



(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 202044656 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：109115823

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 13 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/485 (2010.01)**H01M4/525 (2010.01)**H01M10/0525(2010.01)*

(30)優先權：2019/05/21 美國

62/850,777

(71)申請人：加拿大商納諾萬麥帝瑞爾公司 (加拿大) NANO ONE MATERIALS CORP. (CA)
加拿大(72)發明人：康貝爾 史帝芬 CAMPBELL, STEPHEN (CA)；泰拉依 耶羅和 TALAIE, ELAHE
(CA)；伊斯馬艾利雅德 阿默 ESMAEILIRAD, AHMAD (IR)

(74)代理人：趙鳳銘

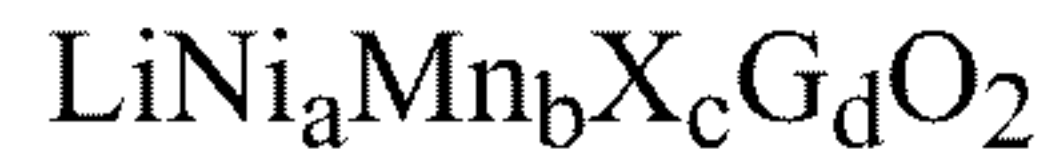
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：7 共 35 頁

(54)名稱

改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料

(57)摘要

本發明提供一種改良的陰極材料，其特別適用於鋰離子電池。該陰極材料包括含有由以下分子式定義的氧化物顆粒：



其中 G 是一可選的摻雜劑；X 為 Co 或 Al； $a \geq 0.5$ ； $b+c+d \leq 0.5$ ；和 $d \geq 0.1$ 。每個顆粒包括覆蓋在該顆粒表面的塗層，其中該塗層包括選自於包含鈮、鉭和鈮組成的組群的金屬氧化物鹽。一團聚體包含該顆粒，其中該團聚體包含間隙界面。該間隙界面包含在相鄰顆粒上的相鄰塗層。

指定代表圖：

符號簡單說明：

10:顆粒

12:塗層

14:間隙界面

15:間隙表面

16:團聚體

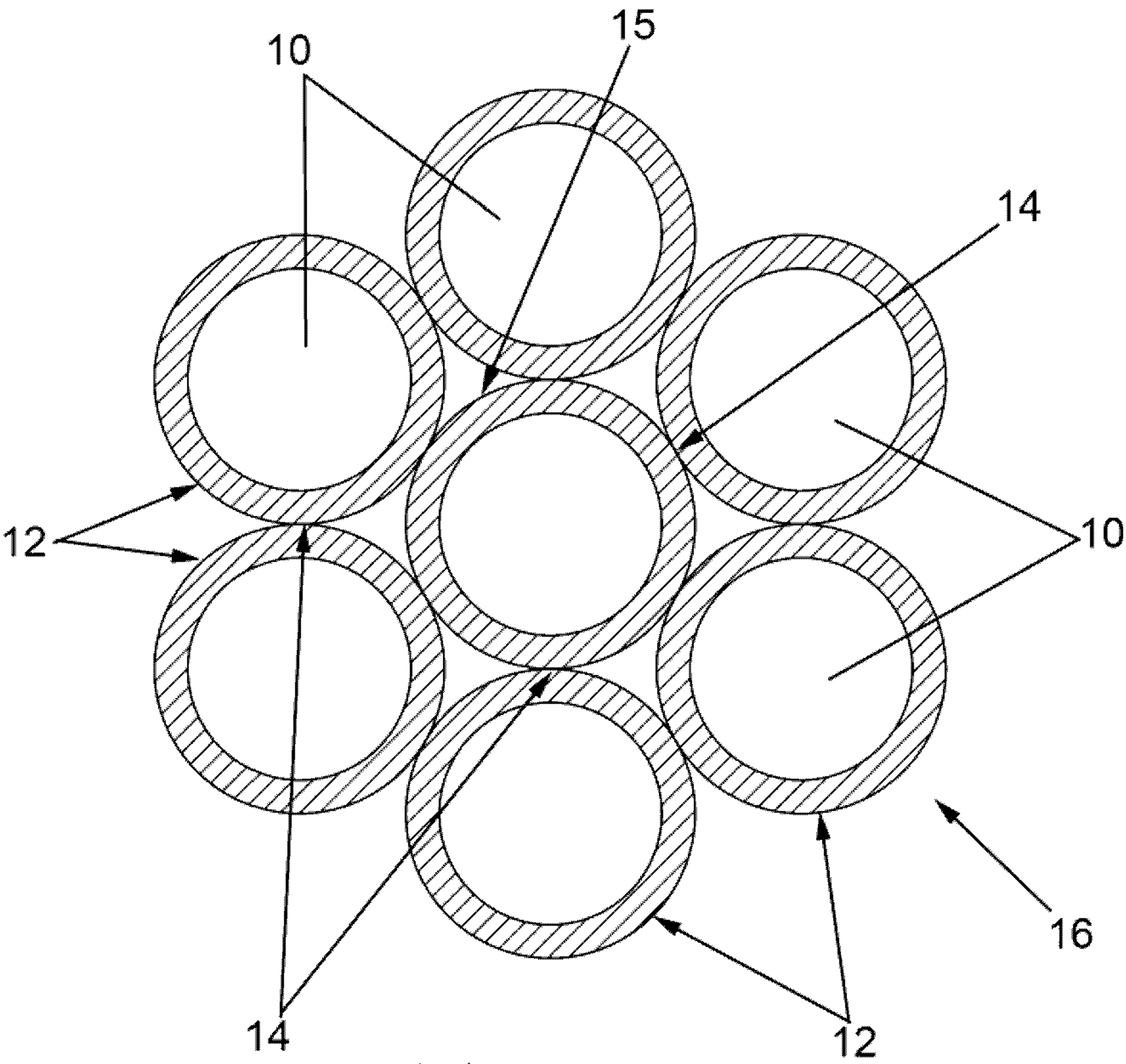


圖3



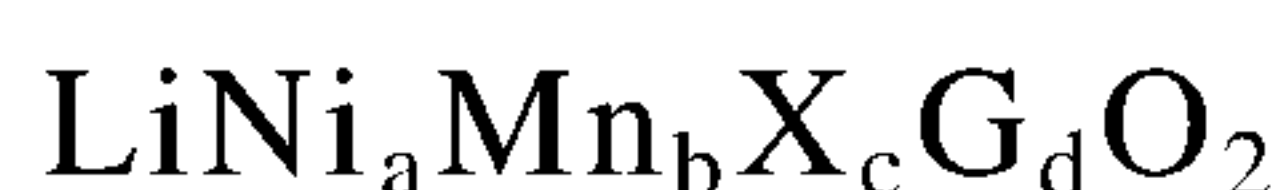
202044656

【發明摘要】

【中文發明名稱】改善電池性能的穩定化高鎳NMC陰極材料

【中文】

本發明提供一種改良的陰極材料，其特別適用於鋰離子電池。該陰極材料包括含有由以下分子式定義的氧化物顆粒：



其中 G 是一可選的摻雜劑；X 為 Co 或 Al； $a \geq 0.5$ ； $b+c+d \leq 0.5$ ；和 $d \leq 0.1$ 。每個顆粒包括覆蓋在該顆粒表面的塗層，其中該塗層包括選自於包含鈮、鉭和鋮組成的組群的金屬氧化物鹽。一團聚體包含該顆粒，其中該團聚體包含間隙界面。該間隙界面包含在相鄰顆粒上的相鄰塗層。

【指定代表圖】圖3

【代表圖之符號簡單說明】

10：顆粒

12：塗層

14：間隙界面

15：間隙表面

16：團聚體

【發明說明書】

【中文發明名稱】改善電池性能的穩定化高鎳NMC陰極材料

【技術領域】

[0001] 本發明請求2020年5月21日所提交的美國臨時專利申請案號62/850,777的優先權，該申請案在本文中引用為參考案。

[0002] 本發明涉及高鎳NMC的形成，該高鎳NMC具有優異的穩定性，從而能夠進行許多充電/放電循環。

【先前技術】

[0003] 包含鎳，錳和鈷的陰極材料，被稱為NMC，已被證明非常適合於多種應用。高鎳NMC由於其預期的高充電容量而特別理想。不幸的是，事實證明，若基於過渡金屬的NMC中的鎳含量超過50摩爾%時是不穩定的，因此高鎳NMC的成功受到限制。雖然鈮酸鋰塗層減輕了高鎳NMC的缺陷，但充電循環數仍然不足。

[0004] 不受限於理論，在形成高鎳NMC的過程中據推測顆粒會發生團聚。由於這種團聚發生在鈮酸鋰塗層形成之前，因此如圖1所示，對團聚體進行了塗層。在圖1中，顆粒10的團聚體8在表面形成一塗層12。在團聚顆粒的內部區域中，在顆粒之間間隙界面14處以及在顆粒在未塗覆鈮酸鋰的間隙表面15處，具有未覆蓋區。如果團聚體不受擾動，則內部未覆蓋區域將不受影響。不幸的是，在形成陰極的過程中，顆粒可能至少部分解聚，從而導致具有未塗覆表面11的顆粒，如圖2所示，其中未塗覆表面可能源自未塗覆的間隙界面或間隙表面。據信還有另一種擾動是充電週期，假定該充電週期也引起一些解聚或至少在顆粒邊界處充

分分離以致有效地暴露該顆粒的未塗覆區域。該未塗覆區域據信是高鎳NMC降解的來源，特別是與液體電解質一起使用時。

[0005] 本發明提供了一種改進的高鎳NMC，其中單個顆粒被塗覆並且被塗覆的單個顆粒形成團聚。因此，在陰極形成和充電/放電的正常過程中，任何解聚的顆粒都具有整個表面被塗覆的狀態，從而減輕了顆粒上未塗覆區域的影響。

【發明內容】

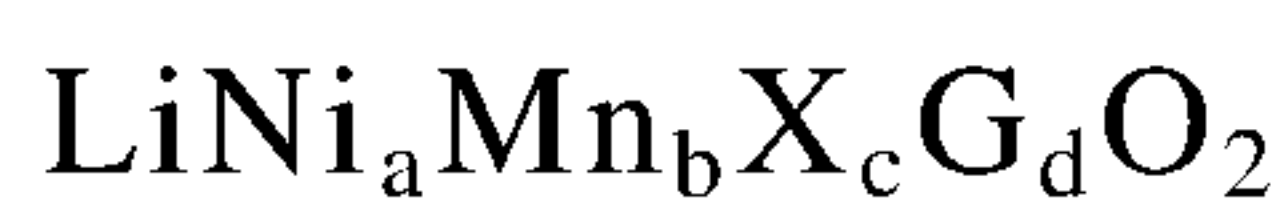
[0006] 本發明的目的是提供一種用於鋰離子電池的改良高鎳NMC陰極。

[0007] 本發明的一個特定目的是提供一種用於鋰離子電池的高鎳NMC陰極，該陰極對於諸如重複的放電/充電循環之類的擾動是穩定的，從而提供了具有優異性能和使用壽命長的高鎳NMC。

[0008] 一個特別的特徵是在陰極材料的顆粒的間隙界面和表面上摻入了穩定塗層，其中該塗層抑制了降解，特別是抑制了液體電解質侵蝕所引起的降解。

[0009] 本發明的一實施例是提供一種改良的陰極材料，用於鋰離子電池，其包括：

包含由以下分子式定義的氧化物顆粒：



其中 G 是可選的摻雜劑；

X 為 Co 或 Al；

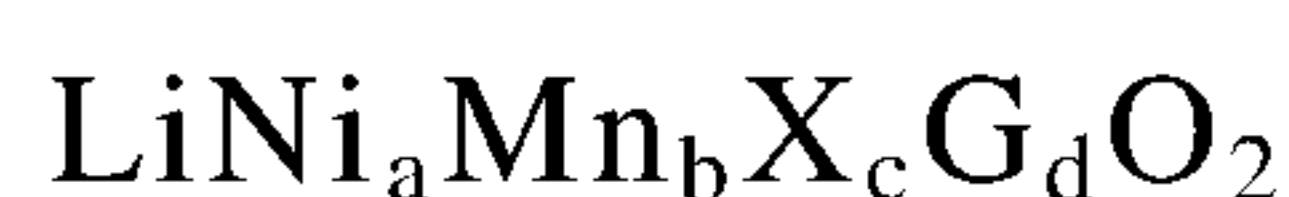
$a \geq 0.5$ ；

$b + c + d \leq 0.5$ ；

$d \leq 0.1$ ；及

該顆粒的每個顆粒均包括覆蓋該顆粒表面的塗層，其中該塗層包括選自於包含鈮，鉭和鈮組成的組群的金屬氧化物鹽。一團聚體包含該顆粒，其中該團聚體包含間隙界面。該間隙界面包含在相鄰的該顆粒上的相鄰塗層。

[0010] 本發明另一實施例提供了一個團聚體，該團聚體包括含有以下分子式定義的氧化物顆粒：



其中 G 是可選的摻雜劑；

X 為 Co 或 Al；

$a \geq 0.5$ ；

$b+c+d \leq 0.5$ ； 及

$d \leq 0.1$ ；

其中該顆粒聚集形成該團聚體；和

一塗層材料，形成在該團聚體中相鄰顆粒之間。

【圖式簡單說明】

[0011]

圖 1 是現有技術的示意圖。

圖 2 是現有技術的示意圖。

圖 3 是本發明實施例的示意圖。

圖 4 顯示一分離顆粒包括一塗層的示意圖。

圖 5 圖示本發明實施例優點的圖形。

圖 6 圖示本發明實施例優點的圖形。

圖 7 圖示本發明實施例優點的圖形。

【實施方式】

[0012] 本發明係關於用於鋰離子電池的改良陰極，特別是用於鋰離子電池的高鎳NMC或NCA陰極。更具體地，本發明針對用於鋰離子電池的高鎳陰極，該高鎳陰極包括在形成團聚物的顆粒的間隙界面和間隙表面上的塗層，其中該塗層抑制空間電荷區域的形成和表面的降解。

[0013] 在一較佳實施例中，本發明的鋰金屬化合物由以下分子式定義：



其中 G 是可選的摻雜劑；

X 為 Co 或 Al；

$a \geq 0.5$ ；

$b+c+d \leq 0.5$ ；

$d \leq 0.1$ 。

[0014] 一個優選的實施例是高鎳NMC，其中X為Co， $0.5 \leq a \leq 0.9$ ，更優選為 $0.58 \leq a \leq 0.62$ ，以NMC 622表示之，或 $0.78 \leq a \leq 0.82$ ，以NMC 811表示之。

[0015] 在整個說明書的分子式中，可以理解鋰在陽極和陰極之間係可移動的，故鋰係被定義成可化學計量地平衡電荷。因此，在任何給定時間，陰極可相對地富鋰或相對地貧鋰。在貧鋰的陰極中，鋰將低於化學計量平衡，並且在充電時，鋰可能高於化學計量平衡。同樣，在整個說明書中列出的配方中，金屬係表示為電荷平衡，但要理解的是，由於無法在實務中製定出理想的平衡化學計量，通過元素分析確定該金屬可能略微富含或略微耗盡。在整個說明書中，特別敘述的配方旨在表示金屬的摩爾比在10%以內。例如，對於 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ，每種金屬均指化學計量的10%以內，因此 $\text{Ni}_{0.6}$ 代表 $\text{Ni}_{0.54}$ 至 $\text{Ni}_{0.66}$ 。

[0016] 可以添加摻雜劑以增強氧化物的性質，例如電子導電性和穩定性。摻雜劑優選是與主要鎳，錳和鈷或鋁一起添加的替代摻雜劑。摻

雜劑在氧化物中的含量以不超過10摩爾%為佳，優選地不超過5摩爾%。優選的摻雜劑包括Al，Gd，Ti，Zr，Mg，Ca，Sr，Ba，Mg，Cr，Cu，Fe，Zn，V，Bi，Nb和B，其中Al和Gd是特別優選的。

[0017] 陰極由包含Li，Ni，Mn，Co或Al的鹽的氧化物前驅物形成，本文中將更充分地予以描述。煅燒氧化物前驅物以形成作為鋰金屬氧化物的陰極材料。

[0018] 陰極材料的顆粒塗覆有鈮，釩或鉭的金屬氧化物，最優選的是鈮酸鋰(LiNbO_3)。該塗層隨後提供鈍化，以在特別是使用諸如碳酸亞乙酯(EC)：碳酸二亞乙酯(DEC) 1：1之類的液態電解質時可防止降解，以及在使用固態電解質時可降低空間電荷電阻。

[0019] 參閱圖3，其顯示本發明整體非限制性組件的實施例。在圖3中，其顯示團聚體16的斷面示意圖。團聚體包括多數個顆粒10，該顆粒的整個表面塗覆有保護性塗層12。整個表面塗覆的優點是在可在間隙界面14包括塗層，且在間隙表面15包括塗層。圖4顯示完全分離的顆粒，其目的是為了討論理解顆粒並不須要完全解離的狀況下，大部分的擾動即會使顆粒的表面曝露出或使本發明中的顆粒上的塗層曝露出。為了說明和討論的目的，相鄰顆粒的塗層係示意成不同和可區分的。在實際樣品中，塗層可能在相鄰顆粒之間形成均質層，而無法區分相鄰顆粒塗層之間的限定屏障。換句話說，該塗層可以通過視覺和光譜技術來區分其係為不同的塗層，或者該塗層可以呈現為連續的塗層材料。

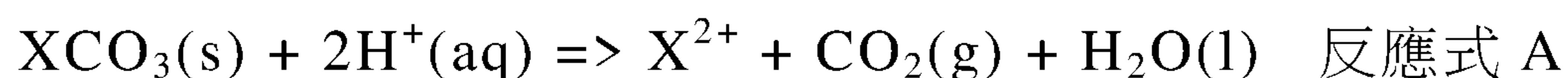
[0020] 為了本發明的揭露目的，團聚體の間隙界面被定義為相鄰顆粒間的接觸點、相鄰顆粒的塗層間的接觸點或顆粒與相鄰顆粒的塗層間的接觸點。為了本發明的揭露目的，團聚體の間隙表面定義為不與相鄰顆粒或相鄰顆粒間的塗層接觸的顆粒的表面或顆粒的塗層的表面。

[0021] 塗層在整個顆粒上的優選厚度為5到10奈米。

[0022] 氧化物前驅物係通過鹽在反離子存在下的反應所形成，該反離子形成相對不溶的鹽。據信該相對不溶的鹽是通過奧斯特瓦爾德熟化最終沉澱為有序晶格，而形成懸浮晶體。為了本發明的目的，將優選為錳和鎳的鹽以及可選地鈷或鋁的鹽，混合在包含反離子的溶液中，可以使錳，鎳和鈷或鋁以足以使晶體生長的速率沉澱。錳，鎳，鈷或鋁的可溶反離子是指在20°C下的溶解度為每100克溶劑至少0.1克鹽，包括乙酸鹽、硝酸鹽或碳酸氫鹽。這些金屬沉澱於不溶性鹽時，在20°C時其溶解度小於每100克溶劑0.05克鹽，包括碳酸鹽和草酸鹽。

[0023] 本發明的一個特別的優點是將形成前驅物的那些材料在顆粒形成團聚體之前添加到塗層中，從而允許在顆粒的表面上形成完整的塗層。乾燥後，顆粒團聚，但是顆粒的表面事先被塗層覆蓋，從而消除了未塗覆的間隙界面和間隙表面的形成。相反地，現有技術的方法在團聚後摻入了塗層前驅物，導致形成了未塗覆的間隙界面和間隙表面。替代地，現有技術可能依賴於塗料大量形成於表面，但無法在至少間隙界面處有效地形成塗層。

[0024] 本發明的整個反應依序包括兩個次級反應，第一個反應是在過量多羧酸的存在下消化碳酸鹽原料，如反應式A所示：



其中 X 代表適用於陰極材料的金屬，優選地係選自 Li₂，Ni，Mn，Co 或 Al。在反應式 A 中，酸被多羧酸釋放，為簡化起見，多羧酸在反應式 A 中未另外表示。反應式 A 的結果是溶液中的金屬鹽，其中該鹽被去質子化的多羧酸螯合，如反應式 B 所示：



