。

表 1a : 根據粒度的莫耳組成 ( Ni : Mn : Co : Al ) 。

| D50 ( μm ) | Ni ( 莫耳% ) | Mn ( 莫耳% ) | Co ( 莫耳% ) | Al ( 莫耳% ) |
|------------|------------|------------|------------|------------|
| 4.4        | 40.4       | 35.0       | 13.4       | 11.2       |
| 5.4        | 41.0       | 35.5       | 13.4       | 10.0       |
| 6.4        | 41.5       | 36.0       | 13.5       | 9.0        |
| 11.0       | 42.7       | 35.7       | 13.8       | 7.8        |

可以結論 : D10 和 D90 的值應該為如表 1b 中所示者 :

表 1b :

| 粒度  | 尺寸 ( μm ) | Ni ( 莫耳% ) | Al ( 莫耳% ) |
|-----|-----------|------------|------------|
| D90 | 15.5      | > 44.1     | < 5.5      |
| D10 | 5.2       | < 41.0     | > 10.0     |

如從圖 2 可以推論 : 在 Ni 和 Al 含量 ( 莫耳% ) 與從鐳射粒度測量法測得的粒度之間存在非常好的關連 , 該線性趨勢 ( ( 莫耳% Ni = s . D + t1 , 並且莫耳% Al = u . D + t2 ) 係 :

- 對於 Ni : Ni ( 莫耳% ) = 0.32 . D + 39.2
- 對於 Al : Al ( 莫耳% ) = -0.46 . D + 12.6 。

在本發明的實施態樣中 , Ni 和 M' ( 較佳 Al ) 與粒度的相關性 ( 以 % 莫耳計 ) 遵循一線性趨勢 % 莫耳 Ni = s . D + t1 , 以及 % 莫耳 M' = u . D + t2 , D 係如從 SEM 照片中測得的粒度 , 其中 s > 0 或 Abs ( s ) > 0.1 , 較佳地 > 0.2 , 並且更佳地

$>0.3$ ；和/或  $Abs(u) >0.1$ ，較佳地  $>0.2$ ，並且更佳地  $>0.3$ 。

此外，在單獨顆粒的截面上進行的EDS分析（見圖3）清楚地顯示顆粒內的Ni/Mn/Co/Al分佈係完全均勻的，不具有組成梯度。這提供藉由在Li的脫嵌/嵌入期間在循環時可能發生的應力最小化而有最佳化的電化學性能。

XRD圖案顯示對應於NMCA的單相材料。使用Rietveld精修軟體Topas允許獲得X射線微晶尺寸。該微晶尺寸與峰的加寬相關。大尺寸意指窄的峰。如果該樣品具有尺寸依賴的組成，則將在平均組成之位置附近有峰位置的分佈。結果係，尺寸依賴之組成的Rietveld精修將會具有比一固定（即，不依賴尺寸）之組成的尺寸小的尺寸。實例1的組成的Rietveld精修結果產生134 nm的微晶尺寸。此值係相對低的並且表明（儘管有高的合成溫度）與該整體組成的幾個略微偏差（由於具有略微不同組成的顆粒共存在該粉末中之事實）的共存。從XRD計算的六方晶胞參數（全部圖案匹配精修）係 $a=2.864(1) \text{ \AA}$ 和 $c=14.264(8) \text{ \AA}$ 。

藉由將實例1的NMCA粉末與5%重量碳黑和5% PVDF混入N-甲基吡咯啉酮（NMP）中來製備漿料、並將其沉積在Al箔片上作為集電器。使用所得之包含90%重量活性材料的電極來製造具有約14 mg/cm<sup>2</sup>活性材料的硬幣電池。使用一基於LiPF<sub>6</sub>的電解質作為電解質。負極係由金屬Li製成的。在3.0和4.3V（相對於Li<sup>+</sup>/Li）之間測試該等硬幣電池的容量和速率性能，之後在4.5-3.0V進行穩定性試驗

。圖 4 顯示在以  $C/10$  放電速率和  $143 \text{ mAh/g}$  的可逆容量進行循環（週期 1：10 小時內的完全放電）時獲得高可逆容量。在此圖中，顯示在 6 個連續循環期間對抗陰極容量的電壓，該等循環的放電容量從右到左顯示為循環 1 至循環 6。在放電速率為  $C$ （循環 4：1 小時內完全放電）和  $129 \text{ mAh/g}$  下保持了 90% 的容量，並且在放電速率為  $2C$ （循環 5：1/2 小時內完全放電）和  $121 \text{ mAh/g}$  獲得 85%。

爲了完整性，下面列出該等循環的放電速率：

- 循環 1： $C/10$ （圖 4 的右邊第 1 條）
- 循環 2： $C/5$
- 循環 3： $C/2$
- 循環 4： $1C$
- 循環 5： $2C$
- 循環 6： $3C$ （圖 4 最左邊）。

