



(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 201212364 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100128683

(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)

(30)優先權：2010/08/17 歐洲專利局

10008556.2

(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：16 項 圖式數：9 共 39 頁

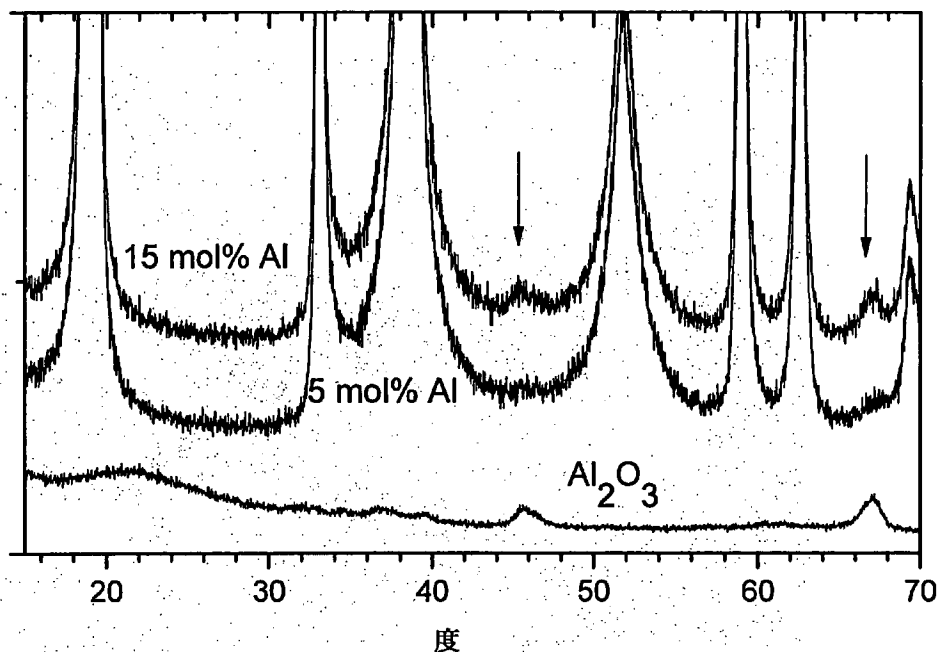
(54)名稱

經鋁乾式塗覆之陰極材料先質

ALUMINUM DRY-COATED CATHODE MATERIAL PRECURSORS

(57)摘要

一種用於製造鋁摻雜的鋰過渡金屬(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活性的正極材料，該微粒先質化合物包括一過渡金屬(M)-氫氧化物或(M)-氧(氫氧)化物的核芯以及覆蓋該核芯的非無定形的氧化鋁塗覆層。在一或多個步驟中藉由提供其中將該微粒先質核芯化合物與氧化鋁粉末進行混合的一鋁乾式塗覆方法，可以實現比已知習知技術更高的鋁摻雜水平(level)。在這些塗覆步驟中該氧化鋁的晶體結構得以維持，並且每個混合的過渡金屬先質顆粒的核芯被一包含結晶的氧化鋁奈米顆粒的塗覆層包圍。隨著該核芯尺寸增加，塗覆層中的鋁濃度降低。





(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 201212364 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100128683

(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)

(30)優先權：2010/08/17 歐洲專利局

10008556.2

(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：16 項 圖式數：9 共 39 頁

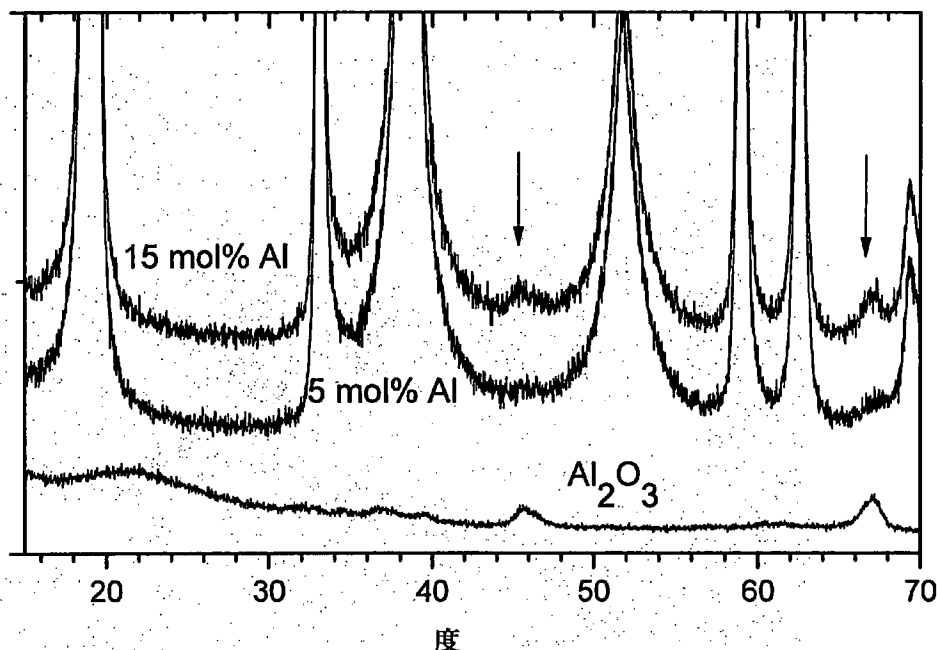
(54)名稱

經鋁乾式塗覆之陰極材料先質

ALUMINUM DRY-COATED CATHODE MATERIAL PRECURSORS

(57)摘要

一種用於製造鋁摻雜的鋰過渡金屬(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活性的正極材料，該微粒先質化合物包括一過渡金屬(M)-氫氧化物或(M)-氧(氫氧)化物的核芯以及覆蓋該核芯的非無定形的氧化鋁塗覆層。在一或多個步驟中藉由提供其中將該微粒先質核芯化合物與氧化鋁粉末進行混合的一鋁乾式塗覆方法，可以實現比已知習知技術更高的鋁摻雜水平(level)。在這些塗覆步驟中該氧化鋁的晶體結構得以維持，並且每個混合的過渡金屬先質顆粒的核芯被一包含結晶的氧化鋁奈米顆粒的塗覆層包圍。隨著該核芯尺寸增加，塗覆層中的鋁濃度降低。



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化合物，並且，更具體地，涉及微粒的過渡金屬氫氧化物 $M(OH)_2$ 或金屬氧(氫氧)化物(oxyhydroxide) $MOOH$ 先質化合物。

【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，其中鋰離子在該陰極中可以被可逆地嵌入和釋放。

以前， $LiCoO_2$ 係最常使用的陰極材料。然而，基於 $LiCoO_2$ 的陰極材料係昂貴的並且典型地具有約 $150mAh/g$ 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 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ ；富含鎳的鋰鎳錳鈷氧化物(LNMO)，例如 $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ ；或鋰鎳錳鈷氧化物(LMNCO)，例如 $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ 。然而，關於這些層狀氧化物的一重要的考慮係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這些陰極材料中。鋁摻雜改進了這些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) $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 係市售可得。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 下約 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係相對顯著地，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，這係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”係相對高的，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。考慮了這些事實，顯然具有相對高濃度（例如 > 5 莫耳 % $\text{Al}/(\text{Al} + \text{過渡金屬})$ ）的鋁摻雜可以用來實現具有

