



(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 201212365 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100128684

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 11 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/525 (2010.01)*

H01M4/1391 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/08/17

歐洲專利局

10008563.8

(71)申請人：烏明克公司 (比利時) UMICORE (BE)

比利時

(72)發明人：保羅森 詹斯 PAULSEN, JENS (DE) ; 金智慧 KIM, JIHYE (KR) ; 洪憲表 HONG, HEONPYO (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：8 共 48 頁

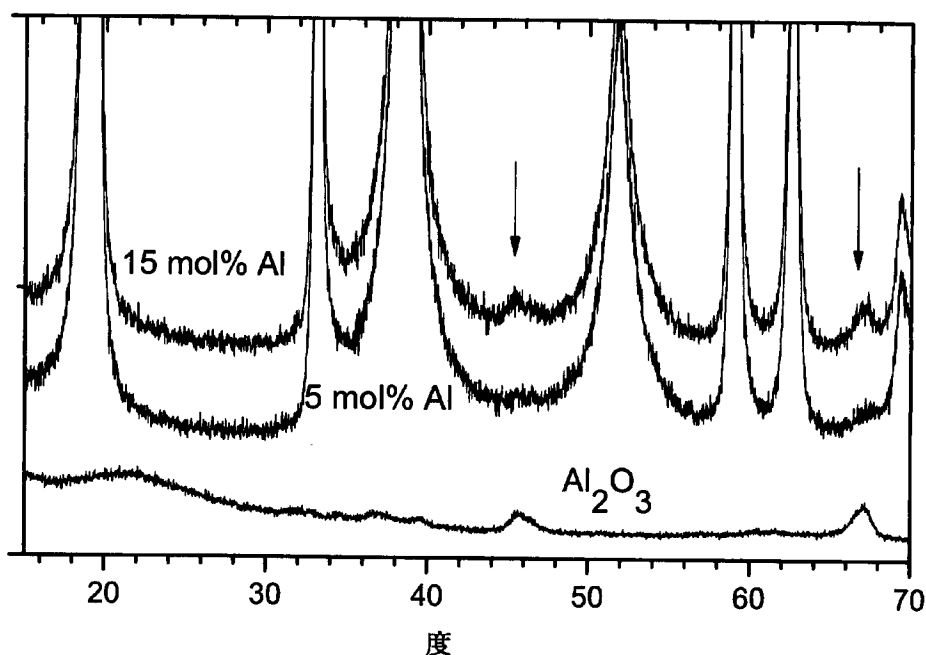
(54)名稱

經鋁乾式塗覆與熱處理之陰極材料先質

ALUMINUM DRY-COATED AND HEAT TREATED CATHODE MATERIAL PRECURSORS

(57)摘要

一種用於製造鋁塗覆的鋰過渡金屬(M)-氧化物粉末的微粒先質化合物，該粉末在鋰離子電池中用於作為一活性的正極材料，該微粒先質化合物包括一過渡金屬(M)-氧化物核芯以及覆蓋該核芯的非無定形的氧化鋁塗覆層。藉由為混合的金屬先質提供一熱處理過程，該過程可以與鋁乾式塗覆過程相結合，得到新穎的、包含鋁的、可以用於形成高品質的鎳基陰極材料的先質。該等經鋁乾式塗覆與熱處理的先質包括多個顆粒，該等先質與習知技術的先質相比較具有相對低的雜質水平(level)的碳酸鹽和/或硫化物，並且能夠以較低的成本來生產。





(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 201212365 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100128684

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 11 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/525 (2010.01)*

H01M4/1391 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/08/17

歐洲專利局

10008563.8

(71)申請人：烏明克公司 (比利時) UMICORE (BE)

比利時

(72)發明人：保羅森 詹斯 PAULSEN, JENS (DE) ; 金智慧 KIM, JIHYE (KR) ; 洪憲表 HONG, HEONPYO (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：8 共 48 頁

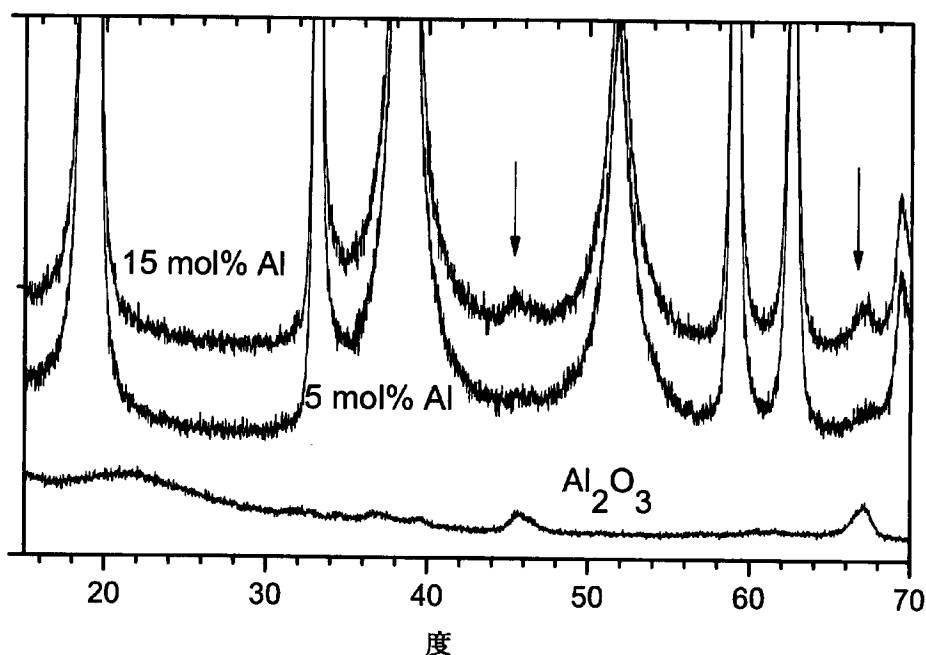
(54)名稱

經鋁乾式塗覆與熱處理之陰極材料先質

ALUMINUM DRY-COATED AND HEAT TREATED CATHODE MATERIAL PRECURSORS

(57)摘要

一種用於製造鋁塗覆的鋰過渡金屬(M)-氧化物粉末的微粒先質化合物，該粉末在鋰離子電池中用於作為一活性的正極材料，該微粒先質化合物包括一過渡金屬(M)-氧化物核芯以及覆蓋該核芯的非無定形的氧化鋁塗覆層。藉由為混合的金屬先質提供一熱處理過程，該過程可以與鋁乾式塗覆過程相結合，得到新穎的、包含鋁的、可以用於形成高品質的鎳基陰極材料的先質。該等經鋁乾式塗覆與熱處理的先質包括多個顆粒，該等先質與習知技術的先質相比較具有相對低的雜質水平(level)的碳酸鹽和/或硫化物，並且能夠以較低的成本來生產。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及用於可再充電的鋰電池的陰極材料的先質，並且，更具體地，涉及在乾式塗覆過程（接著為一額外的熱處理過程）中用鋁塗覆的微粒混合的過渡金屬氧化物 MO_2 、氫氧化物 $\text{M}(\text{OH})_2$ 、或氧（氫氧）化物（oxyhydroxide） MOOH 先質。

【先前技術】

由於可再充電的鋰和鋰離子電池的高能量密度，它們被廣泛地用作可攜式電子裝置（例如可攜式電話、膝上電腦、數位照相機或攝影機）的電源。市售鋰離子電池典型地由基於石墨的陽極和活性的陰極組成，其中鋰離子可以被可逆地嵌入和釋放。

以前， LiCoO_2 是最常使用的陰極材料。然而，基於 LiCoO_2 的陰極材料是昂貴的並且典型地具有約150 mAh/g的相對低的容量。因此，正在進行用多種材料來取代 LiCoO_2 ，如基於氧化鋰鎳（LNO）的陰極，例如 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ；富含鎳的鋰鎳錳鈷氧化物（LNMO），例如 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ；或鋰鎳錳鈷氧化物（LMNCO），例如 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 。然而，關於該等層狀氧化物的一重要的考慮是它們在有機電解質中的熱不穩定性。如果將電池充電，可能地，脫鋰的陰極與電解質進行反應，產生加速該反應的熱量，這最終可能引起“熱失控”，這

意味著電池爆炸。陰極的摻雜若能降低陰極與電解質的反應性，則可有助於改進電池的安全性。

通常已知的是可以將鋁摻雜到該等陰極材料中。鋁摻雜改進了該等材料的安全性也是被廣泛接受的。例如，有鑑於相對高的熱不穩定性實際上 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 係不被使用的，因而一相關的鋁摻雜的材料（NCA） $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 是市售可得。總體上，如果將鋁摻雜到具有層結構的層狀陰極材料中，該可逆容量隨著每莫耳%的鋁減少1-2 mAh。因此， $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 具有在4.3-3.0 V約200 mAh/g的可逆容量，但是5% Al摻雜的材料（NCA）具有約190-194 mAh/g。然而，如果改進的安全性方面的增益是相對顯著地，那麼這種容量的減少會是可接受的。

再者，若應用中能量密度可能是較不重要的，例如對於大尺寸的電池（像HEV或EV電池），目前考慮的是基於Li-Mn-O尖晶石以及 LiFePO_4 的陰極材料，這是基於它們的較好的安全性能，儘管它們的能量密度比上述的LNO、LNMO、以及LMNCO材料低得多。

研究已表明鋁在LMNCO陰極材料中的固溶體的“溶解度”是相對高的，即隨著鋁摻雜水平的增加，熱不穩定性降低並且因此安全性相對快地增加，並且可以將相對顯著量的鋁摻雜到LMNCO陰極材料中，同時保持比基於Li-Mn-O尖晶石或 LiFePO_4 的陰極材料更高的體積能量密度。考慮了該等事實，顯然具有相對高濃度（例如>5莫耳% Al/（

Al+過渡金屬))的鋁摻雜可以用來實現具有比基於Li-Mn-O尖晶石以及LiFePO₄的陰極材料更優異性能的陰極的一種有希望的途徑。

然而，一主要的問題是用鋁摻雜不是一簡單的過程。在生產規模下，LNMC O陰極典型地是由混合的金屬先質（如混合的過渡金屬氫氧化物M(OH)₂或氧（氫氧）化物MOOH）製備的。該等先質典型地是藉由將鹼和酸溶液（有可能在螯合劑，例如NH₄OH，的存在下）進行沉澱而得到的，例如， $2\text{NaOH} + \text{MSO}_4 \rightarrow \text{M(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。然後通常將該先質與鋰源（例如，Li₂CO₃）混合，緊接著是簡單的固相反應。

雖然將鋁摻雜到該先質中是可能的，但還是存在問題，即，鋁沒有容易地配合到該M(OH)₂結構中，因為該過渡金屬是二價的而鋁是三價的。其結果是，代替M(OH)₂結構，得到了更複雜的結構，如包含陰離子雜質和結晶水的層狀的雙氫氧化物。得到良好的形態是進一步地更困難得多的。例如，其中在M(OH)₂會以良好的形態沉澱的條件下（例如，溫度、pH、等），Al(OH)₃可能是可溶的，這引起相對差的形態。對於與鋁共同沉澱而言，典型的是相對低的密度並且得到的粉末通常由非結構化蓬鬆的團聚體而不是良好地發展的顆粒組成。

