



- (21)申請案號：099103348 (22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 04 日
- (51)Int. Cl. : **H01M4/131 (2010.01)** **H01M4/1391 (2010.01)**
H01M10/0525(2010.01)
- (30)優先權：2009/02/20 歐洲專利局 09002410.0
 2009/05/15 歐洲專利局 09006586.3
- (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)；凡索努特 米榭爾
 VAN THOURNOUT, MICHELE (BE)
- (74)代理人：林志剛
- (56)參考文獻：
 TW 200822424 JP 2008-153017A
- 審查人員：陳澄安
- 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：7 共 0 頁

(54)名稱

於鋰可再充電電池中兼具高安全性與高電力的非勻相正電極材料

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

(57)摘要

本發明係關於 $\text{Li}_a \text{Ni}_x \text{Co}_y \text{M}_z \text{O}_{2\pm e} \text{A}_f$ 複合氧化物，其係當作可再充電電池中的陰極材料，粒子中具有不均勻的 Ni/Al 比，當作鋰電池中的正電極材料時兼具優良電力與安全性。更特別的是，式中 $0.9 < a < 1.1$ ， $0.3 \leq x \leq 0.9$ ， $0 < y \leq 0.4$ ， $0 < z \leq 0.35$ ， $e=0$ ， $0 \leq f \leq 0.05$ 及 $0.9 < (x+y+z+f) < 1.1$ ；M 由選自 Al、Mg 及 Ti 的一或多種元素構成；A 由選自 S 及 C 的一或多種元素構成。該粉末具有界定 D10、D50 及 D90 的粒徑分佈；及該 x 及 z 參數隨該粉末的粒徑變化，且其特徵為下列之任一或二者：

$$x1-x2 \geq 0.010 \text{ 及}$$

$$z2-z1 \geq 0.010 ;$$

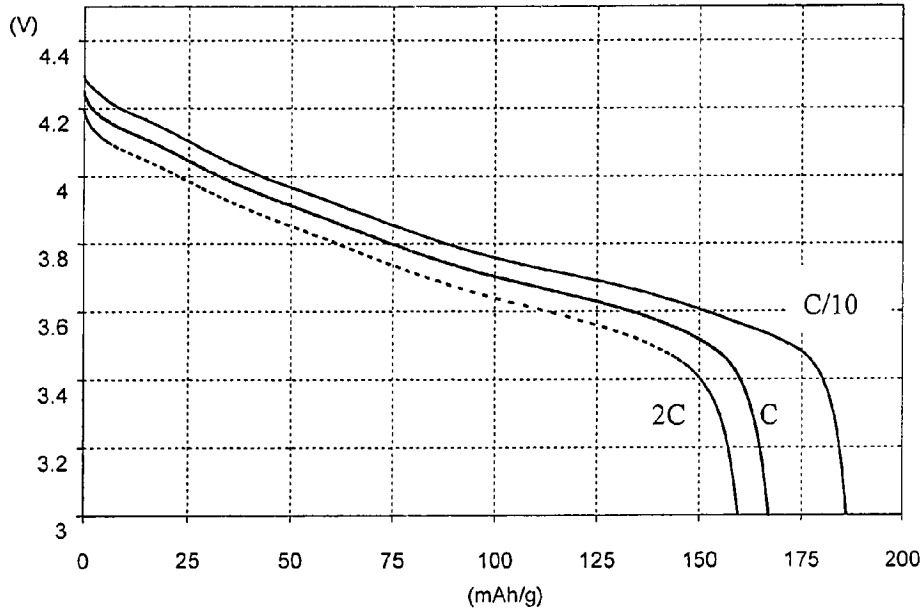
$x1$ 及 $z1$ 為對應於具有粒徑 D90 的粒子之參數；及 $x2$ 及 $z2$ 為對應於具有粒徑 D10 的粒子之參數。

The invention relates to a $\text{Li}_a \text{Ni}_x \text{Co}_y \text{M}_z \text{O}_{2\pm e} \text{A}_f$ composite oxide for use as a cathode material in a rechargeable battery, with a non-homogenous Ni/Al ratio in the particles, allowing excellent power and safety properties when used as positive electrode material in Li battery. More particularly, in the formula $0.9 < a < 1.1$, $0.3 \leq x \leq 0.9$, $0 < y \leq 0.4$, $0 < z \leq 0.35$, $e=0$, $0 \leq f \leq 0.05$ and $0.9 < (x+y+z+f) < 1.1$; M consists of either one or more elements from the group Al, Mg and Ti; A consists of either one or more elements from the group S and C. The powder has a particle size distribution defining a D10, D50 and D90; and said x and z parameters varying with the particles size of said powder, and is characterized in that either one or both of:

$x_1 - x_2 \geq 0.010$ and

$z_2 - z_1 \geq 0.010$;

x_1 and z_1 being the parameters corresponding to particles having a particle size D_{90} ; and x_2 and z_2 being the parameters corresponding to particles having a particle size D_{10} .



第4圖

六、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於粒子中具有不均勻的 Ni/Al 比之 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 複合氧化物，當作鋰電池中的正電極材料時兼具優良電力與安全性。

【先前技術】

由於其能量密度，可再充電的鋰及鋰離子電池可用於各種不同可攜式電子應用，如手機、手提電腦、數據攝影機及錄影機。市售可得的鋰離子電池經常由石墨為底的陽極及 LiCoO_2 為底的陰極材料構成。然而， LiCoO_2 為底的陰極材料昂貴且經常具有大約 150 mAh/g 之相當低的電容量。

然而， LiCoO_2 為底的陰極材料的替代方案包括 LiNiO_2 為底的陰極材料，其較不貴。典型 LiNiO_2 為底的陰極材料包括具有式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的組成物。由於鈷相對於鎳的較高成本這些材料比不含鈷之 LiNiO_2 為底的陰極材料相對更昂貴，但是更易於製造。儘管如此，由於 LiNiO_2 型陰極材料較低的結構安定性， LiNiCoO_2 為底的陰極材料比起 LiCoO_2 為底的陰極材料在充電狀態時通常具有較低安全性。

在充電狀態加熱時為了使該結構安定化，改善該安全性之一方式為以惰性元素諸如 Al、Mg、Ti 摻入 LiNiCoO_2 材料。關於安全性大多數改善的缺點為事實上惰性元素摻