比基於 Li-Mn-O 尖晶石以及 LiFePO_4 的陰極材料更優異性能的陰極的一有希望的途徑。

然而，一主要的問題係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 $\text{M}(\text{OH})_2$ 或氧（氫氧）化物 MOOH ）製備的。這些先質典型地是藉由將鹼和酸溶液（有可能在螯合劑，例如 NH_4OH ，的存在下）進行沉澱而得到的，例如， $2\text{NaOH} + \text{MSO}_4 \rightarrow \text{M}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。然後通常將該先質與鋰源（例如， Li_2CO_3 ）混合，緊接著是簡單的固相反應。

雖然將鋁摻雜到該先質中係可能的，但還是存在問題，即，鋁沒有容易地配合到該 $\text{M}(\text{OH})_2$ 結構中，因為該過渡金屬係二價的而鋁係三價的。其結果係，代替 $\text{M}(\text{OH})_2$ 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。得到一良好的形態係進一步地更困難得多的。例如，其中在 $\text{M}(\text{OH})_2$ 會以良好的形態沉澱的條件下（例如，溫度、pH、等）， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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，高的陰離子雜質水平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係藉由單獨的沉澱作用（在 $\text{M}(\text{OH})_2$ 結構的沉澱之後）用鋁進行塗覆。在理想條件下，一 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 層將包覆該 $\text{M}(\text{OH})_2$ 核芯。這種途徑被描

述於 EP1637503A1 以及 JP2001-106534 中，在這些文獻中以濕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。濕鋁塗覆係一相對困難的方法，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可能是非常困難的。此外，濕式鋁塗覆係一相對昂貴的方法。在 JP2001-106534 中，說明了可以將氧化鋁塗層沉積在氫氧化鎳顆粒的表面上，然而這種揭露的唯一的的方法係使用硝酸鋁水溶液來沉積氫氧化鋁塗層的濕式沉澱方法。

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，這些揭露局限於非常小的塗覆水平，典型地按重量計不超過 1%。

在本領域中所需要的是一塗覆方法，該塗覆方法能夠形成微粒的、混合的、摻雜鋁的過渡金屬氫氧化物 $\text{M}(\text{OH})_2$ 或氧(氫氧)化物 MOOH 先質，與已知的習知技術相比較，這些先質具有改進的形態。

【發明內容】

本發明的一主要目的係提供新穎的先質，與目前可以得到的先質相比較，這些新穎的先質能夠以更低的成本製

備更高品質的鋁摻雜的陰極材料，例如 LNMCO 或 NCA 陰極材料。

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氫氧化物 $M(OH)_2$ 或氧(氫氧)化物 $MOOH$ 先質核芯材料，來著手解決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習知技術的先質的這些缺點。本發明的這些先質的粉狀核芯顆粒包括：例如鎳/錳/鈷氧(氫氧)化物或鎳/鈷氫氧化物的一核芯、以及塗覆有結晶的氧化鋁 (Al_2O_3) 奈米顆粒的一面。

根據本發明該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。實現良好的安全性係令人希望的，這係因為更小的顆粒對於粉末的表面貢獻的更多。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係較小的。因此，如果 Al 濃度隨著粒度的減少而增加，這係有益的。

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氫氧化物 $M(OH)_2$ 或氧

(氫氧)化物 MOOH 先質核芯材料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，這些初級顆粒係不聚集的。在另一實施方式中，使用了煙霧氧化鋁或表面處理的煙霧氧化鋁。因此，在這些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 $\text{M}(\text{OH})_2$ 或 MOOH 核芯的塗覆層中。煙霧氧化鋁奈米顆粒係在高溫氫-空氣火焰中生成的並且被用於涉及每日使用的產品的數種應用中。

【實施方式】

在此提出的例證以一形式展示了本發明較佳的實施方式，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，提供了一鋁乾式塗覆方法，該方法能夠實現在微粒過渡金屬氫氧化物 $\text{M}(\text{OH})_2$ 或氧(氫氧)化物 MOOH 先質化合物（它們可以具有一通式 $(\text{M-氫氧化物})_a \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_b$ 或 $(\text{M-氧(氫氧)化物})_a \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_b$ ，其中 $a + (2 * b) = 1$ ）中更高的鋁的摻雜水平（與習知技術相比較）。在一實施方式中， $b \leq 0.4$ 。可以藉由在一鹼性氫氧化物的存在下將構成該過渡金屬 M 的這些元素的硫酸

鹽進行共沉澱而得到該過渡金屬(M)-氫氧化物或(M)氧(氫氧)化物。

例如，可以藉由用由微粒先質核芯化合物和氧化鋁(Al_2O_3)粉末組成的一體積填充一混合器(例如一個 2L Henschel 型高速混合器(加套的凹鉢，葉片速度範圍 750-3000 rpm、0.75 hp 電動機；來自德國 Reimelt Henschel GmbH 公司))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/鈷先質化合物核芯化合物、或具有組成爲 $\text{M}(\text{OH})_2$ 的一鎳/鈷先質核芯化合物(還參見實例 1 和實例 2)。然後將該混合器以恆速(例如 1000 rpm)旋轉例如 30 分鐘的一段時間。在這個混合時間內，這些氧化鋁顆粒緩慢地消失至看不見而塗覆這些 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。

例如，可以選擇微粒先質以及氧化鋁的量，這樣使得在一塗覆步驟中實現了 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，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%的氧化鋁進行一第一塗覆步驟緊接著用 5 莫耳%的氧化鋁進行一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氫氧化物或氧(氫氧)化物先質的體積，出人意料地，該塗覆的先質具有與初始混合的金屬氫氧化物或氧(氫氧)化物先質大致相同的體積。其體積增加了一些，5%至 15%，視所要求的氧化鋁摻雜水平而定。在這些塗覆步驟過程中，該 MOOH 或 $M(OH)_2$ 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這些先質的顆粒。

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 具有組成爲 MOOH， $M = Ni_{0.46}Mn_{0.39}Co_{0.15}$ ，的 Ni-Mn-Co 先質填充到一混合器中（例如一個 2 L 的 Henschel 型混合器），並且加入 25.5 g 煙霧氧化鋁(Al_2O_3)奈米粉末。在 1000 rpm 下混合 30 分鐘，該煙霧氧化鋁緩慢地從視線中消失至看不見，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）。在先質/煙霧氧化鋁的這個數量比率下，實現了 5 莫耳 % 的鋁摻雜水平。

然後將另外的 25.5 g 的煙霧氧化鋁加入，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這些先質顆粒。藉由增加這個該第二塗覆步驟，實現了 10 莫耳 % 的鋁摻雜水平。

用於藉由 FESEM 來進行分析的塗覆 10 莫耳 % 鋁塗覆的 MOOH 粉末的截面係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，用奈米的煙霧氧化鋁粉末來塗覆一具有組成爲 $M(OH)_2$ ($M = Ni_{0.8}Co_{0.15}$) 的 Ni-Co 化合物。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) 的鋁摻雜水平。在進行三個連續的塗覆步驟之後 (每次，每莫耳過渡金屬加入 5 莫耳 % 的煙霧氧化鋁)，該第二組樣品具有 15 莫耳 % 的鋁摻雜水平。這些 X 射線繞射圖樣顯示鋁塗覆層不是無定形的。因此，在這些塗覆步驟的過程中煙霧氧化鋁的晶體結構得以維持，並且這些 $M(OH)_2$ 先質顆粒的核芯係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 $0.1\mu\text{m}$ 至 $1.5\mu\text{m}$ 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，展示了在一第一和一第三鋁塗覆步驟（對應地，5 莫耳 %（底部）和 15 莫耳 %（頂部）鋁）之後一 $\text{M}(\text{OH})_2$ 先質的示例性的 X 射線繞射圖樣。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，這係清楚地值得注意的（注意這兩個箭頭指向相應於該鋁圖樣的峰）。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核芯顆粒的核芯由包含結晶的氧化鋁奈米顆粒的一非無定形的塗覆層來覆蓋，並且，因此，具有一晶體結構。