一替代的已知的途徑是藉由單獨的沉澱作用（在M(OH)₂結構的沉澱之後）用鋁進行塗覆。在理想條件下，Al(OH)₃層將包覆該M(OH)₂核芯。這種途徑被描述於

EP1637503A1中，該文獻中以濕式鋁塗覆方法用氫氧化鋁的無定形層來塗覆基於鋰-鎳的陰極先質。濕式鋁塗覆是一相對困難的方法，該方法通常導致相對差的形態，因為可能沒有達到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 薄膜的足夠密度。如上所述存在的雜質問題不可能被解決，並且藉由濕式鋁塗覆實現鋁的高摻雜水平（>5莫耳%）由於要形成相對厚的塗覆層這可能是非常困難的。此外，濕式鋁塗覆是一相對昂貴的方法。

陰極或陰極先質的塗覆已經在習知技術中進行了描述。已經揭露了藉由奈米顆粒（例如煙霧矽膠、煙霧氧化鋁、煙霧鋅、等）的乾式塗覆，但是對於我們的認識而言，該等揭露局限於非常小的塗覆水平，典型地按重量計不超過1%。

在已知的習知技術中關於大規模沉澱的金屬氫氧化物，大部分是藉由在螯合劑（例如 NH_4OH ）的存在下，將 NaOH 的鹼性溶液與 MSO_4 的酸性溶液進行沉澱來製備的。所得到的混合的金屬氫氧化物先質（總體上藉由這種廉價的工業路徑製備的）包含多種不希望的雜質。主要關注的雜質是硫酸鹽（典型地0.1 wt%-1 wt% SO_4^{2-} ）、碳酸鹽（典型地0.1 wt%-1 wt% CO_3^{2-} ）、以及鈉。該硫酸鹽來自 MSO_4 並且該碳酸鹽來自（a） NaOH 中的碳酸鹽雜質以及（b）來自空氣中的 CO_2 。如可以看到的，避免碳酸鹽是相對困難的。該等硫酸鹽和碳酸鹽雜質位於該晶體結構內，並且因此可能不容易地去除（例如藉由清洗）。

爲了製備最終的陰極材料（例如 LNMCO ），以例如碳

酸鋰或氫氧化鋰的形式來加入鋰。因為基於碳酸鋰以及硫酸鋰的鹽在熱力學方面是穩定的，所以碳酸鹽和硫雜質傾向於保留在最終的 LNMCO 陰極中。一具體的問題提出了基於 Li-Ni-氧化物的陰極（例如 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）中的碳酸鹽雜質。該碳酸鹽雜質導致包含這類陰極材料的電池的差的高溫性能，例如膨脹或鼓起。大量的硫雜質可以造成差的陰極性能，並且較佳予以避免。本領域中需要的是塗覆方法，該塗覆方法能夠形成微粒的、混合的、摻雜有鋁的過渡金屬氧化物 MO_2 、氫氧化物 $\text{M}(\text{OH})_2$ 、或氧（氫氧）化物 MOOH 先質，與已知的習知技術相比較，該方法具有改進的形態以及更低的雜質濃度。

本發明的主要目的是提供新穎的先質，與目前可以得到的先質相比較，該等先質能夠以更低的成本來製備更高品質的摻雜鋁的陰極材料，例如 LNMCO 或 NCA 陰極材料。

在 JP08-069902 中，揭露了一熱敏電阻陶瓷，該熱敏電阻陶瓷包括一煅燒的基於錳-鎳-銅的氧化物，在研磨期間向該煅燒的基於錳-鎳-銅的氧化物中加入 0.1 wt% 至 20.0 wt% 的氧化鋁和/或氧化鋯，此後將該研磨的材料模製並且烘焙。在這種方法中，氧化鋁或氧化鋯之一沒有與該基於錳-鎳-銅的氧化物形成固溶體，而是在晶界處以分散的形式存在。在該陶瓷上沒有形成氧化鋁塗層。

在 JP10-116603 中，揭露了一電池，該電池包括：一正極（其中氧化錳是活性物質）、一負極、以及一非水性的電解質，並且將至少一種類型的選自下面各項的添加劑

加入到該氧化錳中： Al_2O_3 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Tl_2O_3 、 LiAlO_2 、 LiInO_2 、 LiGaO_2 以及 LiTiO_2 。然而，在形成正極時，根據該等實例，將氧化鋁（ Al_2O_3 ）與在 400°C 已經脫水的氧化錳（ MnO_2 ）以相對於100個錳原子5莫耳的比例進行混合。將得到的混合物、用作導電劑的碳粉末、以及用作粘合劑的氟樹脂粉末以8：1：1的重量比率進行混合並且壓縮模製成一圓盤形狀，並且然後使之受 250°C 的熱處理從而生成該正極。藉由將這種混合物進行熱處理，氧化鋁和碳將會競爭塗覆該氧化錳，所以不可能形成氧化鋁的連續塗層。

【發明內容】

發明概述

簡言之，本發明藉由提供微粒的、混合的、在乾式塗覆過程中已經塗覆有鋁的過渡金屬氧化物 MO_2 、氫氧化物 $\text{M}(\text{OH})_2$ 、或氧（氫氧）化物 MOOH 先質，來著手解決習知技術的適合用於製備用於可再充電的鋰以及鋰離子電池的陰極材料的先質的缺點。本發明的該等先質的粉狀顆粒包括：例如鎳/錳/鈷氧（氫氧）化物或鎳/鈷氫氧化物的核芯、以及塗覆有結晶的氧化鋁（ Al_2O_3 ）奈米顆粒的表面。

根據本發明的先質的塗覆的顆粒顯示了一依賴尺寸的組成，在該組成中相對鋁含量隨著粒度的增加而降低。實現良好的安全性是令人希望的，這是因為更小的顆粒對粉末的表面貢獻得更多。在該表面上發生著電解質和陰極之

間的反應。另一方面，如果 Al 引起電化學性能的惡化（特別是 Li 的擴散），則在小顆粒的情況下該效應是較小的。因此，如果 Al 濃度隨著粒度的減少而增加，這是有益的。

本發明進一步提供了一鋁乾式塗覆方法，與目前可能的已知的現有的濕式鋁塗覆方法相比較該鋁乾式塗覆方法能夠形成具有更高鋁摻雜水平的先質。這可以藉由在一或多個塗覆步驟中將微粒的過渡金屬氧化物 MO_2 、氫氧化物 $\text{M}(\text{OH})_2$ 或氧（氫氧）化物 MOOH 與氧化鋁進行混合來實現。可以藉由沉澱、噴霧乾燥、磨碎、等來得到氧化鋁。在一實施方式中，該氧化鋁典型地具有至少 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 並且由具有 $d_{50} < 100 \text{ nm}$ 的初級顆粒（primary particle）組成，該等初級顆粒是不聚集的。在另一實施方式中，使用了煙霧氧化鋁。煙霧氧化鋁奈米顆粒是在高溫氫-空氣火焰下生成的並且被用於涉及每日使用的產品的幾種應用中。因此，在該等塗覆步驟中煙霧氧化鋁的晶體結構得以維持，並且因此被發現在包圍該 MO_2 、 $(\text{OH})_2$ 或 MOOH 核芯的塗覆層中。

本發明為微粒的、混合過渡金屬氧化物 MO_2 、氫氧化物 $\text{M}(\text{OH})_2$ 或氧（氫氧）化物 MOOH 先質提供了進一步的熱處理，這允許降低不希望的雜質，例如碳酸鹽以及硫酸鹽。根據本發明的一實施方式這種熱處理可以與鋁乾式塗覆方法相結合從而得到塗覆鋁的先質，與已知的習知技術的先質相比較，該等先質具有的改進的特徵為：包括了具有混合的、被一結晶的鋁塗覆層包圍的金屬氧化物核芯的顆

粒以及低雜質水平。

此外，根據本發明的一有利的實施方式的該鋁乾式塗覆的並且預處理的先質是基本上不含結晶水的並且因此具有超過已知的習知技術的優點，即在大規模生產過程中需要少得多的氣流，這意味著可以增加加熱爐中的通過量，這顯著地降低了生產成本。

在一實施方式中，相應的先質化合物具有通式（M-氧化物） $a \cdot (Al_2O_3)_b$ ，其中 $a + (2 \cdot b) = 1$ ，並且其中該過渡金屬（M）是 $Ni_xMn_yCo_z$ ，其中 $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.45$ 、以及 $0 < z \leq 0.4$ 、 $x + y + z = 1$ 。該過渡金屬（M）可以進一步包括僅不可避免的雜質。

【實施方式】

在此提出的例證以一種形式展示了本發明的較佳的實施方式，並且這種例證不能被解釋為是以任何形式來限制本發明的範圍。

發明詳細說明

在本發明的一實施方式中，提供了鋁乾式塗覆方法來作為一第一步，這能夠實現在微粒的過渡金屬氧化物 MO_2 、氫氧化物 $M(OH)_2$ 或氧（氫氧）化物 $MOOH$ 先質化合物中更高的鋁的摻雜水平（與習知技術相比較）。可以藉由在一鹼性金屬氫氧化物的存在下將構成所述過渡金屬 M 的該等元素的硫酸鹽共沉澱而得到過渡金屬（M）-氧化物、（

M)-氫氧化物或(M)氧(氫氧)化物。

例如，可以藉由用由微粒的先質和氧化鋁(Al_2O_3)粉末組成的一定體積填充一混合器(如一個2L Haensel型混合器)用氧化鋁(礬土)乾式塗覆具有組成爲 MOOH ($\text{M}=\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z$ ，其中 $0.3 \leq x \leq 0.9$ ； $0 \leq y \leq 0.45$ 以及 $0 < z \leq 0.4$ 並且 $x+y+z=1$)的一鎳/錳/鈷先質化合物、或具有組成爲 $\text{M}(\text{OH})_2$ 的一鎳/鈷先質化合物(還參見實例1和實例2)。然後將該混合器以恒速(例如1000 rpm)旋轉例如30分鐘的一段時間。在這個混合時間內，該等氧化鋁顆粒緩慢地消失至看不見而塗覆該等 MOOH 粉末顆粒並且該混合器中的體積減少。可以選擇混合時間爲使得最終沒有肉眼可見的氧化鋁痕跡剩下。並且這時在混合的過程中體積不再減少。在這個過程中可以使用奈米尺寸的煙霧氧化鋁。

例如，可以選擇微粒的先質以及氧化鋁的量，這樣使得在一塗覆步驟中實現5莫耳%氧化鋁的摻雜水平。因此，每莫耳混合的過渡金屬先質，可以加入5莫耳%的氧化鋁。雖然發現這種數量比率會工作良好，但是還可以使用其他比率。爲了實現更高的鋁摻雜水平，可以將所述之塗覆步驟重複數次。因此，10莫耳%的鋁摻雜水平可以，藉由用5莫耳%的氧化鋁進行第一塗覆步驟緊接著用5莫耳%的氧化鋁進行第二塗覆步驟來實現。結果，15莫耳%的氧化鋁摻雜水平，可以藉由每次使用5莫耳%的氧化鋁來進行三個連續的塗覆步驟來實現。

雖然氧化鋁的體積遠遠超過了混合的金屬氧化物、氫

氧化物或氧（氫氧）化物先質的體積，該塗覆的先質具有與初始的混合的金屬氧化物或氧（氫氧）化物先質大致相同的體積。在該等塗覆步驟中，該 MO_2 、 MOOH 或 $\text{M}(\text{OH})_2$ 粉末沒有過多地改變顏色。結果，該氧化鋁可以用一薄的、透明的、相對密集的薄膜來覆蓋該等先質的顆粒。