實例 2（對照實例）：

在第一步驟中，在  $\text{NaOH}$  和 氨 的存在下從  $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$  和  $\text{Al}$  的硫酸鹽中沉澱出一具有莫耳組成爲  $41.8 : 35.7 : 14.1 : 8.4$  的  $\text{NMCA}$  氫氧化物材料。從鐳射粒度測量法測得的平均粒度集中在約  $D50=8.5 \text{ }\mu\text{m}$ （ $D10=2.0 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $D90=18.0 \text{ }\mu\text{m}$ ）。

在第二步驟中，將該氫氧化物與  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  混合使得  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co}+\text{Al})=1.075$ 。然後將該混合物在一箱式爐中在周遭空氣下於  $980^\circ\text{C}$  加熱 10 小時。如從  $\text{ICP}$  推論出之所得的

$\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  粉末的組成係 Ni : Mn : Co : Al 42.1 : 34.5 : 14.2 : 9.2 。

燒製之後的產品的粒度分佈係藉由鐳射繞射粒度測量法予以測得，並且提供具有  $D_{10}=2.4\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=7.8\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=20.1\text{ }\mu\text{m}$  的 PSD。在該對照實例的產物上進行的 EDS 分析，顯示該組成實質上不隨著粒度而變（見圖 5 和表 2）。必須注意：使用 EDS 測得的莫耳濃度不能當做絕對值，且其可以與 ICP 資料略微不同。然而，EDS 允許不同粒度之間的莫耳濃度的相對比較。

表 2：根據粒度的莫耳組成（Ni : Mn : Co : Al）。

| 來自 SEM 的尺寸<br>( $\mu\text{m}$ ) | EDS Ni<br>(莫耳%) | EDS Mn<br>(莫耳%) | EDS Co<br>(莫耳%) | EDS Al<br>(莫耳%) |
|---------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 2                               | 46.6            | 32.5            | 15.4            | 5.5             |
| 4                               | 47.0            | 31.7            | 16.0            | 5.2             |
| 10                              | 45.3            | 34.9            | 14.5            | 5.3             |
| 21                              | 46.6            | 33.5            | 15.6            | 5.1             |

與  $D_{10}$  和  $D_{90}$  值相對應的顆粒的圖與表 2 中所示者相對應。

如從圖 5 中可以推論：在 Ni 和 Al 含量（莫耳%）與從 SEM 照片測得的粒度（D）之間不存在相關性。儘管如此，如果計算一種趨勢，其如下：

- 對於 Ni :  $\text{Ni (莫耳\%)} = -0.0575 \cdot D + 46.717$
- 對於 Al :  $\text{Al (莫耳\%)} = -0.016 \cdot D + 5.4376$

在該等方程（莫耳% =  $s$ （或  $u$ ） $\cdot D + t_1$ （或  $t_2$ ））中的  $s$  和  $u$  因數接近於 0 證明該粉末中的 Ni 和 Al 含量係恆定的。

該 XRD 圖案顯示對應於 NMCA 的單相材料。使用 Rietveld 精修軟體 Topas 允許獲得 X 射線微晶尺寸。實例 2 的組成的 Rietveld 精修產生 148 nm 的微晶尺寸。此值顯著大於實例 1 中所述之尺寸依賴之組成樣品所得到之值，這證明實例 2 具有更窄的 X 射線峰。如預期的並且與實例 1 相比，該等窄的 XRD 線對於在高溫下合成的產物係典型的，並且暗示 Ni、Co 和 Al 元素均勻分佈在該粉末內。從 XRD 計算的六方晶胞參數係  $a=2.863(4) \text{ \AA}$  和  $c=14.247(1) \text{ \AA}$ 。該等被認為與來自實例 1 中獲得之產物的值係相等的，差值在晶胞參數精修的誤差邊界之內。圖 6 對選定的峰（003、110 和 018）的形狀進行比較。不具有尺寸依賴之組成的樣品由線 2 表示，尺寸依賴之組成由線 1 表示。該圖清楚地顯示不具有尺寸依賴之組成的樣品所獲得之更窄的峰。不具有尺寸依賴之組成的樣品顯示更低的 FWHM，並且對於 018 和 110 峰，我們可以看到分成  $K_{a1}$  和  $K_{a2}$  雙峰，這在尺寸依賴之樣品中不能被區分。

藉由將根據實例 2 得到的 LNMCO 粉末與 5% 重量碳黑和 5% PVDF 混入 N-甲基吡咯啉酮（NMP）中來製備漿料、並將其沉積在 Al 箔片上作為集電器。使用所得之包含 90% 重量活性材料的電極來製造具有約  $14 \text{ mg/cm}^2$  活性材料的硬幣電池。使用一基於  $\text{LiPF}_6$  的電解質作為電解質。負極由金屬 Li 製成。在 3.0 與 4.3 V（相對於  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ）之間測試該等硬幣電池的容量和速率性能，之後在 4.5-3.0 V 進行穩定性試驗。圖 7（具有如圖 4 之數據圖像）顯示在循環時獲得