在圖 4 中，根據本發明的一實施方式以及根據實例 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 的顯微照片係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，這些線幫助展示該塗覆層係完全覆蓋了這些先質核芯顆粒的每一者的整個外部表面。如可以看到的，該塗覆層係相對密集的，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這些先質顆粒的尺寸。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，這樣一組成依賴性係令人希望的摻雜鋁的先質的情況，這尤其因為這些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。為了證實這一點，藉由一分級分離實驗將該先質粉末分成不同粒級並且藉由雷射繞射進行檢測。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 中可以看到，根據本發明的一實施方式和根據實例 1 中的說明以及表 1 中顯示的數據，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）分析來證實了鋁的依賴尺寸的組成。與較大的顆粒相比較，較小的顆粒具有高得多的鋁濃度。當這些塗覆的先質顆粒的尺寸（PSD 的 D50）從約 5 μm 增加到約 16 μm 時，鋁濃度從約 12 莫耳 % 降低到約 6 莫耳 %（還參見表 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，該簡圖描繪了在一第一鋁塗覆步驟（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。這些數據係藉由類似於圖 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，鋁含量隨著這些塗覆的先質顆粒的尺寸增加而降低。

此外，爲了從這些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藉由鋁乾式塗覆方法來實現）可能是有利的。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，並且在燒結一粉末之後，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（如加熱一鋁先質、一過渡金屬先質以及一鋰鹽的共混合物）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)，它係一高度惰性的相。剛玉與鋰過渡金屬氧化物進行反應係相對慢的，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度燒結的，這藉由相對大的微晶尺寸來表明，大的微晶尺寸典型地導致較差的性能。氧化鋁含量越大，這個問題就越突出。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到），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，如下面將說明的。

如可以看到的，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，這些先質在乾式塗覆過程中已經塗覆有鋁。例如，得到的鋁乾式塗覆的先質係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包含結晶的氧化鋁奈米顆粒的一塗覆層來包圍。

此外，與已知的習知技術的先質（如藉由與鋁共沉澱製造的那些）相比較，根據本發明的鋁乾式塗覆的先質的多個特徵（例如密度、陰離子雜質以及形態）得以改進（參見表 2 和圖 7）。

表2：與基於與Al共沉澱的經典方法相比較，
使用Al乾式塗覆方法的優點

樣品	拍實密度 (g/cm ³)	SO ₄ 雜質 (wt%)	形態
Al共沉澱	0.57	2.46	參見SEM 圖像 (圖7)
Al乾式塗覆	2.24	0.45	

實例 3：

使用實例 1 的 MOOH 先質 ($M = \text{Ni}_{0.46}\text{Mn}_{0.39}\text{Co}_{0.15}$) 作為初級核芯化合物。將如實例 1 中所描述的氧化鋁乾式塗覆應用於該化合物。其結果係製備了塗覆的第二先質。對於 1 莫耳 Ni-Mn-Co 而言，總的鋁含量的範圍各為 0 莫耳 %、1.5 莫耳 %、3 莫耳 %、5 莫耳 % 以及 10 莫耳 %。

對於第二先質中的每一者而言，對共混比率和燒製溫度進行了優化。作為最佳條件，選擇 $T = 990^\circ\text{C}$ 並且鋰比金屬 (Li:M , $M = \text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co} + \text{Al}$) 的化學計量的共混比率 $\text{Li:M} = 1.088$ 。

測試集中在電化學性能以及結構上：

a) 電化學性能：

容量隨著 Al 摻雜水平連續地降低。

第一次充電容量每 1 莫耳 % 鋁摻雜減低 0.5 %。

可逆容量每 1 莫耳 % 鋁摻雜降低約 1 %。

速率性能適度地從 88 % 降低到 85 % (2 C 處的容量相對於 0.1 C 處的容量)。在 4.5 V 下或甚至在 4.6 V 下循環穩定性並沒有改變。

圖 8：展示了電化學性能的進展隨著 Al 摻雜水平（莫耳%）的變化。從上到下顯示了下面的特徵：

- 可逆容量
- Q 不可逆：第一次放電時的不可逆容量，以 %計
- 速率容量：2C 下的容量相對於 0.1 C 下的容量，以 %計
- 衰減速率：在循環 2 和循環 100 之間的容量的損失，以 %計。

b) 結構：

藉由 X 射線分析（Rietveld 精修）對結構進行觀察。所有的材料係單層的相，並且沒有可見的 Al 雜質。單位晶格的體積連續減小，參見表 3。然而，結晶性係類似的並且不依賴于 Al 摻雜水平。表面積並沒有改變並且係在 $0.295\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $0.31\text{ m}^2/\text{g}$ 之間。藉由 SEM 沒有觀察到 Al 摻雜對微晶尺寸、顆粒形狀、或相純度產生的影響。並且可溶性鹼含量不隨 Al 摻雜水平而改變。

表3：結構數據隨著Al摻雜水平（LMNCO材料）的變化

Al (莫耳%)	單位晶格體積 (Å ³)	X射線微晶尺寸 (nm)
0	33.90794	146
1.5	33.87749	140
3	33.86687	149
5	33.80924	150
10	33.77936	151

實例 4：

在實例 3 中，對於具有逐漸增加的鋁含量的一系列樣品，所顯示的是所有最終樣品係單相的並且結晶性隨著鋁摻雜水平的增加而略微增加。這證明了可以從 Al 乾式塗覆的先質得到單相的高度結晶的最終樣品。

然而，在這個實例中使用一高的燒結溫度（990 °C）。下面的實例展示了甚至在低的燒結溫度下可以從 Al 乾式塗覆的先質得到良好結晶的單相樣品。初始的先質核芯係 $M(OH)_2$ ，其中 $M = Ni_{0.8}Co_{0.2}$ ，它係用 Al_2O_3 乾式塗覆的，這產生了每 1 莫耳 Ni + Co 有 0 莫耳 %、3 莫耳 %、5 莫耳 %、10 莫耳 %、15 莫耳 %、20 莫耳 % Al。在氧化鋁塗覆之後，將這些樣品與 $LiOH \cdot H_2O$ 進行混合，並且在 750 °C 在一氧氣流中加熱 12 小時。

圖 9 展示了具有 10 莫耳 %、15 莫耳 % 以及 20 莫耳 % Al 的樣品的 X 射線繞射圖樣（基線：散射角）。所有的圖樣係單相的並且具有表明高度結晶性的窄峰。表 4 列出了單位晶格的體積以及從測量的圖樣的 Rietveld 精修得到的微晶尺寸。晶格常數的大改變與缺少雜質相一起證實了 Al 被摻雜到該晶體結構中而未引起結晶性的顯著降低。顯然，甚至在 750 °C 的低溫可以根據本發明藉由使用乾式塗覆的先質將大量的鋁摻雜到電池陰極材料中。

表4：結構數據隨著Al摻雜水平(LNO材料)的變化

Al (莫耳%)	單位晶格體積 ($\text{\AA}^3$)	射線微晶尺寸(nm)
10	33.5133	146
15	33.4580	130
20	33.3712	130

可替代地，本發明可以藉由下面的條款來說明：

1. 一用於製造鋁摻雜的鋰過渡金屬(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，該先質化合物的每個顆粒包括：

