



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201231403 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：100143419

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 25 日

(51)Int. Cl.：

*C01G53/00 (2006.01)*

*C01G53/06 (2006.01)*

*H01M4/505 (2010.01)*

*H01M4/525 (2010.01)*

(30)優先權：2010/11/25

歐洲專利局

10192610.3

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：舒爾茨 德布里克 馬丁 SCHULZ-DOBRICK, MARTIN (DE)；史奇洛朵 賽門  
SCHRODLE, SIMON (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

製備用於過渡金屬混合氧化物之前驅物的方法

PROCESS FOR PREPARING PRECURSORS FOR TRANSITION METAL MIXED OXIDES

(57)摘要

本發明係關於一種製備用於過渡金屬混合氧化物之前驅物之方法，其中：(A)使具有式(I)之物質自 pH 為 8.0 至 9.0 之水溶液中沉澱： $M(\text{CO}_3)_b\text{O}_c(\text{OH})_d\text{A}_m\text{B}_e(\text{SO}_4)_f\text{X}_g(\text{PO}_4)_h$  (I) 其中該等變數係如下所定義：M 係一或多種過渡金屬，A 係鈉或鉀，B 係元素週期表之 1 至 3 族中除 Na 及鉀以外之一或多種金屬，X 係鹵離子、硝酸根或羧酸根，b 係 0.75 至 0.98，c 係 0 至 0.50，d 係 0 至 0.50，其中(c+d)之總和係 0.02 至 0.50，e 係 0 至 0.1，f 係 0 至 0.05，g 係 0 至 0.05，h 係 0 至 0.10，m 係 0.002 至 0.1，及(B)自母液中分離出該沉澱物質，其中該通式(I)物質之顆粒具有球形形狀。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201231403 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：100143419

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 25 日

(51)Int. Cl.：

*C01G53/00 (2006.01)*

*C01G53/06 (2006.01)*

*H01M4/505 (2010.01)*

*H01M4/525 (2010.01)*

(30)優先權：2010/11/25 歐洲專利局

10192610.3

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：舒爾茨 德布里克 馬丁 SCHULZ-DOBRICK, MARTIN (DE)；史奇洛朵 賽門  
SCHRODLE, SIMON (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

製備用於過渡金屬混合氧化物之前驅物的方法

PROCESS FOR PREPARING PRECURSORS FOR TRANSITION METAL MIXED OXIDES

(57)摘要

本發明係關於一種製備用於過渡金屬混合氧化物之前驅物之方法，其中：(A)使具有式(I)之物質自 pH 為 8.0 至 9.0 之水溶液中沉澱： $M(\text{CO}_3)_b\text{O}_c(\text{OH})_d\text{A}_m\text{B}_e(\text{SO}_4)_f\text{X}_g(\text{PO}_4)_h$  (I) 其中該等變數係如下所定義：M 係一或多種過渡金屬，A 係鈉或鉀，B 係元素週期表之 1 至 3 族中除 Na 及鉀以外之一或多種金屬，X 係鹵離子、硝酸根或羧酸根，b 係 0.75 至 0.98，c 係 0 至 0.50，d 係 0 至 0.50，其中(c+d)之總和係 0.02 至 0.50，e 係 0 至 0.1，f 係 0 至 0.05，g 係 0 至 0.05，h 係 0 至 0.10，m 係 0.002 至 0.1，及(B)自母液中分離出該沉澱物質，其中該通式(I)物質之顆粒具有球形形狀。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備用於過渡金屬混合氧化物之前驅物之方法，其中：

(A) 使具有式(I)之物質自 pH 為 8.0 至 9.0 之水溶液沉澱：



其中該等變數係如下所定義：

M 係一或多種過渡金屬，

A 係鈉或鉀，

B 係元素週期表之 1 至 3 族中除 Na 及鉀以外之一或多種金屬，

X 係鹵離子、硝酸根或羧酸根，

b 係 0.75 至 0.98，

c 係 0 至 0.50，

d 係 0 至 0.50，

其中 (c+d) 之總和係 0.02 至 0.50，

e 係 0 至 0.1，

f 係 0 至 0.05，

g 係 0 至 0.05，

h 係 0 至 0.10，

m 係 0.002 至 0.1，及

(B) 自母液中分離出該沉澱物質，

其中通式(I)物質之顆粒具有球形形狀。

本發明另外關於通式(I)之物質及其用途。

### 【先前技術】

能量儲存已在很長一段時間內成為受關注之對象。電化學電池(例如，電池或蓄電池)可用於儲存電能。鋰離子電池最近受到相當大的關注。其在某些技術態樣中優於習知電池。因此，其可產生使用基於電解質水溶液之電池無法獲得之電壓。

此處，製造電極之材料及尤其係製造陰極之材料起重要作用。

在多種情況下，使用可經一或多種過渡金屬摻雜之含鋰之過渡金屬混合氧化物，尤其係含鋰之鎳-鈷-錳氧化物。通常，以二階段方法製造此含鋰之過渡金屬混合氧化物，其中首先自一或多種過渡金屬鹽之溶液中沉澱出微溶化合物或複數種微溶化合物之混合物；此微溶化合物或混合物亦被稱為前驅物。在第二階段中，熱處理(通常在600至1000°C之範圍內)該前驅物。

然而，與多種電池相關之一問題係循環安定性、大功率安定性及能量密度，其各需改良。

吾人之觀察已顯示，電極材料之性能取決於與過渡金屬混合氧化物之組成及其形態相關之多種因素。製備方法會影響電極材料之特性，在多種情況下製備前驅物之方法亦同。

US 2009/0194746揭示一種方法，其中藉由使具有特定振實密度、BET表面積及粒度之混合碳酸鹽沉澱，而獲得包含鎳、錳及鈷之前驅物。該方法係基於將至少三種不同

的溶液彼此混合：過渡金屬鹽(例如氯化物)之溶液、金屬碳酸鹽(尤其係鹼金屬碳酸鹽)之溶液、及過渡金屬鹽之陰離子之金屬鹽(即，例如，鹼金屬氯化物)之溶液。此獲得球形之不含氧化物及氫氧化物之鎳、錳及鈷之碳酸鹽。然而，一缺點係另外使用之鹼金屬鹽(例如，鹼金屬氯化物)係作為廢物獲得，且必須經處理或清除。

US 2009/0197173揭示一種製造不含氧化物及氫氧化物之鎳、錳、及鈷之碳酸鹽之方法，該碳酸鹽具有高BET表面積。首先，將氯化鎳、氯化鈷及氯化錳之溶液混合，然後與碳酸氫鈉溶液混合。然而，一缺點係碳酸氫鈉之中等溶解度使得必須處理大量碳酸氫鈉溶液。

US 2006/0121350揭示一種方法，藉此方法可製備複數種鎳、錳及鈷之碳酸鹽及另一式 $\text{DCO}_3$ 之碳酸鹽及式 $\text{D}(\text{OH})$ 之氫氧化物之混合物的顆粒。此處，將過渡金屬鹽及D鹽之溶液與 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 混合。該方法之一缺點係碳酸鋰比較昂貴且僅可藉由處理母液來回收。

### 【發明內容】

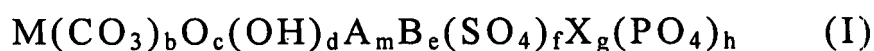
因此，本發明之一目標係提供一種方法，藉此可製備用於過渡金屬混合氧化物及電極材料之改良前驅物。本發明之另一目標係提供改良的電極及改良的電化學電池。