從該等混合的金屬先質製備的陰極材料的最終的品質取決於雜質水平。除了顯然的雜質例如 Fe 、 Cr 、 Na ... 之外，陰離子雜質也是重要的。在 LNC 或 LNCA（基於鋰鎳的陰極）的情況下在最終產物中碳酸鹽雜質是非常不想要的。為了避免碳酸鹽，必須在昂貴的、不含二氧化碳的氣體中進行熬煉（熬煉 cooking 是指用金屬先質與鋰鹽形成鋰金屬氧化物的反應）。我們檢測到該等混合的金屬先質可能含有碳酸鹽雜質。在熬煉的過程中，先質的碳酸鹽雜質傾向於形成相對穩定但非常不希望的碳酸鋰。因此，特別是在基於鋰鎳氧化物的陰極材料（像 LNC 和 NCA）的情況下，在先質中避免碳酸鹽雜質是重要的。

另外，碳酸鹽是混合的金屬先質中的一天然雜質。它來自於 Na 雜質或來自於沉澱的過程中與空氣中的二氧化碳的反應。除去先質中的該等天然的碳酸鹽雜質是非常困難的。

本發明揭露了在中間溫度下對混合的金屬先質的熱處理允許藉由形成不含碳酸鹽的金屬氧化物先質來有效地除去碳酸鹽雜質。

類似的硫酸鹽雜質對於混合的金屬氫氧化物是天然的

。它們保留自沉澱反應的過程中所使用的金屬硫酸鹽。在熬煉的過程中，該硫酸鹽較佳地與鋰進行反應並且形成一高度穩定的硫酸鋰雜質。本發明揭露了在升高的溫度下對混合的金屬先質的熱處理允許藉由形成一不含硫的金屬氧化物先質來除去硫酸鹽雜質。

該熱處理典型地在空氣中發生。典型的溫度是 400°C 至 900°C ，更精確地， 500°C 至 700°C 用於去除碳酸鹽雜質，並且 700°C 至 900°C 用於去除硫雜質。確切的最適溫度典型地是在這個範圍內（典型地 400°C 至 800°C ），但可以在該範圍之外。最適溫度的選擇是優化的結果。作為舉例，該溫度需要高到足以有效地去除大部分的碳酸鹽或硫雜質。另外，在通常的情況下，該溫度需要低至足以避免最終氧化物的反應性（於製備單相的鋰化的陰極 LiMO_2 ）很低。如果在升高的溫度下，一相分離成數種氧化物（例如，尖晶石+岩鹽相的混合物）發生並且過度進行，則可能是這種情況。空氣是用於進行該熱處理的天然氣體。然而，可能較佳的是在特別控制的氣氛中進行熱處理。作為一實例，使用惰性氣體（像氮氣）可以防止 $\text{M}(\text{OH})_2$ 的氧化。在這種情況下，抑制了相分離成尖晶石-岩鹽相的混合物。代替這種情況的是，可以實現單相混合的岩鹽 MO ，它具有形成最終的單相 LiMO_2 的更好的反應性。

典型的處理時間是2小時至12小時。最適時間是優化的結果並且可以是更長的或更短的。特殊的方法（像流化床的加熱）可以允許縮短反應時間，如果降低熱處理溫度

是希望的（爲了防止過度的相分離），那麼例如長的反應時間可能是較佳的。

在熱處理之後，得到最終的先質化合物，其可具有通式（M-氧化物）_a·（Al₂O₃）_b，其中 $a + (2 \cdot b) = 1$ 。在一實施方式中， $b \leq 0.4$ 。

在下面的實例中進一步說明該鋁乾式塗覆方法的實施方式：

實例 1

將 1 kg 基於 Ni-Mn-Co 的粉末（具有組成 MOOH， $M = \text{Ni}_{0.46}\text{Mn}_{0.39}\text{Co}_{0.15}$ ）填充到一混合器中（例如一個 2 L 的 Haensel 型混合器），並且加入 25.5 g 煙霧氧化鋁（Al₂O₃）粉末。在 1000 rpm 下混合 30 分鐘，該煙霧氧化鋁緩慢地消失至看不見，並且生產了一塗覆的 MOOH 粉末，看起來非常像初始的粉末（黑色，小體積）。在此先質 / 煙霧氧化鋁的數量比率下，5 莫耳 % 的鋁的摻雜水平得以實現。

然後將另外的 25.5 g 煙霧氧化鋁加入，並且在 1000 rpm 下繼續混合 30 分鐘，這再次產生了一具有小體積的黑色粉末。在這兩個塗覆步驟之後，無肉眼可見的煙霧氧化鋁痕跡剩下。顯然地，全部或幾乎全部的煙霧氧化鋁被使用了從而用一薄的、透明的、相對密集的薄膜來覆蓋該等先質顆粒。藉由增加這個第二塗覆步驟，實現了 10 莫耳 % 的鋁的摻雜水平。

用於藉由 FESEM 來進行分析的 10 莫耳 % 鋁塗覆的 MOOH 粉末的截面是藉由將乾式塗覆的先質粉末浸入一聚合物中隨後拋光來製備的。

實例 2

在這個實例中，根據實例 1 的總體輪廓來進行，用煙霧氧化鋁粉末來塗覆一 Ni-Co 核芯化合物（具有組成 $M(OH)_2$ ($M = Ni_{0.8}Co_{0.15}$)）。製備了兩組塗覆的樣品。在僅進行一塗覆步驟之後，第一組塗覆的樣品具有 5 莫耳 %（5 莫耳 % Al + 0.95 莫耳 % M）的鋁的摻雜水平。在進行三個連續的塗覆步驟之後（每次，每 1 莫耳的過渡金屬加入 5 莫耳 % 的煙霧氧化鋁），該第二組樣品具有 15 莫耳 % 的鋁的摻雜水平。X 射線繞射圖樣顯示鋁塗覆層不是無定形的。因此，在該等塗覆步驟的過程中煙霧氧化鋁的晶體結構得以維持，並且該等 $M(OH)_2$ 先質顆粒的核芯是由包含結晶的氧化鋁奈米顆粒的一塗覆層或外殼來包圍的。

參見圖 1 和 2，根據本發明第一實施方式並且根據實例 1 中的說明，分別展示了在一第一鋁塗覆步驟之前和在一第二鋁塗覆步驟（10 莫耳 % 鋁）之後的一 MOOH 先質的 SEM（掃描電子顯微鏡）顯微照片。如可以看到的，覆蓋該先質粉末顆粒的鋁塗覆層具有高密度，是連續的並且是光滑的。它的厚度在 0.1 μm 至 1.5 μm 之間變化。

現在參見圖 3，根據本發明的一實施方式並且根據實例 2 中的說明展示了在第一和第三鋁塗覆步驟（各為 5 莫耳

%鋁（底部）和15莫耳%鋁（頂部））之後— $M(OH)_2$ 先質的示例性的X射線繞射圖。加入該氧化鋁的圖樣，作為底部的線用於參考。如可以看到的，該表面塗層不是無定形的。對於塗覆有5莫耳%鋁的樣品而言這是明顯的，並且對於塗覆有15莫耳%鋁的樣品而言，這是清楚地值得注意的（注意這兩個箭頭指向與該鋁圖樣相對應的峰）。因此，在該第一以及還有該第二塗覆步驟中該煙霧氧化鋁的晶體結構得以維持，並且各混合的過渡金屬先質顆粒的核芯由包含結晶的氧化鋁奈米顆粒的非無定形的塗層來塗覆，並且因此，具有晶體結構。

在圖4中，根據本發明的一實施方式並且根據實例1中的說明展示性地示出了在該第二鋁塗覆步驟（10莫耳%鋁）之後該 $MOOH$ 先質的一拋光的截面的FESEM（場致發射掃描電子顯微鏡）顯微照片。圖4的顯微照片是使用本發明的乾式塗覆方法得到的典型結果的代表。作為眼睛的引導，加入兩條線，該等線幫助展示該塗覆層是完全覆蓋了該等先質顆粒的每一者的整個外部表面。如可以看到的，該塗覆層是相對密集的，因此具有相對低的孔隙率。

平均而言，該塗覆層可以不依賴於該等先質顆粒的尺寸。如果塗覆層的厚度不隨粒徑（如圖4中所表示的）改變，則可以預期組成的依賴性，因為較大的顆粒典型地具有較低的鋁化學計量。在較小的顆粒比較大的顆粒具有較高的鋁含量的地方，這樣一組成依賴性是令人希望的鋁摻雜的先質的情況，這是尤其因為該等較小先質顆粒的安全

性顧慮（由於它們相對低的熱穩定性）並且因為鋁增加了有機電解質中該先質的熱穩定性。爲了證實這一點，藉由一分級分離實驗將該粉末分成不同粒級並且藉由鐳射繞射進行檢測。在這種分級分離實驗中，使用被浸于水中的鋁覆蓋的先質粉末的慢層流來分離不同粒級。如圖 5 中看到的，根據實例 1 中的說明以及表 1 中顯示的數據，在該第二鋁塗覆步驟（10 莫耳 % 鋁）之後藉由從該 MOOH 先質的不同粒級的 ICP-MS（電感耦合電漿質譜法）分析來證實了該鋁塗覆的先質的依賴尺寸的組成。與較大的顆粒相比較，較小的顆粒具有高得多的鋁濃度。當該等塗覆的先質顆粒的尺寸（PSD 的 D50）從約 5 μm 增加到約 16 μm 時，該等顆粒中的鋁濃度從約 12 莫耳 % 降低到約 6 莫耳 %（也參見表 1）。

表 1：不同粒級的組成（IPC）隨著 D50（中值）粒徑的變化

樣品	尺寸 (μm)			莫耳%			
	D10	D50	D90	Ni	Mn	Co	Al
未分級分離	5.03	9.30	16.51	42.3	35.7	13.7	8.3
粒級1：	3.38	5.39	8.90	39.9	35.2	12.8	12.2
粒級3：	5.40	7.52	10.51	42.1	36.5	13.7	7.7
粒級5：	7.90	10.89	15.00	43.1	36.5	13.0	7.4
粒級7：	11.16	15.58	21.73	44.3	35.8	13.8	6.0

現在參考圖 6，根據實例 2 中的說明展示了一簡圖，該簡圖展示了在第一鋁塗覆步驟（5 莫耳 % 鋁）之後藉由從一 M(OH)₂ 先質的不同粒級的 ICP-MS 得到的金屬化學計量。

該等數據是藉由類似於圖5說明的分粒度級的樣品的ICP分析而得到的。如可以看到的，鋁含量隨著該等塗覆的先質顆粒的尺寸增加而降低。

此外，爲了從該等鋁先質製備陰極材料，鋁以塗覆層的形式存在（例如，根據本發明的一實施方式的藉由鋁乾式塗覆方法來實現）可能是必要的。作爲一對照實例，如果使用大於若干重量%的氧化鋁，並且在混合物中該氧化鋁不以塗覆層的形式存在而是以單獨的顆粒的形式存在，則不是所有的氧化鋁與該活性物質進行接觸，並且在燒結粉末之後，成爲一不充分塗覆的活性材料的混合物並且剩下氧化鋁。因此，如果不使用過度燒結，一簡單的固相反應（如加熱鋁先質、過渡金屬先質以及鋰鹽的共混物）不可能產生良好摻雜的最終鋰化的產物，因爲在相對低的溫度下形成了 Al_2O_3 （剛玉），它是一高度惰性的相。剛玉與鋰過渡金屬氧化物進行反應是相對慢的，並且，因此僅當使用過高的溫度或過長時間的燒結，那麼才可以實現良好摻雜的陰極材料。然而，這類鋰化的材料典型地是過燒結的，這藉由相對大的微晶尺寸來表明，大的微晶尺寸典型地引起較差的性能。氧化鋁含量越大，這個問題就越突出。因此，使用更高的鋁摻雜水平需要良好的塗覆。實例已顯示：如果 Al_2O_3 以塗覆層形式來與先質顆粒良好地接觸（例如可以根據本發明的一實施方式使用上述的鋁乾式塗覆方法得），可以在相對低的溫度下得到具有相對高的Al摻雜水平和高的結晶性的鋁塗覆的鋰過渡金屬。