雜對於該 LiNiCoO_2 材料內的電力與可逆電容並不利。爲了使此材料在工業上能使用，製造廠商必須找尋安全與性能之間的折衷方式，藉此利用獲得滿意的安全性所需之最小量 Al、Ti 及 Mg，同時保持不錯的電力及電容性能。此等產物，像是 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （也稱爲 "NCA" 產物）或 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 組成物例如，現在已經被 TODA、Honjo-FMC 及 Nichia 的公司商業化。然而，如上文所解釋的，這些產物經常遭遇安全性與電化學性能之間的不同折衷，因此導致中等水準的整體性能。

隨著大電池在市場上的新應用出現（例如，混合車輛或靜態電力裝置）及符合高安全性必備條件的需求，不得折損電力性能，這些 NiCo 爲底的材料合成方式似乎必須有所突破。

一直以來關心的是製造出儘可能均勻的材料，此工藝技術水準的 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ ($M=\text{Al}$ 、 Mn 、 Ti 、 $\text{Mg}\dots$) 產物製程應用經摻雜的前驅物，如氫氧化物（參見例如 US6958139）、碳酸鹽、硝酸鹽或氧化物（彼等於高於 600°C 的溫度燒結過）。因此，此材料的組成完美均勻，且所得的正電極材料顯示中等水準的整體性能。考慮適用於電池材料的固態化學之基本原則，已知關於 LiCo_2 材料，較小的粒徑將獲得較好的電力性能（如 Choi 等人，*J. Power Sources*, 158 (2006) 中所討論的）。然而也知道較小的粒徑給予較低的安全性，因爲安全特性有時候與表面積有關（參見例如 Jiang 等人，*Electroch. Acta*, 49 (2004)

2661)。依循 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 系統，其中指定量的 Ni 及 M (M 為例如 Al) 的存在均關心改善電力行為及安全性，由於無可避免的粒徑散佈，小及大粒子的均勻組成物導致電力與安全性能之間的折衷。的確，有關安全表現與 M 含量直接相關的小粒子，較高的 M 濃度必須能達到與較大粒子相同的安全表現。另一方面，該等大粒子中的鎳含量增量可能增進該 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ 系統的性能。

【發明內容】

本發明提供此問題的解決方式，其涵蓋一種當作可再充電電池中的陰極材料之鋰金屬氧化物粉末，其具有通式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2+e}\text{A}_f$ ，且

$0.9 < a < 1.1$ ， $0.3 \leq x \leq 0.9$ ， $0 < y \leq 0.4$ ， $0 < z \leq 0.35$ ， $e < 0.02$ (大部份地， $e \approx 0$ 或接近 0)， $0 \leq f \leq 0.05$ 及 $0.9 < (x+y+z+f) < 1.1$ ；

M 由選自 Al、Mg 及 Ti 的一或多種元素構成；A 由 S 及 C 的任一或二者構成；該粉末具有界定 D10、D50 及 D90 的粒徑分佈；及該 x 及 z 參數隨該粉末的粒徑變化，

其特徵為下列之任一或二者：

$$x_1 - x_2 \geq 0.010 \text{ 及}$$

$$z_2 - z_1 \geq 0.010；$$

x_1 及 z_1 為對應於具有粒徑 D90 的粒子之參數；及 x_2 及 z_2 為對應於具有粒徑 D10 的粒子之參數。有關相應的 Co 含量 ($y_1 - y_2$) 的絕對值較佳為小於 0.010，或甚至

$y_1=y_2=y$ 。較佳 $x_1 - x_2 \geq 0.030$ 及 $z_2 - z_1 \geq 0.030$ ；且更佳 $x_1 - x_2 \geq 0.050$ 及 $z_2 - z_1 \geq 0.050$ 。

在另一個較佳具體實施例中，該粉末的 Ni 含量隨粒徑加大而提高，且該粉末的 M 含量隨粒徑加大而減小。

在較佳的氧化物粉末中 M 由 Al 構成。在另一個具體實施例中 A 由 S 及 C 構成，且 $f \leq 0.02$ 。另外較佳為 A 由 C 構成，且 $f \leq 0.01$ 的具體實施例。一個具體實施例由具有通式 $Li_aNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}C_{0.01}O_2$ 之氧化物粉末構成。

在此應該提及 WO2005/064715 說明包含鋰過渡金屬氧化物 $Li_aM_bO_2$ 的陰極活性材料，且 $M = A_zA'_z \cdot M'_{1-z-z'}$ ， M' 為 $Mn_xNi_yCo_{1-x-y}$ ， $A = Al, Mg$ 或 Ti ，且 A' 為另外一種摻雜劑，其中 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z+z' < 1$ ， $z' < 0.02$ 。此產物的組成 M 隨著該等粒子的大小而變化。特別是，較小粒子具有比較大粒子更少鈷及更多錳。然而該 Ni、Al、Mg 及 Ti 含量不會如上述般變化。

本發明也涵蓋之前所述的氧化物粉末在鋰二次電池中的用途。

本發明也關於製造根據本發明的粉末氧化物的方法，且包含下列步驟：

- 提供至少兩種 $Li_aNi_xCo_yM_zO_{2 \pm e}A_f$ 前驅物粉末，其具有由不同 D10 及 D90 值描述特徵的不同粒徑分佈，及其中具有較低 D10 及 D90 的粉末比具有較高 D10 及 D90 值之粉末具有更低的 Ni 含量及更高的 M 含量，

- 混合該至少兩種前驅物粉末與鋰前驅物，較佳氫氧化鋰，
- 於至少 600°C 的溫度加熱該混合物。

較佳地，該等前驅物粉末為藉由在鹼金屬氫氧化物及螯合劑，較佳氨，存在之下使金屬硫酸鹽類、硝酸鹽類、氯化物或碳酸鹽類沉澱所獲得的氫氧化物或氧(氫氧)化物組成物。眾所周知此等氫氧化物或氧(氫氧)化物的沉澱導致成層的雙氫氧化物或 LDH 形成。那些 LDH 係由金屬氫氧化物的層製成，其中夾雜著水及陰離子。因此，該等材料含有如硫酸鹽類、硝酸鹽類、氯化物或碳酸鹽類的陰離子。因而，該材料中的陰離子含量可總計至多 5 重量%。

另外，該等前驅物粉末的 Co 含量較佳為相同。

本發明涵蓋一種當作鋰電池中的正極之材料，其具有式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2\text{A}_f$ ，且對於不變的鈷含量而言粒子中具有不均勻的鎳-M 比例。這符合 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2\text{A}_f$ 材料的需求使其能訂製以達到兼具較大粒子的高電力所需的高鎳含量及較小粒子的高安全性所需的高安定化金屬含量，如鋁。因而，結果，各物種的相對含量與該粒子大小強烈相關。不論粒徑該 Co 含量均可保持不變，而這藉著維持該 LiNiO_2 型材料的成層特性而助於使合成變得更容易。