因此，吾人已發現在本文開頭所定義之方法，其就本發明之目的而言亦簡稱為本發明方法。

本發明方法包括至少兩個步驟，簡稱為步驟(A)及(B)。

為進行步驟(A)，使具有式(I)之物質自pH為8.0至9.0之

水溶液中沉澱：



其中該等變數係如下所定義：

M 係一或多種過渡金屬，例如，Ni、Mn、Co、Fe、Cu、Zn、Ti、Cr，較佳係2至4種過渡金屬，特別佳係3種過渡金屬，特定言之係鎳、錳及鈷之組合，

A 係鉀或較佳係鈉，

B 係元素週期表之1至3族中除鈉及鉀以外之一或多種金屬(其中以銫、銣較佳，且以鋰、鎂、鈣及鋁特別佳)，及兩種或更多種上述元素之混合物，

X 係鹵離子(例如，溴離子，較佳係氯離子，特別佳係氟離子)、及硝酸根或羧酸根(較佳係C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-羧酸根，特定言之係苯甲酸根或乙酸根)，

b 係0.75至0.98，

c 係0至0.50，較佳係至多0.30，

d 係0至0.50，較佳係至多0.30，

其中(c+d)之總和係0.02至0.50，較佳係至多0.30，

e 係0至0.1，較佳係至多0.05，

f 係0至0.05，

g 係0至0.05，

h 係0至0.1，較佳係至多0.05，

m 係0.002至0.1，較佳係至多0.05，

其中通式(I)物質之顆粒具有球形形狀。

在本發明之一實施例中，M係選自至少兩種選自Ni、

Mn、Co、Fe、Cu、Zn、Ti及Cr之過渡金屬。

在本發明之一實施例中，M係選自Ni、Co及Mn。

在本發明之一實施例中，55至85莫耳%之M係選自Mn，即，選擇M以使得55至85莫耳%之M係錳，且其餘係選自一或多種其他過渡金屬，較佳係選自Ni、Co、Fe、Cu、Zn、Ti及/或Cr，且特別佳係Ni及Co之組合。

通式(I)物質可係含水性。就本發明之目的而言，「含水性」意指該物質可具有1至50重量%(較佳係2至20重量%)之化學或物理結合水之含量。此處，水可係結合在通式(I)物質之晶格中或與該等顆粒物理結合。特定言之，即使在乾燥(例如，在最高105°C下)該物質之後，水仍可存在。化學結合水之實例係水合物錯合物及熱不安定性氫氧化物，其可在(例如)空氣中及50至300°C之溫度下脫去水。然而，就本發明之目的而言，該式中不計入所存在之任何水。

為進行本發明方法，使用包含過渡金屬M之水溶性鹽或過渡金屬M及視情況A及B之水溶性鹽的水溶液作為起始物質。就本發明之目的而言，此溶液亦將被稱為「過渡金屬鹽之水溶液」。M(尤其係鎳、鈷及錳)之水溶性鹽係(例如)過渡金屬M之羧酸鹽(尤其係醋酸鹽)、及過渡金屬M之硫酸鹽、硝酸鹽、鹵化物(尤其係溴化物或氯化物)，其中M較佳係呈+2氧化態存在。此溶液較佳具有2至7之pH，特別佳係3至6之pH。

如果意欲沉澱具有複數種過渡金屬M之通式(I)物質，則可自具有兩種或更多種抗衡離子作為陰離子之水溶液開

始，例如，藉由使用氯化鈷、氯化鎳及醋酸錳之水溶液。在另一變型中，使用各具有相同抗衡離子之複數種過渡金屬之鹽。

在本發明之一實施例中，可自包含水及一或多種有機溶劑(例如，乙醇、甲醇或異丙醇，例如，至多佔水的15體積%)之過渡金屬鹽之水溶液開始。在本發明之另一實施例中，使用包含少於0.1重量%(基於水計)之有機溶劑或較佳不含有機溶劑之過渡金屬鹽之水溶液作為起始物質。

在本發明之一實施例中，所使用之過渡金屬鹽之水溶液包含氨、銨鹽或一或多種有機胺，例如甲胺或乙二胺。可分開添加氨或有機胺，或其等可藉由過渡金屬鹽之錯合鹽在水溶液中之離解作用形成。該過渡金屬鹽之水溶液較佳包含基於過渡金屬M計少於10莫耳%之氨或有機胺。在本發明之一特別佳實施例中，該過渡金屬鹽之水溶液不包含顯著比例之氨或有機胺。

較佳的銨鹽可係(例如)硫酸銨及亞硫酸銨。

該過渡金屬鹽之水溶液可具有0.01至5 mol/kg溶液(以1至3 mol/kg溶液較佳)之M之總濃度。

在本發明之一實施例中，使該過渡金屬鹽水溶液中之過渡金屬之莫耳比與陰極材料或該過渡金屬混合氧化物中所需之化學計量相配。本文可需要考慮不同過渡金屬碳酸鹽之溶解度可係不同。

除M過渡金屬鹽之抗衡離子以外，該過渡金屬鹽之水溶液可包含一或多種其他鹽。此等較佳係不與M形成難溶性

鹽之鹽，或此等係(例如)鈉、鉀、鎂或鈣之碳酸氫鹽，其可在pH改變時產生碳酸鹽沉澱。

在本發明之另一實施例中，該過渡金屬鹽之水溶液僅包含較小比例之其他氯化物、醋酸鹽、硝酸鹽或硫酸鹽，例如基於M計小於5莫耳%。

在本發明之另一實施例中，該過渡金屬鹽之水溶液不包含任何其他氯化物、醋酸鹽、硝酸鹽或硫酸鹽。

在本發明之一實施例中，式(I)中之變數f、g及h係由過渡金屬水溶液中所使用之過渡金屬鹽確定。因此，例如，當僅使用錳、鈷、鎳及視情況可選之一或多種其他過渡金屬M之硫酸鹽以製備過渡金屬之水溶液時，f可大於0且係至多0.05，而g及h為0。

在本發明之一實施例中，該過渡金屬鹽之水溶液可包含一或多種添加劑，其可選自殺生物劑、錯合劑(如氨)、螯合劑、還原劑、羧酸及緩衝劑。在本發明之另一實施例中，該過渡金屬鹽之水溶液不含任何添加劑。

該過渡金屬鹽之水溶液中可存在之適宜還原劑之實例係亞硫酸鹽(特定言之係亞硫酸鈉、亞硫酸氫鈉、亞硫酸鉀、亞硫酸氫鉀、亞硫酸銨)、及胍及胍鹽(例如硫酸氫鹽)、及水溶性有機還原劑(如抗壞血酸或醛)。

較佳可藉由將該過渡金屬鹽之水溶液分一或多個步驟與一或多種鹼金屬碳酸鹽之水溶液組合(例如，藉由將鹼金屬碳酸鹽之溶液添加至該過渡金屬鹽之水溶液中)，實現步驟(A)中之沉澱。特別佳的鹼金屬碳酸鹽係碳酸鈉及碳

酸鉀。

在本發明之一實施例中，藉由將碳酸鈉或碳酸鉀之水溶液添加至過渡金屬M之醋酸鹽、硫酸鹽或硝酸鹽之水溶液中，實現該沉澱。

該鹼金屬碳酸鹽之水溶液可具有0.1至3 mol/kg(較佳係1至2.5 mol/kg)之碳酸根濃度。

該鹼金屬碳酸鹽之水溶液可包含一或多種其他鹽，例如銨鹽，特定言之係碳酸銨、氫氧化銨、碳酸氫銨、硫酸銨或亞硫酸銨。在一實施例中，可將 $\text{NH}_3:\text{M}$ 之莫耳比設定為0.01至0.9，特別佳係0.02至0.2。