的可逆容量在以 C/10 的放電速率下具有僅 135 mAh/g 的可逆容量。在 C 的放電速率和 118 mAh/g 下保留僅僅 87% 的容量，並且在 2C 的放電速率和 111 mAh/g 下獲得 82%，即，在高速率下比根據本發明的產物小 8% 的容量。這清楚地強調本發明與習知技術之材料相比關於 NMCA 材料的功率特性而言的優勢。

### 實例 3：

用不同莫耳組成的 Al ( $x=0\%$ 、 $1.5\%$ 、 $3\%$ 、 $5\%$  和  $10\%$ ) 製備 5 種  $\text{LiNi}_{0.47}\text{Mn}_{0.38}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_x\text{O}_2$  化合物，並且使用 DSC (差示掃描熱量法) 進行測量以展示 Al 含量對安全性能的正面影響。對包含約 3.3 mg 活性材料的小電極進行打孔，並且在硬幣電池中進行組裝。使用 C/10 的充電速率將硬幣電池充電到 4.3 V，接著進行至少 1 小時的恆定電壓浸泡。在拆卸該等硬幣電池之後，在 DMC 中反復洗滌電極以去除剩餘的電解質。在蒸發 DMC 之後，將該等電極浸沒在不銹鋼容器中，並且加入約 1.2 mg 的基於 PVDF 的電解質，之後對該等電池進行密封 (卷邊)。使用 TA 儀器 DSC Q10 裝置進行 DSC 測量。使用 5 K/min 的加熱速率進行 50°C - 350°C 的 DSC 掃描。DSC 電池和卷邊設備也由 TA 供應。

表 3 提供電極材料在加熱時的放熱分解所釋放的總能量。

表 3：安全性能之 DSC 數據為  $\text{LiNiMnCoAlO}_2$  陰極材料之 Al 含量的函數。

| Al (莫耳%) | 最大溫度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 釋放的能量<br>(kJ) | 容量<br>(mAh/g) | 每容量釋放的能量<br>(kJ g/mAh) |
|----------|--------------------------------|---------------|---------------|------------------------|
| 0        | 304.9                          | 1023.8        | 183.1         | 5.6                    |
| 1.5      | 301.9                          | 1082          | 180.6         | 6.0                    |
| 3        | 311.4                          | 992.8         | 181.1         | 5.5                    |
| 5        | 309.4                          | 994.5         | 177.2         | 5.6                    |
| 10       | 317.7                          | 859.1         | 174.1         | 4.9                    |

如表 3 中可見，隨著 Al 含量的增大，所釋放的總能量減小並且最大熱流的溫度增大。尤其當達到足夠高的約 10% 的 Al 含量時，與更低 Al 含量相比，安全性能的增長係實質性的。這清楚地說明具有尺寸依賴的 Al-組成的優點，並且此證明已知本質上不夠安全的小顆粒也將從更高的 Al-含量中獲益。此外，該等資料顯示該 Al 含量應該足夠高並且大的 D90 與小的 D10 顆粒之間的 Al 含量的差應該足夠大的以便得到安全性能方面的最大增長。

儘管以上已經展示和描述本發明的具體實施態樣和 / 或細節來說明本發明的原理的應用，但要理解的是，本發明可以如在申請專利範圍中更全面描述的、或者如本領域普通技術人員已知的其他方式（包括任何以及全部的等效物）進行實施，而並不背離該等原理。

【圖式簡單說明】

圖 1：根據本發明材料的 SEM 照片，其顯示具有不同

尺寸的球形顆粒。

圖 2：Ni 和 Al 含量（以莫耳莫耳 % 計）的變化為根據本發明材料中之粒度（D50）的函數。此圖清楚顯示 Ni/Al 之比隨著粒度而連續變化。

圖 3：在根據本發明材料的顆粒截面上藉由 EDS 進行的 Ni、Co 和 Al 映射。此測量清楚顯示該等物質在單獨顆粒內的均勻再分配。

圖 4：本發明材料在不同比率下的恆電流放電曲線（從右到左：C/10、C/5、C/2、1C、2C 和 3C）。這顯示這種材料的優異容量和功率特性。

圖 5：Ni 和 Al 含量（以莫耳莫耳 % 計）的變化為習知技術之材料中的 SEM 粒度的函數。此測量結果清楚顯示無論粒度如何，該 Ni/Al 之比係恆定的。

圖 6：尺寸依賴（size dependent）的樣品（1）和不尺寸依賴的樣品（2）的 XRD 圖案。

圖 7：習知技術之材料在不同比率下的恆電流放電曲線（從右到左：C/10、C/5、C/2、1C、2C 和 3C）。這顯示習知技術之材料的低容量和功率特性。

## 七、申請專利範圍：

1. 一種於可充電電池中用作陰極材料的鋰金屬氧化物粉末，其具有通式  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{O}_{2\pm e}\text{A}_f$ ，其中