一過渡金屬(M)-氫氧化物或(M)-氧(氫氧)化物核芯；
以及

一覆蓋該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，其中該先質化合物具有一通式 $(\text{M-氫氧化物})_a \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_b$ 或 $(\text{M-氧(氫氧)化物})_a \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_b$ ，其中 $a + (2 * b) = 1$ 。

3. 如條款 2 所述之先質化合物，其中 $b \leq 0.4$ 。

4. 如條款 1 所述之先質化合物，其特徵在於：該過渡金屬(M)係 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z$ ，其中 $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.45$ 以及 $0 < z \leq 0.4$ ，其中 $x + y + z = 1$ 。

5. 如條款 1 所述之先質化合物，其中該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，其中該塗覆層覆蓋這些先質顆粒的每一者的整個外部表面。

7. 如條款 1 所述之先質化合物，具有 3 莫耳 % 或更高的鋁摻雜水平。

8. 如條款 1 所述之先質化合物，其隨著核芯的尺寸增加，該先質化合物中的鋁濃度降低。

9. 如條款 1 所述之先質化合物，其中在一或多個步驟中將該過渡金屬 (M)-氫氧化物或 (M)-氧 (氫氧) 化物核芯與奈米的非聚集的氧化鋁粉末進行混合從而用該塗覆層來乾式塗覆該核芯。

10. 如條款 2 所述之先質化合物，該先質化合物具有組成 $[\text{Ni}_{0.821}\text{Co}_{0.154}(\text{OH})_2]_{0.975+c} \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]_{0.025-(0.5*c)}$ ，其中 $-0.005 \leq c \leq 0.005$ 。

11. 一製備微粒先質化合物之方法，該微粒先質化合物用於製造一鋁摻雜的鋰過渡金屬 (M)-氧化物粉末，該粉末在鋰離子電池中有用於作為一活性的正極材料，所述方法包括以下步驟：

提供一第一數量的氧化鋁粉末，該粉末具有體積 V_1 ；

提供一第一數量的過渡金屬 (M)-氫氧化物、或 (M)-氧 (氫氧) 化物粉末作為一核芯材料，該粉末具有體積 V_2 ；

在一第一乾式塗覆的步驟中將該第一數量的氧化鋁粉末與該第一數量的過渡金屬 (M)-氫氧化物或 (M)-氧 (氫氧) 化物進行混合，其中 $V_1 + V_2 = V$ ；並且

連續混合直至體積 V 減少到 V_3 ，即具有與 V_1 大致相同的值，由此用一非無定形的氧化鋁 Al_2O_3 塗覆層來

覆蓋一過渡金屬(M)-氫氧化物或(M)-氧(氫氧)化物核芯。

12. 如條款 11 所述之方法，進一步包括以下步驟：

提供一第二數量的氧化鋁粉末，該粉末具有體積 V_4 ；

在一第二乾式塗覆的步驟中將該第二數量的氧化鋁粉末與具有體積 V_3 的混合物進行混合；並且

增加塗覆層的氧化鋁水平。

13. 如條款 11 所述之方法，其中繼續該混合步驟直至體積 V 減少到一恒定體積 V_3 ，由此用一非無定形的氧化鋁 Al_2O_3 塗覆層來覆蓋一過渡金屬(M)-氫氧化物或(M)-氧(氫氧)化物核芯。

14. 如條款 11 所述之方法，其中該混合步驟被繼續直至無可見的氧化鋁粉末痕跡剩下。

15. 如條款 11 所述之方法，進一步包括用該氧化鋁 Al_2O_3 塗覆層完全覆蓋該過渡金屬(M)-氫氧化物或(M)-氧(氫氧)化物核芯的步驟，其中該塗覆層具有晶體結構。

16. 如條款 11 所述之方法，進一步包括以下的步驟：將該先質化合物表徵(characterizing)為具有一通式 $(M\text{-氫氧化物})_a \cdot (Al_2O_3)_b$ 或 $(M\text{-氧(氫氧)化物})_a \cdot (Al_2O_3)_b$ ，其中 $a + (2 * b) = 1$ 。

17. 如條款 11 所述之方法，進一步包括以下的步驟：

在一 Henschel 型混合器中將該微粒先質與該氧化鋁粉末混合；並且

在約 1000 rpm 的恒速下將該混合器旋轉約 30 分鐘。

18. 如條款 11 所述之方法，進一步包括在一鹼性氫氧化物以及一螯合劑，如氨，的存在下藉由共沉澱構成該過渡金屬 M 的這些元素的硫酸鹽得到該過渡金屬(M)-氫氧化物或(M)-氧(氫氧)化物的步驟。

19. 如條款 11 所述之方法，其中該氧化鋁粉末係一奈米的煙霧氧化鋁粉末。

20. 一製備微粒先質化合物之方法，該微粒先質化合物用於製造一鋁摻雜的鋰過渡金屬(M)-氧化物粉末，該粉末在鋰離子電池中有助於作為一活性的正極材料，該方法包括下面步驟：使用條款 11 的方法製備一微粒先質化合物，並且隨後將該先質化合物與一鋰先質化合物，例如碳酸鋰和氫氧化鋰，進行混合；並且在空氣流中在 750℃ 至 1200℃ 之間的溫度將該混合物加熱。

【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 係根據本發明的一實施方式在一第一鋁塗覆步驟之前一 MOOH 先質的 SEM（掃描電子顯微鏡）顯微照片。

圖 2 係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 係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（分別係 5 莫耳 % 和 15 莫耳 % 鋁）一 $M(OH)_2$ 先質的 X 射線繞射圖樣。

圖 4 係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 係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 係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 係藉由與 Al 共沉澱製造的一包含 Al 的 NMC 先質（左側圖）以及藉由 Al 乾式塗覆方法製造的一包含 Al 的 NMC 先質（右側圖）的 SEM 顯微照片。

圖 8：隨著 Al 摻雜水平變化之電化學性能的進展。

圖 9：從 Al_2O_3 乾式塗覆的先質製備的摻雜有 10 莫耳 %、15 莫耳 %、20 莫耳 % Al 摻雜的 $LiMO_2$ 的 X 射線繞射圖樣。在 18 度處該 003 峰顯示出約 50% 的高度。

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：100128683

※申請日：100 年 08 月 11 日

※IPC 分類：

H01M 4/525 (2006.01)
4/391 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

經鋁乾式塗覆之陰極材料先質

Aluminum dry-coated cathode material precursors

二、中文發明摘要：

一種用於製造鋁摻雜的鋰過渡金屬(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活性的正極材料，該微粒先質化合物包括一過渡金屬(M)-氫氧化物或(M)-氧(氫氧)化物的核芯以及覆蓋該核芯的非無定形的氧化鋁塗覆層。在一或多個步驟中藉由提供其中將該微粒先質核芯化合物與氧化鋁粉末進行混合的一鋁乾式塗覆方法，可以實現比已知習知技術更高的鋁摻雜水平(level)。在這些塗覆步驟中該氧化鋁的晶體結構得以維持，並且每個混合的過渡金屬先質顆粒的核芯被一包含結晶的氧化鋁奈米顆粒的塗覆層包圍。隨著該核芯尺寸增加，塗覆層中的鋁濃度降低。

三、英文發明摘要：

A particulate precursor compound for manufacturing an aluminum doped lithium transition metal (M)-oxide powder usable as an active positive electrode material in lithium-ion batteries includes a transition metal (M)-hydroxide or (M)-oxyhydroxide core and a non-amorphous aluminum oxide coating layer covering the core. By providing an aluminum dry-coating process where the particulate precursor core compound is mixed with alumina powder in one or more procedures, higher doping levels of aluminum compared to the known prior art may be achieved. The crystal structure of the alumina is maintained during the coating procedures and the core of each mixed transition metal precursor particle is surrounded by a coating layer containing crystalline alumina nano particles. The aluminum concentration in the coating layer decreases as the size of the core increases.