其中 R¹ 代表包含多羧酸鹽的烷基鏈。X(OOCR₁COO)代表的鹽在有序晶格中沉澱，如本文其他地方所述。

[0025] 反應式 A 的金屬碳酸鹽可以被金屬乙酸鹽諸如 $\text{Li}(\text{O}_2\text{CCH}_3)$ ， $\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 或 $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 取代，其可以以水溶液或固體材料的形式添加。

[0026] 如果需要的話，由於簡單和精確控制 pH 的能力提高，可以用氫氧化銨調節 pH。在現有技術的方法中，氫氧化銨的使用存在困難，這是由於 NH_3 與水溶液中的鎳絡合的傾向，如以下反應式所示：

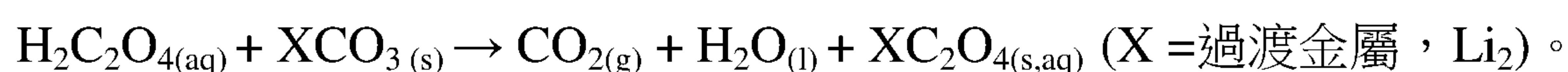


結果是鎳沉澱不完全，這使最終氧化物前驅物的化學計量的確定性和控制性變得複雜。多羧酸，尤其是草酸，配位鎳有效地優於 NH_4^+ ，從而提高了沉澱速率以及將鎳摻入有序氧化物前驅物中的速度。多羧酸的優先沉澱將反應驅使鎳沉澱，並避免使用氫氧化銨。

[0027] 在多羧酸存在下的碳酸鹽消化過程包括優選在水存在下將金屬碳酸鹽和草酸合併到反應中，然後攪拌。然後將漿液乾燥，優選地通過噴霧乾燥，然後煅燒。煅燒溫度可以在 400 至 1000°C 之間變化，以形成具有不同結構特性的材料。

[0028] 碳酸鹽消解過程的一個特殊特徵是，不需要進行研磨或混合前驅物粉末、過濾漿液或倒出上清液，即使需要也可以進行這些步驟。

[0029] 以草酸鹽為例的碳酸鹽消解過程或消解(水解)-沉澱反應可以通過以下方程式描述，優選地在水存在下發生：



[0030] 不限於理論，假設草酸水解碳酸鹽以形成 $\text{CO}_{2(\text{g})}$ ， $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ ，和金屬離子。然後將過渡金屬離子沉澱為草酸金屬鹽。草酸鋰可能會沉澱或保持溶於水，具體取決於水含量。預計在噴霧乾燥過程中，可溶性草酸鋰會被塗覆在過渡金屬草酸鹽顆粒上。不需要完全溶解金屬碳酸鹽或草酸，因為水只是一種介質，可以消化金屬碳酸鹽並以可控的方式沉

澱出金屬草酸鹽，從而實現成核和晶體生長。消化(水解)-沉澱反應的速率取決於溫度、水含量、pH、氣體引入及原料的晶體結構和形態。

[0031] 該反應可以在10-100°C的溫度範圍內完成，在一個實施例中，由於增加的消化反應速率，首選水的回流溫度。

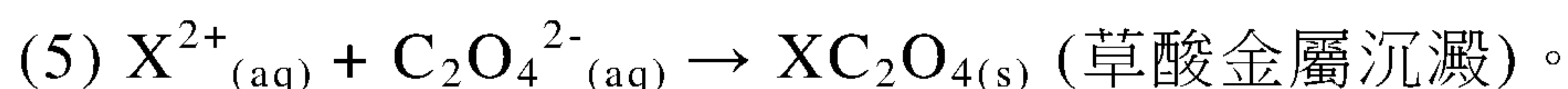
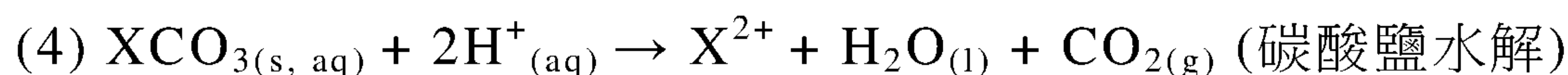
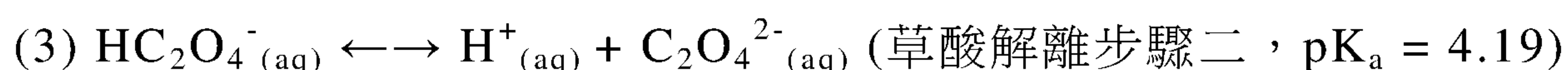
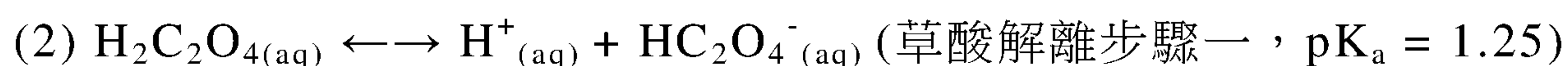
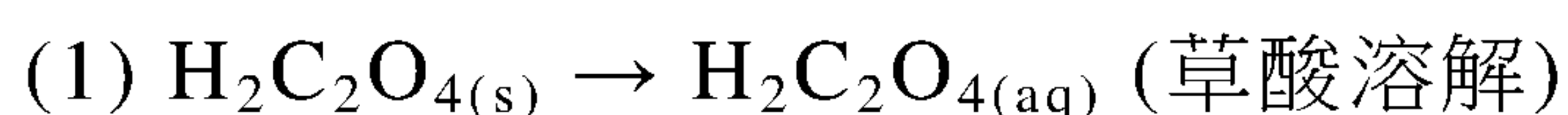
[0032] 對於每1克的草酸，水含量可在約1至約400ml之間變化，首選地由於增加的反應速率而降低水含量，並且隨後必須除去較少的水。

[0033] 溶液的pH可以在0到12之間變化。碳酸鹽消解過程的一個特殊優點是，無需額外的pH控制即可進行反應，從而簡化了過程，並且無需進行額外的過程控制或添加。

[0034] 儘管該反應可以在未處理的大氣中進行，但是在一些實施例中可以使用其他氣體，例如CO₂，N₂，Ar，其他惰性氣體或O₂。在一些實施例中，首選地將N₂和CO₂鼓入溶液中，因為它們可以稍微增加沉澱的金屬草酸鹽的結晶度。

[0035] 由於溶解度和粒徑以及粒徑範圍的差異，諸如無定形與結晶碳酸鹽原料之類的前驅物的結晶度和形態可影響消解速率。

[0036] 碳酸鹽消化過程是通過從固體碳酸鹽原料到固體草酸鹽前驅物材料的層級式平衡進行。為了討論的目的，可以根據以下反應式藉由幾個不同過程定義該程序，但不限於此：



[0037] 為了討論和解釋的目的，該反應係逐步編寫，但應理解在操作反應條件下，該反應可以同時發生。通過改變不同的反應參數，例如水含量/離子強度、過量草酸含量、批料大小、溫度、環境、反應混合物

回流、pH控制等，可以控制每個步驟的速率以及其他所需參數，例如固體內容可以優化。

[0038] 碳酸鹽消化過程可描述為層級式平衡，如上述反應4中該從溶液中釋出 $\text{CO}_{2(g)}$ ，以及如上述反應5沉澱出高度不溶的金屬草酸鹽。 CO_2 釋出和沉澱兩者使得反應完成。

[0039] 碳酸鹽的水解速率與金屬碳酸鹽的 K_{sp} 相關，為方便起見提供以下信息：

碳酸鋰， Li_2CO_3 ， 8.15×10^{-4} 極快(幾秒至幾分鐘)；

碳酸鎳(II)， NiCO_3 ， 1.42×10^{-7} 快速(分鐘)；

碳酸錳(MnCO_3)， 2.24×10^{-11} 速度慢(小時至天)；和

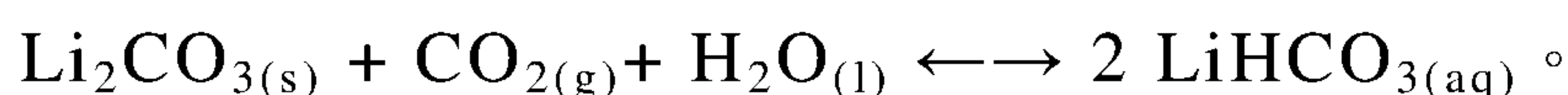
氫氧化鋁(Al(OH)_3)， 3×10^{-34} 極慢。

[0040] 共沉澱的均質性可能取決於碳酸鹽水解的速率。例如，如果碳酸鎳(II)在碳酸錳(II)之前完全水解，則隨後可能分別以 NiC_2O_4 和 MnC_2O_4 的形式沉澱。

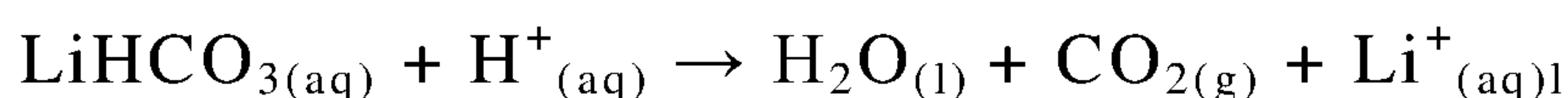
[0041] 可以控制溫度，因為它影響草酸的溶解速率、碳酸鹽水解和金屬草酸鹽的沉澱。具體地，在水回流溫度下進行反應將是有用的。在該反應中會產生 $\text{CO}_{2(g)}$ ，升高溫度將增加 $\text{CO}_{2(g)}$ 的去除速率，因此，由於高溫下較低的 $\text{CO}_{2(g)}$ 水溶液溶解度，升高溫度可能會增加碳酸鹽水解的速率。

[0042] 氣體起泡也可能是通過改變 CO_2 釋放速率來控制反應速率的有效方法。 $\text{N}_{2(g)}$ ， $\text{O}_{2(g)}$ ， $\text{CO}_{2(g)}$ 起泡和/或大氣空氣可能是有益的，因為氣體可起到置換溶解 $\text{CO}_{2(g)}$ 或改善反應物混合的作用。

[0043] 如果碳酸鹽首先以亞穩定的碳酸氫鹽的形式出現，則它們消化得更快。例如， Li_2CO_3 發生以下反應：



[0044] 亞穩態碳酸氫鋰的溶解度遠高於 Li_2CO_3 ，隨後的水解可以用一個質子按化學計量進行，如下所示：



相反於上述反應 4 的操作。

[0045] 二價金屬草酸鹽例如 NiC_2O_4 ， MnC_2O_4 ， CoC_2O_4 ， ZnC_2O_4 等是高度不溶的，但是一價金屬草酸鹽例如 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在 25°C 下在水中的溶解度為8克/100摩爾。如果需要草酸鋰在溶液中並且均勻地分散在整個混合的金屬草酸鹽沉澱中，那麼將水量保持在草酸鋰的溶解度極限以上可能是有利的。

[0046] 碳酸鹽水解、金屬草酸鹽沉澱的速率以及金屬草酸鹽沉澱的晶體結構和粒徑受pH和水含量或離子強度的影響。在一些實施例中，在較高的離子強度或較低的水含量下工作可能是有益的，因為這會增加草酸的質子活性以及金屬草酸鹽的沉澱速率。可以將水含量歸一化為碳酸鹽原料含量，其中碳酸鹽的摩爾數與水的體積L的優選比率為約0.05至約20。每1.25摩爾的碳酸鹽約1.64L的水含量提供的比率為碳酸鹽相對於水體積L的摩爾數為1.79，這適合作為本發明的範例。

[0047] 草酸鹽至碳酸鹽的化學計量值足以實現完全沉澱。但是，添加過量的草酸可以提高反應速率，因為草酸上的第二個質子的酸性要低得多，並且參與水解。相對於碳酸鹽而言，以摩爾計約5%的過量草酸足以確保碳酸鹽水解的完成。電感耦合電漿體質譜法(ICP)分析顯示，完成反應後，過量10%的草酸會在溶液中留下與0%化學計量上過量的Mn/Ni離子相似的數量。化學計量上過量的草酸應能有效實現完全沉澱，但是化學計量上的過量可能會影響碳酸鹽的水解速度。

[0048] 碳酸鹽消化過程的特別優點是能夠在單個反應器中進行整個反應直到完成。由於鋰源理想地在噴霧乾燥和煅燒步驟之前在溶液

中，因此可能有用和/或可能分別沉澱過渡金屬並在共沉澱後以鋰鹽水溶液的形式添加鋰源，例如草酸鹽。

[0049] 可以在消化後添加金屬前驅體鹽的塗層，其中金屬不會結合到晶格中，以最終形成包含釩，鈮或鈮的金屬氧化物塗層。作為塗層金屬前驅物鹽，特別優選的金屬是鈮，並且特別優選的鈮前驅物是二羧酸鹽，最優選草酸鹽。優選的草酸鈮可以由碳酸鈮原位形成，或者草酸鈮可以單獨製備並添加到陰極金屬前驅物中。優選的是，塗層主要包括作為鋰鹽的塗層材料，例如鈮酸鋰，其中至少95摩爾%的塗層是塗層金屬氧化物的鋰鹽或小於5摩爾%的金屬離子。該塗層是活性陰極材料的鋰鹽。在一個特別優選的實施例中，塗層中的金屬是至少95摩爾%的鈮酸鋰。

[0050] 本發明適用於過渡金屬乙酸鹽和混合的碳酸鹽原料，從而使金屬絡合物的溶解度更緊密地匹配。考慮到混合的碳酸鹽原料例如 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ 以產生 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料。原料雜質可能對最終材料的性能至關重要。特別是， MnCO_3 樣品中可能含有少量未知雜質，這些雜質在回流過程中不會被水解。

[0051] 多羧酸包含至少兩個羧基。特別優選的多羧酸是草酸，部分是由於在煅燒期間必須除去的碳的最小化。可以使用其他低分子量的二羧酸，例如丙二酸，琥珀酸，戊二酸和己二酸。可以使用較高分子量的二羧酸，特別是具有較高溶解度的偶數碳，但是必須除去額外的碳並降低溶解度使得它們不太理想。可以使用其他酸，例如檸檬酸，乳酸，草酰乙酸，富馬酸，馬來酸和其他多羧酸，條件是它們具有足夠的溶解度以實現至少小的化學計量過量並且具有足夠的螯合性能。由於其增加的吸濕特性，優選不使用具有羥基的酸。

[0052] 為了完成反應以形成氧化物前驅物溶液，製備了起始鹽。優選製備添加的溶液，優選地以共同、分別或以某種組合方式包含鎳、錳

和鈷或鋁的溶液，以及優選地包含鋰的本體溶液。然後，如本文別處所述，將包含金屬的添加的溶液添加到本體溶液中。溶液可以反轉，但是，優選地以預期的化學計量加入過渡金屬，因此有利的是將包含所有過渡金屬的單一溶液添加到含鋰的本體溶液中。

[0053] 通過將固體溶解在選定的溶劑中而製備每種溶液，該溶劑優選為極性溶劑，例如水，但不限於此。溶劑的選擇取決於固體反應物在溶劑中的溶解度和溶解溫度。優選在環境溫度下溶解並快速溶解，從而使溶解不消耗能量。溶解可以在稍高的溫度下進行，但最好在100°C以下。其他溶解助劑可以是酸或鹼的添加。

[0054] 在混合期間，優選將氣體鼓泡到本體溶液中。為了討論的目的，將氣體定義為對化學反應沒有貢獻的惰性氣體，或者將氣體定義為可調節pH或對化學反應起作用的反應性氣體。優選的氣體包括空氣，CO₂，NH₃，SF₆，HF，HCl，N₂，氮氣，氫氣，甲烷，乙烷，丙烷或它們的混合物。除非反應物溶液對空氣敏感，否則特別優選的氣體包括大氣空氣。如果需要還原環境，則二氧化碳是特別優選的，並且如果形成碳酸鹽，它也可以用作溶解劑、作為pH調節劑或作為反應物。氨也可以作為調節pH的氣體引入。氨可以與過渡金屬形成氨絡合物，並可能有助於溶解此類固體。可以使用氣體混合物，例如在氫氣中的10% O₂。

[0055] 為了形成氧化物前驅物，pH優選為至少約1至不大於約9.6，但不限於此。氨或氫氧化銨適合於增加pH，如同任何可溶性鹼一樣，其中LiOH在必要時特別優選用於調節。如果需要，酸，特別是甲酸，適合降低pH。在一個實施例中，可以添加鋰，例如通過添加乙酸鋰以在乾燥之前實現足夠的固體含量，通常為約20至30重量%。

[0056] 本發明的一個特別的優點是能夠在整個氧化物主體中形成過渡金屬濃度的梯度，其中區域例如中心可以具有一種過渡金屬的比率，並且該比率可以以任何連續的方式變化。或逐步穿過氧化物的主體。

為了討論和澄清的目的而考慮NMC，但不限於此，Ni，Mn和Co的濃度可從核向顆粒表面徑向變化。在為清楚起見而提供的示例性實施例中，Ni含量可以是有梯度的，從而允許在氧化物顆粒的表面上或附近的鎳濃度較低，並且在氧化物顆粒的核芯中的鎳濃度較高。基於中性化學計量，整個氧化物顆粒中Li與過渡金屬的比率將保持恆定。通過澄清的例子，對於NMC 622和NMC 811，Ni：Mn：Co的總體組成可以分別為6：2：2和8：1：1，其中核芯相對富含一種過渡金屬，而外殼在相同的過渡金屬中相對較差。甚至更具體地，核芯可以富含一種過渡金屬，例如鎳，其中該過渡金屬相對於另一種在徑向上減小。作為非限制性的示例，例如，NMC 8：1：1核芯可在其外部具有NMC 6：2：2外殼，在外部具有NMC 1：1：1外殼。這些反應可以通過逐步添加或通過改變過渡金屬的泵送速率以連續的梯度進行。可以改變每次添加中過渡金屬的比例和添加數量以獲得所需的梯度分佈。

[0057] 本發明的一個特定特徵是能夠將摻雜劑和其他材料優選地摻入氧化物的內部或朝著表面甚至在表面處摻入的能力。利用現有技術，例如將摻雜劑均勻地分散在氧化物內。此外，任何表面處理，例如用鋁，都在形成的氧化物上作為表面反應物，而不必是摻入氧化物晶格中的原子。本發明允許摻雜劑在核芯處系統地分散，如在徑向帶中將摻雜劑摻入初始過渡金屬漿料中的情況，如將摻雜劑摻入後續過渡金屬中的情況那樣。如果將摻雜劑摻入最終的過渡金屬漿料中，情況可能會如此。

[0058] 為了本發明的目的，將基於用於形成該部分的過渡金屬的百分比來限定氧化物顆粒的每個徑向部分。舉例來說，如果初始漿料具有第一比例的過渡金屬，並且初始漿料包含用於形成氧化物的全部過渡金屬的10摩爾%，則核芯將被認為是其體積的10%。氧化物和核芯的組成將被定義為具有與過渡金屬的第一比例相同的比例。類似地，圍繞核的

每個外殼將由其中的過渡金屬的百分比限定。作為非限制性實例，由三種漿料形成的氧化物的前驅物，每種漿料均等摩爾的過渡金屬，其中第一漿料的Ni：Mn：Co比為8：1：1，第二漿料的Ni：Mn：Co為8：1：1。Ni：Mn：Co比為6：2：2，並且第三漿液的Ni：Mn：Co比為1：1：1可以認為形成的氧化物佔氧化物顆粒體積的1/3，是過渡金屬比為8：1：1的核芯，核芯上的第一外殼代表過渡金屬比為6：2：2的氧化物顆粒體積的1/3和第一外殼上的外部代表過渡金屬比為1：1：1的氧化物顆粒體積的1/3，而不考慮過渡金屬在前驅物燒結成氧化物的過程中可能發生的遷移。