在已將該鹼金屬碳酸鹽之水溶液與該過渡金屬鹽之水溶液組合之後，例如，在完成該鹼金屬碳酸鹽水溶液之添加後，合併之水相具有8.0至9.0之pH。

在另一實施例中，可將該過渡金屬鹽之水溶液與包含氮或銨鹽之溶液組合。

在本發明之一實施例中，將該鹼金屬碳酸鹽之水溶液與該過渡金屬鹽之水溶液以使得碳酸根離子對M之莫耳比係0.5至2，較佳係0.7至1.3之含量組合。當所使用之該過渡金屬鹽水溶液之M相對於該鹼金屬碳酸鹽水溶液之碳酸根係相對高過量(例如，1:0.5或1:0.7)時，以另外添加氮或碳酸銨或碳酸氫銨較佳。

在本發明之一實施例中，選擇10分鐘至100小時，較佳10小時至60小時之反應時間，以用於沉澱。如果連續進行步驟(A)，則可選擇(例如)在反應容器中之平均保留時間為

10分鐘至20小時，較佳係1小時至5小時。

在本發明之一實施例中，在將鹼金屬碳酸鹽之水溶液與過渡金屬鹽之水溶液組合的同時，藉由(例如)氣動攪拌或藉由使用機械攪拌器(例如，槳式攪拌器、網格攪拌器、錨式攪拌器、葉輪攪拌器、葉片攪拌器或盤狀攪拌器)之攪拌進行混合。

在本發明之一實施例中，藉由(例如)攪拌可實現1至40 W/I(較佳係5至30 W/I)之平均機械功率輸出。

在沉澱期間，形成具有特定固體含量之懸浮液。如果連續進行步驟(A)，則其可在50至750 g/l之平均固體含量下進行。

該通式(I)物質之顆粒具有球形形狀。此意指該等顆粒係基本上球形。

此處，「基本上球形」亦包括(例如)並非嚴格球形之顆粒，例如，其中半長軸與半短軸差不超過10%之橢圓形顆粒。可藉由顯微術(例如，藉由光學顯微術(OMI)或藉由掃描電子顯微術(SEM))，測定該通式(I)物質之形態。

術語「基本上球形」亦包括並非嚴格球形之顆粒樣品，其中代表性樣品之至少95%(重量平均值)之顆粒具有基本上球形形狀。

在本發明之一實施例中，通式(I)物質之粒徑(D50)係2至50  $\mu\text{m}$ ，較佳係2至25  $\mu\text{m}$ ，特別佳係4至20  $\mu\text{m}$ 。此處，就本發明之目的而言，粒徑(D50)係可藉由(例如)光散射測定之平均粒徑(重量平均值)。

在本發明之一實施例中，可在0℃至100℃(較佳係35℃至75℃)之溫度下，進行步驟(A)。

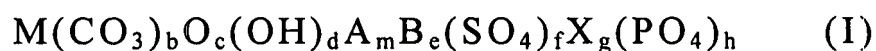
可在任何壓力下進行步驟(A)，只要該壓力不低於水溶液之蒸氣壓。適宜的壓力係(例如)1至10 bar，其中以大氣壓較佳。

可連續或分批進行本發明方法之步驟(A)。如果連續進行本發明方法之步驟(A)，則可以穩定狀態或非穩定狀態進行步驟(A)，其中以穩定狀態(亦稱為穩定態操作模式)較佳。

可在空氣中，在惰性氣體氣氛下(例如，在惰性氣體或氮氣氣氛下)，或在還原氣氛下，進行本發明方法之步驟(A)。還原氣體之實例係(例如)CO及SO<sub>2</sub>。較佳在惰性氣體氣氛下進行步驟(A)。

本發明方法之一變型包括以下步驟：

(A') 使具有式(I)之物質自水溶液沉澱：



其中該等變數係如下所定義：

M 係一或多種過渡金屬，

A 係鈉或鉀，

B 係元素週期表之1至3族中除鈉及鉀以外之一或多種金屬，

X 係鹵離子、硝酸根或羧酸根，

b 係0.75至0.98，

c 係0至0.50，

d 係 0 至 0.50，

其中 (c+d) 之總和係 0.02 至 0.50，

e 係 0 至 0.1，

f 係 0 至 0.05，

g 係 0 至 0.05，

h 係 0 至 0.10，

m 係 0.002 至 0.1，

其中該母液中之過渡金屬 M 之總濃度係 50 ppm 至 2000 ppm，較佳係 100 至 1000 ppm，

(B) 自該母液分離出該沉澱物質，

其中該通式(I)物質之顆粒具有球形形狀。

該沉澱較佳可在 7.5 至 10 (較佳係 8.0 至 9.0) 之 pH 下進行。

藉由選擇保留時間、碳酸根離子之莫耳比及 M 濃度之組合，設定該母液中之過渡金屬 M 之濃度。此處，該母液中之過渡金屬 M 之濃度係一分離出沉澱物質就仍以溶解形式存在於該溶液(「母液」)中之過渡金屬 M 之濃度。

該變型(A')之其他態樣相當於步驟(A)。

在本發明方法之步驟(B)中，自該母液分離出步驟(A)或(A')中沉澱之通式(I)物質。

術語母液係指水、水溶性鹽及以溶解態存在之任何其他添加劑。可能的水溶性鹽係(例如)過渡金屬 M 之抗衡離子之鹼金屬鹽，例如醋酸鈉、醋酸鉀、硫酸鈉、硫酸鉀、硝酸鈉、硝酸鉀、鹵化鈉(尤其係氯化鈉)、鹵化鉀、及其他鹽、所用之任何添加劑、及可能之過量鹼金屬碳酸鹽。

當連續進行步驟(A)或(A')時，可自反應容器採集典型比例之所形成之各懸浮液，即，例如，在各情況下係等分試樣，或非典型比例。因此，例如，可獲取在自該反應容器移除期間已經分離之母液。甚至亦可於自該反應容器移除期間，優先獲取具有特定粒度之通式(I)物質之顆粒。

可藉由(例如)過濾、離心、傾析、噴霧乾燥或沉降或藉由兩種或更多種上述操作之組合，實現分離。適宜的裝置係(例如)壓濾機、帶式過濾器、旋液分離器、斜板澄清器或上述裝置之組合。

尤其當藉由過濾進行分離時，在步驟(B)之後，可進行一或多個清洗步驟(C)。可(例如)使用純水或使用鹼金屬碳酸鹽或鹼金屬氫氧化物之水溶液(尤其係碳酸鈉、碳酸鉀、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰或氨之水溶液)進行清洗。以水較佳。

可(例如)使用超大氣壓或高溫(例如，30至50°C)，進行清洗步驟(C)。在另一變型中，清洗步驟(C)係在室溫下進行。

可藉由分析測量方法，檢查該清洗步驟之效率。因此，例如，可分析該清洗水中過渡金屬M之含量。

如果使用水而非鹼金屬碳酸鹽之水溶液進行清洗，則可對該清洗水進行導電性測量，以檢查是否仍可洗出水溶性物質(例如水溶性鹽)。

在步驟(B)之後，可進行一或多個乾燥步驟(D)。可在室溫下或在高溫下，進行乾燥步驟(D)。例如，可在30至150

°C 之溫度下進行乾燥。

可在大氣壓下或在減壓下，例如，在 10 mbar 至 500 mbar 之壓力下，進行乾燥步驟(D)。

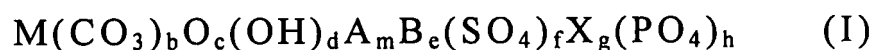
在本發明之一實施例中，藉由本發明方法所製備之前驅物即使在任何乾燥步驟(D)之後仍包含物理結合水。