與先前技藝及現行的 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2\text{A}_f$ 材料相比，本發明的優點為：

- 當大粒子中的 Ni 及 M 含量係最佳化(分別提高及降低)同時已知這些大粒子會限制電力性能時具有改善

的電力性能，

- 當微細粒子中的 Ni 及 M 含量係最佳化(分別提高及降低)同時已知這些小尺寸粒子會不利於安全性時具有改善的安全性能。

此外，該電池中存在控制量的 C 也會提高其安全性。

較佳地，該 Ni 及 M (較佳 Al)濃度應該遵守隨粒徑加大分別連續提高及降低。

另外較佳地，Ni 及 M (較佳 Al)隨粒徑的依賴性應該遵守線性趨勢 $Ni \text{ 莫耳 } \% = s \cdot D + t1$ ，及 $M \text{ 莫耳 } \% = u \cdot D + t2$ ，D 為由 SEM 照片測得的粒徑，且 $s > 0$ 或 $Abs(s) > 0.1$ ，較佳 > 0.4 ，且更佳 > 0.6 ；及 / 或 $Abs(u) > 0.05$ ，較佳 > 0.4 ，且更佳 > 0.6 。

在較佳具體實施例中，Ni 及 Al 應該均勻分散在各單粒子中以便當可再充電電池中使用該粉末時避免機械應力同時使鋰夾雜 / 去夾雜。

在另一個具體實施例中，揭示粒子中具有不均勻的 Ni/Al 比之 $Li_aNi_xCo_yM_zO_2A_f$ 材料的用途，其係藉由混合該粉末與導電性帶碳添加物製造鋰插入式電極。另外也請求相應的電極混合物。

【實施方式】

本發明另外以下列實施例例示：

實施例 1：

在第一步驟中，具有莫耳組成 77.5 : 15 : 7.5 (Ni+Al=85)的 NCA 氫氧化物前驅物係由 Ni、Co 及 Al 硫酸鹽在 NaOH 及氨存在下沉澱出來。所得的 NCA 氫氧化物具有球形且由雷射測粒術所測量的平均粒徑集中於 $D_{50}=3.9\mu\text{m}$ ($D_{10}=0.6\mu\text{m}$, $D_{90}=6.5\mu\text{m}$)左右。該 NCA 氫氧化物也含有 2.31 重量%的硫酸鹽。

在第二步驟中，具有莫耳組成 80 : 15 : 5 (Ni+Al=85)的 NCA 氫氧化物前驅物係由 Ni、Co 及 Al 硫酸鹽在 NaOH 及氨存在下沉澱出來。所得的 NCA 氫氧化物具有球形且由雷射測粒術所測量的平均粒徑集中於 $D_{50}=6.3\mu\text{m}$ ($D_{10}=3.9\mu\text{m}$, $D_{90}=8.9\mu\text{m}$)左右。該 NCA 氫氧化物也含有 1.95 重量%的硫酸鹽。

在第三步驟中，具有莫耳組成 82 : 15 : 3 (Ni+Al=85)的 NCA 氫氧化物前驅物係由 Ni、Co 及 Al 硫酸鹽在 NaOH 及氨存在下沉澱出來。所得的 NCA 氫氧化物具有球形且由雷射測粒術所測量的平均粒徑集中於 $D_{50}=9.4\mu\text{m}$ ($D_{10}=6.8\mu\text{m}$, $D_{90}=12.8\mu\text{m}$)左右。該 NCA 氫氧化物也含有 1.77 重量%的硫酸鹽。

在最後步驟中，依比例 0.3 : 0.3 : 0.4 混合上述所合成的三種氫氧化物前驅物並與 LiOH 混合使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.02$ 。接著在管式爐中在氧流之下於 750 °C 加熱該混合物 20 小時。由 ICP AES 推測所得的 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2\text{A}_f$ 粉末之整體組成爲 Ni : Co : Al 80 : 15 : 5。由於硫酸鹽存在於該三種前驅物中，所得的粉末

含有約 0.7 重量%的硫。除了該等氫氧化物前驅物以外，該 LiOH 也含有一些 Li_2CO_3 ，其導致含有約 0.15 重量%碳的粉末。因此該粉末的整體組成可被寫成 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2\text{A}_f$ ，關於此實施例，A 表示混合物 $\text{S}_{1.0}\text{C}_{0.5}$ 且 f 等於約 0.02。

燒成之後該產物的粒徑分佈係藉由雷射繞射測粒術加以測量，並顯示具有 $D_{10}=1.5\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=7.6\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=20.2\mu\text{m}$ 的 psd。對根據實施例 1 所製成的 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2\text{A}_f$ 材料進行 FEG-SEM 及 EDS 分析(參見第 1 圖)。對不同粒子所進行的 EDS 分析清楚顯示最終產物的化學組成(Ni/Co/Al)隨其粒徑的函數而變化(參見表 1a 及第 2 圖)。

表 1a：根據粒徑的組成

| 粒子編號 | 來自 SEM 的大小 (μm) | EDS %Ni (mol) | EDS %Co (mol) | EDS %Al (mol) |
|------|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 | 12.5 | 82.2 | 15.1 | 2.7 |
| 2 | 7.9 | 79.7 | 15.1 | 5.2 |
| 3 | 4.2 | 76.3 | 15.0 | 8.7 |

結論可以歸納出 D_{10} 及 D_{90} 的值應該如表 1b：

表 1b：

| 粒徑 | 大小(μm) | %Ni (mol) | %Al (mol) |
|-----|---------------------|-----------|-----------|
| D90 | 20.2 | >82.2 | <2.7 |
| D10 | 1.5 | <76.3 | >8.7 |

由第 2 圖可以推測，Ni(及 Al)含量(莫耳%)與 SEM 照

片所測得的粒徑(D)之間有非常良好的關聯性，線性趨勢(Ni 莫耳% = s.D + t1，及 Al 莫耳% = u.D + t2)為：

- 有關 Ni: Ni (莫耳%) = 0.71.D + 73.5
- 有關 Al: Al (莫耳%) = 0.71.D + 11.4。

再者，對於單一粒子斷面的 EDS 分析(參見第 3 圖)清楚顯示粒子內的 Ni/Co/Al 分佈完全均勻，沒有組成梯度。這能藉由使可能在鋰夾雜/去夾雜之間循環時發生的應力最小化而使電化學性能最佳化。