[0059] 在特別優選的實施例中，將摻雜劑摻入到塗層內部的外殼中，其中特定的摻雜劑為鋁。更優選地，包含摻雜劑的外殼佔氧化物顆粒體積的小於10%，甚至更優選地小於氧化物顆粒體積的5%，最優選不大於氧化物顆粒體積的1%。為了本發明的目的，將摻雜劑定義為在形成氧化物的前驅物期間與至少一種選自Ni，Mn，Co，Al和Fe的過渡金屬一起沉澱的材料。更優選地，氧化物的前驅物包括Ni和Mn以及任選地Co或Al。在完成至少一種過渡金屬的沉澱之後添加的材料在本文中被定義為用鋁，特別是鋁酸鋰的表面處理。

[0060] 在完成形成氧化物前驅物的反應後，將所得的漿料混合物予以乾燥以去除溶劑並獲得乾燥的前驅物粉末。可以使用任何類型的乾燥方法和設備，包括噴霧乾燥器、托盤乾燥器、冷凍乾燥器等，其取決於優選的最終產品而選擇。乾燥溫度將由所用設備確定和限制，乾燥的溫度優選地在低於350°C，更優選在200-325°C。可以使用蒸發器進行乾燥，以便將漿液混合物放入托盤中，並隨著溫度的升高而釋放出溶劑。可以使用任何工業用途的蒸發器。特別優選的乾燥方法是具有流化噴嘴或旋轉霧化器的噴霧乾燥器。這些噴嘴優選地具有適合漿料混合物中氧化物前驅物的尺寸的最小尺寸直徑。考慮成本，乾燥介質優選為空氣。

[0061] 氧化物前驅物的粒徑為奈米級的初級和次級顆粒，以及高達小微米級的次級顆粒或團聚體，團聚體小於50微米，很容易被壓碎成較小的尺寸。應當知道，最終粉末的組成也會影響形態。氧化物前驅物的優選粒徑為約1-5 μm 。如果使用噴霧乾燥器、冷凍乾燥器等，則在將所得混合物泵入噴霧乾燥器頭時將其連續攪拌。盤式乾燥機可將液體從溶液表面蒸發。

[0062] 將乾燥的粉末分批或通過輸送帶轉移到煅燒系統中。在大規模生產中，這種轉移可以是連續的或間歇的。煅燒系統可以是利用陶瓷托盤或燒盆作為容器的箱式爐、旋轉煅燒爐、可以是並流或逆流的流化床、旋轉管式爐和其他不限於此的設備。

[0063] 煅燒期間的加熱速率和冷卻速率取決於所需最終產品的類型。通常，優選地每分鐘約5°C的加熱速率，但通常的工業加熱速率也適用。

[0064] 在煅燒步驟之後獲得的最終粉末是細粉、超細粉或奈米尺寸的粉末，其可能不需要如目前常規工藝中所進行的額外的粉碎、研磨或研磨。顆粒相對較軟並且不像常規工藝中那樣燒結。

[0065] 最終煅燒的氧化物粉末較佳地通過電子顯微鏡對表面積、顆粒大小粒徑予以驗證，以及進行孔隙率、元素化學分析以及優選的專門應用所需的性能測試。

[0066] 噴霧乾燥的氧化物前驅物優選是非常細的和奈米級的。

[0067] 可以對噴霧乾燥器收集器進行修改，使得當噴霧粉末被轉移到煅燒爐時，將出口閥打開和關閉。分批地將收集器中的噴霧乾燥粉末轉移到托盤或燒盆中，然後送到煅燒爐中。旋轉煅燒爐或流化床煅燒爐可用於驗證本發明。煅燒溫度取決於粉末的組成和所需的最終相純度。對於大多數氧化物型粉末，煅燒溫度範圍從低至400°C到略高於

1000°C。煅燒後，將粉末過篩，因為這些粉末較軟且未燒結。煅燒的氧化物不需要很長的研磨時間，也不需要分級即可獲得小的粒徑分佈。

[0068] LiMO_2 具有形成約50-250nm且更優選地約150-200nm的團聚體的較佳微晶顆粒大小。

[0069] 本發明的一個特別優點是與乙酸鹽相反，形成了多羧酸的金屬螯合物。在隨後的氧化物前驅物煅燒過程中，乙酸鹽起到燃燒燃料的作用，並且需要額外的氧氣才能充分燃燒。較低分子量的多羧酸，特別是較低分子量的二羧酸，更特別是草酸，在較低的溫度下分解而不須引入額外的氧氣。例如，草酸鹽在約300°C的溫度下分解，而無需添加氧氣，從而可以更精確地控制煅燒溫度。

[0070] 此形成氧化物前驅物的方法在本文中稱為絡合物前驅物製劑(CPF)方法，該方法適用於需要定義獨特的化學和物理特性的高性能細粉，超細粉和奈米粉末的大規模工業生產，這些特性對於滿足特殊應用的性能規格至為重要。CPF方法提供了一種氧化物前驅物，其中金屬以鹽的形式沉澱到有序晶格中。然後將氧化物前驅物煅燒以形成氧化物。儘管不限於理論，但假設與無定形固體相反，有序晶格的形成促進了煅燒期間氧化物的形成。

[0071] CPF方法提供受控的特殊微結構或奈米結構以及最終產物的形成，該最終產物可予以訂制以符合所需規格的粒徑、表面積、孔隙率、相純度、化學純度和其他重要特性。與目前使用的技術相比，通過CPF方法生產的粉末可以減少加工步驟，並且可以利用目前可用的工業設備。

[0072] CPF方法適用於具有親電或親核配體的任何無機粉末和有機金屬粉末。CPF方法可以使用低成本原料作為起始原料，如果需要，可以在原位進行額外的純化或分離。用該方法的設備很容易達到粉末合成所需的惰性或氧化性大氣條件。反應溫度可以是環境溫度或略高，但最好不超過100°C。

[0073] CPF方法通過整合結晶、溶解度、過渡配合物形成、相化學、酸度和鹼度、水化學、熱力學和表面化學的化學原理，以簡單有效的方式生產前驅物氧化物的細粉、超細粉和奈米粉末。

[0074] 結晶開始的時間，特別是成核步驟開始的時間，是形成奈米級粉末最關鍵的階段。CPF提供的一個特殊優勢是能夠在此成核步驟開始時製備奈米級顆粒。來自起始反應物的溶質分子分散在給定的溶劑中並處於溶液中。在這種情況下，據信團簇在合適的溫度、過飽和度和其他條件下開始以奈米尺度形成。團簇構成原子核，其中原子開始以確定的周期性方式自行排列，隨後定義晶體的微觀結構。晶體的尺寸和形狀是由內部晶格結構產生的晶體的宏觀性質。

[0075] 在成核開始之後，晶體也開始生長，只要存在過飽和，成核和晶體生長就可以同時發生。成核和生長的速率由溶液中現有的過飽和決定，成核或生長取決於過飽和狀態而發生在另一個之上。至關重要的是相應地定義所需的反應物濃度，以調整晶體的尺寸和形狀。如果成核在生長中占主導地位，將獲得更細的晶體尺寸。成核步驟是非常關鍵的步驟，該初始步驟的反應條件決定了所獲得的晶體。根據定義，成核是小區域中的初始相變，例如由液體溶液形成的晶體。這是處於處於亞穩定平衡狀態的均相中分子尺度上快速局部波動的結果。總成核是兩種成核作用的總和-初級和次級。在初級成核中，在沒有晶體的地方作為引發器形成晶體。當晶體開始成核過程時，發生二次成核。正是這種對初始成核步驟重要性的考慮才構成了CPF方法的基礎。

[0076] 在CPF方法中，優選在環境溫度下，或者如果需要，在稍微升高的溫度但優選地不超過100°C的條件下，將反應物溶解在溶液中。選擇廉價的原料和合適的溶劑是本發明的重要因素。起始原料的純度也很重要，因為這會影響最終產品的純度，而最終產品的純度可能需要其性

能規格所要求的指定純度。因此，必須考慮可以在製備過程中純化而又不會顯著增加加工成本的低成本原料。

[0077] CPF使用常規設備來熟悉地混合反應物，並且優選地，特別是在反應氣體的氣體鼓泡的情況下，包括高度攪動的混合物。

[0078] 優選地將氣體直接引入溶液中，而不受引入方法的限制。可以通過在反應器的側面具有多個氣體擴散器(例如管)將氣體引入反應器內的溶液中，其中這些管具有用於排出氣體的孔。另一種構造是具有雙壁反應器，以使氣體通過反應器的內壁。反應器的底部還可具有用於氣體的入口。氣體也可以通過攪拌軸引入，在離開時產生氣泡。幾種其他配置是可能的，並且本文中不限於描述的這些設備。

[0079] 在一個實施例中，充氣器可以用作氣體擴散器。可以將氣體擴散曝氣器併入反應器中。管形或圓頂形的陶瓷擴散曝氣器特別適合於本發明作為範例。陶瓷氣泡擴散器的孔結構會產生相對細小的小氣泡，從而導致每立方英尺每分鐘(cfm)所供應的氣體具有極高的氣液界面。高氣體與液體界面的比例以及由於細氣泡的較慢速率導致的接觸時間的增加可提供更高的傳送速率。陶瓷的孔隙率是氣泡形成的關鍵因素，並顯著促進成核過程。儘管不限於大多數配置，每分鐘每升溶液至少一升氣體的氣體流速適合於本發明的範例。

[0080] 在反應器壁的側面上的陶瓷管氣體擴散器特別適合於本發明的範例。這些管中的幾個管子可以放置在不同的位置，優選彼此等距位置，以使氣體更均勻地分佈在整個反應器中。氣體優選地通過連接到集管組件的配件引入反應器內的擴散器中，該配件稍微加壓管的腔室。隨著氣體滲透通過陶瓷擴散器主體，材料的多孔結構和陶瓷管外部液體的表面張力可能會開始形成細小氣泡。一旦克服了表面張力，就會形成微小的氣泡。然後，這個小氣泡通過液體上升，形成一個界面，以便在到達液面之前在氣體和液體之間進行轉移。

[0081] 圓頂形的擴散器可以放置在反應器的底部或反應器的側面。使用圓頂形的擴散器，通常會產生羽狀氣泡，氣泡從底部不斷上升到表面，從而提供較大的反應表面。

[0082] 當氣體流量不足以克服表面張力時關閉的膜片擴散器適合於本發明的範例。這對於防止任何產品粉末丟失到擴散器中很有用。

[0083] 為了具有更高的氣體效率和利用率，優選地降低氣體流量和壓力並消耗較少的泵送能量。可以配置擴散器，使得對於相同體積的氣體，與形成較少的較大氣泡相比，以較高的表面積形成較小的氣泡。較大的表面積意味著氣體在液體中的溶解速度更快。這在溶液中是有利的，在該溶液中氣體還通過增加其在溶液中的溶解度而用於溶解反應物。

[0084] 噴嘴，優選為單向噴嘴，可以用於將氣體引入溶液反應器中。可以使用泵浦輸送氣體，並且應控制流速，以實現所需的氣泡和氣泡率。優選在反應器的側面或底部至少之一上的噴嘴擴散器適合於本發明的範例。

[0085] 優選地，氣體引入的速率，若排除攪拌器的作用，足以使溶液的體積增加至少5%。在大多數情況下，每升溶液每分鐘至少約一升氣體足以證明本發明。優選將氣體再循環回到反應器中。

[0086] 優選地，使用附接到泵浦的管將添加的溶液轉移到本體溶液中。進入反應器的管優選是具有單個孔或具有選定的預定內徑的幾個孔的管，使得直徑尺寸可以以給定速率輸送添加的溶液流。具有細噴嘴的霧化器適用於將添加的溶液輸送到反應器中。該轉移管的尖端可以包括噴頭，從而同時提供添加的溶液的多個流。在大規模生產中，傳輸速率是時間因素，因此傳輸速率應足夠快以產生所需的正確尺寸。

[0087] 攪拌器可配備有多個不同構造的螺旋槳，每組包括一個或多個彼此成一定角度或在同一平面上放置的螺旋槳。此外，混合器可具有一組或多組這些螺旋槳。目的是產生足夠的旋流以產生足夠的溶液旋

轉。直槳或成角度的槳都是合適的。這些槳的尺寸和設計決定了溶液的流動類型和流動方向。至少約每分鐘100轉(rpm)的速度適用於本發明的範例。

[0088] 添加溶液至本體溶液的轉移速率對成核速率在動力學方面具有影響。一種優選的方法是具有精細的轉移流以控制反應物的局部濃度，其影響成核和成核速率超過晶體生長速率。對於較小尺寸的粉末，較慢的轉移速率將產生較細的粉末。成核和生長的正确條件必須由所需的最終粉末特性決定。如果需要，反應溫度優選為室溫或在溫和的溫度下。

[0089] 預成型特殊的奈米結構被引入到最終產品中，從而增強材料在所需應用中的性能。為了本發明的目的，將奈米結構定義為平均粒徑為100至300nm的初級顆粒的結構。

[0090] 表面活性劑或乳化劑均不是必需的。實際上，優選地不使用表面活性劑和乳化劑，因為它們會抑制乾燥。

[0091] 尺寸控制可以通過溶液的濃度，氣體的流速或添加的溶液向本體溶液的轉移速率來進行。

[0092] 不使用重複且繁瑣的研磨和分類步驟。

[0093] 可以減少煅燒時間，並且通常不需要重複煅燒。

[0094] 反應溫度是環境溫度。因應溶解的需要，可將溫度升高，但最好不超過100°C。

[0095] 通過選擇反應條件和起始原料，可以小心地控製粉末的訂制物理性質，例如表面積、孔隙率、振實密度和粒徑。

[0096] 使用目前可用的設備和/或改良目前工業設備，可使本發明方法可容易地擴展用於大規模製造。

[0097] 在現有技術中，通常應理解，陰極材料的形態包括直徑為3至30 μm 的緻密多晶球，並且將其壓縮成鋁箔上的陰極層以製成電極用於

具有附加碳和粘合劑(例如PVDF)的鋰離子電池。電極層通常被壓延至約30%的孔隙率，以允許電解液(例如，1摩爾 LiPF_6 溶於EC/DEC 30/70)與陰極材料的表面形成界面。通常需要(i)塗覆這些球體，以防止諸如電解質氧化和過渡金屬溶解之類的副反應，以及(ii)通過優化球體的尺寸來減小表面積。將這些球體包裝到電極層中需要優化表面積以提高性能和耐用性。

[0098] 本文描述的方法產生具有不同形態的陰極材料，該陰極材料可以被優化以增強性能和耐久性。所描述的陰極材料包括陰極材料的奈米晶體，該陰極材料包括通式為 LiMO_2 或 LiM_2O_4 的鋰過渡金屬氧化物，其中每個單獨的奈米晶體被摻雜並塗覆有包含第二金屬氧化物的保護層，該保護層防止了不想要的副反應，同時不阻礙 Li^+ 向第一陰極材料的傳輸。這些塗覆的奈米晶體在該方法中形成團聚體，其平均尺寸與現有技術相似，但是為多孔的，從而允許電極和電解質之間的較大界面，同時通過上述第二氧化物塗層保護免受副反應。這種形態上的差異意味著壓延成相似的孔隙率或孔體積的電極將具有不同的孔尺寸分佈(PSD)，其具有很大比例的包含微孔的孔體積。

[0099] 當具有硬的、緻密的、多晶的、塗覆的球體的現有技術材料受壓延時，會擔心這些球體可能破裂，從而暴露出未保護的陰極材料。在正常使用情況下，在電池充電/放電循環期間發生體積變化時，也會發生這種情況。這些影響都將對電池性能的持久性產生不利影響。在本發明描述的技術中，團聚的次級顆粒可以在壓延過程中被壓縮，並且甚至在可能破裂時，因為每個奈米晶體都被塗覆，而不會暴露出未保護的陰極材料。同樣，由該形態產生的微孔增加了電極/電解質界面，這可以實現高速率的充電和放電而不會對耐久性產生不利影響。各個奈米晶體的塗層意味著不需要降低電極的活性表面以賦予足夠的耐久性，並且電池的整體性能將得到顯著改善。

實施例

電極製備：

[0100] 將活性材料與作為導電添加劑的10wt%的導電炭黑和作為粘合劑的5wt%的聚偏二氟乙烯(PVDF)混合溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶劑中，以製備複合電極。將該漿料澆鑄在石墨塗覆的鋁箔上，並在60°C下真空乾燥過夜。將面積為1.54 cm²的電極圓盤切下作為具有典型為4 mg.cm⁻²的電極片。

[0101] 將鈕扣型電池組裝在充滿氬氣的手套箱中。以鋰箔(340 μm)用作半電池中的輔助電極和參考電極，以及使用商用Li₄Ti₅O₁₂ (LTO)複合電極作為全電池的輔助電極和參考電極。以1摩爾LiPF₆溶於7：3(體積%)的碳酸亞乙酯(EC)：碳酸二亞乙酯(DEC)作為電解液。電極由半電池中的一層或兩層25μm厚的Celgard®膜層和全電池的一Celgard膜層隔開。

循環協定：

[0102] 使用Arbin儀器公司的電池測試器(型號BT 2000)在25°C下以各種充放電比率值C(1C比率值等於146 mA.g⁻¹)和電壓範圍3.5V–4.9V內對陰極電池進行定電流循環測試。在1C或更高速率的定電流充電步驟結束時，將4.9V的恆定電壓進行10分鐘充電步驟。在25°C下，以各種充放電比率值C(1C比率值等於200 mA.g⁻¹)在電壓範圍2.7V–4.35V內對鹽岩NMC電池進行定電流循環測試。在1C或更高比率值的定電流充電步驟結束時，對電池施加4.35V的10分鐘恆定電壓充電步驟。

比較例 1

[0103] 由39克Li₂CO₃，95克NiCO₃，12克MnCO₃，12克CoCO₃分散在燒杯中的200mL(毫升)去離子水中製備具有分子式LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂的NMC 811前驅物。將碳酸鹽混合物以每小時0.38

摩爾碳酸鹽的速度泵入另一個燒杯中，該燒杯在400毫升去離子水中含有201克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。然後將反應混合物攪拌1小時。將固體含量約為20%的最終混合物噴霧乾燥，以獲得具有分子式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$ 的前驅物。將前驅物在箱式爐中在空氣中於 600°C 下加熱5小時，在氧氣流下在 125°C 下加熱1小時，然後在管式爐中在氧氣流下於 830°C 煅燒15小時，以獲得NMC 811。NMC 811在管式爐中在氧氣流下於 125°C 加熱1小時，並在 830°C 煅燒15小時，形成再燒製的NMC 811，在本文中稱之為"初始NMC 811"。

發明實例 1：

[0104] 通過添加0.267摩爾的碳酸鎳(II)水合物(Alfa Aesar，99.5%金屬純度)，0.1摩爾的碳酸鈷(II)(Alfa Aesar，99%金屬純度)及0.1摩爾的碳酸錳(II)(Sigma Aldrich $\geq 99.9\%$ 金屬純度)和0.525摩爾的碳酸鋰(Alfa Aesar，99%金屬純度)到200毫升去離子水中，攪拌30分鐘製備碳酸鹽漿，以製備具有分子式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 的NMC 811的前驅物。在另一個燒杯中，在攪拌下將1.617摩爾的草酸二水合物添加到400mL的去離子水中。在5小時內將碳酸鹽漿料滴加到草酸二水合物混合物中，再攪拌18小時以製備草酸酯漿料。

[0105] 通過添加0.005摩爾的草酸鈮(V)水合物(Alfa Aesar)攪拌過夜來製備塗料溶液。將塗料溶液添加到草酸鹽漿液中，然後在噴霧乾燥之前再攪拌2小時。將所得粉末在管式爐中在氧氣流下於 830°C 焙燒15小時。將粉末研磨至小於 $45\mu\text{m}$ 的篩子尺寸，並真空密封在鋁袋中。所得粉末在本文中稱為單鍋塗覆NMC811。