在本發明之一實施例中，在步驟(B)之後係一或多個清洗步驟(C)及視情況可選之一或多個乾燥步驟(D)。

在步驟(B)之後，較佳在步驟(D)之後，測定過渡金屬混合氧化物之前驅物之水含量及粒徑。

藉由本發明方法所製備之前驅物係極適於製備用於鋰離子電池之陰極。

本發明另外提供顆粒狀通式(I)物質：



其中該等變數係如下所定義：

- M 係一或多種過渡金屬，例如，Ni、Mn、Co、Fe、Cu、Zn、Ti、Cr，較佳係2至4種過渡金屬，特別佳係3種過渡金屬，特定言之係鎳、錳及鈷之組合，
- A 係鉀或較佳係鈉，
- B 係元素週期表之1至3族中除鈉及鉀以外之一或多種金屬(其中以鉍、銣較佳，且以鋰、鎂、鈣及鋁特別佳)、及兩種或更多種上述元素之混合物，
- X 係鹵離子(例如，溴離子，較佳係氯離子，特別佳係氟離子)、及硝酸根或羧酸根(較佳係C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-羧酸根，特定言之係苯甲酸根或乙酸根)，

b 係 0.75 至 0.98，

c 係 0 至 0.50，較佳係至多 0.30，

d 係 0 至 0.50，較佳係至多 0.30，

其中 (c+d) 之總和係 0.02 至 0.50，較佳係至多 0.30，

e 係 0 至 0.1，較佳係至多 0.05，

f 係 0 至 0.05，

g 係 0 至 0.05，

h 係 0 至 0.1，較佳係至多 0.05，

m 係 0.002 至 0.1，較佳係至多 0.05，

通式(I)物質可係含水性，

其中該通式(I)物質之顆粒具有球形形狀。就本發明之目的而言，特徵係如上所述之物質亦將被稱為本發明材料。

術語「含水性」、「顆粒」及「球形」已在上文中經解釋。定義係如上所述。

在本發明之一實施例中，55至85莫耳%之M係選自Mn，即選擇M以使得55至85莫耳%之M係錳，且其餘係選自一或多種其他過渡金屬，較佳係選自Ni、Co、Fe、Cu、Zn、Ti及/或Cr，且特別佳係Ni及Co之組合。

在本發明之一實施例中，本發明材料之粒徑(D50)係2至50  $\mu\text{m}$ ，較佳係2至25  $\mu\text{m}$ ，特別佳係4至20  $\mu\text{m}$ 。此處，就本發明之目的而言，本文之粒徑(D50)係藉由(例如)光散射測定之平均粒徑(重量平均值)。

可容易加工本發明材料，以形成可用於製造鋰離子電池之電極之過渡金屬混合氧化物。本發明另外提供一種本發

明材料於製備過渡金屬混合氧化物之用途。本發明另外提供一種使用本發明材料製備過渡金屬混合氧化物之方法。

可藉由使至少一種本發明材料與至少一種鋰化合物在600至1000°C之溫度下接受熱處理，製備過渡金屬混合氧化物。

適宜的鋰化合物係(例如)金屬有機且較佳無機鋰化合物。特別佳的無機鋰化合物係選自LiOH、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O及LiNO<sub>3</sub>及相應的水合物，例如LiOH·H<sub>2</sub>O。可藉由(例如)將本發明材料與鋰化合物在固體混合器中混合，進行混合。

在本發明之一實施例中，設定過渡金屬混合氧化物在本發明材料與鋰化合物之混合物中之化學計量，以使得鋰對總過渡金屬之莫耳比係0.9至1.6，較佳係1.2至1.5。在另一實施例中，設定該化學計量，以使鋰對總過渡金屬之莫耳比係約0.5，例如0.4至0.6。

根據本發明製備之過渡金屬混合氧化物可由於(例如)其良好的粉末流動性而極容易加工，且在使用根據本發明製備之過渡金屬混合氧化物製造電化學電池時顯示極佳的循環安定性。

可藉由首先加工過渡金屬混合氧化物以形成電極材料來製備本發明電極。

除過渡金屬混合氧化物以外，電極材料亦可包含呈導電改質形式之碳，例如呈碳黑、石墨、石墨烯、碳奈米管或活性碳形式之碳。

電極材料可另外包括至少一種黏合劑，例如，聚合物黏

合劑。

適宜的黏合劑較佳係選自有機(共)聚合物。適宜的(共)聚合物(即均聚物或共聚物)可選自(例如)可藉由陰離子、催化或自由基(共)聚合反應獲得之(共)聚合物，特定言之係聚乙烯、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚苯乙烯及至少兩種選自乙烯、丙烯、苯乙烯、(甲基)丙烯腈及1,3-丁二烯之共聚單體之共聚物。聚丙烯亦適宜。此外，聚異戊二烯及聚丙烯酸酯亦適宜。以聚丙烯腈特別佳。

就本發明之目的而言，術語聚丙烯腈不僅係指聚丙烯腈均聚物，而且亦係指丙烯腈與1,3-丁二烯或苯乙烯之共聚物。以聚丙烯腈均聚物較佳。

就本發明之目的而言，聚乙烯不僅包括均聚聚乙烯，而且亦包括包含至少50莫耳%之呈聚合形式之乙烯及至多50莫耳%之至少一種其他共單體(例如， $\alpha$ -烯烴，如丙烯、丁烯(1-丁烯)、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-戊烯、及異丁烯；乙烯基芳族化合物(例如苯乙烯)；及(甲基)丙烯酸、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸之C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基酯(特定言之係丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯)、及馬來酸、馬來酸酐及衣康酸酐)之乙烯共聚物。聚乙烯可係HDPE或LDPE。

就本發明之目的而言，術語聚丙烯不僅包括均聚丙烯，而且亦包括包含至少50莫耳%之呈聚合形式之丙烯及至多

50莫耳%之至少一種其他共單體(例如，乙烯及 $\alpha$ -烯烴，如丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯及1-戊烯)之丙烯共聚物。聚丙烯較佳係全同立構或基本上全同立構聚丙烯。

就本發明之目的而言，術語聚苯乙烯不僅包括苯乙烯均聚物，而且亦包括與丙烯腈、1,3-丁二烯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸之 $C_1$ - $C_{10}$ -烷基酯、二乙烯基苯(特定言之係1,3-二乙烯基苯)、1,2-二苯基乙烯及 $\alpha$ -甲基苯乙烯之共聚物。

另一較佳的黏合劑係聚丁二烯。

其他適宜的黏合劑係選自聚環氧乙烷(PEO)、纖維素、羧甲基纖維素、聚醯亞胺及聚乙醇。

在本發明之一實施例中，黏合劑係選自平均分子量 $M_w$ 為50 000至1 000 000 g/mol(較佳至多500 000 g/mol)之(共)聚合物。

黏合劑可係交聯或未交聯(共)聚合物。

在本發明之一特別佳實施例中，黏合劑係選自鹵化(共)聚合物，尤其係氟化(共)聚合物。就本發明之目的而言，鹵化或氟化(共)聚合物係包含至少一種每分子具有至少一個鹵原子或至少一個氟原子(較佳每分子具有至少兩個鹵原子或至少兩個氟原子)且呈聚合形式之(共聚)單體之(共)聚合物。