$0.9 < a < 1.1$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 < y \leq 0.4$ 、 $0 < y' \leq 0.4$ 、 $0 < z \leq 0.35$ 、 $e < 0.02$ 、 $0 \leq f \leq 0.05$ 、且  $0.9 < (x + y + y' + z + f) < 1.1$ ；

M' 由來自下面群組中的任一種或多種元素所構成：  
Al、Mg、Ti、Cr、V、Fe、以及 Ga；A 由來自下面群組中的任一種或多種元素所構成：F、C、Cl、S、Zr、Ba、Y、Ca、B、Sn、Sb、Na 以及 Zn；該粉末具有一粒度分佈，該粒度分佈界定 D10 和 D90；並且其中以下的任一者：

$x_1 - x_2 \geq 0.005$ ；或

$z_2 - z_1 \geq 0.005$ ；或

不僅  $x_1 - x_2 \geq 0.005$  而且  $z_2 - z_1 \geq 0.005$ ；

$x_1$  和  $z_1$  係與具有粒度 D90 的顆粒相對應的參數；並且  $x_2$  和  $z_2$  係與具有粒度 D10 的顆粒相對應的參數。

2. 如申請專利範圍第 1 項之氧化物粉末，其中不僅  $x_1 - x_2 \geq 0.020$  而且

$z_2 - z_1 \geq 0.020$ 。

3. 如申請專利範圍第 2 項之氧化物粉末，其中不僅  $x_1 - x_2 \geq 0.030$  而且  $z_2 - z_1 \geq 0.030$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之氧化物粉末，其中該粉末的 Ni 含量隨著粒度的增大而增加，並且該粉末的

M'含量隨著粒度的增大而減小。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之氧化物粉末，其中 A 由 S 和 C 構成，其中  $f \leq 0.02$ ；並且 M'由 Al 構成。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之氧化物粉末，其中 A 由 C 構成，其中  $f \leq 0.01$ ；並且 M'由 Al 構成。

7. 一種如申請專利範圍第 1 項之鋰氧化物粉末在 Li 二次電池中之用途。

8. 一種用於製造如申請專利範圍第 1 項之鋰氧化物粉末之方法，該方法包括以下步驟：

- 提供 M-先質粉末，其中  $M = Ni_xCo_yMn_z \cdot M'_zA_f$ ，該粉末具有一粒度分佈，該粒度分佈界定 D10 和 D90；其中  $x_1 - x_2 \geq 0.005$ ；或者  $z_2 - z_1 \geq 0.005$ ；或者不僅  $x_1 - x_2 \geq 0.005$  而且  $z_2 - z_1 \geq 0.005$ ； $x_1$  和  $z_1$  係具有粒度 D90 之顆粒的  $x$  和  $z$  值；並且  $x_2$  和  $z_2$  係具有粒度 D10 之顆粒的  $x$  和  $z$  值，

- 將該 M-先質粉末與鋰先質進行混合，並且

- 在至少 800°C 的溫度下加熱該混合物。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該提供 M-先質粉末的步驟包括以下步驟：

- 提供具有一特徵為不同的 D10 和 D90 值的不同粒度分佈的至少兩種 M-先質粉末，並且其中一種具有較小 D10 和 D90 值的 M-先質粉末與一具有較高 D10 和 D90 值的 M-先質粉末相比具有較小的 Ni 含量和較高的 M'含量中任一者或二者；並且

- 將該至少兩種 M-先質粉末進行混合。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中在至少 800 °C 的溫度下加熱該混合物之前，將該至少兩種 M-先質粉末與鋰先質進行混合。

11. 如申請專利範圍第 8-10 項中任一項之方法，其中該等 M-先質粉末係在鹼性氫氧化物和螯合劑（較佳是氨）氨的存在下藉由使金屬硫酸鹽、硝酸鹽、氯化物或碳酸鹽進行沉澱而得到的氫氧化物或氧（氫氧）化物組合物。

12. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中在該提供具有一特徵為不同的 D10 和 D90 值的不同粒度分佈的至少兩種 M-先質粉末的步驟中，不僅該具有較低 D10 和 D90 值的粉末的 Ni 含量低於該具有較高 D10 和 D90 值的粉末的 Ni 含量、而且該具有較低 D10 和 D90 值的粉末的 M'含量高於該具有較高 D10 和 D90 值的粉末的 M'含量。

13. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該具有較低 D10 和 D90 值的 M-先質粉末的 Co 含量與該具有較高 D10 和 D90 值的 M-先質粉末的 Co 含量之間的差，係小於該等 M-先質粉末的 Ni 與 M'含量之間的差的每一者；並且該具有較低 D10 和 D90 值的 M-先質粉末的 Mn 含量與該具有較高 D10 和 D90 值的 M-先質粉末的 Mn 含量之間的差，係小於該等 M-先質粉末的 Ni 與 M'含量的每一者之間的差。