[0106] 發明實施例1和比較例1的電性能將被表徵。本發明實施例1將在重複循環之後顯示出改良的放電容量，如圖5的示意圖形所示，在預期正規化的放電容量如圖6的示意圖形所示，而在本發明實施例在不同放電倍率性能方面的預期改良則如圖7的示意圖形所示。

比較例 2

[0107] 由39克 Li_2CO_3 ，71克 NiCO_3 ，23克 MnCO_3 ，24克 CoCO_3 分散在燒杯中的200mL(毫升)去離子水中製備具有分子式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的NMC 622前驅物。將碳酸鹽混合物以每小時0.38摩爾碳酸鹽的速度泵入另一個燒杯中，該燒杯在400毫升去離子水中含有201克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。然後將反應混合物攪拌1小時。將固體含量約為20%的最終混合物噴霧乾燥，以獲得具有分子式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$ 的前驅物。將前驅物在箱式爐中在空氣中於 110°C 下加熱1小時，然後於 800°C 煅燒7.5小時，以獲得NMC 622。

發明實例 2：

[0108] 可由39克 Li_2CO_3 ，71克 NiCO_3 ，23克 MnCO_3 ，24克 CoCO_3 分散在燒杯中的200mL(毫升)去離子水中製備具有分子式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的NMC 622前驅物。可將碳酸鹽混合物以每小時0.38摩爾碳酸鹽的速度泵入另一個燒杯中，該燒杯在400毫升去離子水中含有201克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。然後，將反應混合物攪拌1小時。

[0109] 通過添加3.2克草酸鋇(V)水合物到反應混合物中並再攪拌2小時來製備塗層。固體含量約為20%的最終混合物將被噴霧乾燥以獲得前驅物。將前驅物在箱式爐中在空氣中於 110°C 加熱1小時並在 800°C 煅燒7.5小時，以獲得單鍋塗覆NMC 622。

比較例 3：

[0110] 由39克 Li_2CO_3 ，95克 NiCO_3 ，8克 $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ，18克 CoCO_3 分散在燒杯中的200mL(毫升)去離子水中製備具有分子式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_0$ 的NCA前驅物。將混合物以每小時0.38摩爾碳酸鹽的速度泵入另一個燒杯中，該燒杯在400毫升去離子水中含有201克草酸水合物。然後將反應混合物攪拌1小時。將前驅物在管式爐中在氧氣流中於 125°C 下加熱1小時，然後於 800°C 煅燒15小時，以獲得NCA。

發明實例 3：

[0111] 由39克 Li_2CO_3 ，95克 NiCO_3 ，8克 $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ，18克 CoCO_3 分散在燒杯中的200mL(毫升)去離子水中製備具有分子式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的NCA前驅物。將混合物以每小時0.38摩爾碳酸鹽的速度泵入另一個燒杯中，該燒杯在400毫升去離子水中含有201克草酸水合物，然後攪拌1小時。

[0112] 通過添加3.2克草酸銱(V)水合物到反應混合物中並再攪拌2小時來製備塗層。固體含量約為20%的最終混合物將被噴霧乾燥以獲得前驅物。將前驅物在管式爐中在氧氣流中於 125°C 加熱1小時並在 800°C 煅燒15小時，以獲得單鍋塗覆NCA。

[0113] 本發明已經參閱優選實施例予以描述，但不限於此。本領域技術人員將瞭解到本文未具體描述但在所附申請專利範圍中更具體闡述的本發明專利範圍內的其他實施例和改良。

【符號說明】

[0114]

8：團聚體

10：顆粒

11：未塗覆表面

12：塗層

14：間隙界面

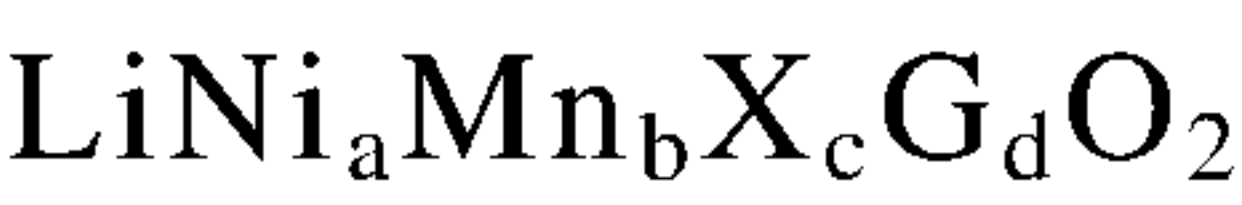
15：間隙表面

16：團聚體

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，用於鋰離子電池，包括：

包含由以下分子式定義的氧化物顆粒：



其中 G 是可選的摻雜劑；

X 為 Co 或 Al；

$a \geq 0.5$ ；

$b + c + d \leq 0.5$ ；

$d \leq 0.1$ ；及

該顆粒的每個顆粒均包括覆蓋該顆粒表面的塗層，其中該塗層包括選自於包含鈮、鉭和鈮組成的組群的金屬氧化物鹽；和一團聚體，包含該顆粒，其中該團聚體包含間隙界面，其中該間隙界面包含在相鄰的該顆粒上的相鄰塗層。

【請求項 2】依據請求項 1 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，用於鋰離子電池，其中該團聚體還包括間隙表面，其中該間隙表面包括在該顆粒的每個顆粒上的該塗層。

【請求項 3】依據請求項 1 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，其中，每個該塗層的厚度為 5 至 10 奈米。

【請求項 4】依據請求項 1 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，其中，每個該塗層包括鈮。

【請求項 5】依據請求項 4 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，其中，每個該塗層包括 LiNbO_3 。

【請求項 6】依據請求項 1 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，其中，該下標 a 由等式 $0.5 \leq a \leq 0.9$ 定義之。

【請求項 7】依據請求項 6 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，其中，該下標 a 由等式 $0.58 \leq a \leq 0.62$ 或由等式 $0.78 \leq a \leq 0.82$ 定義之。

【請求項 8】依據請求項 1 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，其中，該下標 d 為 0。

【請求項 9】依據請求項 1 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，其中，該 X 為 Co。

【請求項 10】依據請求項 1 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，其中，該 G 係選自包含 Al，Gd，Ti，Zr，Mg，Ca，Sr，Ba，Mg，Cr，Cu，Fe，Zn，V，Bi，Nb 和 B 組成的組群。

【請求項 11】依據請求項 1 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，其中，該 G 係選自包含 Al 和 Gd 組成的組群。

【請求項 12】一種電池的半電池，包括如請求項 1 所述用於鋰離子電池的改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料。

【請求項 13】一種電池，包括如請求項 1 所述用於鋰離子電池的改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料。

【請求項 14】一種團聚體，包括：
包含由以下分子式定義的氧化物顆粒：



其中 G 是可選的摻雜劑；

X 為 Co 或 Al；

$a \geq 0.5$ ；

$b+c+d \leq 0.5$ ；及

$d \leq 0.1$ ；

其中該顆粒聚集形成該團聚體；和

一塗層材料，形成在該團聚體中相鄰顆粒之間。

【請求項 15】依據請求項 14 所述之團聚體，其中，該團聚體還包括間隙表面，其中該間隙表面包括在該顆粒的每個顆粒的每個表面上的該塗層材料，其中該間隙表面包括在該顆粒的每個顆粒上的該塗層材料。

【請求項 16】依據請求項 14 所述之團聚體，其中，每個該塗層材料的厚度為 5 至 10 奈米。

【請求項 17】依據請求項 14 所述之團聚體，其中，每個該塗層材料包括鈮。

【請求項 18】依據請求項 17 所述之團聚體，其中，每個該塗層材料包括 LiNbO_3 。

【請求項 19】依據請求項 14 所述之團聚體，其中，每個下標 a 由等式 $0.5 \leq a \leq 0.9$ 定義之。

【請求項 20】依據請求項 19 所述之團聚體，其中，該下標 a 由等式 $0.58 \leq a \leq 0.62$ 或由等式 $0.78 \leq a \leq 0.82$ 定義之。

【請求項 21】依據請求項 14 所述之團聚體，其中，該下標 d 為 0。

【請求項 22】依據請求項 14 所述之團聚體，其中，該 X 為 Co 。

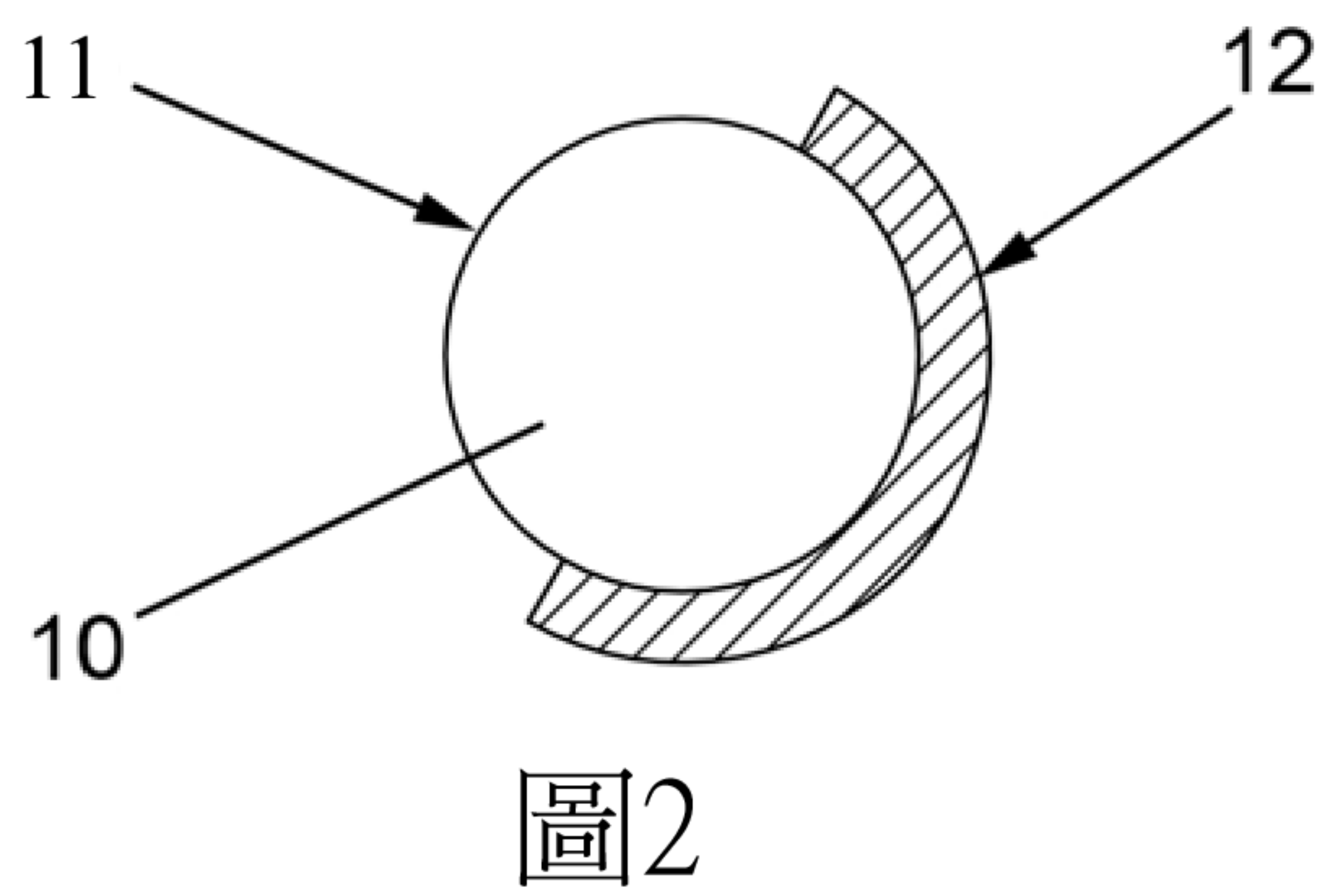
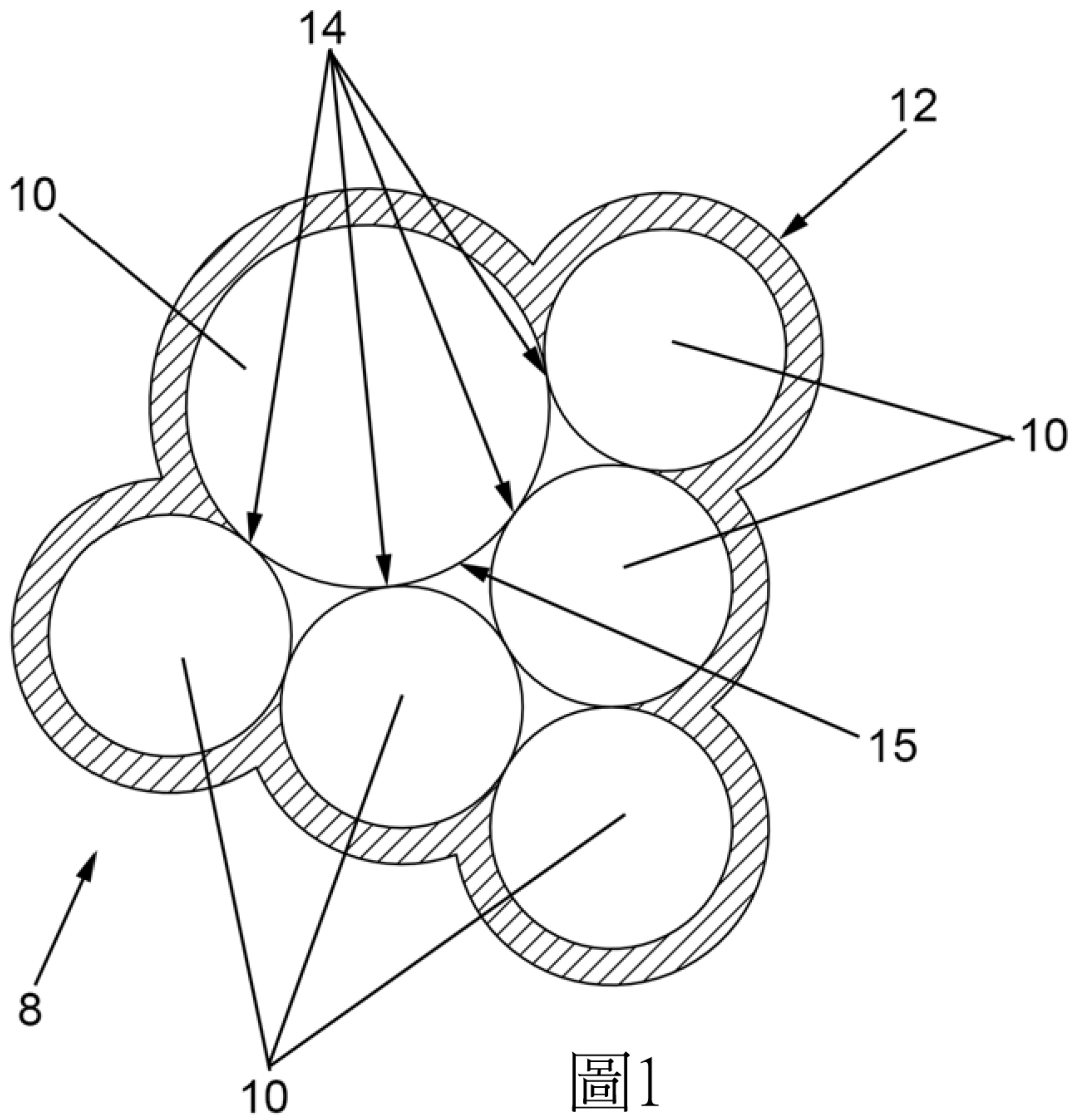
【請求項 23】依據請求項 14 所述之團聚體，其中，該 G 係選自包含 Al ， Gd ， Ti ， Zr ， Mg ， Ca ， Sr ， Ba ， Mg ， Cr ， Cu ， Fe ， Zn ， V ， Bi ， Nb 和 B 組成的組群。