七、申請專利範圍

1. 一種用於製造鋁摻雜的鋰過渡金屬(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，該先質化合物的每個顆粒包括：

過渡金屬(M)-氫氧化物或(M)-氧(氫氧)化物核芯；以及

覆蓋該核芯的非無定形的(non-amorphous)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，其中該先質化合物具有通式 $(\text{M-氫氧化物})_a \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_b$ 或 $(\text{M-氧(氫氧)化物})_a \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_b$ ，其中 $a + (2 \cdot b) = 1$ ，並且較佳地 $b \leq 0.4$ 。

3. 如申請專利範圍第2項之先質化合物，其具有式 $[\text{Ni}_{0.821}\text{Co}_{0.154}(\text{OH})_2]_{0.975+c} \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]_{0.025-(0.5 \cdot c)}$ ，其中 $-0.005 \leq c \leq 0.005$ 。

4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之先質化合物，其中該過渡金屬(M)係 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z$ ，其中 $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.45$ 以及 $0 < z \leq 0.4$ ，其中 $x + y + z = 1$ 。

5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之先質化合物，其中該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5項中任一項之先質化合物，其中該塗覆層覆蓋這些過渡金屬(M)-氫氧化物或(M)-氧(氫氧)化物核芯的每一者的整個外表面。

7. 如申請專利範圍第1至6項中任一項之先質化合物，該先質化合物具有至少3莫耳%的鋁摻雜水平

(level)。

8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之先質化合物，其中隨著該核芯的尺寸增加，該微粒先質化合物中的鋁濃度降低。

9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之先質化合物，其中在一或多個步驟中將該過渡金屬(M)-氫氧化物或(M)-氧(氫氧)化物核芯與氧化鋁粉末進行混合從而用該塗覆層乾式塗覆該核芯。

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之方法，該微粒先質化合物用於製造鋁摻雜的鋰過渡金屬(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，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 V_1 ，該氧化鋁粉末較佳是奈米的非聚集的粉末；

提供第一數量的過渡金屬(M)-氫氧化物或(M)-氧(氫氧)化物粉末作為核芯材料，該粉末具有體積 V_2 ；

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

連續混合直至該體積 V 減少到一恒定體積 V_3 ，體積 V_3 小於 V ，由此以非無定形的氧化鋁 Al_2O_3 塗覆層覆蓋該過渡金屬 (M)-氫氧化物或(M)-氧(氫氧)化物核芯材料。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，進一步包括以

下步驟：

提供第二數量的氧化鋁粉末，該粉末具有體積 V_4 ；

在第二乾式塗覆步驟中將該第二數量的氧化鋁粉末與具有該體積 V_3 的混合物進行混合；並且增加塗覆層的氧化鋁水平。

12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之方法，進一步包括用該氧化鋁 Al_2O_3 塗覆層完全覆蓋該過渡金屬(M)-氫氧化物或(M)-氧(氫氧)化物核芯的步驟，其中該塗覆層具有晶體結構。

13. 如申請專利範圍第 10 至 12 項中任一項之方法，進一步包括下面的步驟，將該先質化合物表徵(characterizing)為具有通式 $(M\text{-氫氧化物})_a \cdot (Al_2O_3)_b$ 或 $(M\text{-氧(氫氧)化物})_a \cdot (Al_2O_3)_b$ ，其中 $a + (2 * b) = 1$ 。

14. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之方法，其中繼續該混合步驟直至無可見的氧化鋁粉末痕跡剩下。

15. 如申請專利範圍第 10 至 14 項中任一項之方法，進一步包括以下步驟：藉由在鹼性氫氧化物和螯合劑，例如氨，的存在下將構成該過渡金屬 M 的這些元素的硫酸鹽進行共沉澱而得到該過渡金屬(M)-氫氧化物或(M)-氧(氫氧)化物。

16. 一種如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之先質化合物之用途，用於藉由將該先質化合物與鋰先質化合物，較佳地碳酸鋰和氫氧化鋰之一，進行混合；並且隨後在空氣流中在 750°C 與 1200°C 之間的溫度將該混合物加熱