實例 3

在另一實例中本發明為氧化鋁塗覆的過渡金屬氧化物 MO_2 、氫氧化物 $\text{M}(\text{OH})_2$ 或氧（氫氧）化物 MOOH 先質的提供了一熱處理，該熱處理允許減少不希望的雜質。鋁乾式塗覆的先質的一應用是製備高鎳的陰極材料，例如 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。在製備這類陰極中的一主要問題是被碳酸鹽污染，因為一些碳酸鹽通常存在於該等混合的金屬先質中。另一問題是硫酸鹽雜質，該硫酸鹽雜質通常來自於該先質生產方法。此外，觀察到的是與未鋰化的先質，例如 MOOH ，相比較，在鋰化的產物（陰極材料）（ LiMO_2 ）中該等硫酸鹽和碳酸鹽是穩定地多的。原因是與 MSO_4 和 MCO_3 相比較， Li_2SO_4 和 Li_2CO_3 的熱力學穩定性增大。因此，混合的金屬先質的熱處理對於去除揮發性的 SO_4 和 CO_3 雜質可能是有效的。組成為 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ 的先質核芯化合物用煙霧氧化鋁（ Al_2O_3 ）進行乾式塗覆，這與實例 2 中所描述的類似。該乾式塗覆的先質的組成為 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2 \cdot 0.05\text{AlO}_{1.5}$ 。在空氣中將該鋁乾式塗覆的先質加熱到 400°C 、 600°C 、 800°C 或 900°C ，由此將核芯轉化成一塗覆的氧化物。關於熱處理的持續時間，選擇 5 小時以及 10 小時。熱處理之後，藉由 ICP 來測量該等熱處理的先質的硫酸鹽含量，並且使用 2 種不同裝置藉由碳硫分析來測量碳含量。該等結果被匯總在表 2 中。

表 2：經鋁乾式塗覆與熱處理的 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ 先質的特徵

金屬先質的處理T	BET m^2/g	經預處理的金屬先質的 $\text{SO}_4(\text{wt}\%)$	經預處理的金屬先質的 C(ppm)	重量損失	顏色/結構
原素材	5.97	0.42	1189	0%	綠色/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$
400°C, 10 h	68.1	0.52	697	19.07%	黑色/ NiO
600°C, 10 h	12.56	0.52	185	20.18%	綠色/ NiO
800°C, 10 h	4.85	0.16	189	20.78%	綠色/ NiO
900°C, 10 h	3.75	0.27	162	20.92%	綠色/ NiO

顯然，在 $T > 400^\circ\text{C}$ 對基於（或塗覆） $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的先質進行預處理引起碳酸鹽雜質降低，在 $T \geq 600^\circ\text{C}$ 時達到相對低的值，其中碳含量低於 200 ppm。在高於 700°C 至 800°C 的溫度，硫酸鹽含量顯著降低。重量損失與 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 形成 NiO 之分解一致。X射線分析顯示在 $\geq 400^\circ\text{C}$ 製備的所有樣品基本上是單相的 NiO ，忽略了相對小的含鋁相的峰。

因此，當在或大於 400°C 將該先質進行熱處理時，該等先質顆粒的核芯是一過渡金屬氧化物。在中間溫度（ 400°C ），核芯仍然被包含結晶的氧化鋁奈米顆粒的非無定形（non-amorphous）塗覆層的殘餘物覆蓋。在更高的溫度時，一些 Al 擴散進入該核芯，但是塗層仍留存。在 800°C 以上則所有的 Al 將已經擴散進入該核芯中。

現在參考圖 7，根據本發明的一實施方式並且根據實例 2 中的說明展示了一簡圖，該簡圖顯示了基於氧化鋁塗覆的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的先質的繞射圖（相對於散射角以每秒鐘計數的形式給出了強度）的進展隨著熱處理溫度的變化。最底部的繞射圖是無 Al 的塗層，最底部上一個的繞射圖是具

有 Al 的塗層但是沒有溫度處理，然後上 4 個圖樣是關於從 400°C 至 900°C 逐漸增加的處理溫度的。在所有溫度中均可以觀察到一個單相。對於 600°C 樣品（圖 7 上，自頂部的第三圖樣）可以觀察到相對小的另外的峰，並且可以歸結於痕量的含鋁相，然而在 400°C 尚未看到該等峰。在高解析度 X 射線下這將是可見的（例如，如果掃描時間增加的話）。對於在 600°C 的這種現象的一可能的解釋是隨著溫度升高該含鋁相的結晶性增加使該等峰變得可見。在更高的溫度，在約 800°C，第二相已經消失，這可能是由於 Ni-Co-Al 固態溶體的產生。可以將主相的 X 射線繞射圖樣指示為單相 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ （未經熱處理的）或表示為單相 NiO （經熱處理的）。顯然，鈷以及鋁在較高的溫度下形成一固態溶體。

此外，如表 2 中可以看到，在熱處理的過程中該等具有組成 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ 的鋁乾塗覆的先質的形態發生了改變。在相對高的溫度下，該形態是似鋅花（spangle-like）。在約 400°C 下，BET 表面積具有顯著的最大值。這可能是藉由產生中孔（mesoporous）微結構而引起的。並且，顏色從綠色至黑色至綠色進行改變。

在下面將顯示的是可以從經鋁乾式塗覆與熱處理的先質化合物得到高品質的基於鎳的陰極材料。高品質與電池製造商的要求相關。它不僅僅意味著“良好的電化學性能”。電化學性能僅僅是多個性能參數之一。另外地，製造商可能要求低的碳酸鹽或硫含量。典型地，如果可以降低

雜質水平，甚至電化學性能的輕微惡化也可能被接受。正如上面所述，具有組成 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ 的先質核芯化合物是用煙霧氧化鋁 (Al_2O_3) 來乾式塗覆的，這與實例 2 中所描述的類似。該乾式塗覆的先質的組成爲 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2 * 0.05\text{AlO}_{1.5}$ 。在空氣中在 400°C 、 600°C 、 800°C 或 900°C 將該等鋁乾式塗覆的先質進行熱處理。關於熱處理持續時間，選擇 5 小時以及 10 小時。爲了得到最終的鋰化的產物（陰極材料），將該等經鋁乾式塗覆與熱處理的先質與磨碎的 $\text{LiOH} * \text{H}_2\text{O}$ 進行混合並且在氧氣流中在 750°C 燒製 10 小時。該燒結過程可以是處於 700°C 至 1200°C 的溫度範圍內，並且還可以在空氣流中完成。該燒結過程之後，根據下面步驟確定該等鋰化的材料的電化學特性：

鈕扣電池的製備：

首先，製備 NMP 中活性的陰極材料、super P（碳的導電添加劑）以及 PVDF（粘合劑）的漿料。活性物質：碳：PVDF 的比率是 90：5：5。藉由一刮刀式塗布機將該漿料塗覆到一片鋁箔上。在空氣中在 120°C 進行乾燥之後，將該等電極輥壓，隨後將該等電極圓盤穿孔。在真空中在 90°C 將該等電極進一步乾燥之後，在手套箱中組裝具有 Li 金屬陽極的鈕扣電池。

以下面的方式來測試該等鈕扣電池：

1) 在 4.3 V 與 3.0 V 之間以 C/10 速率得到電壓去曲線。（1 C 速率相應於 160 mA/g 電流）

- 2) 在循環 2 至 6 的過程中對放電速率性能 ($C/5$ $C/2$, $1 C$, $2 C$, $3 C$) 進行測量。充電速率是 $C/4$
- 3) 循環 7 和 8 在 4.5 V 與 3.0 V 之間分別測量了在 $C/10$ 和 $C/1$ 下的放電容量。
- 4) 從循環 9 至循環 30 將電池在 4.5 V 與 3.0 V 之間循環。充電速率是 $C/4$ 並且放電速率是 $C/2$ 。
- 5) 循環 31 和循環 32 分別在 4.5 V 至 3.0 V 之間再測量了在 $C/10$ 和 $1C$ 速率下剩餘的可逆容量。

藉由將循環 2-6 的過程中放電容量的比率與循環 1 處的放電容量進行比較來計算速率性能。藉由比較循環 31 和 6 處以及 32 和 7 處剩餘的可逆容量而得到衰減速率。該衰減速率被表達為容量損失 / 100 個循環。

該電化學測試的結果示於表 3 中並且 X 射線數據的 Rietveld 分析的結果匯總於表 4 中。

表 3：相對於參照用熱處理的 $Ni_{0.85}Co_{0.15}(OH)_2$ 先質製造的鈕扣電池的電化學測試（列：Pre T °C = 先質處理 °C 以及時間）

Pre T °C	BET m ² /g	QD mAh/g	Q 不可 逆 %	速率 1 C	速率 2 C	速率 3 C	f(1C)10 0 個循環	f(0.1C)10 0 個循環
無	0.398	197.88	9.78	90.89	88.09	86.63	20.3	16.8
400, 10 h	0.355	198.52	9.34	91.10	88.41	86.83	14.9	12.1
600, 10 h	0.351	197.24	9.68	91.23	88.69	87.04	16.3	13.1
800, 10 h	0.380	192.04	12.26	92.26	89.78	88.30	21.6	18.3
900, 10 h	0.447	190.57	12.50	92.16	89.68	88.13	25.9	21.2

如可以看到的，如果在約 400 °C 至 600 °C 的中間溫度範圍下進行該熱處理的話，可以實現最好的結果，這藉由減

少的碳雜質、高的容量、良好的循環穩定性、或改進的速率來說明。因此，減少先質的碳酸鹽雜質而不犧牲最終產物的電化學性能是可能的。如果溫度更高，那麼就會得到降低的循環穩定性以及降低的容量並且還有降低的水平硫雜質。在較高的熱處理溫度下較差性能的一原因可能是較低的結晶性。X射線數據的 Rietveld 精修（表 4）顯示在 $T > 600^\circ\text{C}$ ，應力顯著地增加而微晶尺寸減小

表 4：用熱處理的 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ 先質製成的陰極材料的 Rietveld 分析

Pre T $^\circ\text{C}$	a六方 Å	c六方 Å	Li上的 Ni/(%)	尺寸 nm	應力	體積 Å ³	c:a校 正
無	2.86410	14.1772	0.88	138	0.107	33.5719	10.41
400, 10 h	2.86410	14.1800	0.84	138	0.128	33.5786	10.61
600, 10 h	2.86400	14.1792	1.10	132	0.148	33.5743	10.59
800, 10 h	2.86430	14.1830	1.43	119	0.21	33.5903	10.75
900, 10 h	2.86470	14.1808	1.52	117	0.206	33.5945	10.45

實例 4

雖然上面已經證明了熱處理的先質化合物成功地應用於基於鎳的陰極材料，但情況可能不總是如此。如果熱處理的先質分解成結晶的共存的相，則形成結晶的最終的 Li-M-O_2 陰極材料的反應是非常慢的並且最終的鋰化的陰極材料具有較差的性能。例如，如果用於 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 先質的熱處理溫度超過 400°C ，那麼可以觀察到分解成兩個主要的相 - NiO 以及 M_3O_4 尖晶石相，並且如果溫度超過 600°C ，那麼該結晶的相的混合物不允許