【請求項 24】依據請求項 23 所述之團聚體，其中，該 G 係選自包含 Al 和 Gd 組成的組群。

【請求項 25】一種電池的半電池，包括如請求項 14 所述的該團聚體。

【請求項 26】一種電池，包括如請求項 14 所述的該團聚體。

【發明圖式】



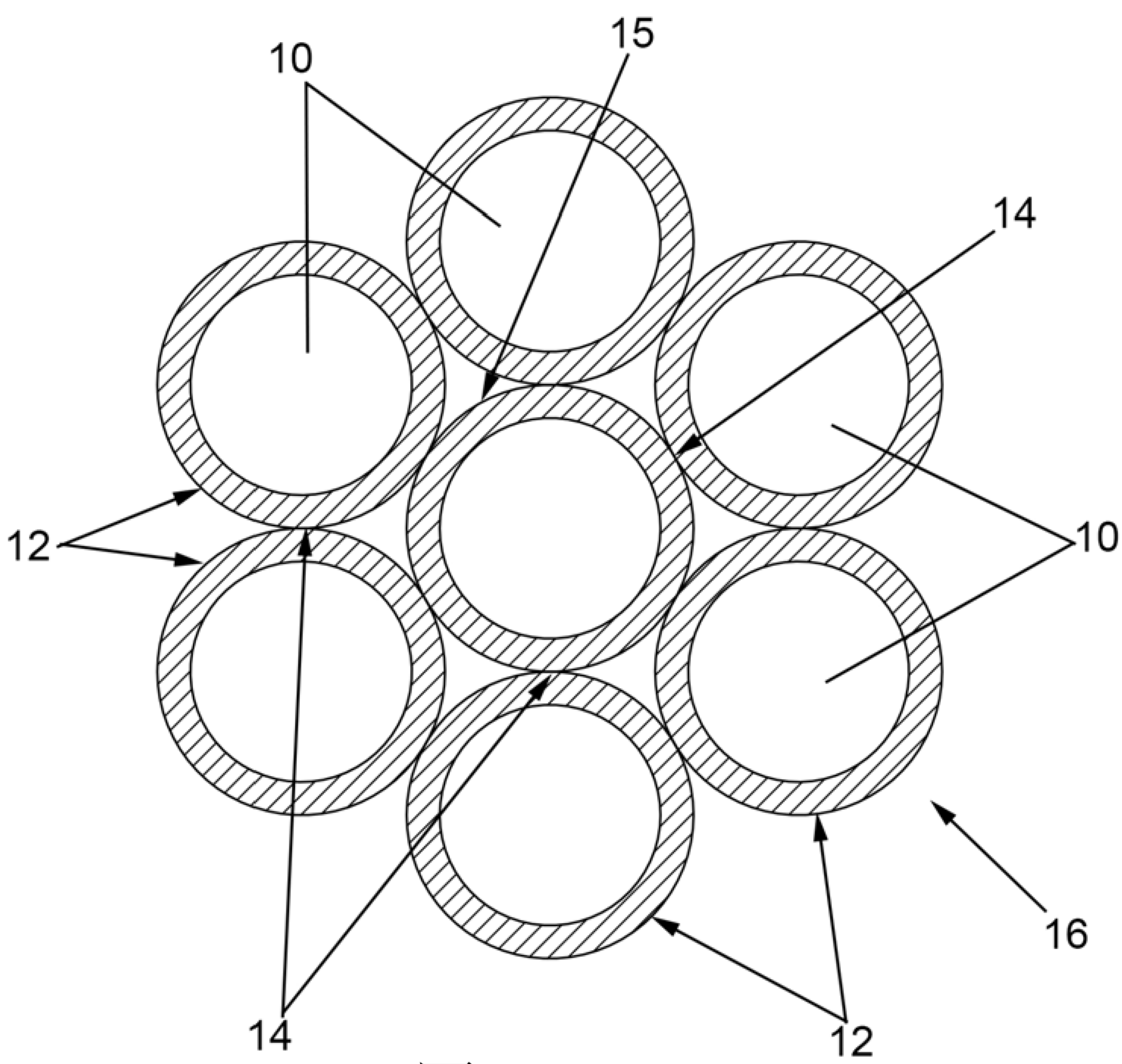


圖3

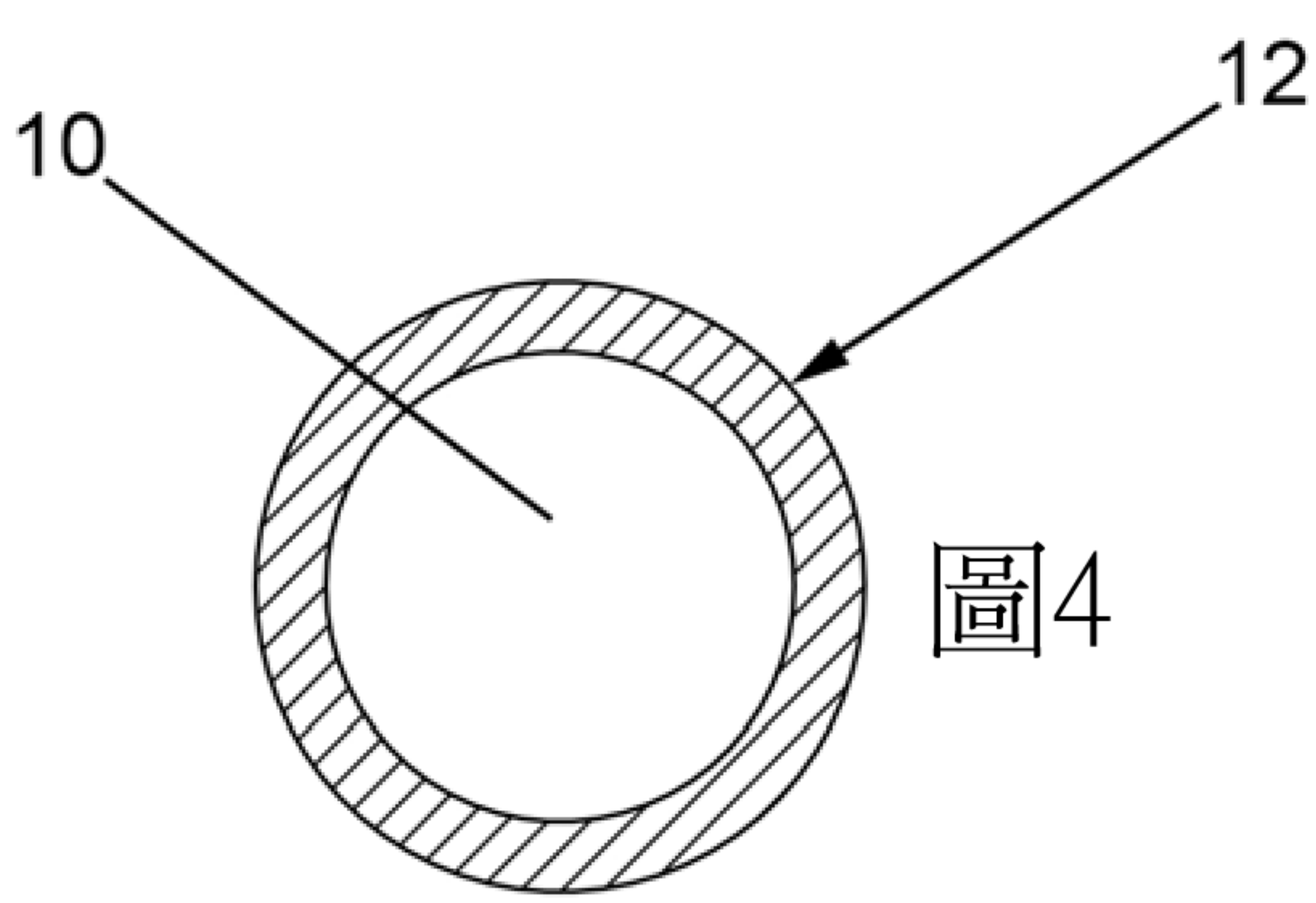


圖4

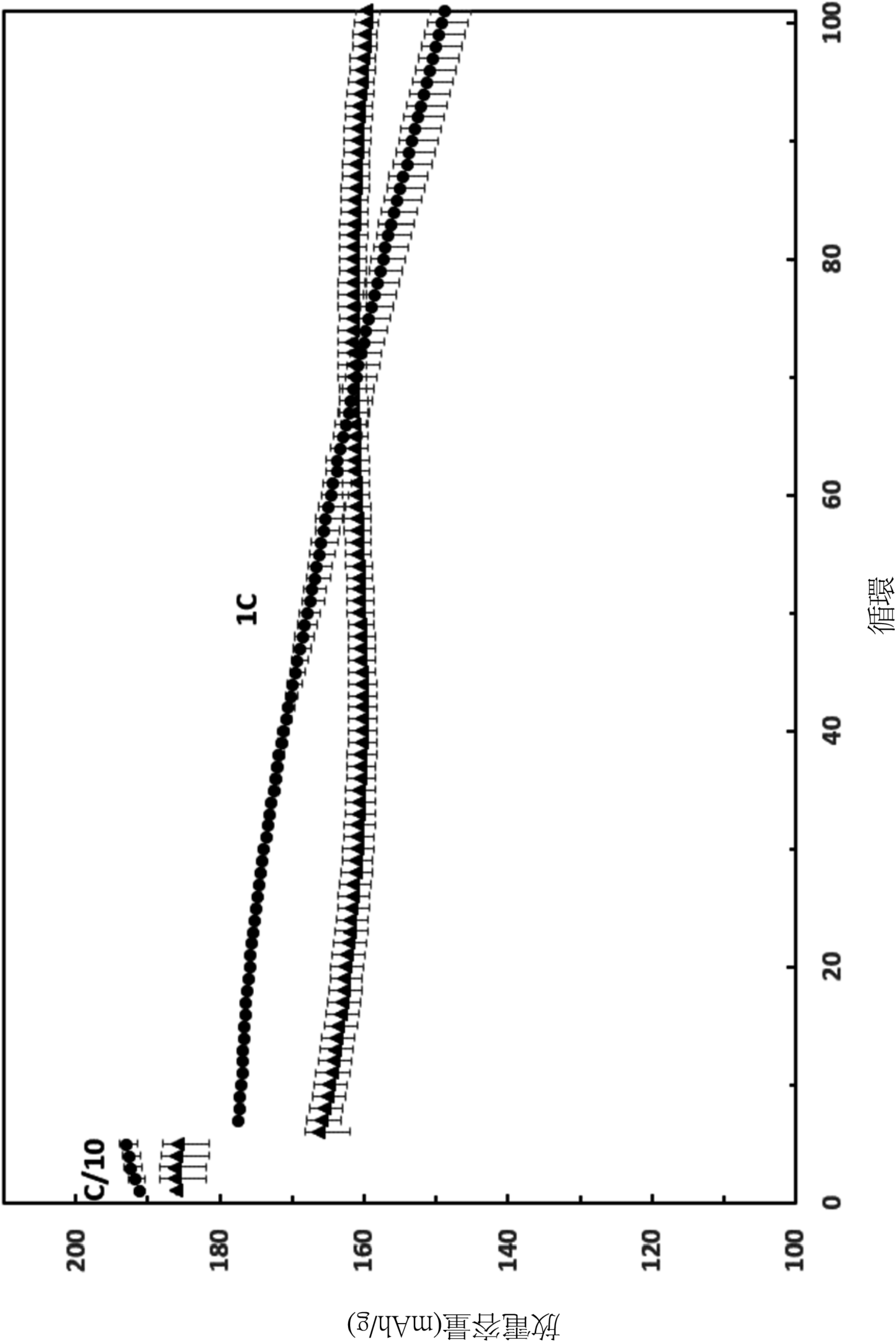


圖5 ● 初始NMC811 ▲ 單鍋塗覆NMC811

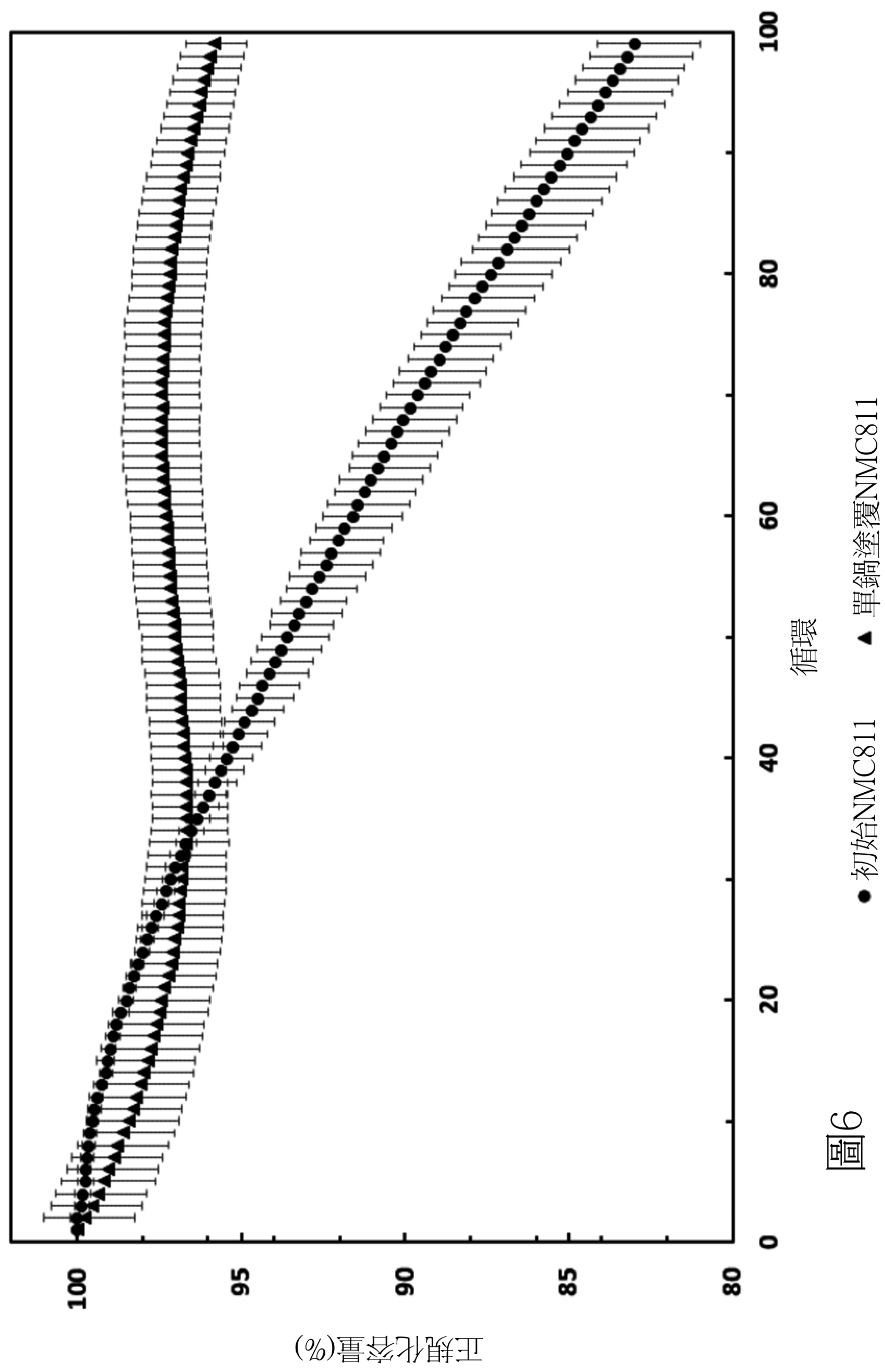


圖6

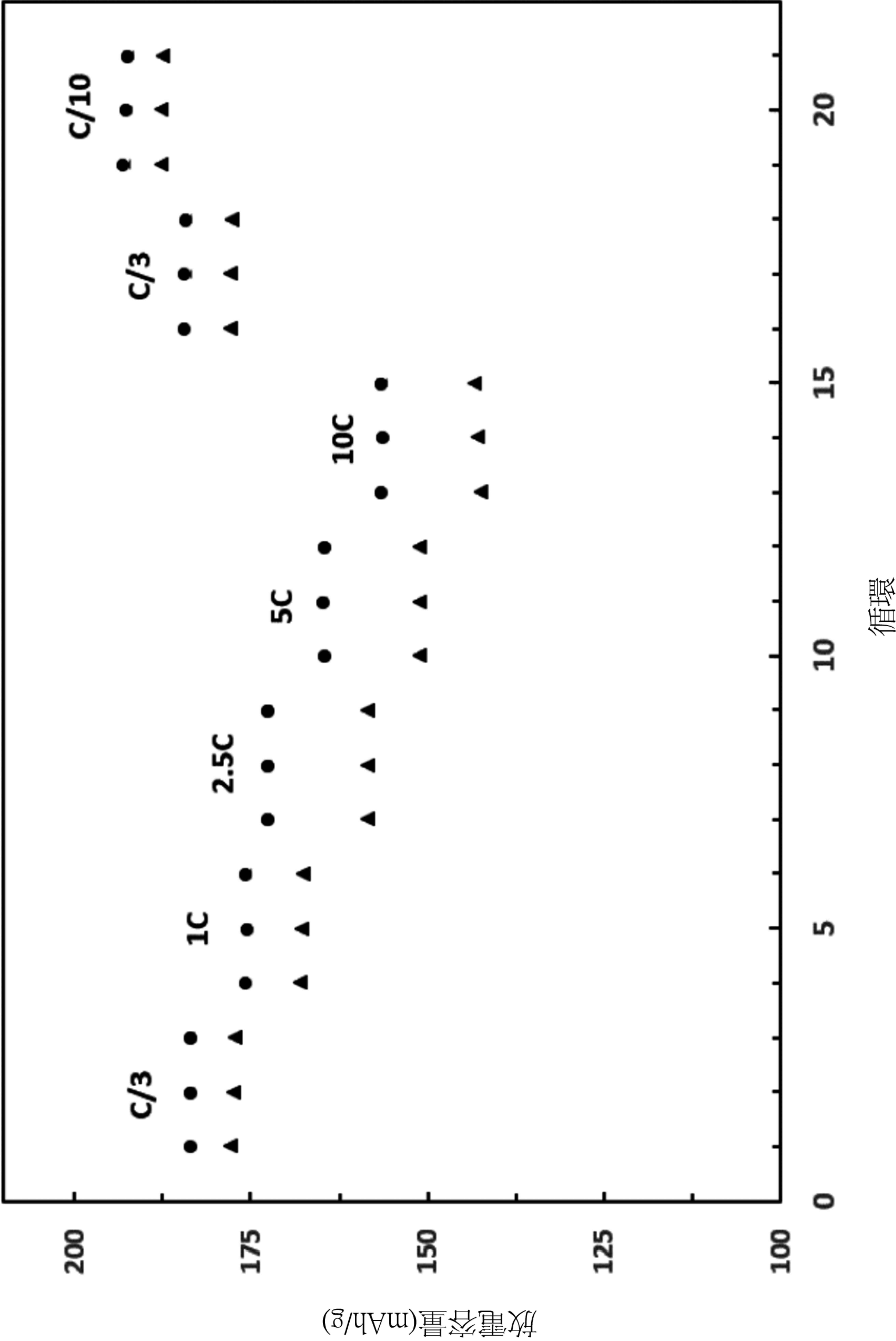


圖7

● 初始NMC811 ▲ 單鍋塗覆NMC811

循環



【發明摘要】

【中文發明名稱】改善電池性能的穩定化高鎳NMC陰極材料

【中文】

本發明提供一種改良的陰極材料，其特別適用於鋰離子電池。該陰極材料包括含有由以下分子式定義的氧化物顆粒：



其中 G 是一可選的摻雜劑；X 為 Co 或 Al； $a \geq 0.5$ ； $b+c+d \leq 0.5$ ；和 $d \leq 0.1$ 。每個顆粒包括覆蓋在該顆粒表面的塗層，其中該塗層包括選自於包含鈮、鉭和鋮組成的組群的金屬氧化物鹽。一團聚體包含該顆粒，其中該團聚體包含間隙界面。該間隙界面包含在相鄰顆粒上的相鄰塗層。

【指定代表圖】圖3

【代表圖之符號簡單說明】

10：顆粒

12：塗層

14：間隙界面

15：間隙表面

16：團聚體

【發明說明書】

【中文發明名稱】改善電池性能的穩定化高鎳NMC陰極材料

【技術領域】

[0001] 本發明請求2020年5月21日所提交的美國臨時專利申請案號62/850,777的優先權，該申請案在本文中引用為參考案。

[0002] 本發明涉及高鎳NMC的形成，該高鎳NMC具有優異的穩定性，從而能夠進行許多充電/放電循環。

【先前技術】

[0003] 包含鎳，錳和鈷的陰極材料，被稱為NMC，已被證明非常適合於多種應用。高鎳NMC由於其預期的高充電容量而特別理想。不幸的是，事實證明，若基於過渡金屬的NMC中的鎳含量超過50摩爾%時是不穩定的，因此高鎳NMC的成功受到限制。雖然鈮酸鋰塗層減輕了高鎳NMC的缺陷，但充電循環數仍然不足。

[0004] 不受限於理論，在形成高鎳NMC的過程中據推測顆粒會發生團聚。由於這種團聚發生在鈮酸鋰塗層形成之前，因此如圖1所示，對團聚體進行了塗層。在圖1中，顆粒10的團聚體8在表面形成一塗層12。在團聚顆粒的內部區域中，在顆粒之間間隙界面14處以及在顆粒在未塗覆鈮酸鋰的間隙表面15處，具有未覆蓋區。如果團聚體不受擾動，則內部未覆蓋區域將不受影響。不幸的是，在形成陰極的過程中，顆粒可能至少部分解聚，從而導致具有未塗覆表面11的顆粒，如圖2所示，其中未塗覆表面可能源自未塗覆的間隙界面或間隙表面。據信還有另一種擾動是充電週期，假定該充電週期也引起一些解聚或至少在顆粒邊界處充

分分離以致有效地暴露該顆粒的未塗覆區域。該未塗覆區域據信是高鎳NMC降解的來源，特別是與液體電解質一起使用時。

[0005] 本發明提供了一種改進的高鎳NMC，其中單個顆粒被塗覆並且被塗覆的單個顆粒形成團聚。因此，在陰極形成和充電/放電的正常過程中，任何解聚的顆粒都具有整個表面被塗覆的狀態，從而減輕了顆粒上未塗覆區域的影響。

【發明內容】

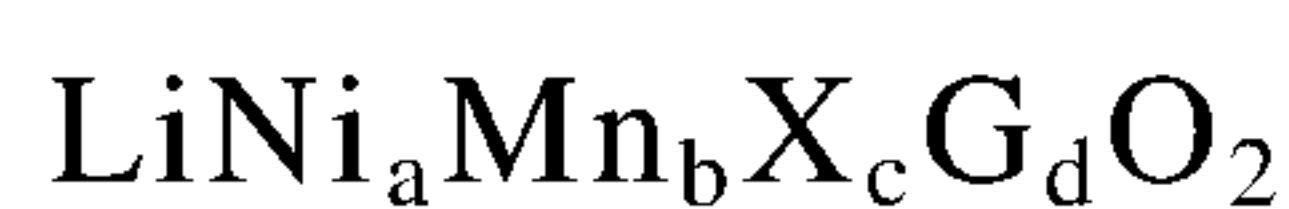
[0006] 本發明的目的是提供一種用於鋰離子電池的改良高鎳NMC陰極。

[0007] 本發明的一個特定目的是提供一種用於鋰離子電池的高鎳NMC陰極，該陰極對於諸如重複的放電/充電循環之類的擾動是穩定的，從而提供了具有優異性能和使用壽命長的高鎳NMC。