來製造鋁塗覆的鋰過渡金屬(M)-氧化物粉末。

圖 1

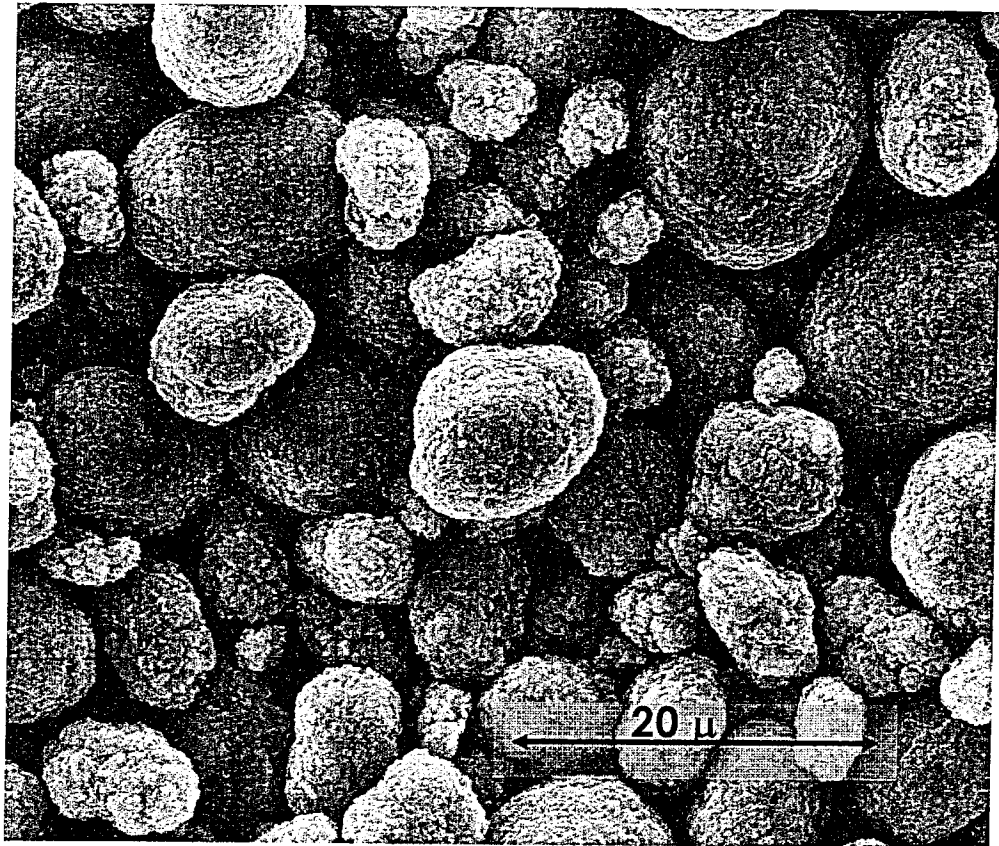


圖2

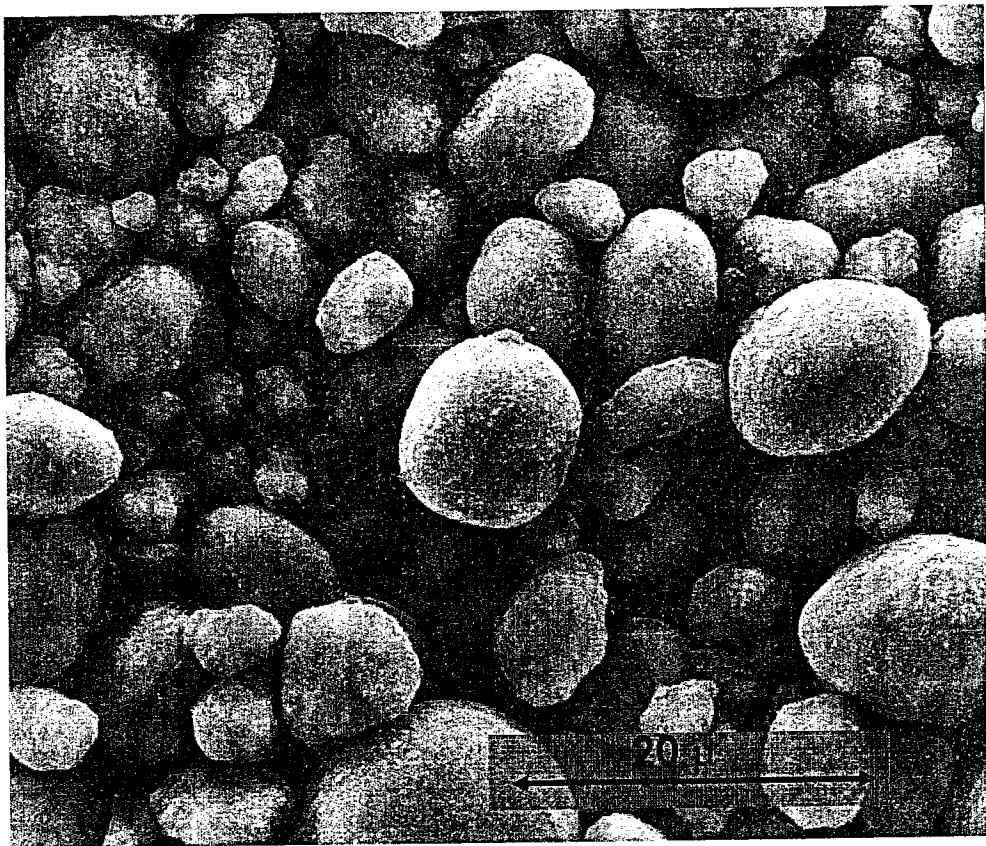


圖 3

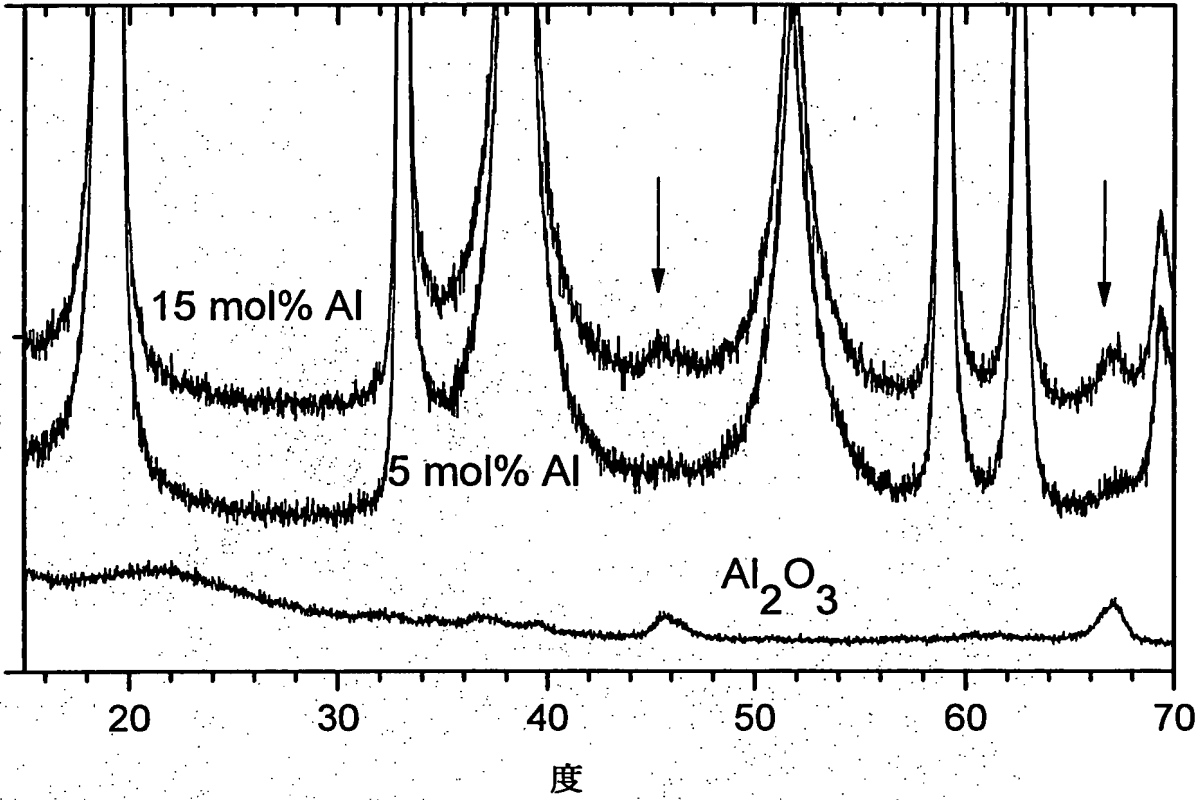


圖4