XRD 圖案顯示相當於 NCA 的單相材料，且藉由 Fullprof 程式由 XRD 剖面精化分別推測(003)與(110)線的 FWHM (半高全寬值)分別等於 0.1003 及 0.1314 (單位 °2θ)。如預期，儘管高合成溫度，但是寬廣的 XRD 線暗示由於事實上具有稍微不同組成的粒子共存於粉末內而於整體組成中有數個稍微偏離共存。由 XRD (全圖匹配精化)算出來的六方晶胞參數為 $a=2.846(2)\text{Å}$ 及 $c=14.174(8)\text{Å}$ 。

藉由將實施例 1 的 NCA 粉末與 5 重量%碳黑及 5% PVDF 混入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)內而製造漿料，並沉積在鋁箔上當作集電器。用含有 90 重量%活性材料的所得電極製造具有 $14\text{mg}/\text{cm}^2$ 活性材料的硬幣電池。負極係由金屬鋰製成。使該等硬幣電池在 LiPF₆ 為底的電解液在 3.0 與 4.3V 對比於 Li⁺/Li 之間循環。第 4 圖顯示利用 186mAh/g 的可逆電容量於 C/10 (在 10 小時內完全放電)的放電速率循環時能獲得高可逆電容量。利用 167mAh/g 於 C (在 1 小時內完全放電)的放電速率時能維持 90%的電

容量，且利用 160mAh/g 於 2C (在 1/2 小時內完全放電)的放電速率時能獲得 86%。

爲了測量材料的安全性，在未經清洗的充電正極(以恆電流模式於 C/2 充電+恆電流 1 小時之後的 4.1V/Li+)上利用 NETZSCH 熱量計以 5°C/min 從室溫加熱升溫至 350°C 進行 DSC (微差掃描熱卡計)測量。加熱時該電極材料的放熱分解所釋放的總能量爲 1000J/g。

實施例 2 (反例)：

在第一步驟中，具有莫耳組成 80：15：5 的 NCA 氫氧化物材料係由 Ni、Co 及 Al 硫酸鹽在 NaOH 及氨存在下沉澱出來。由雷射測粒術所測量的平均粒徑集中於 $D_{50}=6.1\mu\text{m}$ ($D_{10}=3.1\mu\text{m}$ ， $D_{90}=10.0\mu\text{m}$)左右。該 NCA 氫氧化物也含有 1.80 重量%的硫酸鹽。

在第二步驟中，使該氫氧化物與 LiOH 混合使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.02$ 。接著在管式爐中在氧流之下於 750°C 加熱該混合物 20 小時。由 ICP AES 推測所得的 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2\text{A}_f$ 粉末之組成爲 Ni：Co：Al 80：15：5。由於硫酸鹽存在於該前驅物中，所得的粉末含有約 0.6 重量%的硫。除了該等氫氧化物前驅物以外，該 LiOH 也含有一些 Li_2CO_3 ，其導致含有約 0.38 重量%碳的粉末。因此該粉末的整體組成可被寫成 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2\text{A}_f$ ，關於此實施例，A 表示混合物 $\text{S}_{0.8}\text{C}_{1.2}$ 且 f 等於約 0.027。

燒成之後該產物的粒徑分佈係藉由雷射繞射測粒術加

以測量，並得到具有 $D_{10}=1.4\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=7.4\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=18.1\mu\text{m}$ 的 psd，其被視為等同於實施例 1 的產物之 psd。對此反例的產物所進行 EDS 分析顯示該組成實質上不會隨粒徑而變(參見第 5 圖及表 2)。

表 2：根據粒徑的組成

| 粒子編號 | 來自 SEM 的大小 (μm) | EDS %Ni (mol) | EDS %Co (mol) | EDS %Al (mol) |
|------|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 | 14.6 | 79.7 | 15.1 | 5.2 |
| 2 | 11.5 | 79.4 | 15.0 | 5.6 |
| 3 | 5.0 | 80.3 | 14.7 | 5.0 |

相應於 D_{10} 及 D_{90} 的粒子之圖形相當於表 2 中的粒子。

由第 6 圖可以推測，Ni 及 Al 含量(莫耳%)與 SEM 照片所測得的粒徑(D)之間沒有關聯性。真正的計算趨勢為：

- 有關 Ni：Ni (莫耳%) = $-0.07.D + 80.5$
- 有關 Al：Al (莫耳%) = $0.03.D + 4.9$ 。

方程式中的 a 及 b 因子(莫耳% = $s(\text{或 } u).D + t1(\text{或 } t2)$)接近 0 確認粉末中的 Ni 及 Al 含量固定。

XRD 圖案顯示相當於 NCA 的單相材料，且藉由 Fullprof 程式由 XRD 剖面精化分別推測(003)與(110)線的 FWHM 分別等於 0.082 及 0.1081 (單位 $^{\circ}2\theta$)。如預期，與實施例 1 比對，狹窄的 XRD 線為典型於高溫合成的產物，並暗示 Ni、Co 及 Al 元素均分分佈於該粉末內。由 XRD 算出來的六方晶胞參數為 $a=2.844(1)\text{\AA}$ 及

=14.174(8)Å。這些被認為等同於實施例 1 所得的產物 - 差異在該晶胞參數精化的誤差程度以內。

藉由將根據實施例 2 所得的 NCA 粉末與 5 重量% 碳黑及 5% PVDF 混入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 內而製造漿料，並沉積在鋁箔上當作集電器。用含有 90 重量% 活性材料的所得電極製造具有 $14\text{mg}/\text{cm}^2$ 活性材料的硬幣電池。負極係由金屬鋰製成。使該等硬幣電池在 LiPF₆ 為底的電解液在 3.0 與 4.3V 對比於 Li⁺/Li 之間循環。第 7 圖顯示循環時所得的可逆電容量於 C/10 的放電速率具有僅 176mAh/g 的可逆電容量。於 C 的放電速率利用 154mAh/g 時僅能維持 87% 的電容量，且於 2C 的放電速率利用 146mAh/g 時能獲得 83%，亦即於高速時比根據本發明的產物少 10% 電容量。這清楚地強調關於 NCA 材料的電力性質本發明與此工藝技術水準的材料相比之益處。

在未經清洗的充電正極 (以恆電流模式於 C/2 充電 + 恆電流 1 小時之後的 4.1V/Li+) 上利用 NETZSCH 熱量計以 5 °C/min 從室溫加熱升溫至 350°C 進行 DSC 測量。加熱時該電極材料的放熱分解所釋放的總能量為 1200J/g，其比根據本發明更高 20%。這清楚地強調關於 NCA 材料的安全性質本發明與此工藝技術水準的材料相比之益處。