[0008] 一個特別的特徵是在陰極材料的顆粒的間隙界面和表面上摻入了穩定塗層，其中該塗層抑制了降解，特別是抑制了液體電解質侵蝕所引起的降解。

[0009] 本發明的一實施例是提供一種改良的陰極材料，用於鋰離子電池，其包括：

包含由以下分子式定義的氧化物顆粒：



其中 G 是可選的摻雜劑；

X 為 Co 或 Al；

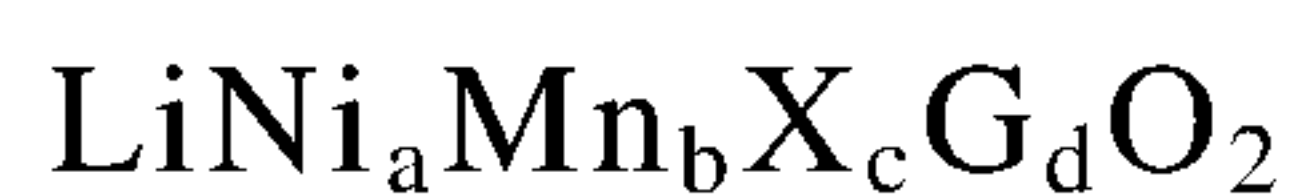
$a \geq 0.5$ ；

$b + c + d \leq 0.5$ ；

$d \leq 0.1$ ；及

該顆粒的每個顆粒均包括覆蓋該顆粒表面的塗層，其中該塗層包括選自於包含鈮，鉭和鋮組成的組群的金屬氧化物鹽。一團聚體包含該顆粒，其中該團聚體包含間隙界面。該間隙界面包含在相鄰的該顆粒上的相鄰塗層。

[0010] 本發明另一實施例提供了一個團聚體，該團聚體包括含有以下分子式定義的氧化物顆粒：



其中 G 是可選的摻雜劑；

X 為 Co 或 Al；

$a \geq 0.5$ ；

$b+c+d \leq 0.5$ ； 及

$d \leq 0.1$ ；

其中該顆粒聚集形成該團聚體；和

一塗層材料，形成在該團聚體中相鄰顆粒之間。

【圖式簡單說明】

[0011]

圖 1 是現有技術的示意圖。

圖 2 是現有技術的示意圖。

圖 3 是本發明實施例的示意圖。

圖 4 顯示一分離顆粒包括一塗層的示意圖。

圖 5 圖示本發明實施例優點的圖形。

圖 6 圖示本發明實施例優點的圖形。

圖 7 圖示本發明實施例優點的圖形。

【實施方式】

[0012] 本發明係關於用於鋰離子電池的改良陰極，特別是用於鋰離子電池的高鎳NMC或NCA陰極。更具體地，本發明針對用於鋰離子電池的高鎳陰極，該高鎳陰極包括在形成團聚物的顆粒的間隙界面和間隙表面上的塗層，其中該塗層抑制空間電荷區域的形成和表面的降解。

[0013] 在一較佳實施例中，本發明的鋰金屬化合物由以下分子式定義：



其中 G 是可選的摻雜劑；

X 為 Co 或 Al；

$a \geq 0.5$ ；

$b+c+d \leq 0.5$ ；

$d \leq 0.1$ 。

[0014] 一個優選的實施例是高鎳NMC，其中X為Co， $0.5 \leq a \leq 0.9$ ，更優選為 $0.58 \leq a \leq 0.62$ ，以NMC 622表示之，或 $0.78 \leq a \leq 0.82$ ，以NMC 811表示之。

[0015] 在整個說明書的分子式中，可以理解鋰在陽極和陰極之間係可移動的，故鋰係被定義成可化學計量地平衡電荷。因此，在任何給定時間，陰極可相對地富鋰或相對地貧鋰。在貧鋰的陰極中，鋰將低於化學計量平衡，並且在充電時，鋰可能高於化學計量平衡。同樣，在整個說明書中列出的配方中，金屬係表示為電荷平衡，但要理解的是，由於無法在實務中製定出理想的平衡化學計量，通過元素分析確定該金屬可能略微富含或略微耗盡。在整個說明書中，特別敘述的配方旨在表示金屬的摩爾比在10%以內。例如，對於 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ，每種金屬均指化學計量的10%以內，因此 $\text{Ni}_{0.6}$ 代表 $\text{Ni}_{0.54}$ 至 $\text{Ni}_{0.66}$ 。

[0016] 可以添加摻雜劑以增強氧化物的性質，例如電子導電性和穩定性。摻雜劑優選是與主要鎳，錳和鈷或鋁一起添加的替代摻雜劑。摻

雜劑在氧化物中的含量以不超過10摩爾%為佳，優選地不超過5摩爾%。優選的摻雜劑包括Al，Gd，Ti，Zr，Mg，Ca，Sr，Ba，Mg，Cr，Cu，Fe，Zn，V，Bi，Nb和B，其中Al和Gd是特別優選的。

[0017] 陰極由包含Li，Ni，Mn，Co或Al的鹽的氧化物前驅物形成，本文中將更充分地予以描述。煅燒氧化物前驅物以形成作為鋰金屬氧化物的陰極材料。

[0018] 陰極材料的顆粒塗覆有鈮，釩或鉭的金屬氧化物，最優選的是鈮酸鋰(LiNbO_3)。該塗層隨後提供鈍化，以在特別是使用諸如碳酸亞乙酯(EC)：碳酸二亞乙酯(DEC) 1：1之類的液態電解質時可防止降解，以及在使用固態電解質時可降低空間電荷電阻。

[0019] 參閱圖3，其顯示本發明整體非限制性組件的實施例。在圖3中，其顯示團聚體16的斷面示意圖。團聚體包括多數個顆粒10，該顆粒的整個表面塗覆有保護性塗層12。整個表面塗覆的優點是在可在間隙界面14包括塗層，且在間隙表面15包括塗層。圖4顯示完全分離的顆粒，其目的是為了討論理解顆粒並不須要完全解離的狀況下，大部分的擾動即會使顆粒的表面曝露出或使本發明中的顆粒上的塗層曝露出。為了說明和討論的目的，相鄰顆粒的塗層係示意成不同和可區分的。在實際樣品中，塗層可能在相鄰顆粒之間形成均質層，而無法區分相鄰顆粒塗層之間的限定屏障。換句話說，該塗層可以通過視覺和光譜技術來區分其係為不同的塗層，或者該塗層可以呈現為連續的塗層材料。

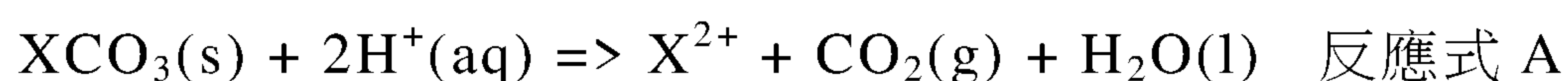
[0020] 為了本發明的揭露目的，團聚體的間隙界面被定義為相鄰顆粒間的接觸點、相鄰顆粒的塗層間的接觸點或顆粒與相鄰顆粒的塗層間的接觸點。為了本發明的揭露目的，團聚體的間隙表面定義為不與相鄰顆粒或相鄰顆粒間的塗層接觸的顆粒的表面或顆粒的塗層的表面。

[0021] 塗層在整個顆粒上的優選厚度為5到10奈米。

[0022] 氧化物前驅物係通過鹽在反離子存在下的反應所形成，該反離子形成相對不溶的鹽。據信該相對不溶的鹽是通過奧斯特瓦爾德熟化最終沉澱為有序晶格，而形成懸浮晶體。為了本發明的目的，將優選為錳和鎳的鹽以及可選地鈷或鋁的鹽，混合在包含反離子的溶液中，可以使錳，鎳和鈷或鋁以足以使晶體生長的速率沉澱。錳，鎳，鈷或鋁的可溶反離子是指在20°C下的溶解度為每100克溶劑至少0.1克鹽，包括乙酸鹽、硝酸鹽或碳酸氫鹽。這些金屬沉澱於不溶性鹽時，在20°C時其溶解度小於每100克溶劑0.05克鹽，包括碳酸鹽和草酸鹽。

[0023] 本發明的一個特別的優點是將形成前驅物的那些材料在顆粒形成團聚體之前添加到塗層中，從而允許在顆粒的表面上形成完整的塗層。乾燥後，顆粒團聚，但是顆粒的表面事先被塗層覆蓋，從而消除了未塗覆的間隙界面和間隙表面的形成。相反地，現有技術的方法在團聚後摻入了塗層前驅物，導致形成了未塗覆的間隙界面和間隙表面。替代地，現有技術可能依賴於塗料大量形成於表面，但無法在至少間隙界面處有效地形成塗層。

[0024] 本發明的整個反應依序包括兩個次級反應，第一個反應是在過量多羧酸的存在下消化碳酸鹽原料，如反應式A所示：



其中 X 代表適用於陰極材料的金屬，優選地係選自 Li₂，Ni，Mn，Co 或 Al。在反應式 A 中，酸被多羧酸釋放，為簡化起見，多羧酸在反應式 A 中未另外表示。反應式 A 的結果是溶液中的金屬鹽，其中該鹽被去質子化的多羧酸螯合，如反應式 B 所示：



其中 R¹ 代表包含多羧酸鹽的烷基鏈。X(OOCR₁COO)代表的鹽在有序晶格中沉澱，如本文其他地方所述。

[0025] 反應式 A 的金屬碳酸鹽可以被金屬乙酸鹽諸如 $\text{Li}(\text{O}_2\text{CCH}_3)$ ， $\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 或 $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 取代，其可以以水溶液或固體材料的形式添加。

[0026] 如果需要的話，由於簡單和精確控制 pH 的能力提高，可以用氫氧化銨調節 pH。在現有技術的方法中，氫氧化銨的使用存在困難，這是由於 NH_3 與水溶液中的鎳絡合的傾向，如以下反應式所示：

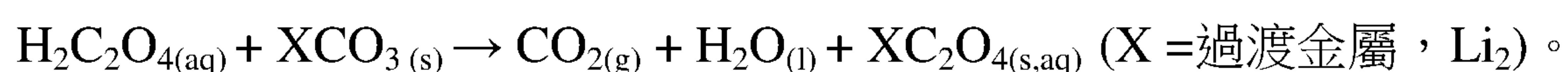


結果是鎳沉澱不完全，這使最終氧化物前驅物的化學計量的確定性和控制性變得複雜。多羧酸，尤其是草酸，配位鎳有效地優於 NH_4^+ ，從而提高了沉澱速率以及將鎳摻入有序氧化物前驅物中的速度。多羧酸的優先沉澱將反應驅使鎳沉澱，並避免使用氫氧化銨。

[0027] 在多羧酸存在下的碳酸鹽消化過程包括優選在水存在下將金屬碳酸鹽和草酸合併到反應中，然後攪拌。然後將漿液乾燥，優選地通過噴霧乾燥，然後煅燒。煅燒溫度可以在 400 至 1000°C 之間變化，以形成具有不同結構特性的材料。

[0028] 碳酸鹽消解過程的一個特殊特徵是，不需要進行研磨或混合前驅物粉末、過濾漿液或倒出上清液，即使需要也可以進行這些步驟。

[0029] 以草酸鹽為例的碳酸鹽消解過程或消解(水解)-沉澱反應可以通過以下方程式描述，優選地在水存在下發生：



[0030] 不限於理論，假設草酸水解碳酸鹽以形成 $\text{CO}_{2(\text{g})}$ ， $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ ，和金屬離子。然後將過渡金屬離子沉澱為草酸金屬鹽。草酸鋰可能會沉澱或保持溶於水，具體取決於水含量。預計在噴霧乾燥過程中，可溶性草酸鋰會被塗覆在過渡金屬草酸鹽顆粒上。不需要完全溶解金屬碳酸鹽或草酸，因為水只是一種介質，可以消化金屬碳酸鹽並以可控的方式沉

澱出金屬草酸鹽，從而實現成核和晶體生長。消化(水解)-沉澱反應的速率取決於溫度、水含量、pH、氣體引入及原料的晶體結構和形態。

[0031] 該反應可以在10-100°C的溫度範圍內完成，在一個實施例中，由於增加的消化反應速率，首選水的回流溫度。

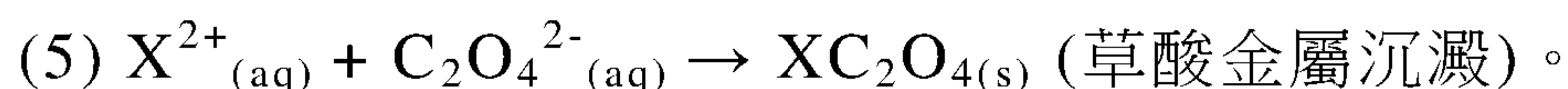
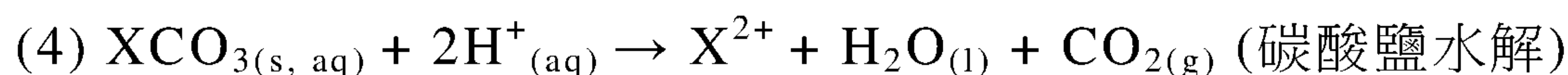
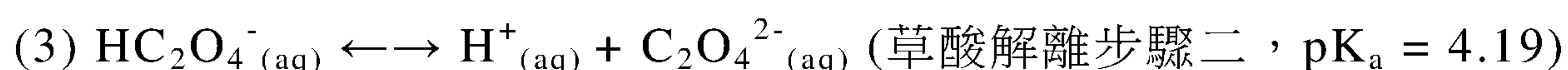
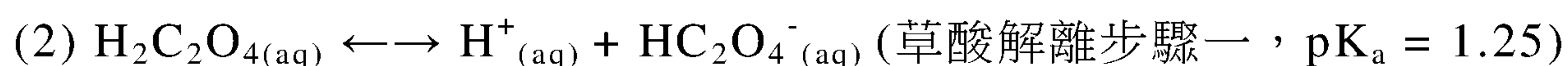
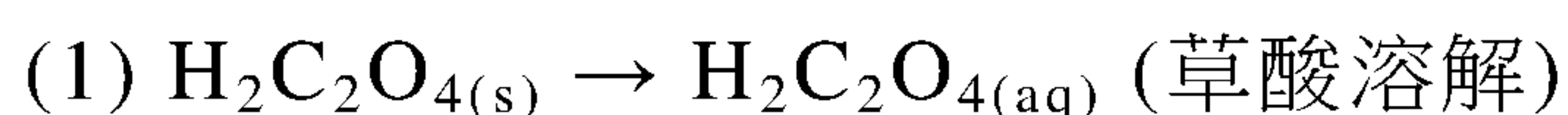
[0032] 對於每1克的草酸，水含量可在約1至約400ml之間變化，首選地由於增加的反應速率而降低水含量，並且隨後必須除去較少的水。

[0033] 溶液的pH可以在0到12之間變化。碳酸鹽消解過程的一個特殊優點是，無需額外的pH控制即可進行反應，從而簡化了過程，並且無需進行額外的過程控制或添加。

[0034] 儘管該反應可以在未處理的大氣中進行，但是在一些實施例中可以使用其他氣體，例如CO₂，N₂，Ar，其他惰性氣體或O₂。在一些實施例中，首選地將N₂和CO₂鼓入溶液中，因為它們可以稍微增加沉澱的金屬草酸鹽的結晶度。

[0035] 由於溶解度和粒徑以及粒徑範圍的差異，諸如無定形與結晶碳酸鹽原料之類的前驅物的結晶度和形態可影響消解速率。

[0036] 碳酸鹽消化過程是通過從固體碳酸鹽原料到固體草酸鹽前驅物材料的層級式平衡進行。為了討論的目的，可以根據以下反應式藉由幾個不同過程定義該程序，但不限於此：



[0037] 為了討論和解釋的目的，該反應係逐步編寫，但應理解在操作反應條件下，該反應可以同時發生。通過改變不同的反應參數，例如水含量/離子強度、過量草酸含量、批料大小、溫度、環境、反應混合物

回流、pH控制等，可以控制每個步驟的速率以及其他所需參數，例如固體內容可以優化。

[0038] 碳酸鹽消化過程可描述為層級式平衡，如上述反應4中該從溶液中釋出 $\text{CO}_{2(g)}$ ，以及如上述反應5沉澱出高度不溶的金屬草酸鹽。 CO_2 釋出和沉澱兩者使得反應完成。

[0039] 碳酸鹽的水解速率與金屬碳酸鹽的 K_{sp} 相關，為方便起見提供以下信息：

碳酸鋰， Li_2CO_3 ， 8.15×10^{-4} 極快(幾秒至幾分鐘)；

碳酸鎳(II)， NiCO_3 ， 1.42×10^{-7} 快速(分鐘)；

碳酸錳(MnCO_3)， 2.24×10^{-11} 速度慢(小時至天)；和

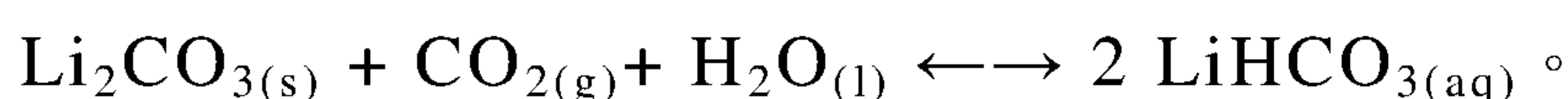
氫氧化鋁(Al(OH)_3)， 3×10^{-34} 極慢。

[0040] 共沉澱的均質性可能取決於碳酸鹽水解的速率。例如，如果碳酸鎳(II)在碳酸錳(II)之前完全水解，則隨後可能分別以 NiC_2O_4 和 MnC_2O_4 的形式沉澱。

[0041] 可以控制溫度，因為它影響草酸的溶解速率、碳酸鹽水解和金屬草酸鹽的沉澱。具體地，在水回流溫度下進行反應將是有用的。在該反應中會產生 $\text{CO}_{2(g)}$ ，升高溫度將增加 $\text{CO}_{2(g)}$ 的去除速率，因此，由於高溫下較低的 $\text{CO}_{2(g)}$ 水溶液溶解度，升高溫度可能會增加碳酸鹽水解的速率。

[0042] 氣體起泡也可能是通過改變 CO_2 釋放速率來控制反應速率的有效方法。 $\text{N}_{2(g)}$ ， $\text{O}_{2(g)}$ ， $\text{CO}_{2(g)}$ 起泡和/或大氣空氣可能是有益的，因為氣體可起到置換溶解 $\text{CO}_{2(g)}$ 或改善反應物混合的作用。

[0043] 如果碳酸鹽首先以亞穩定的碳酸氫鹽的形式出現，則它們消化得更快。例如， Li_2CO_3 發生以下反應：



[0044] 亞穩態碳酸氫鋰的溶解度遠高於 Li_2CO_3 ，隨後的水解可以用一個質子按化學計量進行，如下所示：



相反於上述反應 4 的操作。

[0045] 二價金屬草酸鹽例如 NiC_2O_4 ， MnC_2O_4 ， CoC_2O_4 ， ZnC_2O_4 等是高度不溶的，但是一價金屬草酸鹽例如 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在 25°C 下在水中的溶解度為8克/100摩爾。如果需要草酸鋰在溶液中並且均勻地分散在整個混合的金屬草酸鹽沉澱中，那麼將水量保持在草酸鋰的溶解度極限以上可能是有利的。

[0046] 碳酸鹽水解、金屬草酸鹽沉澱的速率以及金屬草酸鹽沉澱的晶體結構和粒徑受pH和水含量或離子強度的影響。在一些實施例中，在較高的離子強度或較低的水含量下工作可能是有益的，因為這會增加草酸的質子活性以及金屬草酸鹽的沉澱速率。可以將水含量歸一化為碳酸鹽原料含量，其中碳酸鹽的摩爾數與水的體積L的優選比率為約0.05至約20。每1.25摩爾的碳酸鹽約1.64L的水含量提供的比率為碳酸鹽相對於水體積L的摩爾數為1.79，這適合作為本發明的範例。