實現高性能產物。

表 5 顯示了根據本發明的一實施方式的鈕扣電池測試的結果。在更高的處理溫度的情況下，預熱的先質是結晶的 NiO 以及 M_3O_4 尖晶石的相混合物（如圖 8 中所說明的）儘管如此，在處理溫度 $<600^{\circ}\text{C}$ 的情況下，可以藉由該等熱處理的先質來實現優異的電化學性能。可能地的是在更高的溫度下，相分離已經發展到一定程度，即，不允許實現良好的性能。顯然，在 500°C 微晶尺寸（晶域尺寸）小到足以允許形成高度結晶的陰極，而在 700°C 較大的晶域尺寸防止了具有高結晶性的最終的陰極。圖 8 顯示了在 700°C 熱處理的先質的 Rietveld 精修。該 X 射線繞射圖樣與 NiO 和 M_3O_4 尖晶石的一混合物是良好配合的。該細實線（剛好在繞射圖樣下面）顯示 NiO 的圖樣（根據該精修，17 wt%）。結果，到最終的 LiMO_2 的反應是困難的並且最終的 LiMO_2 顯示較差的結晶性、高的應力、以及差的電化學性能。如表 5 中可以清楚地看到的，在較高的處理溫度下可逆的容量以及速率性能顯著地惡化。

表 5：從熱處理的氧化物先質製備的 LiMO_2
（ $M=\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ ）的鈕扣電池測試。

先質		DC Q mAh/g	Q不可 逆%	速率（每 0.1 C）		
Pre T °C	相組成			1 C(%)	2 C(%)	3 C(%)
300, 10 h	單相	169.66	11.68	92.74	89.40	87.02
500, 10 h	NiO+M3O4	169.57	11.95	92.62	89.23	86.87
700, 10 h	NiO+M3O4	161.26	13.45	92.18	88.50	85.42
800, 10 h	NiO+M3O4	145.34	19.31	90.91	86.12	82.46
900, 10 h	NiO+M3O4	141.23	17.98	89.74	84.94	81.18

我們已經顯示在升高的溫度（典型地 500°C 至 600°C ）之先質處理對於有效地去除碳酸鹽雜質是足夠高的。在熱處理的過程中，該金屬先質可能相分解（如表 5 中所觀察到的）。在過高的溫度下，相分解發展（形成更大的單獨的微晶）並且造成了一問題。在這種情況下，取得了差性能的陰極。然而，在較低的溫度下，相分解作用發展得更少，以較小的規模發生，並且該等小的微晶具有足夠的反應性這樣使得得到的陰極具有高度的結晶性並且顯示良好的性能。我們相信藉由選擇多種熱處理條件而有效地去除碳酸鹽雜質總是可能的，該等條件強到足以形成氧化物，並且釋放該碳酸鹽但是同時弱到足以避免完全的相分離成為大的微晶。

表 2 中所示的經乾式塗覆與熱處理的 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ 先質的雜質含量與表 3、4、以及 5 中匯總的最終的鋰化的陰極材料的電化學性能的比較，表明總體上一處理溫度（該處理溫度高到足以顯著地降低硫和碳含量）過高而不能實現最終的鋰化的陰極材料的良好電化學性能。結果，只有 Ni 含量是相對小的或該先質化合物不含有錳，才可以找到一熱處理溫度，該溫度高到足以顯著地降低硫和碳雜質（ $>700^{\circ}\text{C}$ ）並且不太高而實現最終的鋰化的陰極材料的良好電化學性能。然而，在幾乎所有的情況下熱處理將允許減少碳雜質而不犧牲最終的陰極的電化學性能。

此外，根據本發明的一有利的實施方式的、鋁乾式塗覆的、微粒的、混合的過渡金屬氧化物 MO_2 、金屬氫氧化

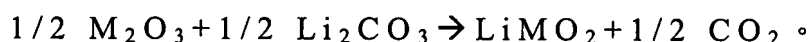
物 $M(OH)_2$ 或 氧（氫氧）化物 $MOOH$ 是與已知的習知技術的基本上不含結晶水的先質相反的。藉由舉例，可以將氫氧化物先質解釋為一具有一莫耳結晶水的氧化物。



因此，氫氧化物 $M(OH)_2$ 放出許多水並且需要氧。



管理所要求的大流量的氣體（氧氣進入樣品， CO_2 和 H_2O 離開樣品）在大的規模上是一問題。一理想的反應將是使用 3 價金屬氧化物：



這個反應不需要氣體（代替 $1/4$ 莫耳 O_2 ）並且它還放出少得多的氣體（ $1/2$ 莫耳代替 1.5 莫耳）。以這種方式，可以將氣流管理顯著地簡化。因此，根據本發明的經鋁乾式塗覆與熱處理的先質具有以下優點，即，在大規模生產的過程中它們要求少得多的氣流，這意味著可以增加加熱爐中的通過量，這顯著地降低了生產成本。

實例 5：

最後，根據本發明的上述實施方式的先質的熱處理原則上可以不限於基於高鎳的先質，還可以被應用於具有不同組成的先質，例如鎳-錳-鈷（NMC）混合的氫氧化物先質。在 NMC 先質的情況下，較無須關注碳雜質，因為該雜質在最終鋰化的產物的製備過程中是易於分解的。因此，對於該等材料，注意力可以放在該先質中以及該最終的鋰

化產物中的硫雜質上。

例如，在 300°C 、 500°C 、 700°C 、 800°C 或 900°C 在空氣中將混合的金屬氫氧化物先質（具有組成 MOOH ，其中 $\text{M}=\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ ）熱處理 10 小時。該等先質不是鋁乾式塗覆的。使用 $\text{LiM}=1.027$ 化學計量比（ Li 先質： Li_2CO_3 ）來製備鋰化的產物，並且在空氣中在 940°C 燒結 10 小時。表 6 顯示了在將先質和最終的鋰化的產物進行熱處理之後的硫含量隨著熱處理溫度的變化。如可以看到的，熱處理該先質顯著地降低了硫含量。進一步可以觀察的是，存在於熱處理後之先質中的大多數的硫在燒結方法製備最終的鋰化的產物過程中被保持下來。可以作出結論的是，硫作為一雜質保留在常規的固態溶體中，並且先質熱處理對於得到具有相對低的硫含量的最終鋰化的產物是必要的。在本實例中，最終的電化學性能變差，然而如果要求低雜質的話，那麼電池生產者可能接受一定程度的惡化。並且，當然，對於不同組成或修改的方法條件而言該惡化可能是少得多的。

與碳酸鹽相比較，去除硫酸鹽雜質總體上要求更高的溫度。在更高的溫度下，在混合的氧化物在熱力學方面不是穩定的情況下，相分離將更加進一步地發展並且產生大的相分離的微晶。因此，去除硫不總是可能的，因為大的相分離的微晶是相對惰性的所以該熬煉（混合的氧化物與鋰源的反應）將會導致差性能的陰極。因此，實際上去除硫可能局限于形成一種單相氧化物的組成。當將該單相氧

化物與鋰源一起熬煉時，允許得到高品質的陰極。例如，因為單相氧化鈷形成，因此可以將硫從 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 中去除。所以用於有效去除硫的條件是混合的氧化物存在的條件。不涉及細節，可以製備大量不同的單相的混合的一氧化物 MO 。作為替代方案，存在大量不同的混合的尖晶石相。最終，特別的組合物像例如 NiMnO_3 是值得關注的。

表 6：硫含量隨著 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ 先質的熱處理溫度的變化。

金屬先質的處理溫度T	金屬先質中的 $\text{SO}_4(\text{wt}\%)$	鋰化的產物中的 $\text{SO}_4(\text{wt}\%)$
原素材	0.379	
300°C, 10 h	0.397	0.374
500°C, 10 h	0.446	0.399
700°C, 10 h	0.427	0.351
800°C, 10 h	0.231	0.182
900°C, 10 h	0.107	0.078

結 論

可以作出結論的是：本發明提供了微粒的混合的過渡金屬氫氧化物 $\text{M}(\text{OH})_2$ 或氧（氫氧）化物 MOOH 先質，它們在乾式塗覆方法的個過程中已經塗覆有鋁。例如，得到的鋁乾式塗覆的先質是適合用於製備用於可再充電的鋰以及鋰離子電池的陰極材料。藉由提供一鋁乾式塗覆方法，可以實現比已知習知技術更高的鋁的摻雜水平。在該塗覆步驟中煙霧氧化鋁的晶體結構可以得以維持，並且每個混合的過渡金屬先質顆粒的核芯可以被一包含結晶的氧化鋁奈米顆粒的塗覆層包圍。因此，與已知的習知技術的先質相

比較，根據本發明的鋁乾式塗覆的先質的形態得以改進。

藉由為混合的金屬先質提供一熱處理過程，該過程可以與鋁乾式塗覆過程相結合，得到新穎的、包含鋁的、可以用於形成高品質的基於鎳的陰極材料的先質。該經鋁乾式塗覆與熱處理的先質包括多種顆粒，該等顆粒具有由非無定形氧化鋁塗覆層覆蓋的過渡金屬氧化物核芯，並且與習知技術的先質相比較該等先質具有相對低的碳酸鹽和/或硫酸鹽的雜質水平，並且能夠以較低的成本來生產。

可替代地，本發明可以藉由下面的條款來說明：

1. 一種用於製造一塗覆鋁的鋰過渡金屬（M）-氧化物粉末的微粒先質化合物，該粉末在鋰離子電池中有用於作為一活性的正極材料，所述先質化合物的每個顆粒包括：

過渡金屬（M）-氧化物核芯；以及

覆蓋所述核芯的非無定形氧化鋁 Al_2O_3 塗覆層。

2. 如條款1所述之先質化合物，其特徵在於：所述先質化合物具有通式（M-氧化物） $_a$ ·（ Al_2O_3 ） $_b$ ，其中 $a + (2 \cdot b) = 1$ ，並且其中所述過渡金屬（M）是 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z$ ，其中 $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.45$ 、以及 $0 < z \leq 0.4$ 、和 $x + y + z = 1$ ；並且其中所述過渡金屬（M）進一步包括僅不可避免的雜質。

3. 如條款2所述之先質化合物，其中 $b \leq 0.4$ 。

4. 如條款2所述之先質化合物，其中 $y = 0$ 。

5. 如條款1所述之先質化合物，其中所述之塗覆層包

含結晶的氧化鋁奈米 顆粒。

6. 如條款1所述之先質化合物，其中所述先質化合物的碳含量是藉由在高於約 400°C 的溫度下將所述先質化合物進行熱處理來降低的，在以及高於約 600°C 達到相對低的值，並且其中所述先質化合物的硫酸鹽含量是藉由在以及在高於約 700°C 的溫度將所述先質進行熱處理來降低的。

7. 如條款6所述之先質化合物，其中所述之硫酸鹽含量低於約0.3 wt%。

8. 如條款1所述之先質化合物，其特徵在於：所述先質化合物基本上不含有結晶水。

9. 如條款1所述之先質化合物，其中隨著所述核芯的尺寸增加，在所述塗覆層中鋁濃度降低。

10. 一種製備微粒先質化合物的方法，該微粒先質化合物用於製造鋁塗覆的鋰過渡金屬（M）-氧化物粉末，該粉末在鋰離子電池中有用於作為活性的正極材料，所述方法包括下面步驟：

提供第一數量的氧化鋁粉末，該粉末具有體積 V_1 ；

提供第一數量的過渡金屬（M）-氧化物、（M）-氫氧化物或（M）-氧（氫氧）化物粉末作為所述微粒先質，該粉末具有體積 V_2 ；

在第一乾式塗覆步驟中將所述第一數量的氧化鋁粉末與所述第一數量的過渡金屬（M）-氧化物、（M）-氫氧化物或（M）-氧（氫氧）化物進行混合，其中 $V_1+V_2=V$ ；