【圖式簡單說明】

本發明係藉由下列圖式加以例示：

第 1 圖：根據本發明的材料之 SEM 照片，其顯示不

同大小的球形粒子。

第 2 圖：視為根據本發明的材料中藉由 EDS 所測量之粒徑的函數之 Ni 及 Al 含量(以莫耳%表示)的變化。此測量清楚顯示該 Ni/Al 比持續隨粒徑而變。

第 3 圖：藉由 EDS 在根據本發明的材料粒子之斷面上所作的 Co 及 Al 製圖。此測量清楚顯示單粒子內的物種之均勻再分配。

第 4 圖：本發明的材料於不同比例(C/10(右)、C(中)及 2C(左))的恆電流放電曲線。這顯示此材料的優良電容量及電力性質。

第 5 圖：此技藝材料狀態的 SEM 照片，顯示不同尺寸的球形粒子。

第 6 圖：視為此工藝技術水準的材料中藉由 EDS 所測量之粒徑的函數之 Ni 及 Al 含量(以莫耳%表示)的變化。此測量清楚顯示不論該粒徑為何該 Ni/Al 比均不變。

第 7 圖：此工藝技術水準的材料於不同比例(C/10(右)、C(中)及 2C(左))的恆電流放電曲線。這顯示此工藝技術水準的材料之低電容量及電力性質。

| |
|-----|
| 公告本 |
|-----|

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：99103348

H01M 4/31 (2010.01)

※申請日：99年02月04日

※IPC分類：H01M 4/31 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01M 19/025 (2010.01)

於鋰可再充電電池中兼具高安全性與高電力的非勻相正電極材料

Non-homogeneous 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 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2\pm e}\text{A}_f$ 複合氧化物，其係當作可再充電電池中的陰極材料，粒子中具有不均勻的 Ni/A1 比，當作鋰電池中的正電極材料時兼具優良電力與安全性。更特別的是，式中 $0.9 < a < 1.1$ ， $0.3 \leq x \leq 0.9$ ， $0 < y \leq 0.4$ ， $0 < z \leq 0.35$ ， $e = 0$ ， $0 \leq f \leq 0.05$ 及 $0.9 < (x+y+z+f) < 1.1$ ；

M 由選自 Al、Mg 及 Ti 的一或多種元素構成；A 由選自 S 及 C 的一或多種元素構成。該粉末具有界定 D10、D50 及 D90 的粒徑分佈；及該 x 及 z 參數隨該粉末的粒徑變化，且其特徵為下列之任一或二者：

$$x1 - x2 \geq 0.010 \text{ 及}$$

$$z2 - z1 \geq 0.010 ;$$

x1 及 z1 為對應於具有粒徑 D90 的粒子之參數；及 x2 及 z2 為對應於具有粒徑 D10 的粒子之參數。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a $\text{Li}_3\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2+e}\text{A}_f$ composite oxide for use as a cathode material in a rechargeable battery, with a non-homogenous Ni/Al ratio in the particles, allowing excellent power and safety properties when used as positive electrode material in Li battery. More particularly, in the formula $0.9 < a < 1.1$, $0.3 \leq x \leq 0.9$, $0 < y \leq 0.4$, $0 < z \leq 0.35$, $e=0$, $0 \leq f \leq 0.05$ and $0.9 < (x+y+z+f) < 1.1$;

M consists of either one or more elements from the group Al, Mg and Ti; A consists of either one or more elements from the group S and C. The powder has a particle size distribution defining a D10, D50 and D90; and said x and z parameters varying with the particles size of said powder, and is characterized in that either one or both of:

$$x_1 - x_2 \geq 0.010 \text{ and}$$

$$z_2 - z_1 \geq 0.010;$$

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.

七、申請專利範圍

1. 一種當作可再充電電池中的陰極材料之鋰金屬氧化物粉末，其具有通式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2\pm e}\text{A}_f$ ，且

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

M 由選自 Al、Mg 及 Ti 的一或多種元素構成；A 由 S 及 C 的任一或二者構成；該粉末具有界定 D10、D50 及 D90 的粒徑分佈；及該 x 及 z 參數隨該粉末的粒徑變化，其特徵為下列之任一或二者：

$x_1 - x_2 \geq 0.010$ 及

$z_2 - z_1 \geq 0.010$ ；

x_1 及 z_1 為對應於具有粒徑 D90 的粒子之參數；及 x_2 及 z_2 為對應於具有粒徑 D10 的粒子之參數。

2. 如申請專利範圍第 1 項之氧化物粉末，其中 $x_1 - x_2 \geq 0.030$ 及 $z_2 - z_1 \geq 0.030$ ；及較佳 $x_1 - x_2 \geq 0.050$ 及 $z_2 - z_1 \geq 0.050$ 。

3. 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 含量隨著粒徑加大而增加，且該粉末的 M 含量隨著粒徑加大而減少。

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

5. 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，且 $f \leq 0.01$ ，及 M 由 Al 構成。