圖 1

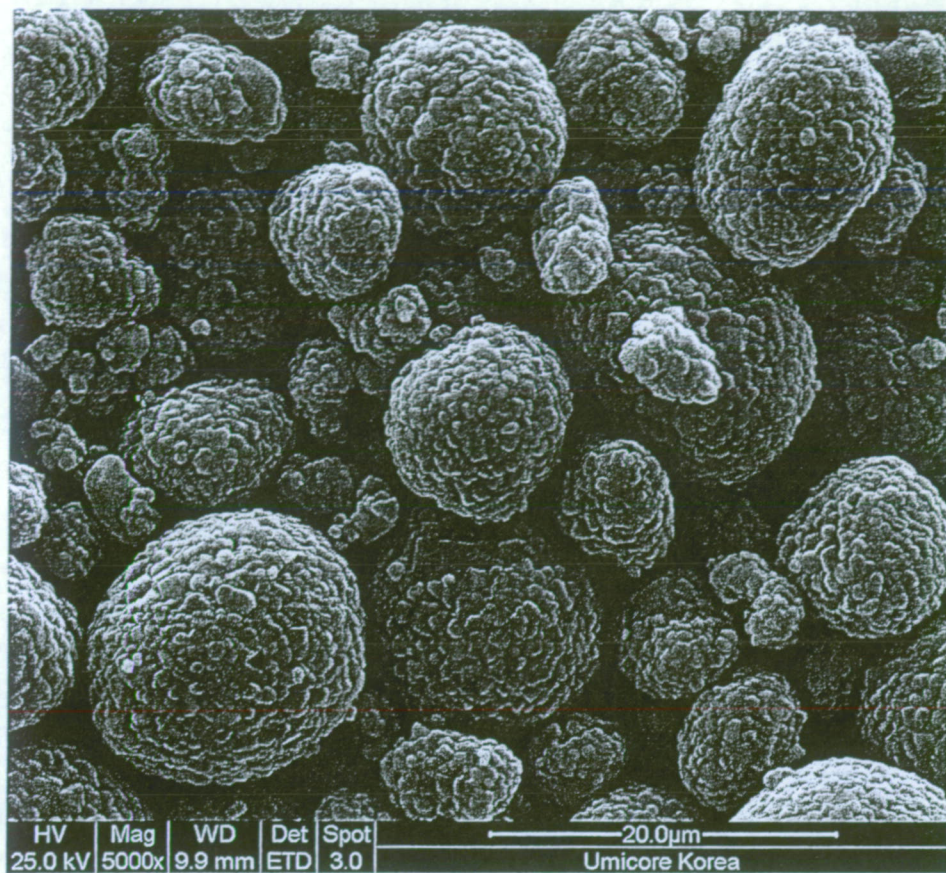


圖 2

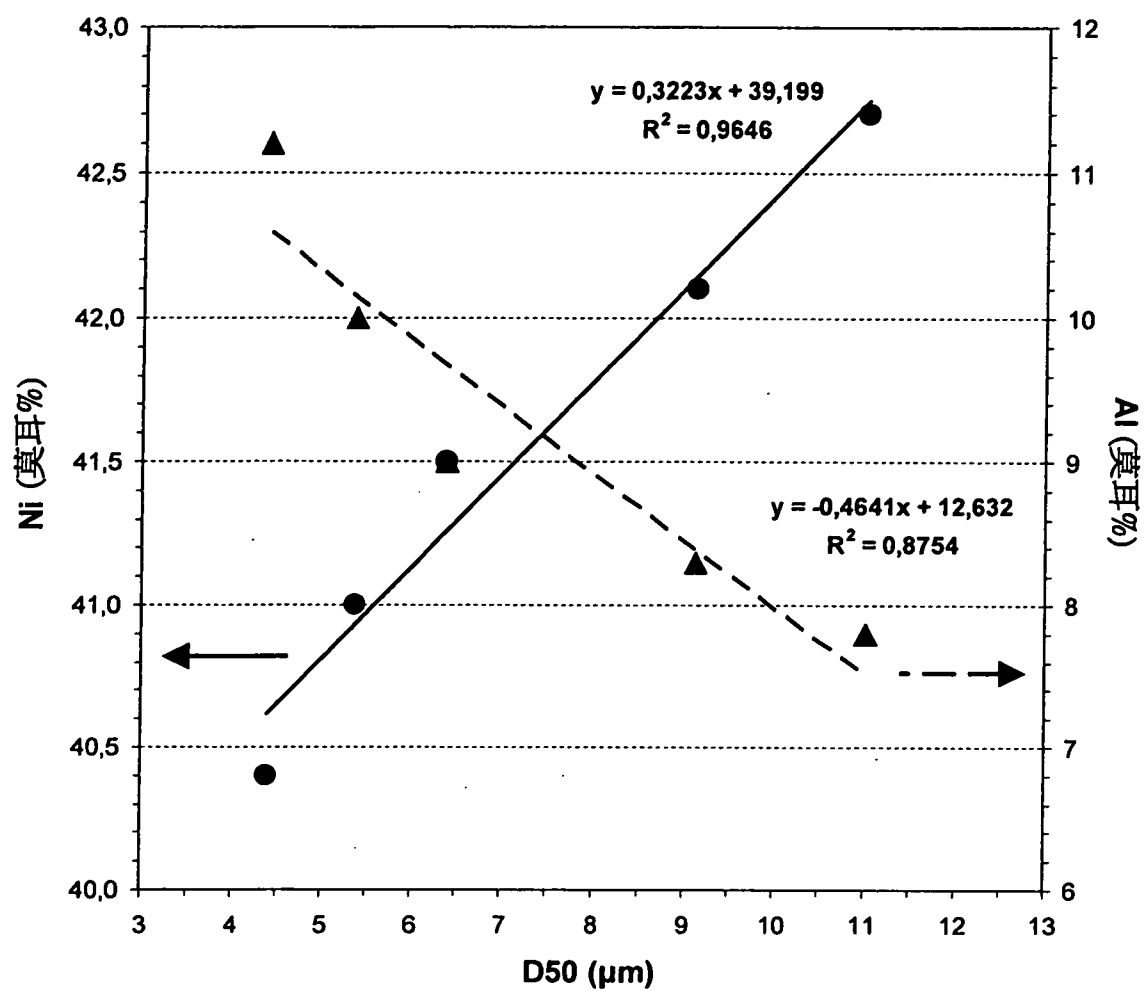