連續混合直至所述體積 V 減少到 V_3 ，即，具有與 V_1 大致相同的值，由此以非無定形的氧化鋁 Al_2O_3 塗覆層來覆蓋過渡金屬 (M) - 氧化物、(M) - 氫氧化物或 (M) - 氧(氫氧)化物核芯；並且

在約 $400^{\circ}C$ 至 $800^{\circ}C$ 的範圍內的溫度對覆蓋有所述塗覆層的所述核芯進行熱處理。

11. 如條款 10 所述之方法，其中所述熱處理步驟是在約 $400^{\circ}C$ 至 $600^{\circ}C$ 的範圍內的溫度進行的。

12. 如條款 10 所述之方法，進一步地包括在所述溫度對覆蓋有所述塗覆層的所述核芯進行熱處理持續 5 小時或 10 小時的步驟。

13. 如條款 10 所述之方法，進一步包括降低所述先質化合物的碳含量以及硫酸鹽含量的步驟。

14. 如條款 10 所述之方法，進一步包括得到鋁乾式塗覆的先質化合物的步驟，其中所述核芯是過渡金屬氧化物並且其中所述核芯是被所述非無定形的塗覆層完全覆蓋的。

15. 如條款 10 所述之方法，進一步包括將所述微粒先質與鋰先質化合物進行混合並且將該混合物燒結的步驟。

【圖式簡單說明】

藉由參照附圖現在將藉由舉例來說明本發明，在附圖中：

圖 1 是根據本發明的一實施方式在第一鋁塗覆步驟

之前一 MOOH 先質核芯的 SEM（掃描電子顯微鏡）顯微照片。

圖 2 是根據本發明的一實施方式在一第二鋁塗覆步驟（10 莫耳 % 鋁）之後該 MOOH 先質的 SEM 顯微照片。

圖 3 是根據本發明的一實施方式在一第一和一第三鋁塗覆步驟之後（分別是 5 莫耳 % 和 15 莫耳 % 鋁）一 $M(OH)_2$ 先質的 X 射線繞射圖樣。

圖 4 是根據本發明的一實施方式在該第二鋁塗覆步驟（10 莫耳 % 鋁）之後該 MOOH 先質的拋光截面的 FESEM（場致發射掃描電子顯微鏡）顯微照片。

圖 5 是根據本發明的一實施方式的一簡圖，該簡圖展示了在該第二鋁塗覆步驟（10 莫耳 % 鋁）之後藉由 ICP-MS（電感耦合電漿質譜法）從該 MOOH 先質的不同粒級中得到的金屬化學計量。

圖 6 是根據本發明的一實施方式的一簡圖，該簡圖展示了在一第一鋁塗覆步驟（5 莫耳 % 鋁）之後藉由 ICP-MS 從一 $M(OH)_2$ 先質的不同粒級中得到的金屬化學計量。

圖 7 是根據本發明的另一實施方式的簡圖，該簡圖顯示了對基於氧化鋁塗覆的 $Ni(OH)_2$ 的先質繞射圖的進展隨著熱處理溫度的變化；並且

圖 8 是一簡圖，該簡圖描繪了在 700°C 熱處理的 $Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ 先質的 X 射線繞射圖。

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：100128684

※申請日：100 年 08 月 11 日

※IPC 分類：

H01M 4/525 (2006.01)
H01M 4/1391 (2006.01)
H01M 4/525 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

經鋁乾式塗覆與熱處理之陰極材料先質

Aluminum dry-coated and heat treated cathode material precursors

二、中文發明摘要：

一種用於製造鋁塗覆的鋰過渡金屬 (M) - 氧化物粉末的微粒先質化合物，該粉末在鋰離子電池中有用於作為一活性的正極材料，該微粒先質化合物包括一過渡金屬 (M) - 氧化物核芯以及覆蓋該核芯的非無定形的氧化鋁塗覆層。藉由為混合的金屬先質提供一熱處理過程，該過程可以與鋁乾式塗覆過程相結合，得到新穎的、包含鋁的、可以用於形成高品質的鎳基陰極材料的先質。該等經鋁乾式塗覆與熱處理的先質包括多個顆粒，該等先質與習知技術的先質相比較具有相對低的雜質水平 (level) 的碳酸鹽和/或硫化物，並且能夠以較低的成本來生產。

三、英文發明摘要：

A particulate precursor compound for manufacturing an aluminum coated lithium transition metal (M)-oxide powder usable as an active positive electrode material in lithium-ion batteries includes a transition metal (M)-oxide core and a non-amorphous aluminum oxide coating layer covering the core. By providing a heat treatment process for mixed metal precursors that may be combined with an aluminum dry-coating process, novel aluminum containing precursors that may be used to form high quality nickel based cathode materials are obtained. The aluminum dry-coated and heat treated precursors include particles have, compared to prior art precursors, relatively low impurity levels of carbonate and/or sulfide, and can be produced at lower cost.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製造鋰過渡金屬 (M) - 氧化物粉末之微粒先質化合物，該粉末在鋰離子電池中有用於作為活性的正極材料，所述先質化合物的每個顆粒包括：

過渡金屬 (M) - 氧化物核芯；以及

覆蓋所述核芯的結晶的氧化鋁 Al_2O_3 塗覆層。

2. 如申請專利範圍第1項之先質化合物，其中所述先質化合物具有通式 $(\text{M-氧化物})_a \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_b$ ，其中 $a + (2 \cdot b) = 1$ ，以及所述過渡金屬 (M) 是 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z$ ，其中 $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.45$ 、以及 $0 < z \leq 0.4$ 、和 $x + y + z = 1$ 。

3. 如申請專利範圍第2項之先質化合物，其中 $b \leq 0.4$ 、並且較佳為 $0.0225 \leq b \leq 0.0275$ 、 $x = 0.821$ 、 $y = 0$ 以及 $z = 0.154$ 。

4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之先質化合物，其中所述塗覆層由透明薄膜組成。

5. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之先質化合物，其中所述塗覆層包含結晶的氧化鋁奈米顆粒。

6. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之先質化合物，其中藉由在高於 400°C 的溫度將所述先質化合物進行熱處理，降低了所述先質化合物的碳含量，並且其中藉由在至少 700°C 的溫度將所述先質進行熱處理，降低了所述先質化合物的硫酸鹽含量。

7. 如申請專利範圍第6項之先質化合物，其中所述硫酸鹽含量低於 0.3 重量 %。

8. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之先質化合物，其中所述先質化合物具有小於200 ppm的碳含量。

9. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之先質化合物，其中隨著所述核芯的尺寸增加，在所述先質化合物中的鋁濃度減少。

10. 一種製備如申請專利範圍第1-9項中任一項之微粒先質化合物的方法，該微粒先質化合物用於製造鋰過渡金屬（M）-氧化物粉末，該粉末在鋰離子電池中有用於作為活性的正極材料，該方法包括以下步驟：

- 提供第一數量的氧化鋁粉末，該粉末具有體積V1；
- 提供第一數量的過渡金屬（M）-氧化物、（M）-氫氧化物、或（M）-氧（氫氧）化物粉末作為所述微粒先質，該粉末具有體積V2；
- 在第一乾式塗覆步驟中將所述第一數量的氧化鋁粉末與所述第一數量的過渡金屬（M）-氧化物、（M）-氫氧化物、或（M）-氧（氫氧）化物進行混合，其中 $V1 + V2 = V$ ；
- 連續混合直至所述體積V減少到一恒定體積V3，由此以非無定形的氧化鋁 Al_2O_3 塗覆層覆蓋過渡金屬（M）-氧化物、（M）-氫氧化物、或（M）-氧（氫氧）化物核芯；並且
- 在 $400^{\circ}C - 800^{\circ}C$ 的範圍內並且較佳在 $500^{\circ}C - 600^{\circ}C$ 的範圍內的溫度對覆蓋有所述塗覆層的所述核芯進行熱處

理。

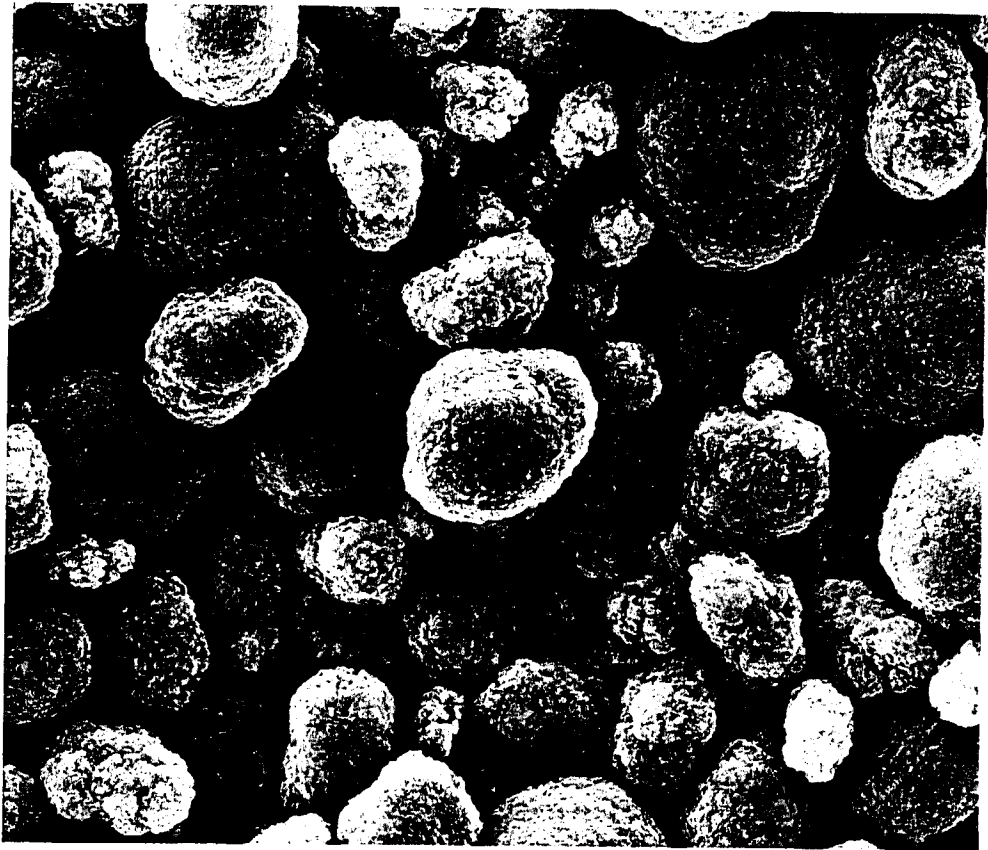
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中使所述混合步驟繼續直至無可見的氧化鋁粉末痕跡剩下。