6. 如申請專利範圍第 5 項之氧化物粉末，其具有通

式 $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Co}_{0.01}\text{O}_2$ 。

7. 一種如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項的粉末之用途，其係用於鋰二次電池中。

8. 一種製造如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項的粉末之方法，其包含下列步驟：

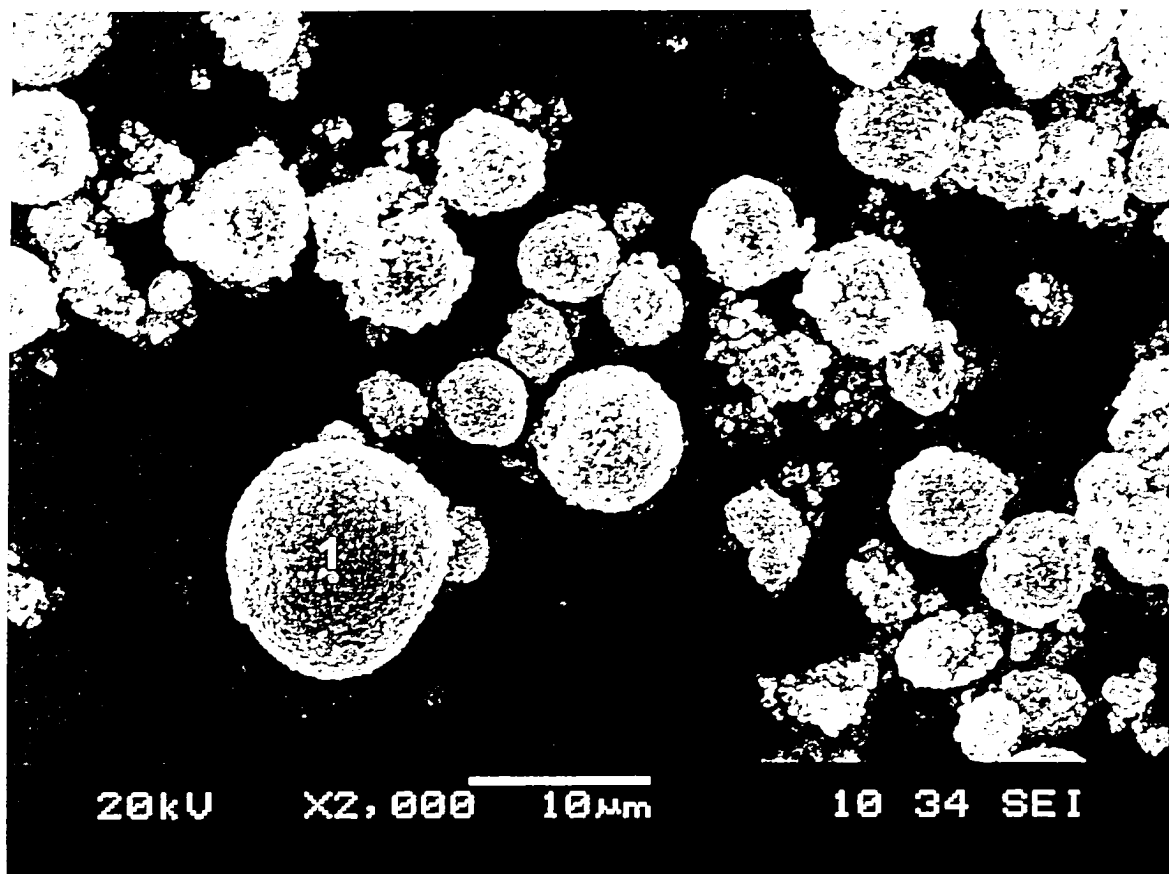
- 提供至少兩種 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2\pm e}\text{A}_f$ 前驅物粉末，其具有由不同 D10 及 D90 值描述特徵的不同粒徑分佈，及其中具有較低 D10 及 D90 的粉末比具有較高 D10 及 D90 值之粉末具有更低的 Ni 含量及更高的 M 含量，

- 混合該至少兩種前驅物粉末與鋰前驅物，較佳氫氧化鋰，

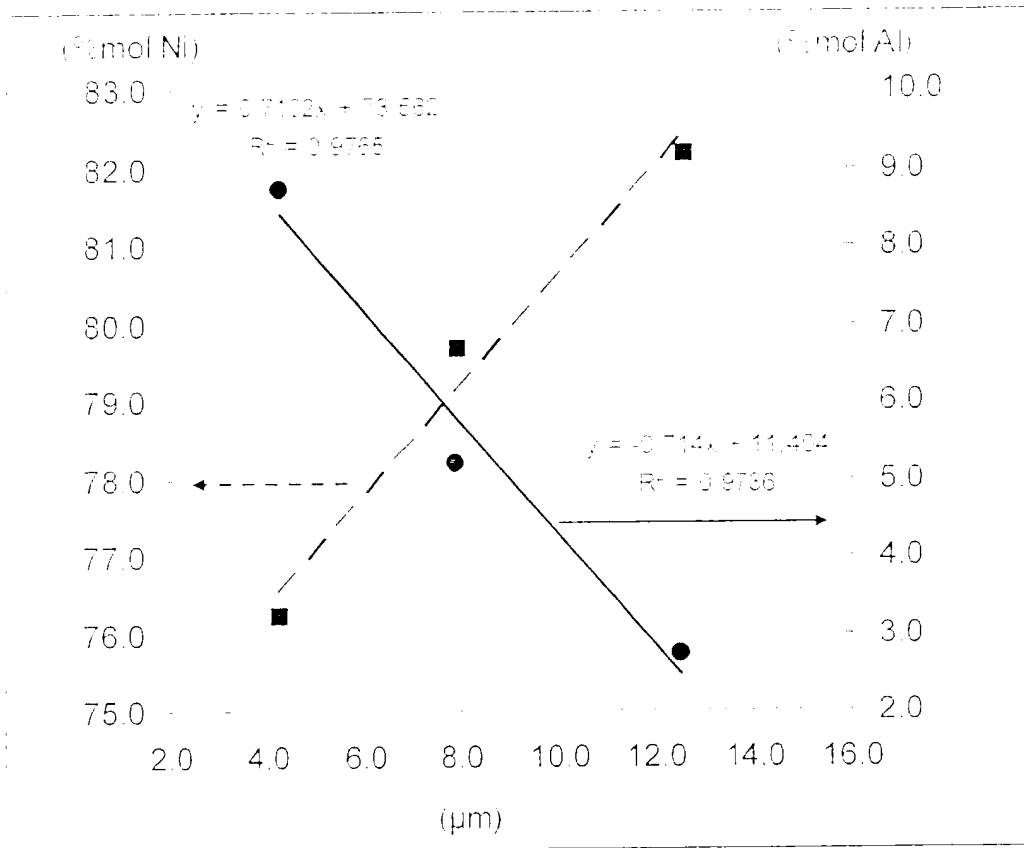
- 於至少 600°C 的溫度加熱該混合物。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該等前驅物粉末為藉由在鹼金屬氫氧化物及螯合劑，較佳氨，存在之下使金屬硫酸鹽類、硝酸鹽類、氯化物或碳酸鹽類沉澱所獲得的氫氧化物或氧(氫氧)化物組成物。