實例係聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚四氯乙烯、聚偏二氯乙烯(PVdF)、四氯乙烯-六氯丙烯共聚物、偏二氯乙烯-

六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP)、偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物、全氟烷基乙烯基醚共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-氯三氟乙烯共聚物及乙烯-氯氟乙烯共聚物。

特定言之，適宜的黏合劑係聚乙烯醇及鹵化(共)聚合物，例如聚氯乙烯或聚偏二氯乙烯，尤其係氟化(共)聚合物，如聚氟乙烯及特定言之聚偏二氯乙烯及聚四氟乙烯。

導電含碳材料可選自(例如)石墨、碳黑、碳奈米管、石墨烯及至少兩種上述材料之混合物。就本發明之目的而言，導電含碳材料亦可簡稱為碳(B)。

在本發明之一實施例中，該導電含碳材料係碳黑。碳黑可選自(例如)燈黑、爐黑、火焰黑、熱黑、乙炔黑及工業黑。碳黑可包含雜質，例如，烴類(尤其係芳族烴)或含氧化合物或含氧基團(例如OH基)。此外，碳黑中亦可存在含硫或含鐵雜質。

在一變型中，該導電含碳材料係經部份氧化之碳黑。

在本發明之一實施例中，該導電含碳材料係碳奈米管。碳奈米管(CNT)(例如，單壁碳奈米管(SW CNT)且較佳係多壁碳奈米管(MW CNT))係本身已知。例如，A. Jess等人於*Chemie Ingenieur Technik* 2006, 78, 94-100中描述一種製備碳奈米管之方法及某些特性。

在本發明之一實施例中，碳奈米管具有0.4至50 nm，較佳1至25 nm之直徑。

在本發明之一實施例中，碳奈米管具有10 nm至1 mm，較佳100 nm至500 nm之長度。

可藉由本身已知之方法製備碳奈米管。例如，可在一或多種還原劑(例如，氫及/或其他氣體，如氮氣)之存在下，分解揮發性含碳化合物(例如，甲烷或一氧化碳、乙炔或乙烯)或揮發性含碳化合物之混合物(例如，合成氣)。另一適宜的氣體混合物係一氧化碳與乙烯之混合物。適宜的分解溫度係(例如)400至1000°C，較佳係500至800°C。適宜的分解壓力條件係(例如)大氣壓至100 bar，較佳至10 bar。

可藉由(例如)在存在或不存在分解觸媒之情況下，於電弧中分解含碳化合物，獲得單壁或多壁碳奈米管。

在一實施例中，在分解觸媒(例如，Fe、Co或較佳係Ni)之存在下，進行揮發性含碳化合物之分解。

就本發明之目的而言，術語石墨烯係指具有類似於個別石墨層之結構之幾乎理想或理想二維六方碳晶體。

在本發明之一實施例中，根據本發明經改質之過渡金屬混合氧化物對導電含碳材料之重量比係在200:1至5:1，較佳100:1至10:1之範圍內。

本發明之另一態樣提供一種電極，其包含至少一種如上所述而製備之過渡金屬混合氧化物、至少一種導電含碳材料及至少一種黏合劑。

過渡金屬混合氧化物及導電含碳材料已如上所述。

本發明另外提供使用至少一種本發明電極製備之電化學電池。本發明另外提供包含至少一種本發明電極之電化學電池。

在本發明之一實施例中，根據本發明所製備之電極材料

包括：

60至98重量%，較佳70至96重量%之過渡金屬混合氧化物，

1至20重量%，較佳2至15重量%之黏合劑，

1至25重量%，較佳2至20重量%之導電含碳材料。

可在寬廣範圍內選擇本發明電極之幾何形狀。本發明電極較佳呈薄膜形式，例如，厚度為10  $\mu\text{m}$ 至250  $\mu\text{m}$ ，較佳20至130  $\mu\text{m}$ 之薄膜。

在本發明之一實施例中，本發明電極包含薄膜或箔(例如，金屬箔，尤其係鋁箔)或聚合物薄膜(例如聚酯薄膜，其可未經處理或可經矽化)。

本發明另外提供一種本發明電極材料或本發明電極於電化學電池中之用途。本發明另外提供一種使用本發明電極材料或本發明電極製備電化學電池之方法。本發明另外提供包含至少一種本發明電極材料或至少一種本發明電極之電化學電池。

根據定義，本發明電極在本發明電化學電池中係用作陰極。本發明電化學電池包括反電極，其在本發明文中係定義為陽極，且其可係(例如)碳陽極，尤其係石墨陽極、鋰陽極、矽陽極或鈦酸鋰陽極。

本發明電化學電池可係(例如)電池或蓄電池。

本發明電化學電池不僅可包括陽極及本發明電極，且亦可包括其他組分，例如，電解質鹽、非水性溶劑、隔離物、電源出口引線(例如自金屬或合金製成)、及電纜連接

及外殼。

在本發明之一實施例中，本發明電池包括在室溫下可係液體或固體之至少一種非水性溶劑，其較佳係選自聚合物、環狀或非環狀醚、環狀及非環狀縮醛及環狀或非環狀有機碳酸酯。

特定言之，適宜的聚合物之實例係聚烷二醇，較佳係聚 $C_1$ - $C_4$ 烷二醇且尤其係聚乙二醇。本文之聚乙二醇可包含至多20莫耳%之一或多種 $C_1$ - $C_4$ 烷二醇。聚烷二醇較佳係經兩個甲基或乙基封端之聚烷二醇。

適宜的聚烷二醇且尤其係適宜的聚乙二醇之分子量 $M_w$ 可係至少400 g/mol。

適宜的聚烷二醇且尤其係適宜的聚乙二醇之分子量 $M_w$ 可係至多5 000 000 g/mol，較佳係至多2 000 000 g/mol。

適宜的非環醚之實例係(例如)異丙醚、正丁醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷，其中以1,2-二甲氧基乙烷較佳。

適宜的環醚之實例係四氫呋喃及1,4-二噁烷。

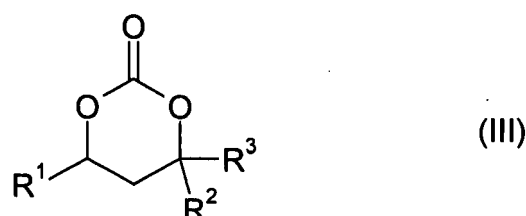
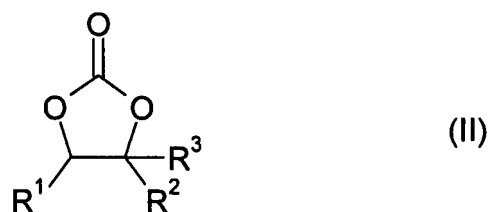
適宜的非環狀縮醛之實例係(例如)二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、1,1-二甲氧基乙烷及1,1-二乙氧基乙烷。

適宜的環狀縮醛之實例係1,3-二噁烷且尤其係1,3-二氧戊環。

適宜的非環狀有機碳酸酯之實例係碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯及碳酸二乙酯。

適宜的環狀有機碳酸酯之實例係通式(II)及(III)化合

物：



其中  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  可係相同或不同且選自氫及  $C_1$ - $C_4$ -烷基，例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基及第三丁基，其中  $R^2$  及  $R^3$  較佳不同時為第三丁基。

在特別佳實施例中， $R^1$  係甲基且  $R^2$  及  $R^3$  各係氫，或  $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  各係氫。