圖 3

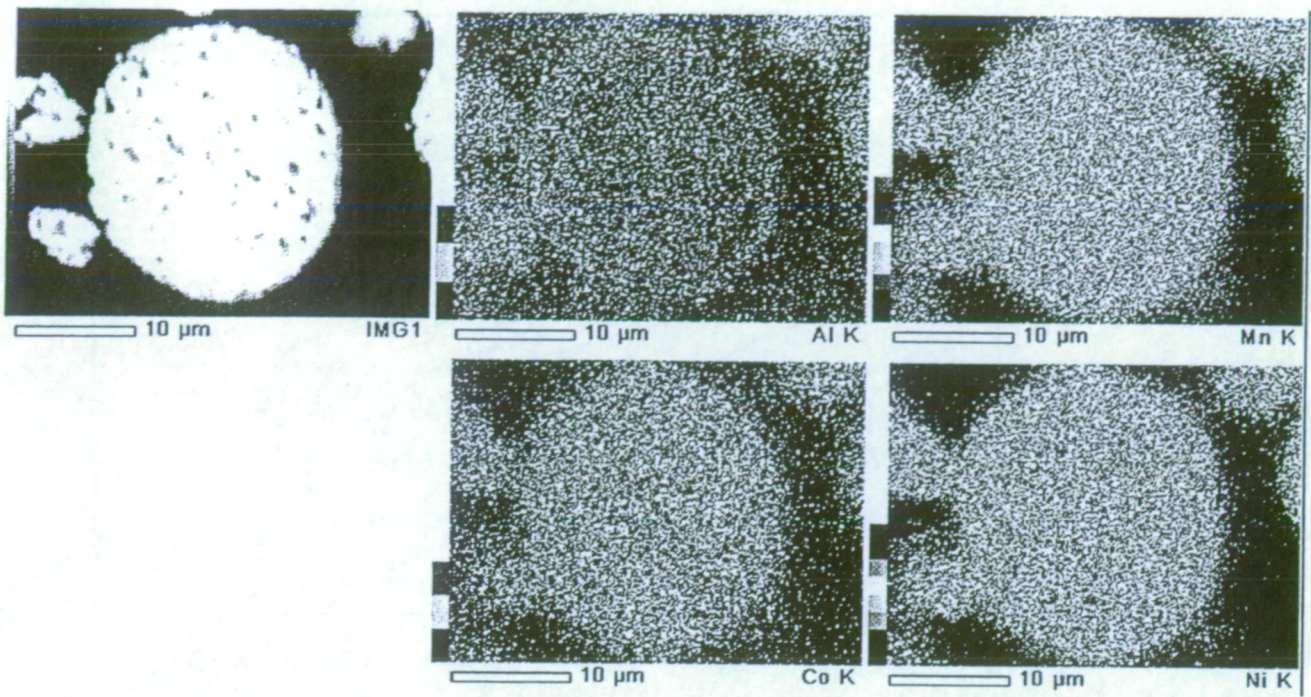