[0047] 草酸鹽至碳酸鹽的化學計量值足以實現完全沉澱。但是，添加過量的草酸可以提高反應速率，因為草酸上的第二個質子的酸性要低得多，並且參與水解。相對於碳酸鹽而言，以摩爾計約5%的過量草酸足以確保碳酸鹽水解的完成。電感耦合電漿體質譜法(ICP)分析顯示，完成反應後，過量10%的草酸會在溶液中留下與0%化學計量上過量的Mn/Ni離子相似的數量。化學計量上過量的草酸應能有效實現完全沉澱，但是化學計量上的過量可能會影響碳酸鹽的水解速度。

[0048] 碳酸鹽消化過程的特別優點是能夠在單個反應器中進行整個反應直到完成。由於鋰源理想地在噴霧乾燥和煅燒步驟之前在溶液

中，因此可能有用和/或可能分別沉澱過渡金屬並在共沉澱後以鋰鹽水溶液的形式添加鋰源，例如草酸鹽。

[0049] 可以在消化後添加金屬前驅體鹽的塗層，其中金屬不會結合到晶格中，以最終形成包含釩，鈮或鈮的金屬氧化物塗層。作為塗層金屬前驅物鹽，特別優選的金屬是鈮，並且特別優選的鈮前驅物是二羧酸鹽，最優選草酸鹽。優選的草酸鈮可以由碳酸鈮原位形成，或者草酸鈮可以單獨製備並添加到陰極金屬前驅物中。優選的是，塗層主要包括作為鋰鹽的塗層材料，例如鈮酸鋰，其中至少95摩爾%的塗層是塗層金屬氧化物的鋰鹽或小於5摩爾%的金屬離子。該塗層是活性陰極材料的鋰鹽。在一個特別優選的實施例中，塗層中的金屬是至少95摩爾%的鈮酸鋰。

[0050] 本發明適用於過渡金屬乙酸鹽和混合的碳酸鹽原料，從而使金屬絡合物的溶解度更緊密地匹配。考慮到混合的碳酸鹽原料例如 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ 以產生 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料。原料雜質可能對最終材料的性能至關重要。特別是， MnCO_3 樣品中可能含有少量未知雜質，這些雜質在回流過程中不會被水解。

[0051] 多羧酸包含至少兩個羧基。特別優選的多羧酸是草酸，部分是由於在煅燒期間必須除去的碳的最小化。可以使用其他低分子量的二羧酸，例如丙二酸，琥珀酸，戊二酸和己二酸。可以使用較高分子量的二羧酸，特別是具有較高溶解度的偶數碳，但是必須除去額外的碳並降低溶解度使得它們不太理想。可以使用其他酸，例如檸檬酸，乳酸，草酰乙酸，富馬酸，馬來酸和其他多羧酸，條件是它們具有足夠的溶解度以實現至少小的化學計量過量並且具有足夠的螯合性能。由於其增加的吸濕特性，優選不使用具有羥基的酸。

[0052] 為了完成反應以形成氧化物前驅物溶液，製備了起始鹽。優選製備添加的溶液，優選地以共同、分別或以某種組合方式包含鎳、錳

和鈷或鋁的溶液，以及優選地包含鋰的本體溶液。然後，如本文別處所述，將包含金屬的添加的溶液添加到本體溶液中。溶液可以反轉，但是，優選地以預期的化學計量加入過渡金屬，因此有利的是將包含所有過渡金屬的單一溶液添加到含鋰的本體溶液中。

[0053] 通過將固體溶解在選定的溶劑中而製備每種溶液，該溶劑優選為極性溶劑，例如水，但不限於此。溶劑的選擇取決於固體反應物在溶劑中的溶解度和溶解溫度。優選在環境溫度下溶解並快速溶解，從而使溶解不消耗能量。溶解可以在稍高的溫度下進行，但最好在100°C以下。其他溶解助劑可以是酸或鹼的添加。

[0054] 在混合期間，優選將氣體鼓泡到本體溶液中。為了討論的目的，將氣體定義為對化學反應沒有貢獻的惰性氣體，或者將氣體定義為可調節pH或對化學反應起作用的反應性氣體。優選的氣體包括空氣，CO₂，NH₃，SF₆，HF，HCl，N₂，氮氣，氫氣，甲烷，乙烷，丙烷或它們的混合物。除非反應物溶液對空氣敏感，否則特別優選的氣體包括大氣空氣。如果需要還原環境，則二氧化碳是特別優選的，並且如果形成碳酸鹽，它也可以用作溶解劑、作為pH調節劑或作為反應物。氨也可以作為調節pH的氣體引入。氨可以與過渡金屬形成氨絡合物，並可能有助於溶解此類固體。可以使用氣體混合物，例如在氫氣中的10% O₂。

[0055] 為了形成氧化物前驅物，pH優選為至少約1至不大於約9.6，但不限於此。氨或氫氧化銨適合於增加pH，如同任何可溶性鹼一樣，其中LiOH在必要時特別優選用於調節。如果需要，酸，特別是甲酸，適合降低pH。在一個實施例中，可以添加鋰，例如通過添加乙酸鋰以在乾燥之前實現足夠的固體含量，通常為約20至30重量%。

[0056] 本發明的一個特別的優點是能夠在整個氧化物主體中形成過渡金屬濃度的梯度，其中區域例如中心可以具有一種過渡金屬的比率，並且該比率可以以任何連續的方式變化。或逐步穿過氧化物的主體。

為了討論和澄清的目的而考慮NMC，但不限於此，Ni，Mn和Co的濃度可從核向顆粒表面徑向變化。在為清楚起見而提供的示例性實施例中，Ni含量可以是有梯度的，從而允許在氧化物顆粒的表面上或附近的鎳濃度較低，並且在氧化物顆粒的核芯中的鎳濃度較高。基於中性化學計量，整個氧化物顆粒中Li與過渡金屬的比率將保持恆定。通過澄清的例子，對於NMC 622和NMC 811，Ni：Mn：Co的總體組成可以分別為6：2：2和8：1：1，其中核芯相對富含一種過渡金屬，而外殼在相同的過渡金屬中相對較差。甚至更具體地，核芯可以富含一種過渡金屬，例如鎳，其中該過渡金屬相對於另一種在徑向上減小。作為非限制性的示例，例如，NMC 8：1：1核芯可在其外部具有NMC 6：2：2外殼，在外部具有NMC 1：1：1外殼。這些反應可以通過逐步添加或通過改變過渡金屬的泵送速率以連續的梯度進行。可以改變每次添加中過渡金屬的比例和添加數量以獲得所需的梯度分佈。

[0057] 本發明的一個特定特徵是能夠將摻雜劑和其他材料優選地摻入氧化物的內部或朝著表面甚至在表面處摻入的能力。利用現有技術，例如將摻雜劑均勻地分散在氧化物內。此外，任何表面處理，例如用鋁，都在形成的氧化物上作為表面反應物，而不必是摻入氧化物晶格中的原子。本發明允許摻雜劑在核芯處系統地分散，如在徑向帶中將摻雜劑摻入初始過渡金屬漿料中的情況，如將摻雜劑摻入後續過渡金屬中的情況那樣。如果將摻雜劑摻入最終的過渡金屬漿料中，情況可能會如此。

[0058] 為了本發明的目的，將基於用於形成該部分的過渡金屬的百分比來限定氧化物顆粒的每個徑向部分。舉例來說，如果初始漿料具有第一比例的過渡金屬，並且初始漿料包含用於形成氧化物的全部過渡金屬的10摩爾%，則核芯將被認為是其體積的10%。氧化物和核芯的組成將被定義為具有與過渡金屬的第一比例相同的比例。類似地，圍繞核的

每個外殼將由其中的過渡金屬的百分比限定。作為非限制性實例，由三種漿料形成的氧化物的前驅物，每種漿料均等摩爾的過渡金屬，其中第一漿料的Ni：Mn：Co比為8：1：1，第二漿料的Ni：Mn：Co為8：1：1。Ni：Mn：Co比為6：2：2，並且第三漿液的Ni：Mn：Co比為1：1：1可以認為形成的氧化物佔氧化物顆粒體積的1/3，是過渡金屬比為8：1：1的核芯，核芯上的第一外殼代表過渡金屬比為6：2：2的氧化物顆粒體積的1/3和第一外殼上的外部代表過渡金屬比為1：1：1的氧化物顆粒體積的1/3，而不考慮過渡金屬在前驅物燒結成氧化物的過程中可能發生的遷移。

[0059] 在特別優選的實施例中，將摻雜劑摻入到塗層內部的外殼中，其中特定的摻雜劑為鋁。更優選地，包含摻雜劑的外殼佔氧化物顆粒體積的小於10%，甚至更優選地小於氧化物顆粒體積的5%，最優選不大於氧化物顆粒體積的1%。為了本發明的目的，將摻雜劑定義為在形成氧化物的前驅物期間與至少一種選自Ni，Mn，Co，Al和Fe的過渡金屬一起沉澱的材料。更優選地，氧化物的前驅物包括Ni和Mn以及任選地Co或Al。在完成至少一種過渡金屬的沉澱之後添加的材料在本文中被定義為用鋁，特別是鋁酸鋰的表面處理。

[0060] 在完成形成氧化物前驅物的反應後，將所得的漿料混合物予以乾燥以去除溶劑並獲得乾燥的前驅物粉末。可以使用任何類型的乾燥方法和設備，包括噴霧乾燥器、托盤乾燥器、冷凍乾燥器等，其取決於優選的最終產品而選擇。乾燥溫度將由所用設備確定和限制，乾燥的溫度優選地在低於350°C，更優選在200-325°C。可以使用蒸發器進行乾燥，以便將漿液混合物放入托盤中，並隨著溫度的升高而釋放出溶劑。可以使用任何工業用途的蒸發器。特別優選的乾燥方法是具有流化噴嘴或旋轉霧化器的噴霧乾燥器。這些噴嘴優選地具有適合漿料混合物中氧化物前驅物的尺寸的最小尺寸直徑。考慮成本，乾燥介質優選為空氣。

[0061] 氧化物前驅物的粒徑為奈米級的初級和次級顆粒，以及高達小微米級的次級顆粒或團聚體，團聚體小於50微米，很容易被壓碎成較小的尺寸。應當知道，最終粉末的組成也會影響形態。氧化物前驅物的優選粒徑為約1-5 μm 。如果使用噴霧乾燥器、冷凍乾燥器等，則在將所得混合物泵入噴霧乾燥器頭時將其連續攪拌。盤式乾燥機可將液體從溶液表面蒸發。

[0062] 將乾燥的粉末分批或通過輸送帶轉移到煅燒系統中。在大規模生產中，這種轉移可以是連續的或間歇的。煅燒系統可以是利用陶瓷托盤或燒盆作為容器的箱式爐、旋轉煅燒爐、可以是並流或逆流的流化床、旋轉管式爐和其他不限於此的設備。

[0063] 煅燒期間的加熱速率和冷卻速率取決於所需最終產品的類型。通常，優選地每分鐘約5°C的加熱速率，但通常的工業加熱速率也適用。

[0064] 在煅燒步驟之後獲得的最終粉末是細粉、超細粉或奈米尺寸的粉末，其可能不需要如目前常規工藝中所進行的額外的粉碎、研磨或研磨。顆粒相對較軟並且不像常規工藝中那樣燒結。

[0065] 最終煅燒的氧化物粉末較佳地通過電子顯微鏡對表面積、顆粒大小粒徑予以驗證，以及進行孔隙率、元素化學分析以及優選的專門應用所需的性能測試。

[0066] 噴霧乾燥的氧化物前驅物優選是非常細的和奈米級的。

[0067] 可以對噴霧乾燥器收集器進行修改，使得當噴霧粉末被轉移到煅燒爐時，將出口閥打開和關閉。分批地將收集器中的噴霧乾燥粉末轉移到托盤或燒盆中，然後送到煅燒爐中。旋轉煅燒爐或流化床煅燒爐可用於驗證本發明。煅燒溫度取決於粉末的組成和所需的最終相純度。對於大多數氧化物型粉末，煅燒溫度範圍從低至400°C到略高於

1000°C。煅燒後，將粉末過篩，因為這些粉末較軟且未燒結。煅燒的氧化物不需要很長的研磨時間，也不需要分級即可獲得小的粒徑分佈。

[0068] LiMO_2 具有形成約50-250nm且更優選地約150-200nm的團聚體的較佳微晶顆粒大小。

[0069] 本發明的一個特別優點是與乙酸鹽相反，形成了多羧酸的金屬螯合物。在隨後的氧化物前驅物煅燒過程中，乙酸鹽起到燃燒燃料的作用，並且需要額外的氧氣才能充分燃燒。較低分子量的多羧酸，特別是較低分子量的二羧酸，更特別是草酸，在較低的溫度下分解而不須引入額外的氧氣。例如，草酸鹽在約300°C的溫度下分解，而無需添加氧氣，從而可以更精確地控制煅燒溫度。

[0070] 此形成氧化物前驅物的方法在本文中稱為絡合物前驅物製劑(CPF)方法，該方法適用於需要定義獨特的化學和物理特性的高性能細粉，超細粉和奈米粉末的大規模工業生產，這些特性對於滿足特殊應用的性能規格至為重要。CPF方法提供了一種氧化物前驅物，其中金屬以鹽的形式沉澱到有序晶格中。然後將氧化物前驅物煅燒以形成氧化物。儘管不限於理論，但假設與無定形固體相反，有序晶格的形成促進了煅燒期間氧化物的形成。

[0071] CPF方法提供受控的特殊微結構或奈米結構以及最終產物的形成，該最終產物可予以訂制以符合所需規格的粒徑、表面積、孔隙率、相純度、化學純度和其他重要特性。與目前使用的技術相比，通過CPF方法生產的粉末可以減少加工步驟，並且可以利用目前可用的工業設備。

[0072] CPF方法適用於具有親電或親核配體的任何無機粉末和有機金屬粉末。CPF方法可以使用低成本原料作為起始原料，如果需要，可以在原位進行額外的純化或分離。用該方法的設備很容易達到粉末合成所需的惰性或氧化性大氣條件。反應溫度可以是環境溫度或略高，但最好不超過100°C。

[0073] CPF方法通過整合結晶、溶解度、過渡配合物形成、相化學、酸度和鹼度、水化學、熱力學和表面化學的化學原理，以簡單有效的方式生產前驅物氧化物的細粉、超細粉和奈米粉末。

[0074] 結晶開始的時間，特別是成核步驟開始的時間，是形成奈米級粉末最關鍵的階段。CPF提供的一個特殊優勢是能夠在此成核步驟開始時製備奈米級顆粒。來自起始反應物的溶質分子分散在給定的溶劑中並處於溶液中。在這種情況下，據信團簇在合適的溫度、過飽和度和其他條件下開始以奈米尺度形成。團簇構成原子核，其中原子開始以確定的周期性方式自行排列，隨後定義晶體的微觀結構。晶體的尺寸和形狀是由內部晶格結構產生的晶體的宏觀性質。

[0075] 在成核開始之後，晶體也開始生長，只要存在過飽和，成核和晶體生長就可以同時發生。成核和生長的速率由溶液中現有的過飽和決定，成核或生長取決於過飽和狀態而發生在另一個之上。至關重要的是相應地定義所需的反應物濃度，以調整晶體的尺寸和形狀。如果成核在生長中占主導地位，將獲得更細的晶體尺寸。成核步驟是非常關鍵的步驟，該初始步驟的反應條件決定了所獲得的晶體。根據定義，成核是小區域中的初始相變，例如由液體溶液形成的晶體。這是處於處於亞穩定平衡狀態的均相中分子尺度上快速局部波動的結果。總成核是兩種成核作用的總和-初級和次級。在初級成核中，在沒有晶體的地方作為引發器形成晶體。當晶體開始成核過程時，發生二次成核。正是這種對初始成核步驟重要性的考慮才構成了CPF方法的基礎。

[0076] 在CPF方法中，優選在環境溫度下，或者如果需要，在稍微升高的溫度但優選地不超過100°C的條件下，將反應物溶解在溶液中。選擇廉價的原料和合適的溶劑是本發明的重要因素。起始原料的純度也很重要，因為這會影響最終產品的純度，而最終產品的純度可能需要其性

能規格所要求的指定純度。因此，必須考慮可以在製備過程中純化而又不會顯著增加加工成本的低成本原料。

[0077] CPF使用常規設備來熟悉地混合反應物，並且優選地，特別是在反應氣體的氣體鼓泡的情況下，包括高度攪動的混合物。

[0078] 優選地將氣體直接引入溶液中，而不受引入方法的限制。可以通過在反應器的側面具有多個氣體擴散器(例如管)將氣體引入反應器內的溶液中，其中這些管具有用於排出氣體的孔。另一種構造是具有雙壁反應器，以使氣體通過反應器的內壁。反應器的底部還可具有用於氣體的入口。氣體也可以通過攪拌軸引入，在離開時產生氣泡。幾種其他配置是可能的，並且本文中不限於描述的這些設備。

[0079] 在一個實施例中，充氣器可以用作氣體擴散器。可以將氣體擴散曝氣器併入反應器中。管形或圓頂形的陶瓷擴散曝氣器特別適合於本發明作為範例。陶瓷氣泡擴散器的孔結構會產生相對細小的小氣泡，從而導致每立方英尺每分鐘(cfm)所供應的氣體具有極高的氣液界面。高氣體與液體界面的比例以及由於細氣泡的較慢速率導致的接觸時間的增加可提供更高的傳送速率。陶瓷的孔隙率是氣泡形成的關鍵因素，並顯著促進成核過程。儘管不限於大多數配置，每分鐘每升溶液至少一升氣體的氣體流速適合於本發明的範例。

[0080] 在反應器壁的側面上的陶瓷管氣體擴散器特別適合於本發明的範例。這些管中的幾個管子可以放置在不同的位置，優選彼此等距位置，以使氣體更均勻地分佈在整個反應器中。氣體優選地通過連接到集管組件的配件引入反應器內的擴散器中，該配件稍微加壓管的腔室。隨著氣體滲透通過陶瓷擴散器主體，材料的多孔結構和陶瓷管外部液體的表面張力可能會開始形成細小氣泡。一旦克服了表面張力，就會形成微小的氣泡。然後，這個小氣泡通過液體上升，形成一個界面，以便在到達液面之前在氣體和液體之間進行轉移。

[0081] 圓頂形的擴散器可以放置在反應器的底部或反應器的側面。使用圓頂形的擴散器，通常會產生羽狀氣泡，氣泡從底部不斷上升到表面，從而提供較大的反應表面。

[0082] 當氣體流量不足以克服表面張力時關閉的膜片擴散器適合於本發明的範例。這對於防止任何產品粉末丟失到擴散器中很有用。

[0083] 為了具有更高的氣體效率和利用率，優選地降低氣體流量和壓力並消耗較少的泵送能量。可以配置擴散器，使得對於相同體積的氣體，與形成較少的較大氣泡相比，以較高的表面積形成較小的氣泡。較大的表面積意味著氣體在液體中的溶解速度更快。這在溶液中是有利的，在該溶液中氣體還通過增加其在溶液中的溶解度而用於溶解反應物。

[0084] 噴嘴，優選為單向噴嘴，可以用於將氣體引入溶液反應器中。可以使用泵浦輸送氣體，並且應控制流速，以實現所需的氣泡和氣泡率。優選在反應器的側面或底部至少之一上的噴嘴擴散器適合於本發明的範例。

[0085] 優選地，氣體引入的速率，若排除攪拌器的作用，足以使溶液的體積增加至少5%。在大多數情況下，每升溶液每分鐘至少約一升氣體足以證明本發明。優選將氣體再循環回到反應器中。

[0086] 優選地，使用附接到泵浦的管將添加的溶液轉移到本體溶液中。進入反應器的管優選是具有單個孔或具有選定的預定內徑的幾個孔的管，使得直徑尺寸可以以給定速率輸送添加的溶液流。具有細噴嘴的霧化器適用於將添加的溶液輸送到反應器中。該轉移管的尖端可以包括噴頭，從而同時提供添加的溶液的多個流。在大規模生產中，傳輸速率是時間因素，因此傳輸速率應足夠快以產生所需的正確尺寸。