另一較佳的環狀有機碳酸酯係式(IV)碳酸伸乙烯酯。



該(等)溶劑較佳係以無水狀態(即，具有可藉由(例如)卡爾費歇爾(Karl-Fischer)滴定法測定之 1 ppm 至 0.1 重量%之含水量)使用。

本發明電化學電池另外包含至少一種電解質鹽。特定言之，適宜的電解質鹽係鋰鹽。適宜的鋰鹽之實例係

$\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ 、鹽亞胺鋰(如 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ ，其中 $n$ 係1至20之整數)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、及通式 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_t\text{YLi}$ 之鹽，其中 $t$ 係如下所定義：

當 $Y$ 係選自氧及硫時， $t=1$ ，

當 $Y$ 係選自氮及磷時， $t=2$ ，及

當 $Y$ 係選自碳及矽時， $t=3$ 。

較佳的電解質鹽係選自 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ ，其中以 $\text{LiPF}_6$ 及 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 特別佳。

在本發明之一實施例中，本發明電化學電池包含機械隔離電極之一或多個隔離物。適宜的隔離物係對金屬鋰無反應性之聚合物薄膜，尤其係多孔聚合物薄膜。特別適宜的隔離物材料係聚烯烴，尤其係形成薄膜之多孔聚乙烯及形成薄膜之多孔聚丙烯。

由聚烯烴(尤其係聚乙烯或聚丙烯)組成之隔離物可具有35至45%之孔隙度。適宜的孔徑係(例如)30至500 nm。

在本發明之另一實施例中，隔離物可選自經無機顆粒充填之PET不織布。此等隔離物可具有40至55%之孔隙度。適宜的孔徑係(例如)80至750 nm。

本發明電化學電池另外包括可具有任何形狀(例如，立方形或圓柱盤形狀)之外殼。在一變型中，使用組態成小袋之金屬箔作為外殼。

本發明電化學電池提供高電壓且具有高能量密度及良好

的安定性。

本發明電化學電池可以(例如)串聯或並聯方式相互組合。以串聯較佳。

本發明另外提供一種本發明電化學電池於設備(尤其係移動設備)中之用途。移動設備之實例係交通工具，例如汽車、自行車、飛機或水用交通工具(如舟或船舶)。移動設備之其他實例係彼等手動移動者，例如，電腦(尤其係膝上型電腦)、電話、或在(例如)建築業中之電動手持工具，尤其係鑽頭、用電池供電之螺絲起子或用電池供電之敲釘器。

本發明電化學電池於設備中之用途提供在再充電之前運行時間更長之優點。如果需要使用能量密度較低之電化學電池實現相同的運行時間，則電化學電池將必須接受更大重量。

### 【實施方式】

藉由實例闡述本發明。

溶解鹽之含量係基於kg溶液。

藉由感應耦合電漿原子發射光譜(ICP-AES)，測定Ni、Co、Mn及Na之質量比例。藉由經磷酸處理及藉由IR光譜測量釋放之CO<sub>2</sub>，測定CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>之質量比例。藉由離子層析法，測定SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>之質量比例。

僅使用在已經過至少6倍之保留時間TR後所獲得之懸浮液進行處理或分析。

I. 式(I.1)至(I.11)物質之沉澱

## I.1 試驗1之一般方法

製備下列溶液：

溶液(a.1)：藉由溶解0.363 mol/kg硫酸鎳、0.198 mol/kg硫酸鈷、1.089 mol/kg硫酸錳(II)、0.025 mol/kg硫酸銨及0.03 mol/kg亞硫酸銨，製備過渡金屬鹽之水溶液。溶液(a.1)之過渡金屬總濃度為1.650 mol/kg。 $\rho_{a.1}=1.3$  g/ml

溶液(b.1)：1.60 mol/kg之碳酸鈉水溶液。 $\rho_{b.1}=1.2$  g/ml

在氮氣流(40標準l/h)下，將1.5 l水置於連續操作之沉澱裝置中，且在55℃下，於攪拌(1500轉/分鐘)的同時，以恆定的泵送速率 $PR_{a.1}$ 泵入溶液(a.1)，且同時以恆定的泵送速率 $PR_{b.1}$ 泵入溶液(b.1)。此導致相應的式(I.1)至(I.11)物質沉澱，且在該沉澱裝置中形成懸浮液。

經由溢流自該裝置連續採集如下量之懸浮液：其使得在後者之操作期間，在該沉澱裝置中形成大約恆定體積之懸浮液。在使用沉澱裝置之情況下，體積V係1.6公升。可自V根據 $TR=V/(PR_{a.1}/\rho_{a.1}+PR_{b.1}/\rho_{b.1})$ (其中 $\rho_{a.1}$ 及 $\rho_{b.1}$ 分別係溶液(a.1)及(b.1)之密度)計算出保留時間TR。

懸浮液之進一步處理

過濾該懸浮液，並分離出沉澱物，且用水清洗。在乾燥烘箱中，以105℃乾燥該沉澱物過夜，且隨後經由具有50  $\mu\text{m}$ 網孔之篩網篩分。

在試驗1中，改變硫酸銨之濃度及 $PR_{a.1}$ 及 $PR_{b.1}$ 。隨著 $PR_{b.1}$ 的增加，pH升高且溶液中之金屬濃度降低。

在後三欄中之Ni、Co及Mn之濃度各係關於濾液。

表 1.1：濾液(母液)中之濃度-試驗 1

| 編號   | c[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]<br>[mol/kg] | PR <sub>a,1</sub><br>[g/h] | PR <sub>b,1</sub><br>[g/h] | pH   | c[Ni]<br>[ppm] | c[Co]<br>[ppm] | c[Mn]<br>[ppm] |
|------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|------|----------------|----------------|----------------|
| I.1  | 0.025                                                           | 285                        | 279                        | 8.02 | -              | -              | -              |
| I.2  | 0.025                                                           | 285                        | 294                        | 8.35 | 225            | 30             | 110            |
| I.3  | 0.025                                                           | 285                        | 309                        | 8.72 | 69             | <10            | <10            |
| I.4  | 0.025                                                           | 285                        | 323                        | 8.95 | 38             | 16             | <10            |
| I.5  | 0.075                                                           | 285                        | 279                        | 8.04 | 950            | 165            | 740            |
| I.6  | 0.075                                                           | 285                        | 294                        | 8.31 | 430            | 43             | 115            |
| I.7  | 0.075                                                           | 285                        | 309                        | 8.71 | 181            | 16             | 18             |
| I.8  | 0.075                                                           | 285                        | 323                        | 8.91 | 148            | 21             | <10            |
| I.9  | 0.150                                                           | 285                        | 294                        | 8.33 | 850            | 55             | 165            |
| I.10 | 0.150                                                           | 285                        | 309                        | 8.72 | 440            | 28             | <10            |
| I.11 | 0.150                                                           | 285                        | 323                        | 8.98 | 450            | 12             | 10             |