圖 4

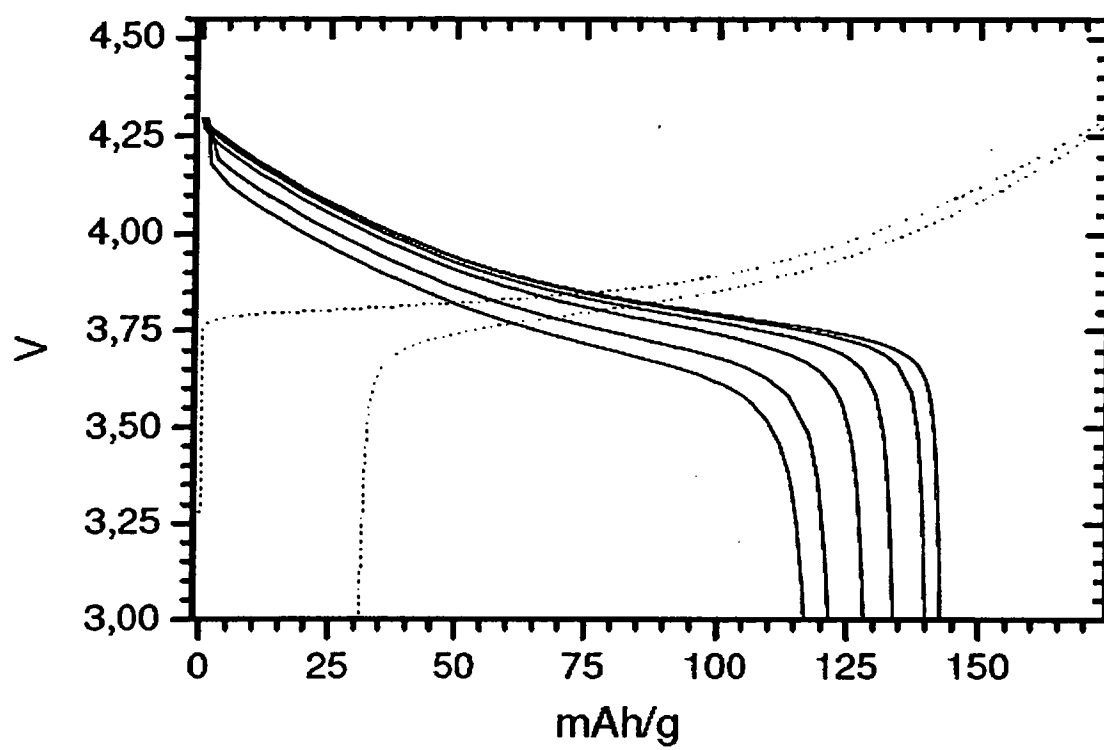


圖5

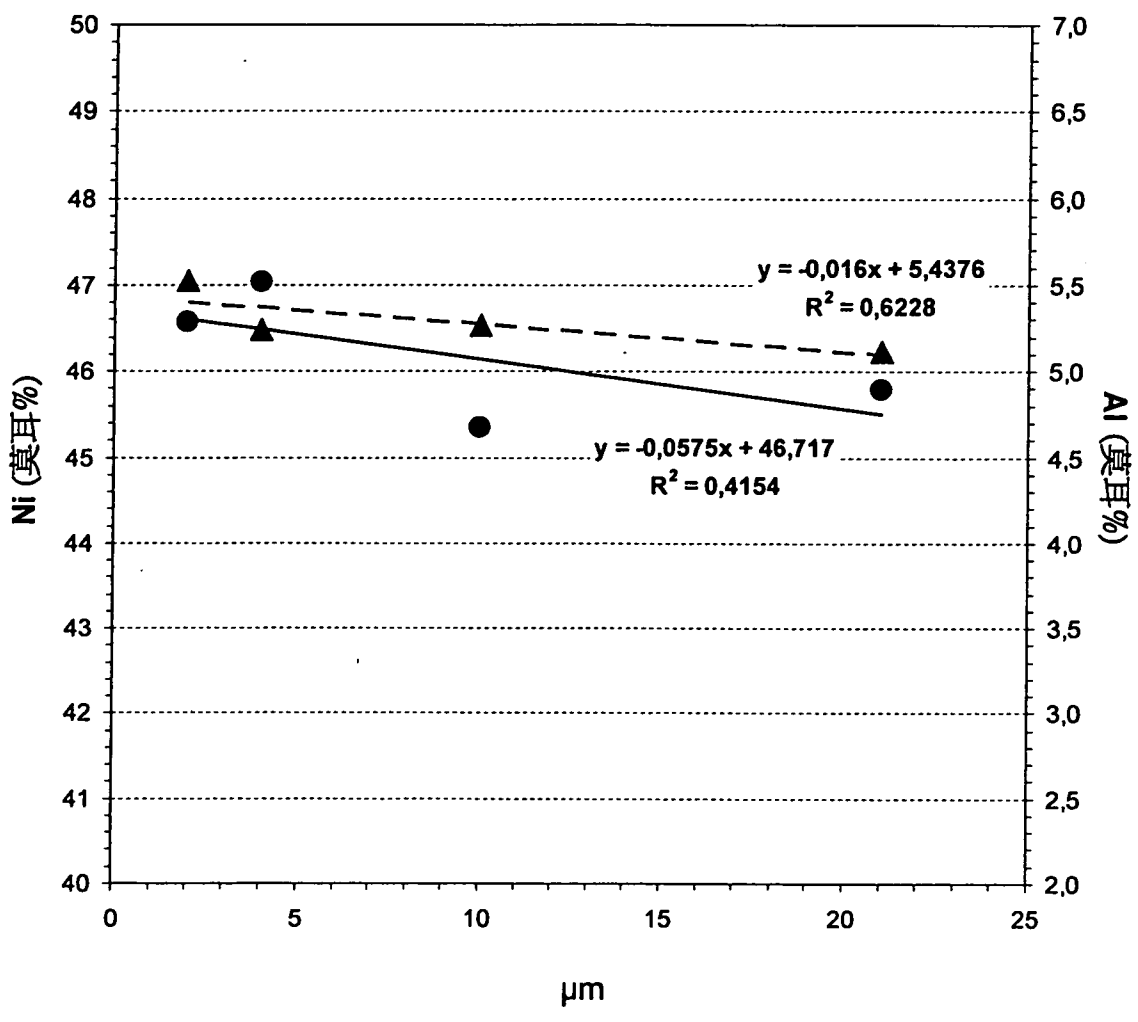