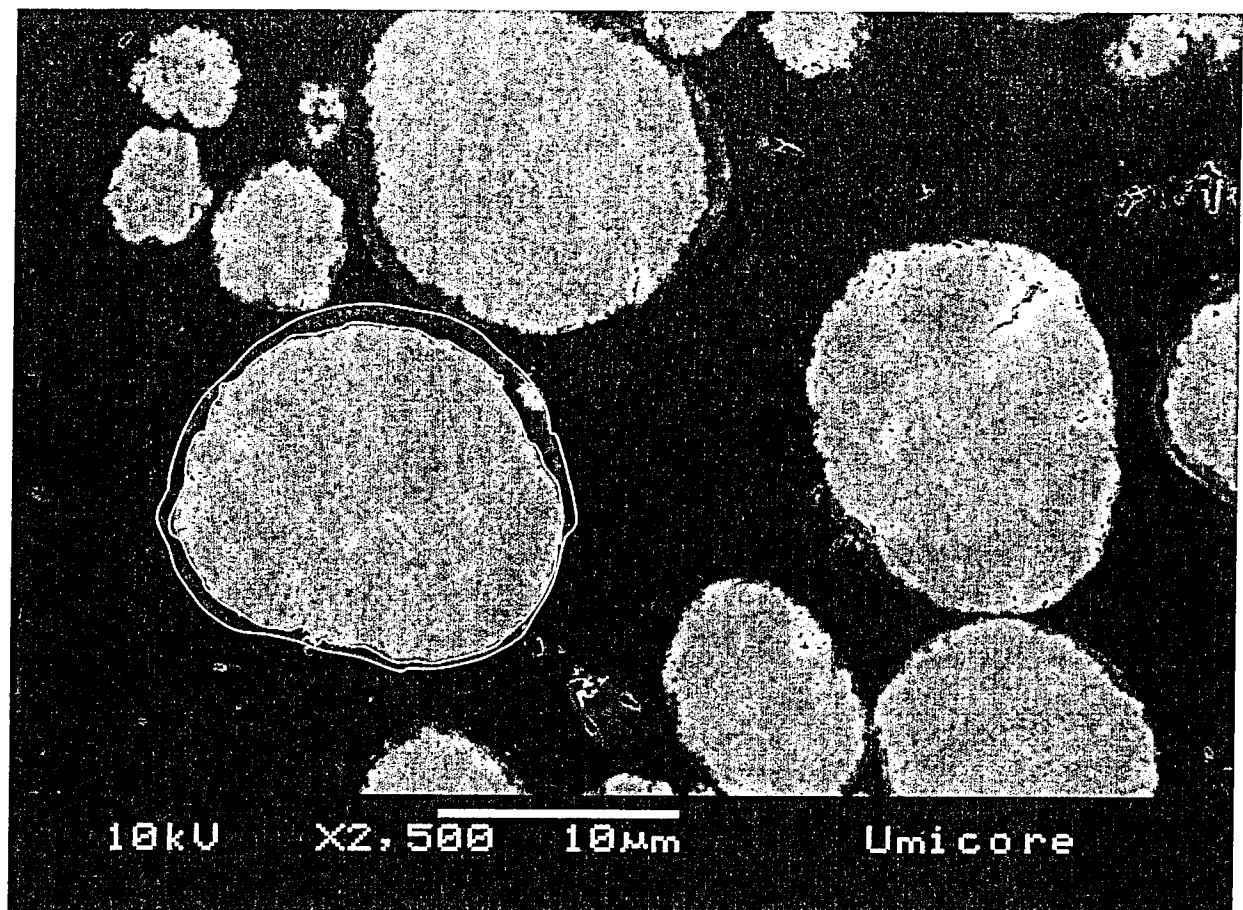


圖5

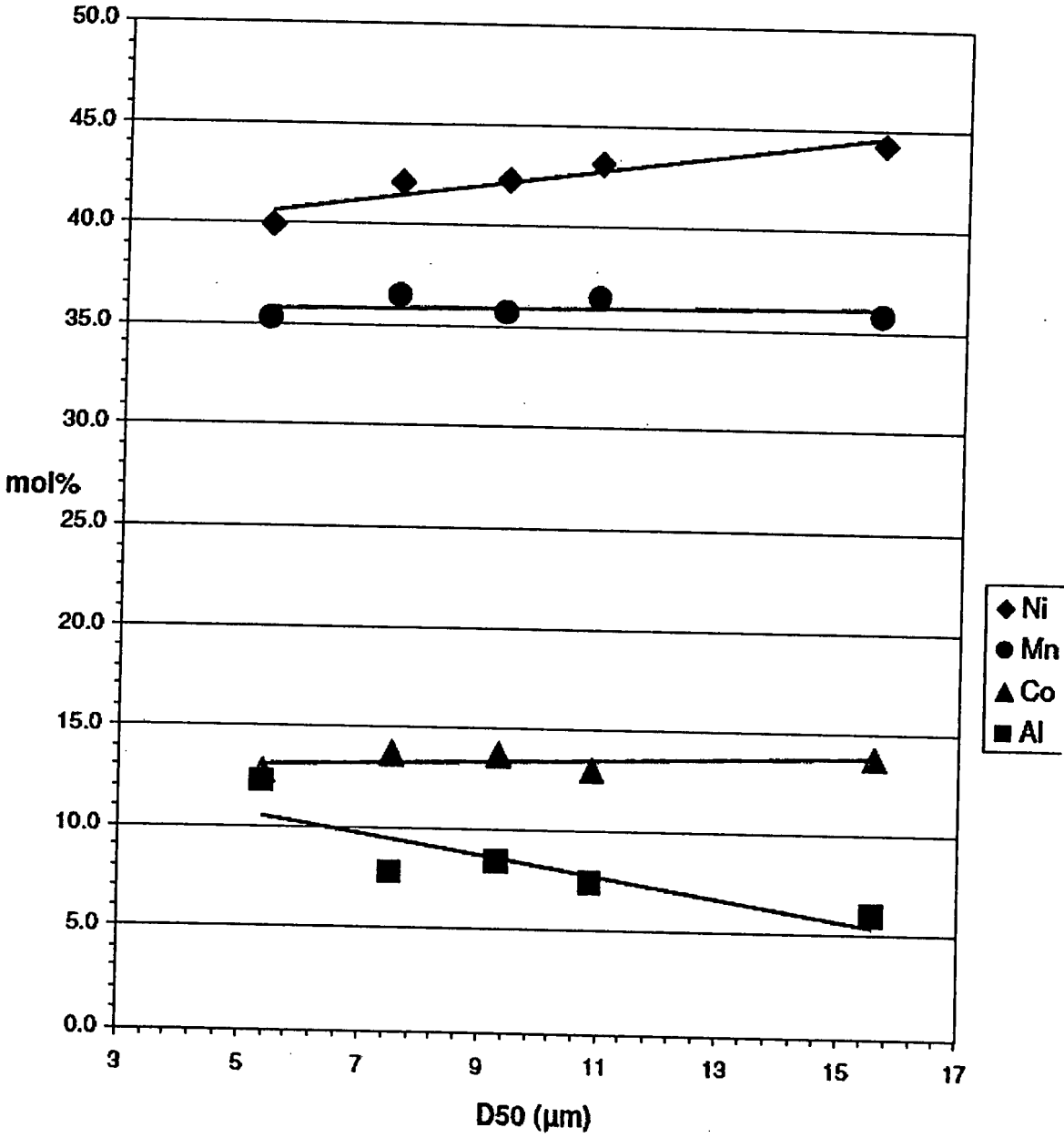


圖 6

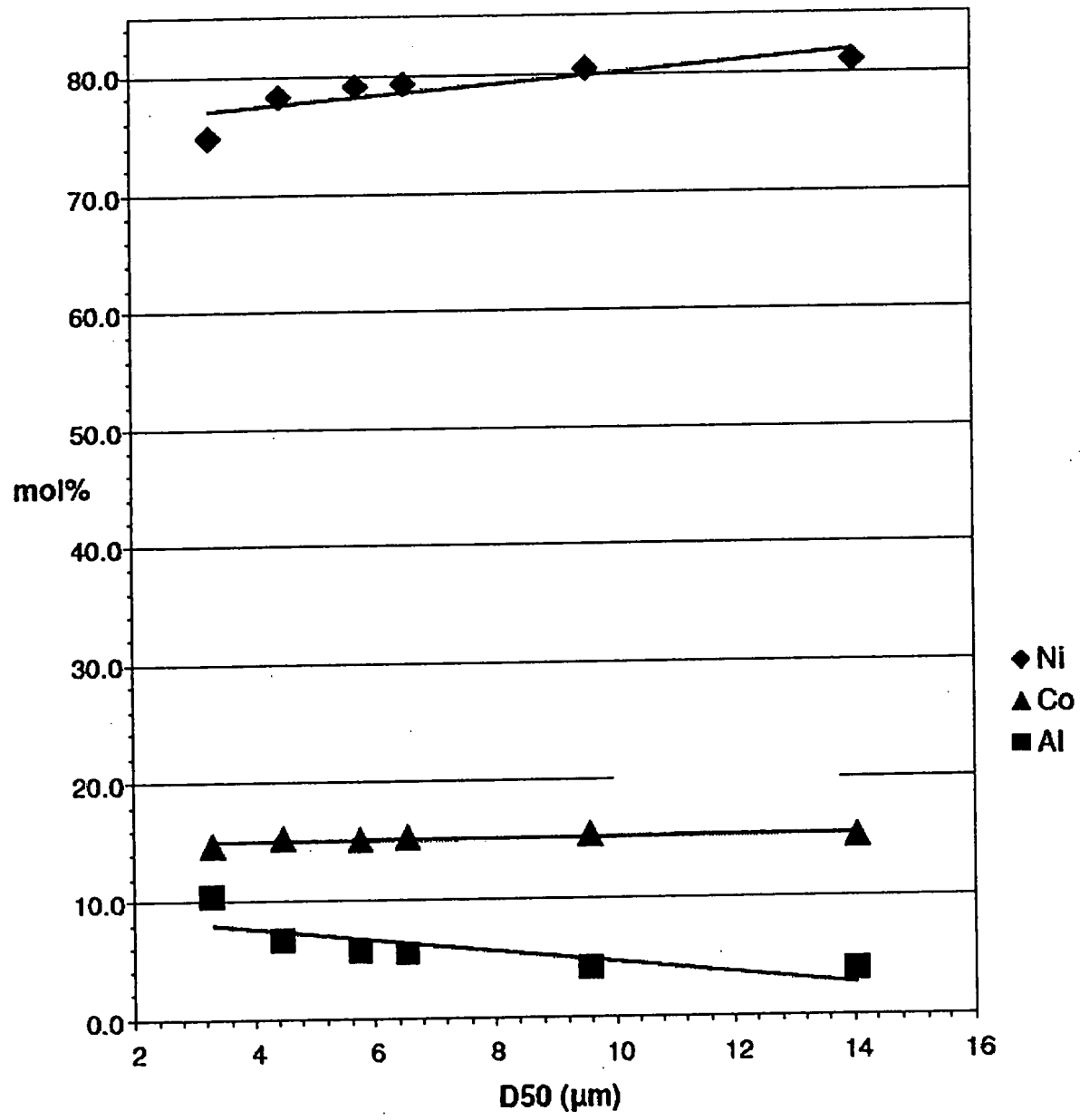


圖 7

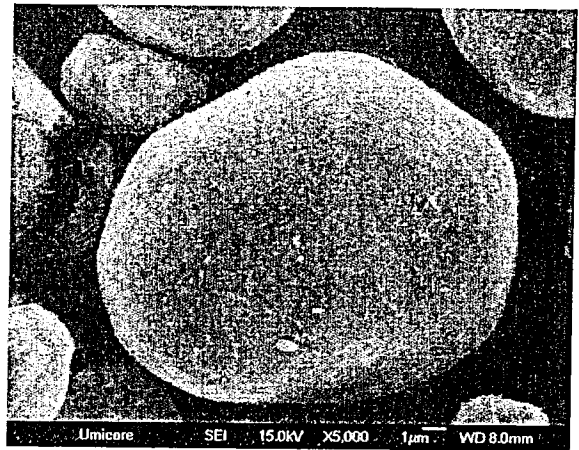