表 1.2：式(I.1)至(I.11)沉澱物質之組成

| 編號   | c[Ni]<br>[重量%] | c[Co]<br>[重量%] | c[Mn]<br>[重量%] | c[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]<br>[重量%] | c[Na]<br>[重量%] | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /<br>(Ni+Co+Mn)<br>之莫耳比 |
|------|----------------|----------------|----------------|--------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------|
| I.1  | 10.8           | 6.0            | 30.0           | 44.0                                       | 0.22           | 0.88                                                  |
| I.2  | 10.9           | 6.0            | 30.4           | 44.5                                       | 0.30           | 0.88                                                  |
| I.3  | 10.7           | 5.9            | 30.0           | 44.5                                       | 0.47           | 0.89                                                  |
| I.4  | 10.9           | 6.0            | 30.5           | 46.5                                       | 0.55           | 0.92                                                  |
| I.5  | 11.0           | 6.0            | 31.0           | 42.5                                       | 0.19           | 0.83                                                  |
| I.6  | 10.8           | 5.9            | 30.0           | 43.0                                       | 0.26           | 0.86                                                  |
| I.7  | 10.9           | 5.8            | 30.0           | 44.0                                       | 0.42           | 0.88                                                  |
| I.8  | 10.8           | 5.9            | 30.0           | 44.5                                       | 0.55           | 0.89                                                  |
| I.9  | 10.8           | 5.8            | 30.0           | 43.0                                       | 0.30           | 0.86                                                  |
| I.10 | 10.6           | 5.6            | 29.2           | 45.5                                       | 0.45           | 0.94                                                  |
| I.11 | 10.6           | 5.7            | 29.5           | 45.0                                       | 0.52           | 0.90                                                  |

## I.2 實驗 I.12 之方法

製備下列溶液：

溶液(a.2)：藉由溶解 0.363 mol/kg 硫酸鎳、0.198 mol/kg

硫酸鈷及 1.089 mol/kg 硫酸錳(II)，製備過渡金屬鹽之水溶液。溶液(a.2)之過渡金屬總濃度為 1.650 mol/kg。

$$\rho_{a.2}=1.3 \text{ g/ml}$$

溶液(b.2)：1.30 mol/kg 碳酸鈉及 0.09 mol/kg 碳酸氫銨之水溶液。 $\rho_{b.2}=1.15 \text{ g/ml}$ 。

除使用溶液(a.2)及(b.2)以外，該步驟係基本上如 I.1 中所述。泵送速率為  $PR_{a.2}=235 \text{ g/h}$  及  $PR_{b.2}=291 \text{ g/h}$ 。平均保留時間 TR：3.7 小時。

此獲得沉澱材料(I.12)。

表 2：材料(I.12)之組成

| c[Ni] | c[Co] | c[Mn] | c[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] | c[Na] | c[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /<br>(Ni+Co+Mn)<br>之莫耳比 |
|-------|-------|-------|-----------------------------------|-------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 10.8  | 5.5   | 31    | 0.08                              | 0.38  | 42.0                              | 0.83                                                  |

此處，c 在各情況下係該材料(I.12)中之濃度，且係以重量%記錄。

### I.3 實驗 I.13 之方法

製備下列溶液：

溶液(b.3)：1.30 mol/kg 碳酸鈉及 0.05 mol/kg 氟化銨及 0.09 mol/kg 碳酸氫銨之水溶液。 $\rho_{b.3}=1.15 \text{ g/ml}$

除使用溶液(a.2)(參見上文)及(b.3)以外，該步驟係基本上如 I.1 中所述。泵送速率為  $PR_{a.2}=235 \text{ g/h}$  及  $PR_{b.3}=291 \text{ g/h}$ 。保留時間 TR：3.7 h。

此獲得沉澱材料(I.13)。

表 3：材料(I.13)之組成

| c[Ni] | c[Co] | c[Mn] | c[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] | c[Na] | c[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] | c[F] | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /<br>(Ni+Co+Mn)<br>之莫耳比 |
|-------|-------|-------|-----------------------------------|-------|-----------------------------------|------|-------------------------------------------------------|
| 10.4  | 5.9   | 30    | 0.10                              | 0.33  | 41                                | 0.24 | 0.83                                                  |

此處，c在各情況下係該材料(I.13)中有關離子之濃度，且係以重量%記錄。

#### I.4 實驗I.14之方法

製備下列溶液：

溶液(a.4)：藉由溶解0.396 mol/kg硫酸鎳及1.254 mol/kg硫酸錳(II)，製備過渡金屬鹽之水溶液。溶液(a.4)之過渡金屬總濃度為1.650 mol/kg。

$$\rho_{a.4}=1.3 \text{ g/ml}$$

除使用溶液(a.4)及(b.2)以外，該步驟係基本上如I.1中所述。泵送速率為 $PR_{a.4}=235 \text{ g/h}$ 及 $PR_{b.2}=286 \text{ g/h}$ 。平均保留時間TR：3.7小時。

此獲得沉澱材料(I.14)。

表4：材料(I.14)之組成

| c[Ni] | c[Mn] | c[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] | c[Na] | c[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /<br>(Ni+Co+Mn)之莫耳比 |
|-------|-------|-----------------------------------|-------|-----------------------------------|---------------------------------------------------|
| 11.8  | 34    | 0.07                              | 0.30  | 43.0                              | 0.87                                              |

此處，c在各情況下係該材料(I.14)中有關離子之濃度，且係以重量%記錄。

## II. 過渡金屬混合氧化物之製法

### II.1 過渡金屬混合氧化物TMO.14之製法：

將材料(I.14)與Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>混合(莫耳比為Li:Ni:Mn=0.5:0.25:0.75)，且在馬弗爐中以900℃煅燒12小時。以此方式，自改質前

驅物獲得具有尖晶石結構之本發明經改質之過渡金屬混合氧化物TMO.14。

## II.2 過渡金屬混合氧化物TMO.12之製法

將材料(I.12)與 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 混合(莫耳比為 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1.5:0.22:0.11:0.67$ )，且在馬弗爐中以 $900^\circ\text{C}$ 煅燒12小時。以此方式，獲得具有片狀結構之本發明經改質之過渡金屬混合氧化物TMO.12。

## III. 用於製備電極及測試電池之一般方法

所用材料：

導電含碳材料：

碳(C-1)：碳黑，BET表面積為 $62\text{ m}^2/\text{g}$ ，可以「Super P Li」購自Timcal。

黏合劑(BM.1)：呈粉末形式之偏二氟乙烯與六氟丙烯之共聚物，可以Kynar Flex® 2801購自Arkema, Inc。

除非另外明確指出，否則以%計之數字係以重量計。

為測定該等材料之電化學數據，將8 g本發明TMO.14、1 g碳(C-1)及1 g(BM.1)與24 g之N-甲基吡咯啉酮(NMP)混合，以形成漿糊。用上述漿糊(活性材料含量為5至7  $\text{mg}/\text{cm}^2$ )塗佈30  $\mu\text{m}$ 厚的鋁箔。在 $105^\circ\text{C}$ 下乾燥之後，將以此方式經塗佈之鋁箔之圓形部份(直徑20 mm)衝壓出。自可由此獲得之電極製備電化學電池。

在 $105^\circ\text{C}$ 下乾燥之後，將圓形電極(直徑20 mm)衝壓出，並用於組裝測試電池。使用含於碳酸乙二酯/碳酸二甲酯(1:1質量比)中之 $\text{LiPF}_6$ 之1 mol/L溶液作為電解質。該等測

試電池之陽極係由鋰箔組成，其係經由自玻璃纖維紙製成之隔離物與該陰極箔接觸。

此獲得本發明電化學電池EC.14。

使本發明電化學電池EC.14在25℃下及4.9 V與3.5 V之間循環(充電/放電)100次。在各情況下，充電及放電電流係150 mA/g陰極材料。100次循環之後，本發明電化學電池EC.14具有135 mAh/g之放電容量。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100143419

C01G 53/00 (2006.01)

C01G 53/06 (2006.01)