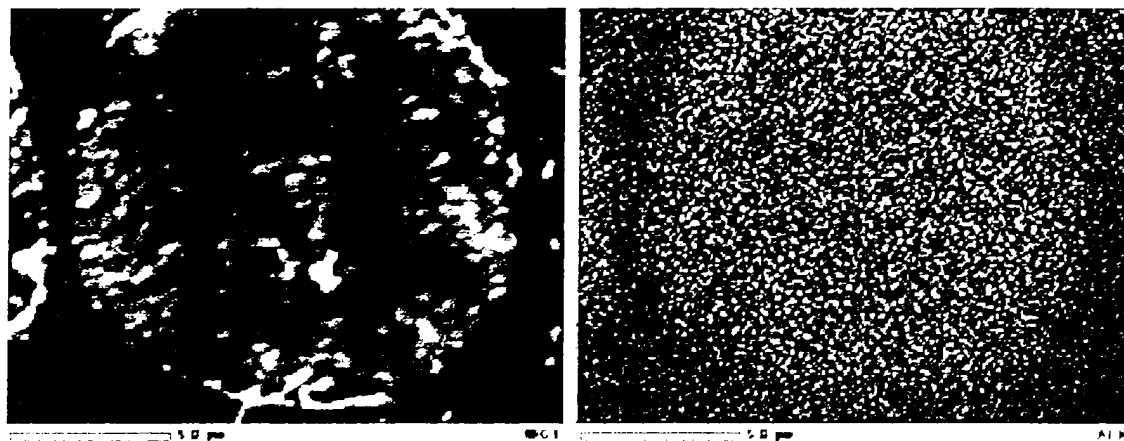
10. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之方法，其中該等前驅物粉末的 Co 含量相同。