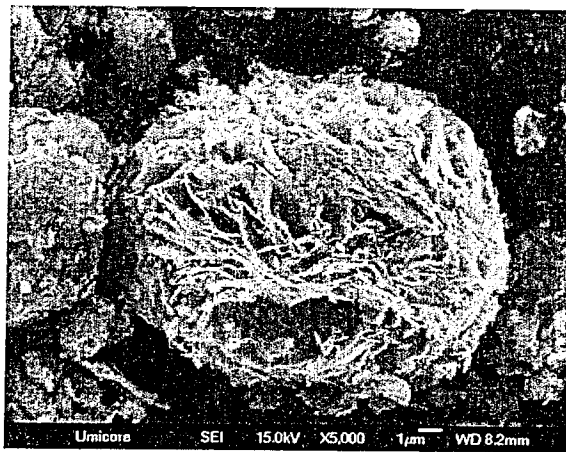


圖 8

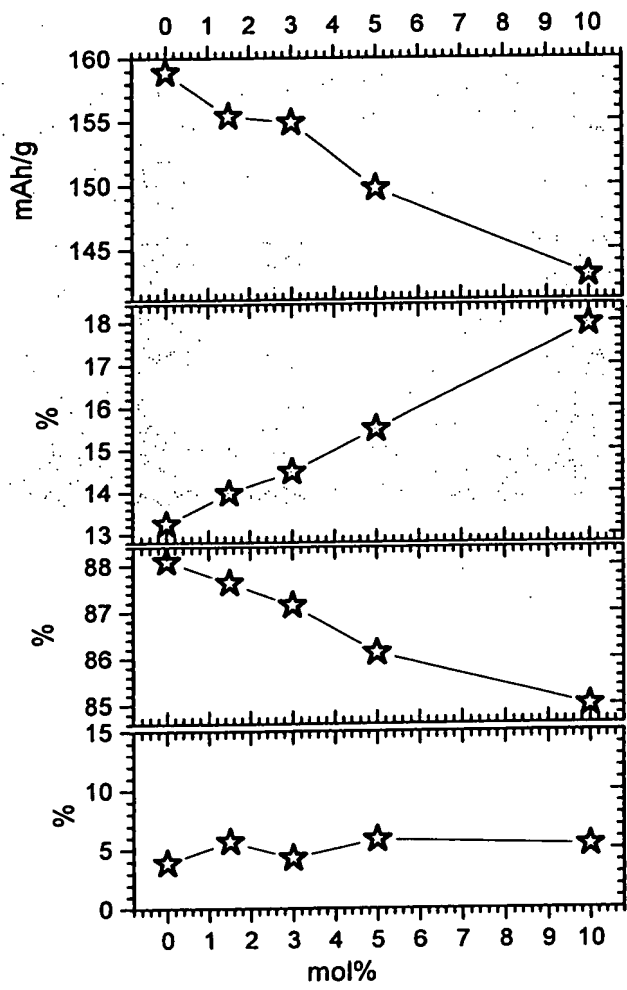
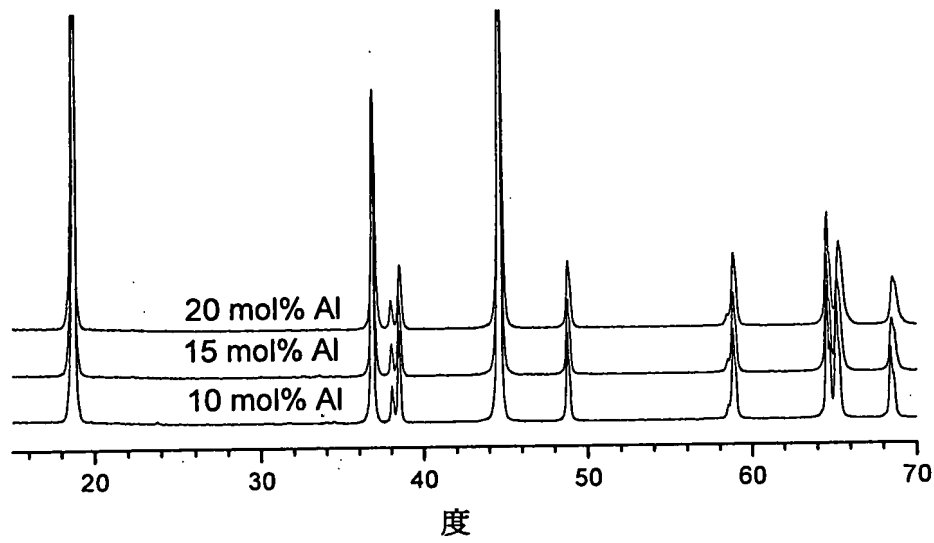


圖 9



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