12. 如申請專利範圍第10項之方法，進一步地包括在所述溫度下對覆蓋有所述塗覆層的所述核芯進行熱處理持續5小時或10小時的步驟。

13. 如申請專利範圍第10項之方法，該氧化鋁粉末由結晶的非聚集的氧化鋁奈米顆粒組成。

14. 如申請專利範圍第10至13項中任一項之方法，進一步包括得到先質化合物的步驟，其中所述核芯是過渡金屬氧化物並且其中所述核芯是被所述結晶的塗覆層完全覆蓋的。

15. 如申請專利範圍第10至13項中任一項之方法，進一步包括將所述微粒先質與鋰先質化合物進行混合並且將該混合物燒結的步驟。



20 μ

圖 1

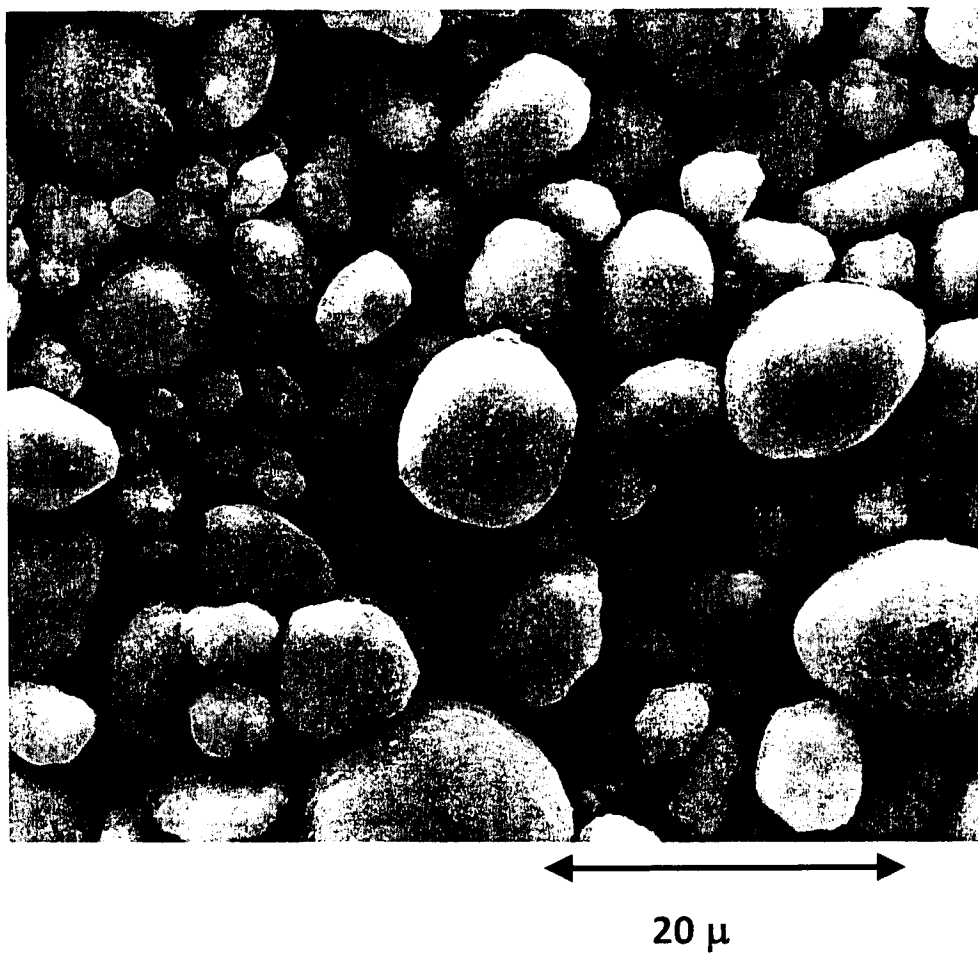


圖2

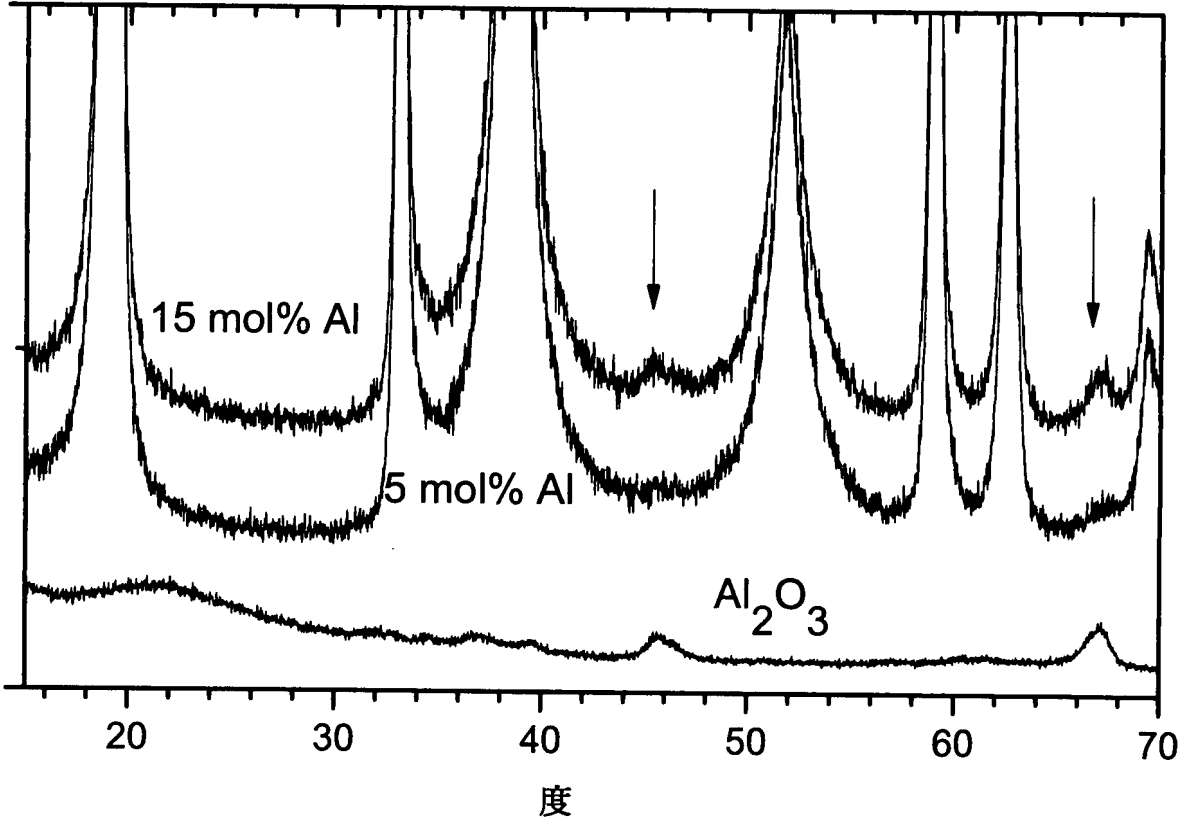