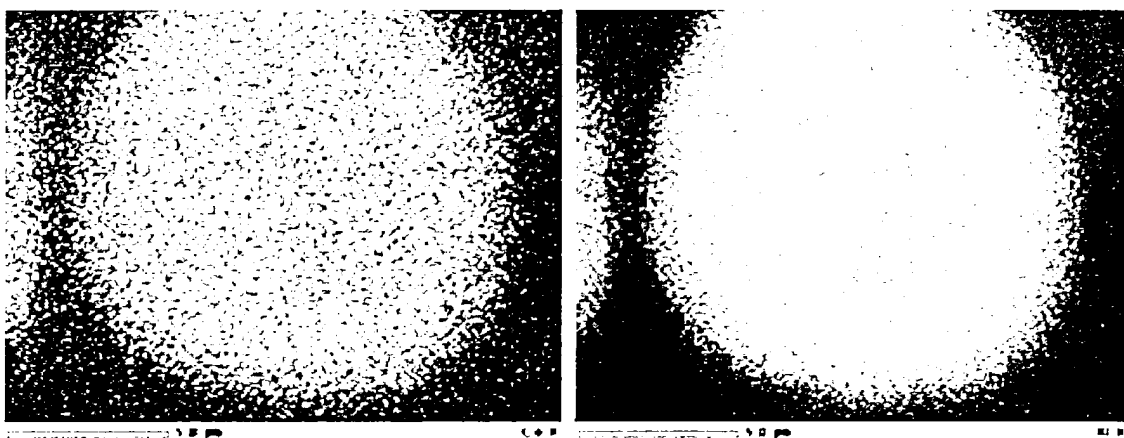
第1圖



第2圖



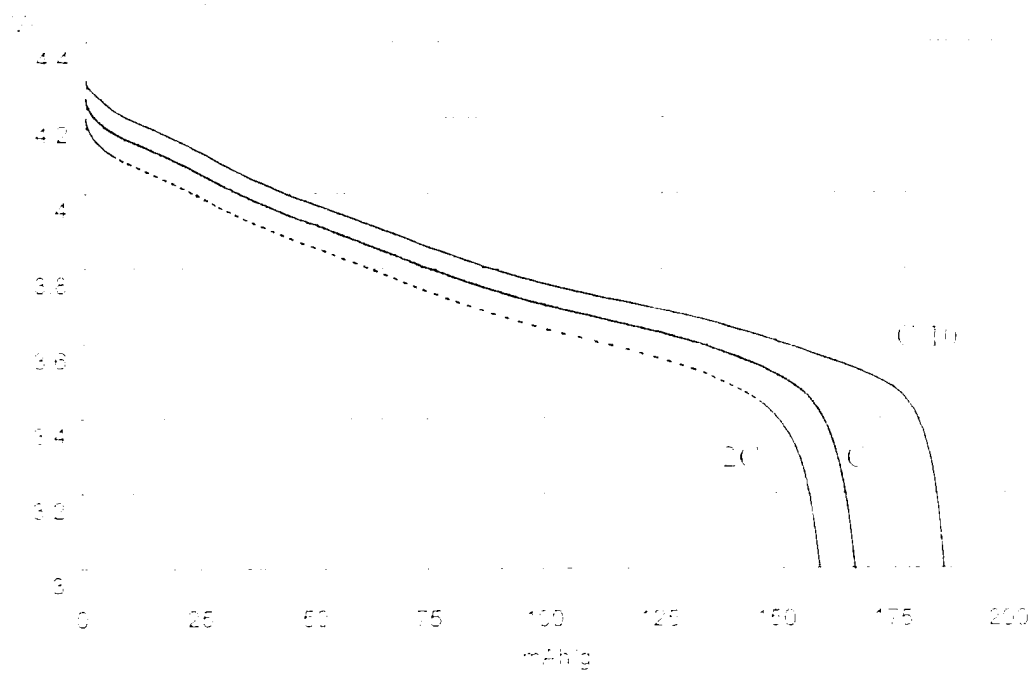
Al



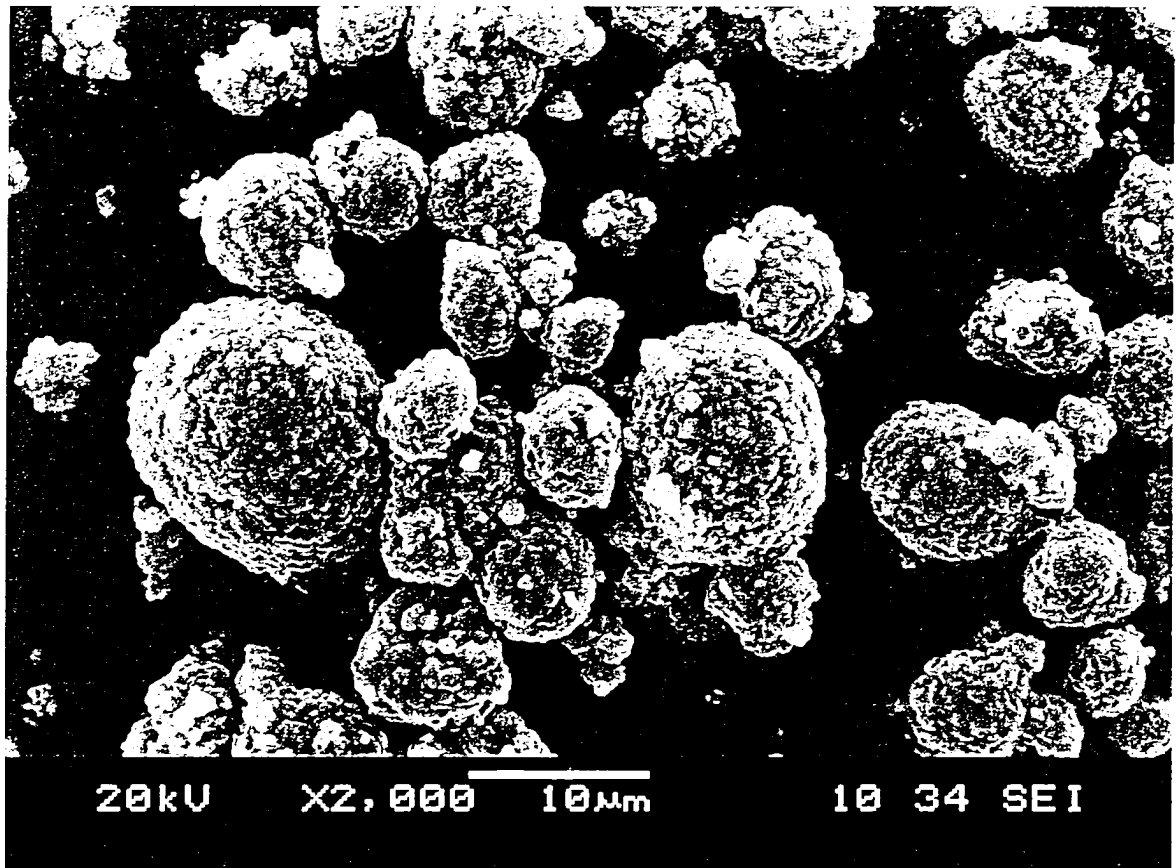
Co

Ni

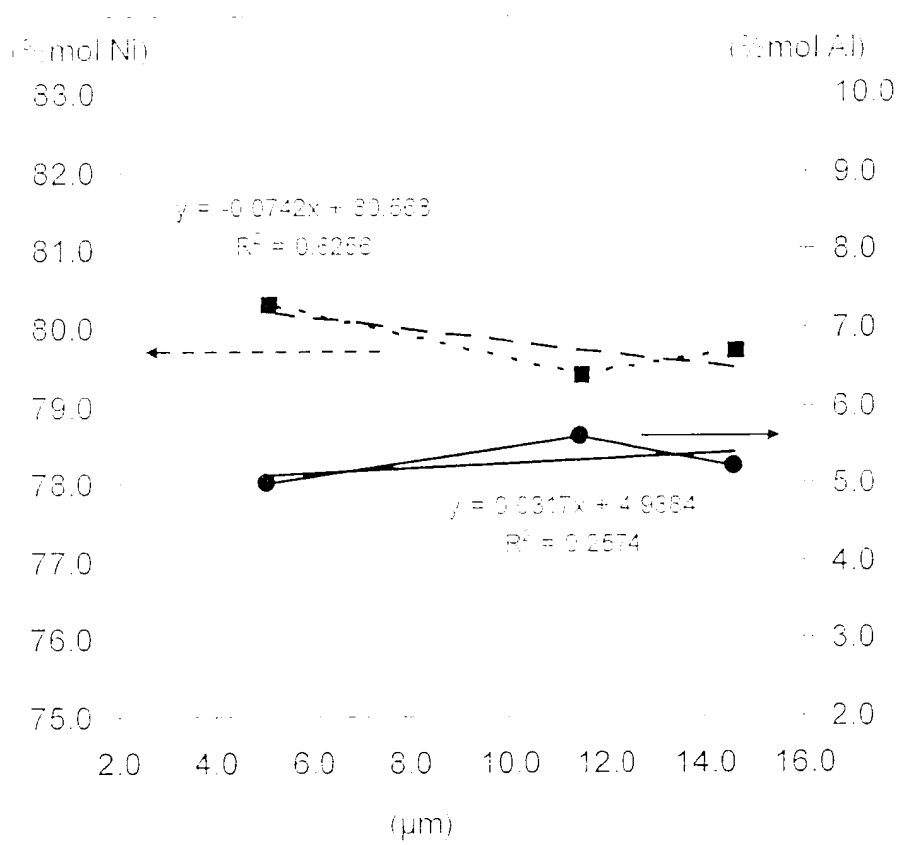
第3圖



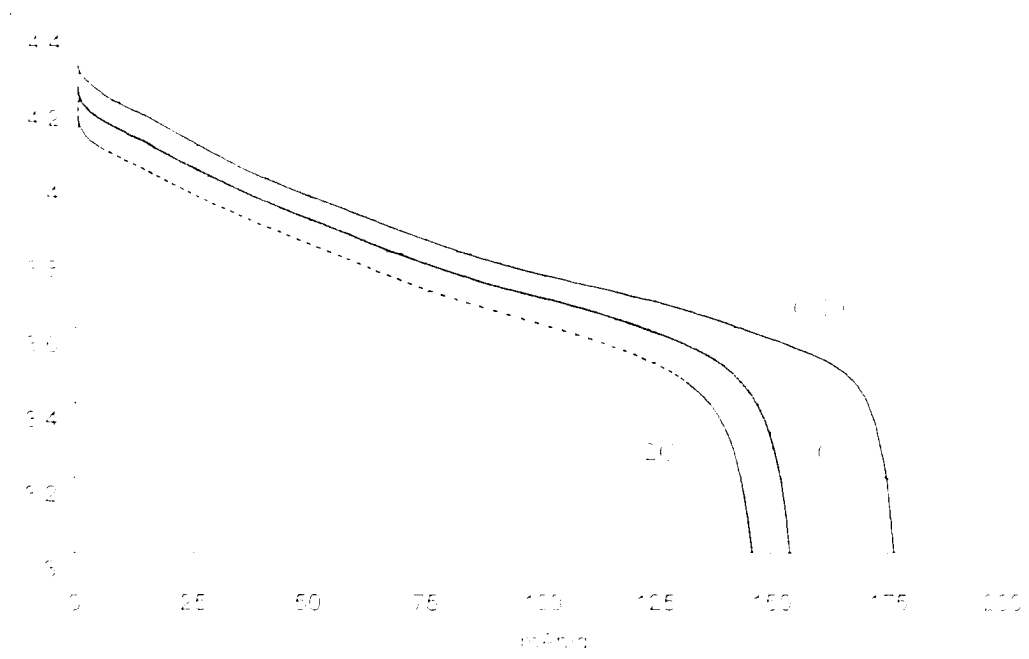
第4圖



第5圖



第6圖



第7圖 (反例)

四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(4)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