圖 6

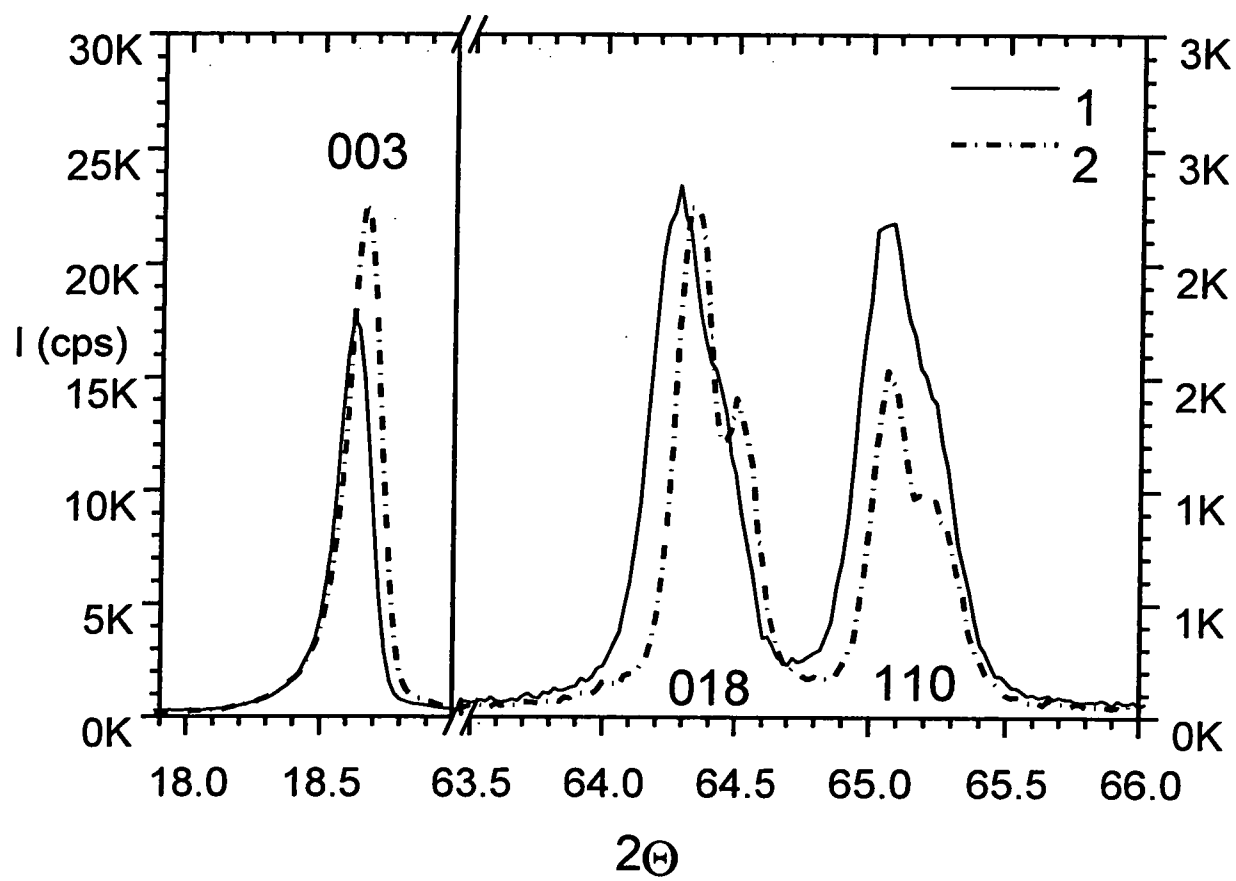


圖 7