※ 申請日：100.11.25

※IPC 分類：H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

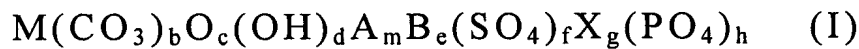
製備用於過渡金屬混合氧化物之前驅物的方法

PROCESS FOR PREPARING PRECURSORS FOR TRANSITION  
METAL MIXED OXIDES

## 二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備用於過渡金屬混合氧化物之前驅物之方法，其中：

(A)使具有式(I)之物質自 pH 為 8.0 至 9.0 之水溶液中沉澱：



其中該等變數係如下所定義：

M 係一或多種過渡金屬，

A 係鈉或鉀，

B 係元素週期表之 1 至 3 族中除 Na 及鉀以外之一或多種金屬，

X 係鹵離子、硝酸根或羧酸根，

b 係 0.75 至 0.98，

c 係 0 至 0.50，

d 係 0 至 0.50，

其中 (c+d) 之總和係 0.02 至 0.50，

e 係 0 至 0.1 ,

f 係 0 至 0.05 ,

g 係 0 至 0.05 ,

h 係 0 至 0.10 ,

m 係 0.002 至 0.1 , 及

(B) 自母液中分離出該沉澱物質 ,

其中該通式(I)物質之顆粒具有球形形狀。

### 三、英文發明摘要：

Process for preparing precursors for transition metal mixed oxides, wherein

(A) a material having the formula (I)



where the variables are defined as follows:

M is one or more transition metals,

A is sodium or potassium,

B is one or more metals of groups 1 to 3 of the Periodic Table, excluding Na and potassium,

X is halide, nitrate or carboxylate,

b is in the range from 0.75 to 0.98,

c is in the range from zero to 0.50,

d is in the range from zero to 0.50,

where the sum (c + d) is in the range from 0.02 to 0.50,

e is in the range from zero to 0.1,

f is in the range from zero to 0.05,

g is in the range from zero to 0.05,

h is in the range from zero to 0.10,

m is in the range from 0.002 to 0.1,

is precipitated from aqueous solution at a pH in the range from 8.0 to 9.0 and

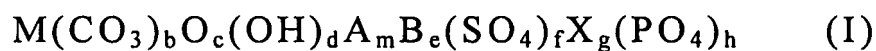
(B) the precipitated material is separated off from the mother liquor,

where the particles of material of the general formula (I) have a spherical shape.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種製備用於過渡金屬混合氧化物之前驅物之方法，其中：

(A) 使具有式 (I) 之物質自 pH 為 8.0 至 9.0 之水溶液中沉澱：



其中該等變數係如下所定義：

M 係一或多種過渡金屬，

A 係鈉或鉀，

B 係元素週期表之 1 至 3 族中除 Na 及鉀以外之一或多種金屬，

X 係鹵離子、硝酸根或羧酸根，

b 係 0.75 至 0.98，

c 係 0 至 0.50，

d 係 0 至 0.50，

其中 (c+d) 之總和係 0.02 至 0.50，

e 係 0 至 0.1，

f 係 0 至 0.05，

g 係 0 至 0.05，

h 係 0 至 0.10，

m 係 0.002 至 0.1，及

(B) 自母液中分離出該沉澱物質，

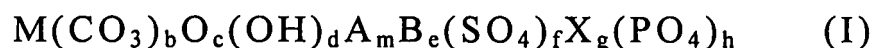
其中該通式 (I) 物質之顆粒具有球形形狀。

2. 如請求項 1 之方法，其中在步驟 (B) 之後進行一或多個清

洗步驟(C)及視情況可選之一或多個乾燥步驟(D)。

3. 如請求項1或2之方法，其中X係氟離子。
4. 如請求項1或2之方法，其中M係選自至少兩種選自Ni、Mn、Co、Fe、Zn、Cr及Ti之過渡金屬。
5. 如請求項1或2之方法，其中B係選自Li、Rb、Cs、Mg、Ca、Al及元素週期表之第1至第3主族之兩種或更多種上述元素之混合物。
6. 如請求項1或2之方法，其中該粒徑(D50)係2至50 μm。
7. 如請求項1或2之方法，其中M係選自Ni、Co及Mn。
8. 如請求項1或2之方法，其中55至85莫耳%之M係選自Mn。
9. 如請求項1或2之方法，其中藉由將碳酸鈉或碳酸鉀之水溶液添加至過渡金屬M之醋酸鹽、硫酸鹽或硝酸鹽之水溶液中來實現沉澱。
10. 一種製備用於過渡金屬混合氧化物之前驅物之方法，其中：

(A') 使具有式(I)之物質自水溶液沉澱：



其中該等變數係如下所定義：

M 係一或多種過渡金屬，

A 係鈉或鉀，

B 係元素週期表之1至3族中除Na及鉀以外之一或多種金屬，

X 係鹵離子、硝酸根或羧酸根，

b 係 0.75 至 0.98 ,

c 係 0 至 0.50 ,

d 係 0 至 0.50 ,

其中 (c+d) 之總和係 0.02 至 0.50 ,

e 係 0 至 0.1 ,

f 係 0 至 0.05 ,

g 係 0 至 0.05 ,

h 係 0 至 0.10 ,

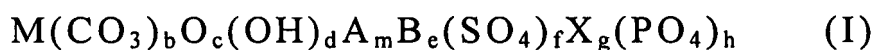
m 係 0.002 至 0.1 ,

其中該母液中之過渡金屬 M 之總濃度係 50 ppm 至 2000 ppm ,

(B) 自該母液中分離出該沉澱物質 ,

其中該通式 (I) 物質之顆粒具有球形形狀。

11. 一種顆粒狀的通式 (I) 物質 ,



其中該等變數係如下所定義：

M 係一或多種過渡金屬 ,

A 係鈉或鉀 ,

B 係元素週期表之 1 至 3 族中除 Na 及鉀以外之一或多  
種金屬 ,

X 係鹵離子、硝酸根或羧酸根 ,

b 係 0.75 至 0.98 ,

c 係 0 至 0.50 ,

d 係 0 至 0.50 ,

其中(c+d)之總和係0.02至0.50，

e 係0至0.1，

f 係0至0.05，

g 係0至0.05，

h 係0至0.10，及

m 係0.002至0.1，

該物質可包含水，

其中該通式(I)物質之顆粒具有球形形狀。

12. 如請求項11之物質，其中M係選自至少兩種選自Ni、Mn、Co、Fe、Zn、Cr及Ti之過渡金屬。
13. 如請求項11或12之物質，其中M係選自Ni、Co及Mn。
14. 如請求項11或12之物質，其中55至85莫耳%之M係選自Mn。
15. 如請求項11或12之物質，其中其粒徑(D50)係2至50  $\mu\text{m}$ 。
16. 如請求項11或12之物質，其中B係選自Li、Rb、Cs、Mg、Ca、Al及元素週期表之第1至第3主族之兩種或更多種上述元素之混合物。
17. 一種如請求項11至16中任一項之物質之用途，其係用於製備過渡金屬混合氧化物。
18. 一種製備過渡金屬混合氧化物之方法，其中在600至1000°C之溫度下，熱處理至少一種如請求項11至16中任一項之物質與至少一種鋰化合物之混合物。
19. 一種過渡金屬混合氧化物，其可藉由如請求項18之方法獲得。

20. 一種電極調配物，其可藉由將至少一種如請求項19之過渡金屬混合氧化物與呈導電形式之碳及視情況與至少一種聚合物黏合劑混合而獲得。

21. 一種電化學電池，其係使用至少一種如請求項19之電極材料或至少一種如請求項20之電極調配物製成。

**四、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

**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)