圖3

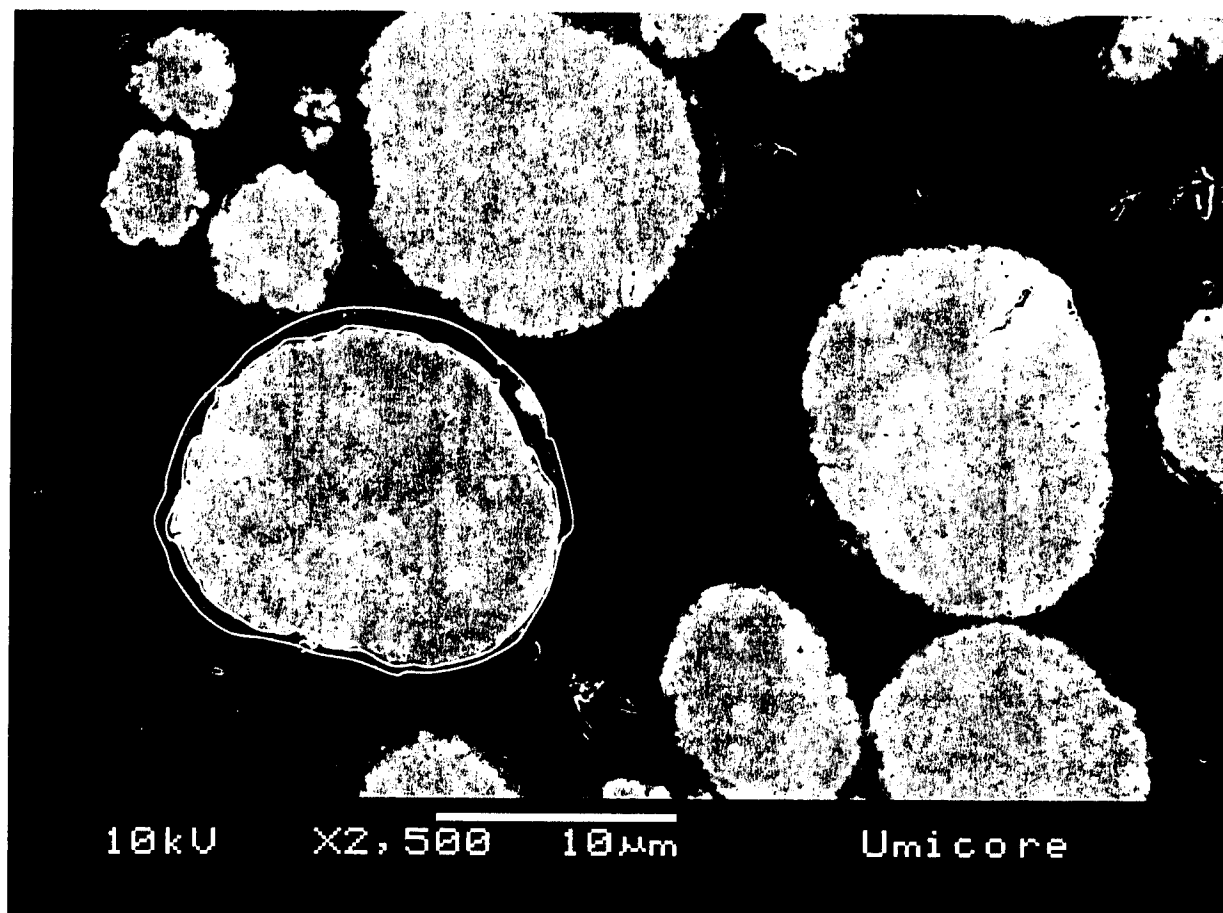


圖 4

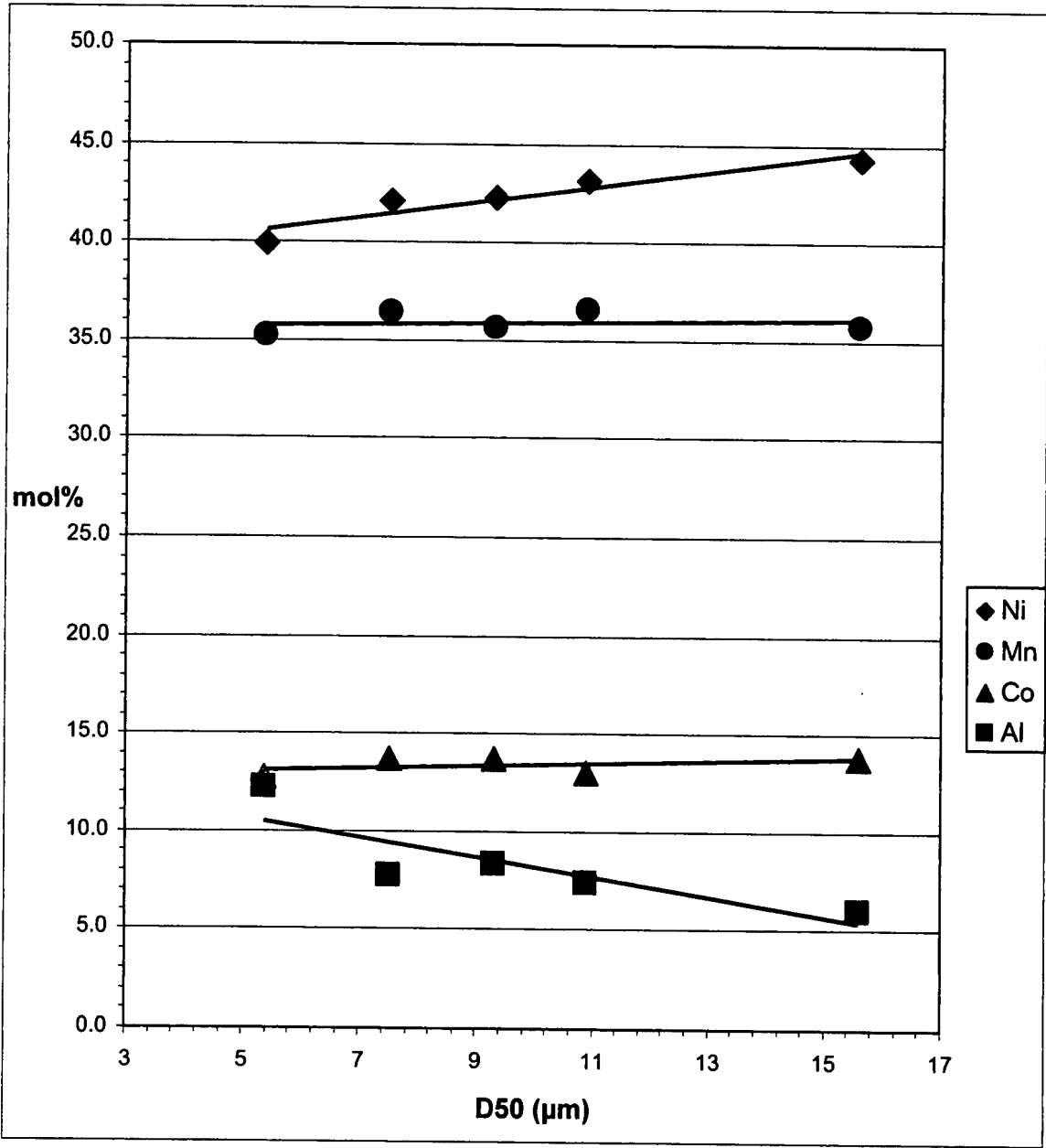


圖5

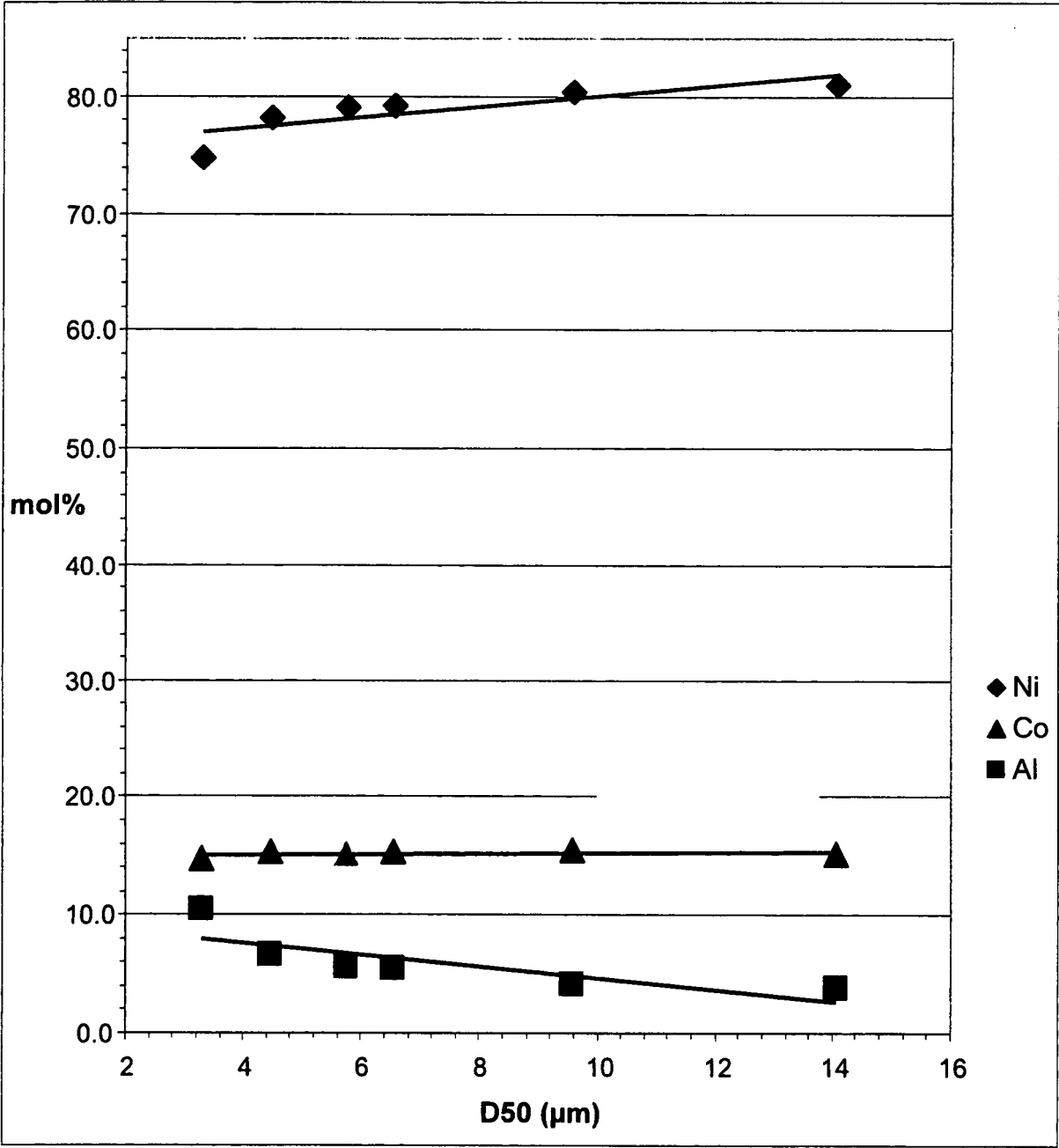


圖 6

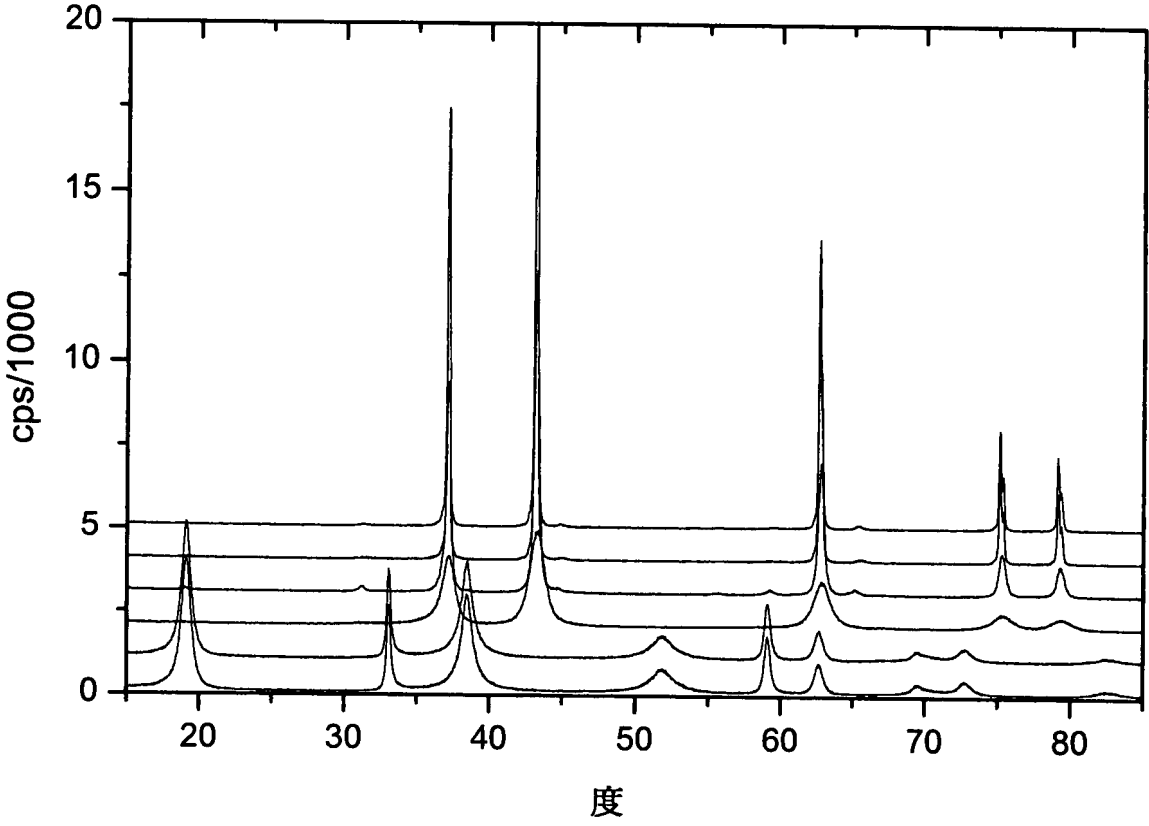


圖7

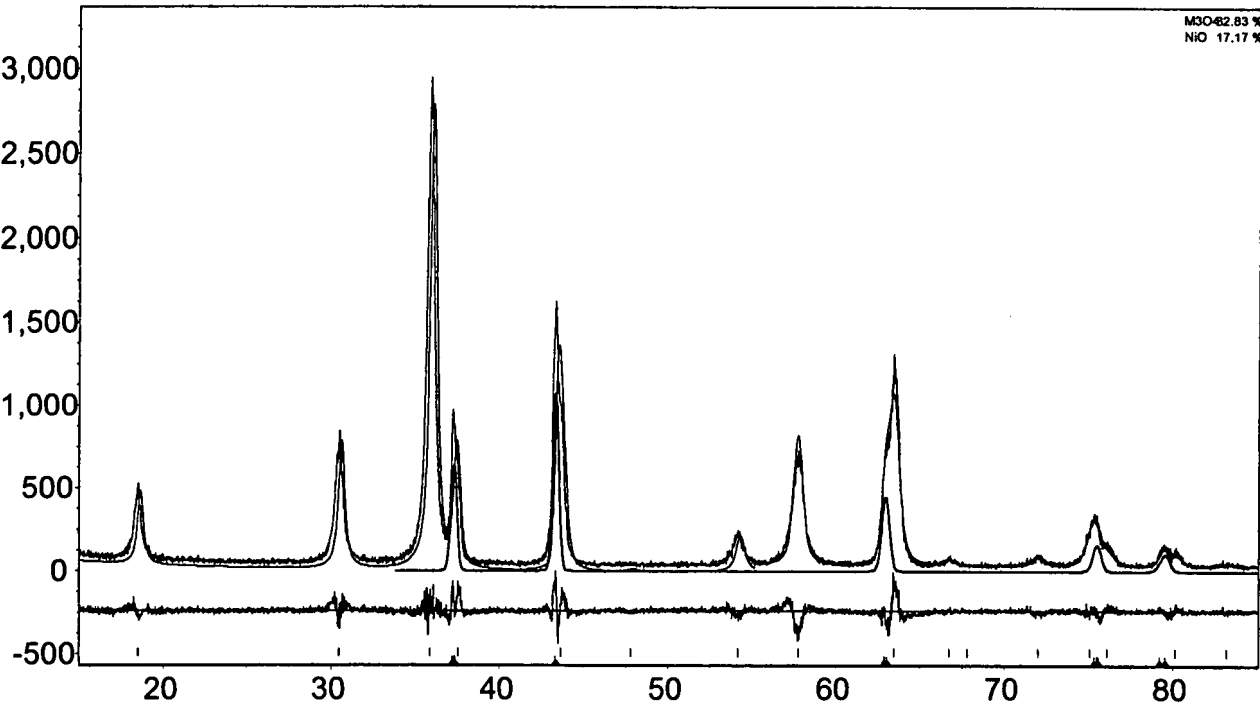


圖8

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(3)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