[0087] 攪拌器可配備有多個不同構造的螺旋槳，每組包括一個或多個彼此成一定角度或在同一平面上放置的螺旋槳。此外，混合器可具有一組或多組這些螺旋槳。目的是產生足夠的旋流以產生足夠的溶液旋

轉。直槳或成角度的槳都是合適的。這些槳的尺寸和設計決定了溶液的流動類型和流動方向。至少約每分鐘100轉(rpm)的速度適用於本發明的範例。

[0088] 添加溶液至本體溶液的轉移速率對成核速率在動力學方面具有影響。一種優選的方法是具有精細的轉移流以控制反應物的局部濃度，其影響成核和成核速率超過晶體生長速率。對於較小尺寸的粉末，較慢的轉移速率將產生較細的粉末。成核和生長的正确條件必須由所需的最終粉末特性決定。如果需要，反應溫度優選為室溫或在溫和的溫度下。

[0089] 預成型特殊的奈米結構被引入到最終產品中，從而增強材料在所需應用中的性能。為了本發明的目的，將奈米結構定義為平均粒徑為100至300nm的初級顆粒的結構。

[0090] 表面活性劑或乳化劑均不是必需的。實際上，優選地不使用表面活性劑和乳化劑，因為它們會抑制乾燥。

[0091] 尺寸控制可以通過溶液的濃度，氣體的流速或添加的溶液向本體溶液的轉移速率來進行。

[0092] 不使用重複且繁瑣的研磨和分類步驟。

[0093] 可以減少煅燒時間，並且通常不需要重複煅燒。

[0094] 反應溫度是環境溫度。因應溶解的需要，可將溫度升高，但最好不超過100°C。

[0095] 通過選擇反應條件和起始原料，可以小心地控製粉末的訂制物理性質，例如表面積、孔隙率、振實密度和粒徑。

[0096] 使用目前可用的設備和/或改良目前工業設備，可使本發明方法可容易地擴展用於大規模製造。

[0097] 在現有技術中，通常應理解，陰極材料的形態包括直徑為3至30 μm 的緻密多晶球，並且將其壓縮成鋁箔上的陰極層以製成電極用於

具有附加碳和粘合劑(例如PVDF)的鋰離子電池。電極層通常被壓延至約30%的孔隙率，以允許電解液(例如，1摩爾 LiPF_6 溶於EC/DEC 30/70)與陰極材料的表面形成界面。通常需要(i)塗覆這些球體，以防止諸如電解質氧化和過渡金屬溶解之類的副反應，以及(ii)通過優化球體的尺寸來減小表面積。將這些球體包裝到電極層中需要優化表面積以提高性能和耐用性。

[0098] 本文描述的方法產生具有不同形態的陰極材料，該陰極材料可以被優化以增強性能和耐久性。所描述的陰極材料包括陰極材料的奈米晶體，該陰極材料包括通式為 LiMO_2 或 LiM_2O_4 的鋰過渡金屬氧化物，其中每個單獨的奈米晶體被摻雜並塗覆有包含第二金屬氧化物的保護層，該保護層防止了不想要的副反應，同時不阻礙 Li^+ 向第一陰極材料的傳輸。這些塗覆的奈米晶體在該方法中形成團聚體，其平均尺寸與現有技術相似，但是為多孔的，從而允許電極和電解質之間的較大界面，同時通過上述第二氧化物塗層保護免受副反應。這種形態上的差異意味著壓延成相似的孔隙率或孔體積的電極將具有不同的孔尺寸分佈(PSD)，其具有很大比例的包含微孔的孔體積。

[0099] 當具有硬的、緻密的、多晶的、塗覆的球體的現有技術材料受壓延時，會擔心這些球體可能破裂，從而暴露出未保護的陰極材料。在正常使用情況下，在電池充電/放電循環期間發生體積變化時，也會發生這種情況。這些影響都將對電池性能的持久性產生不利影響。在本發明描述的技術中，團聚的次級顆粒可以在壓延過程中被壓縮，並且甚至在可能破裂時，因為每個奈米晶體都被塗覆，而不會暴露出未保護的陰極材料。同樣，由該形態產生的微孔增加了電極/電解質界面，這可以實現高速率的充電和放電而不會對耐久性產生不利影響。各個奈米晶體的塗層意味著不需要降低電極的活性表面以賦予足夠的耐久性，並且電池的整體性能將得到顯著改善。

實施例

電極製備：

[0100] 將活性材料與作為導電添加劑的10wt%的導電炭黑和作為粘合劑的5wt%的聚偏二氟乙烯(PVDF)混合溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶劑中，以製備複合電極。將該漿料澆鑄在石墨塗覆的鋁箔上，並在60°C下真空乾燥過夜。將面積為1.54 cm²的電極圓盤切下作為具有典型為4 mg.cm⁻²的電極片。

[0101] 將鈕扣型電池組裝在充滿氬氣的手套箱中。以鋰箔(340 μm)用作半電池中的輔助電極和參考電極，以及使用商用Li₄Ti₅O₁₂ (LTO)複合電極作為全電池的輔助電極和參考電極。以1摩爾LiPF₆溶於7：3(體積%)的碳酸亞乙酯(EC)：碳酸二亞乙酯(DEC)作為電解液。電極由半電池中的一層或兩層25μm厚的Celgard®膜層和全電池的一Celgard膜層隔開。

循環協定：

[0102] 使用Arbin儀器公司的電池測試器(型號BT 2000)在25°C下以各種充放電比率值C(1C比率值等於146 mA.g⁻¹)和電壓範圍3.5V–4.9V內對陰極電池進行定電流循環測試。在1C或更高速率的定電流充電步驟結束時，將4.9V的恆定電壓進行10分鐘充電步驟。在25°C下，以各種充放電比率值C(1C比率值等於200 mA.g⁻¹)在電壓範圍2.7V–4.35V內對鹽岩NMC電池進行定電流循環測試。在1C或更高比率值的定電流充電步驟結束時，對電池施加4.35V的10分鐘恆定電壓充電步驟。

比較例 1

[0103] 由39克Li₂CO₃，95克NiCO₃，12克MnCO₃，12克CoCO₃分散在燒杯中的200mL(毫升)去離子水中製備具有分子式LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂的NMC 811前驅物。將碳酸鹽混合物以每小時0.38

摩爾碳酸鹽的速度泵入另一個燒杯中，該燒杯在400毫升去離子水中含有201克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。然後將反應混合物攪拌1小時。將固體含量約為20%的最終混合物噴霧乾燥，以獲得具有分子式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$ 的前驅物。將前驅物在箱式爐中在空氣中於 600°C 下加熱5小時，在氧氣流下在 125°C 下加熱1小時，然後在管式爐中在氧氣流下於 830°C 煅燒15小時，以獲得NMC 811。NMC 811在管式爐中在氧氣流下於 125°C 加熱1小時，並在 830°C 煅燒15小時，形成再燒製的NMC 811，在本文中稱之為"初始NMC 811"。

發明實例 1：

[0104] 通過添加0.267摩爾的碳酸鎳(II)水合物(Alfa Aesar，99.5%金屬純度)，0.1摩爾的碳酸鈷(II)(Alfa Aesar，99%金屬純度)及0.1摩爾的碳酸錳(II)(Sigma Aldrich $\geq 99.9\%$ 金屬純度)和0.525摩爾的碳酸鋰(Alfa Aesar，99%金屬純度)到200毫升去離子水中，攪拌30分鐘製備碳酸鹽漿，以製備具有分子式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 的NMC 811的前驅物。在另一個燒杯中，在攪拌下將1.617摩爾的草酸二水合物添加到400mL的去離子水中。在5小時內將碳酸鹽漿料滴加到草酸二水合物混合物中，再攪拌18小時以製備草酸酯漿料。

[0105] 通過添加0.005摩爾的草酸鈮(V)水合物(Alfa Aesar)攪拌過夜來製備塗料溶液。將塗料溶液添加到草酸鹽漿液中，然後在噴霧乾燥之前再攪拌2小時。將所得粉末在管式爐中在氧氣流下於 830°C 焙燒15小時。將粉末研磨至小於 $45\mu\text{m}$ 的篩子尺寸，並真空密封在鋁袋中。所得粉末在本文中稱為單鍋塗覆NMC811。

[0106] 發明實施例1和比較例1的電性能將被表徵。本發明實施例1將在重複循環之後顯示出改良的放電容量，如圖5的示意圖形所示，在預期正規化的放電容量如圖6的示意圖形所示，而在本發明實施例在不同放電倍率性能方面的預期改良則如圖7的示意圖形所示。

比較例 2

[0107] 由39克 Li_2CO_3 ，71克 NiCO_3 ，23克 MnCO_3 ，24克 CoCO_3 分散在燒杯中的200mL(毫升)去離子水中製備具有分子式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的NMC 622前驅物。將碳酸鹽混合物以每小時0.38摩爾碳酸鹽的速度泵入另一個燒杯中，該燒杯在400毫升去離子水中含有201克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。然後將反應混合物攪拌1小時。將固體含量約為20%的最終混合物噴霧乾燥，以獲得具有分子式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}$ 的前驅物。將前驅物在箱式爐中在空氣中於 110°C 下加熱1小時，然後於 800°C 煅燒7.5小時，以獲得NMC 622。

發明實例 2：

[0108] 可由39克 Li_2CO_3 ，71克 NiCO_3 ，23克 MnCO_3 ，24克 CoCO_3 分散在燒杯中的200mL(毫升)去離子水中製備具有分子式 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的NMC 622前驅物。可將碳酸鹽混合物以每小時0.38摩爾碳酸鹽的速度泵入另一個燒杯中，該燒杯在400毫升去離子水中含有201克 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。然後，將反應混合物攪拌1小時。

[0109] 通過添加3.2克草酸鋇(V)水合物到反應混合物中並再攪拌2小時來製備塗層。固體含量約為20%的最終混合物將被噴霧乾燥以獲得前驅物。將前驅物在箱式爐中在空氣中於 110°C 加熱1小時並在 800°C 煅燒7.5小時，以獲得單鍋塗覆NMC 622。

比較例 3：

[0110] 由39克 Li_2CO_3 ，95克 NiCO_3 ，8克 $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ，18克 CoCO_3 分散在燒杯中的200mL(毫升)去離子水中製備具有分子式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_0$ 的NCA前驅物。將混合物以每小時0.38摩爾碳酸鹽的速度泵入另一個燒杯中，該燒杯在400毫升去離子水中含有201克草酸水合物。然後將反應混合物攪拌1小時。將前驅物在管式爐中在氧氣流中於 125°C 下加熱1小時，然後於 800°C 煅燒15小時，以獲得NCA。

發明實例 3：

[0111] 由39克 Li_2CO_3 ，95克 NiCO_3 ，8克 $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ，18克 CoCO_3 分散在燒杯中的200mL(毫升)去離子水中製備具有分子式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的NCA前驅物。將混合物以每小時0.38摩爾碳酸鹽的速度泵入另一個燒杯中，該燒杯在400毫升去離子水中含有201克草酸水合物，然後攪拌1小時。

[0112] 通過添加3.2克草酸鋱(V)水合物到反應混合物中並再攪拌2小時來製備塗層。固體含量約為20%的最終混合物將被噴霧乾燥以獲得前驅物。將前驅物在管式爐中在氧氣流中於 125°C 加熱1小時並在 800°C 煅燒15小時，以獲得單鍋塗覆NCA。

[0113] 本發明已經參閱優選實施例予以描述，但不限於此。本領域技術人員將瞭解到本文未具體描述但在所附申請專利範圍中更具體闡述的本發明專利範圍內的其他實施例和改良。

【符號說明】

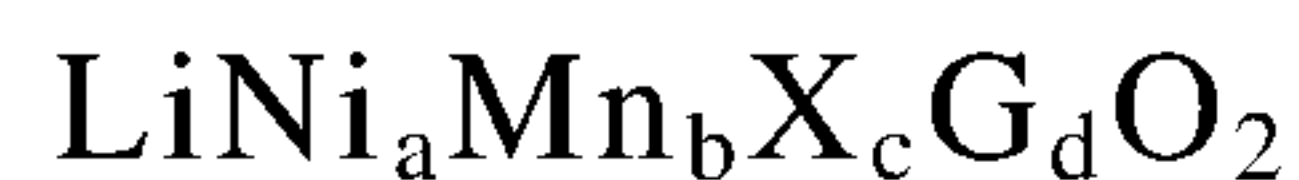
[0114]

- 8：團聚體
- 10：顆粒
- 11：未塗覆表面
- 12：塗層
- 14：間隙界面
- 15：間隙表面
- 16：團聚體

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，用於鋰離子電池，包括：

包含由以下分子式定義的氧化物顆粒：



其中 G 是可選的摻雜劑；

X 為 Co 或 Al；

$a \geq 0.5$ ；

$b + c + d \leq 0.5$ ；

$d \leq 0.1$ ；及

該顆粒的每個顆粒均包括覆蓋該顆粒表面的塗層，其中該塗層包括選自於包含鈮、鉭和鈮組成的組群的金屬氧化物鹽；和一團聚體，包含該顆粒，其中該團聚體包含間隙界面，其中該間隙界面包含在相鄰的該顆粒上的相鄰塗層。

【請求項 2】依據請求項 1 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，用於鋰離子電池，其中該團聚體還包括間隙表面，其中該間隙表面包括在該顆粒的每個顆粒上的該塗層。

【請求項 3】依據請求項 1 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，其中，每個該塗層的厚度為 5 至 10 奈米。

【請求項 4】依據請求項 1 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，其中，每個該塗層包括鈮。

【請求項 5】依據請求項 4 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，其中，每個該塗層包括 LiNbO_3 。

【請求項 6】依據請求項 1 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，其中，該下標 a 由等式 $0.5 \leq a \leq 0.9$ 定義之。

【請求項 7】依據請求項 6 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，其中，該下標 a 由等式 $0.58 \leq a \leq 0.62$ 或由等式 $0.78 \leq a \leq 0.82$ 定義之。

【請求項 8】依據請求項 1 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，其中，該下標 d 為 0。

【請求項 9】依據請求項 1 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，其中，該 X 為 Co。

【請求項 10】依據請求項 1 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，其中，該 G 係選自包含 Al，Gd，Ti，Zr，Mg，Ca，Sr，Ba，Mg，Cr，Cu，Fe，Zn，V，Bi，Nb 和 B 組成的組群。

【請求項 11】依據請求項 1 該之改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料，其中，該 G 係選自包含 Al 和 Gd 組成的組群。

【請求項 12】一種電池的半電池，包括如請求項 1 所述用於鋰離子電池的改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料。

【請求項 13】一種電池，包括如請求項 1 所述用於鋰離子電池的改善電池性能的穩定化高鎳 NMC 陰極材料。

【請求項 14】一種團聚體，包括：
包含由以下分子式定義的氧化物顆粒：



其中 G 是可選的摻雜劑；

X 為 Co 或 Al；

$a \geq 0.5$ ；

$b+c+d \leq 0.5$ ；及

$d \leq 0.1$ ；

其中該顆粒聚集形成該團聚體；和

一塗層材料，形成在該團聚體中相鄰顆粒之間。

【請求項 15】依據請求項 14 所述之團聚體，其中，該團聚體還包括間隙表面，其中該間隙表面包括在該顆粒的每個顆粒的每個表面上的該塗層材料，其中該間隙表面包括在該顆粒的每個顆粒上的該塗層材料。

【請求項 16】依據請求項 14 所述之團聚體，其中，每個該塗層材料的厚度為 5 至 10 奈米。

【請求項 17】依據請求項 14 所述之團聚體，其中，每個該塗層材料包括鈮。

【請求項 18】依據請求項 17 所述之團聚體，其中，每個該塗層材料包括 LiNbO_3 。

【請求項 19】依據請求項 14 所述之團聚體，其中，每個下標 a 由等式 $0.5 \leq a \leq 0.9$ 定義之。

【請求項 20】依據請求項 19 所述之團聚體，其中，該下標 a 由等式 $0.58 \leq a \leq 0.62$ 或由等式 $0.78 \leq a \leq 0.82$ 定義之。

【請求項 21】依據請求項 14 所述之團聚體，其中，該下標 d 為 0。

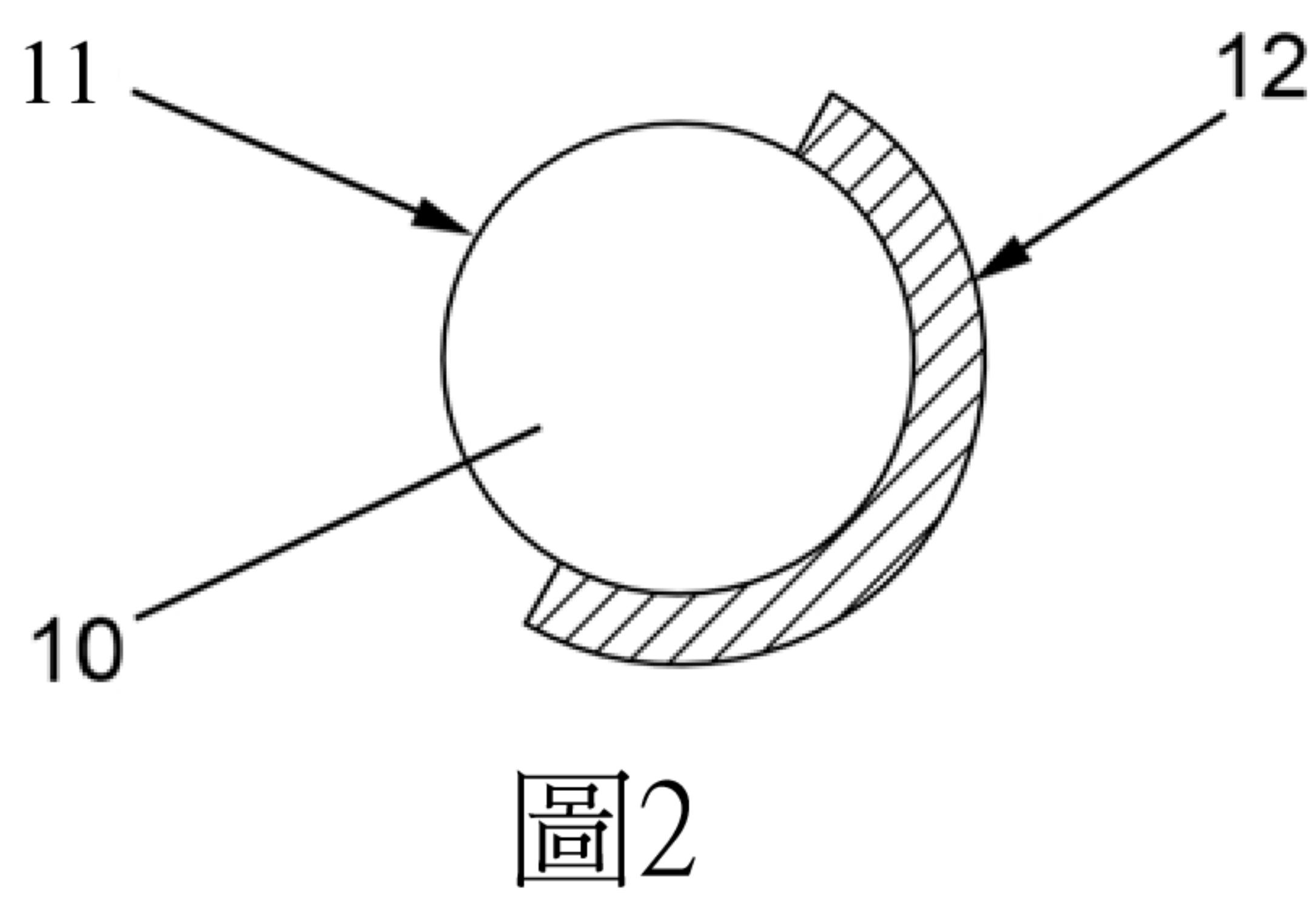
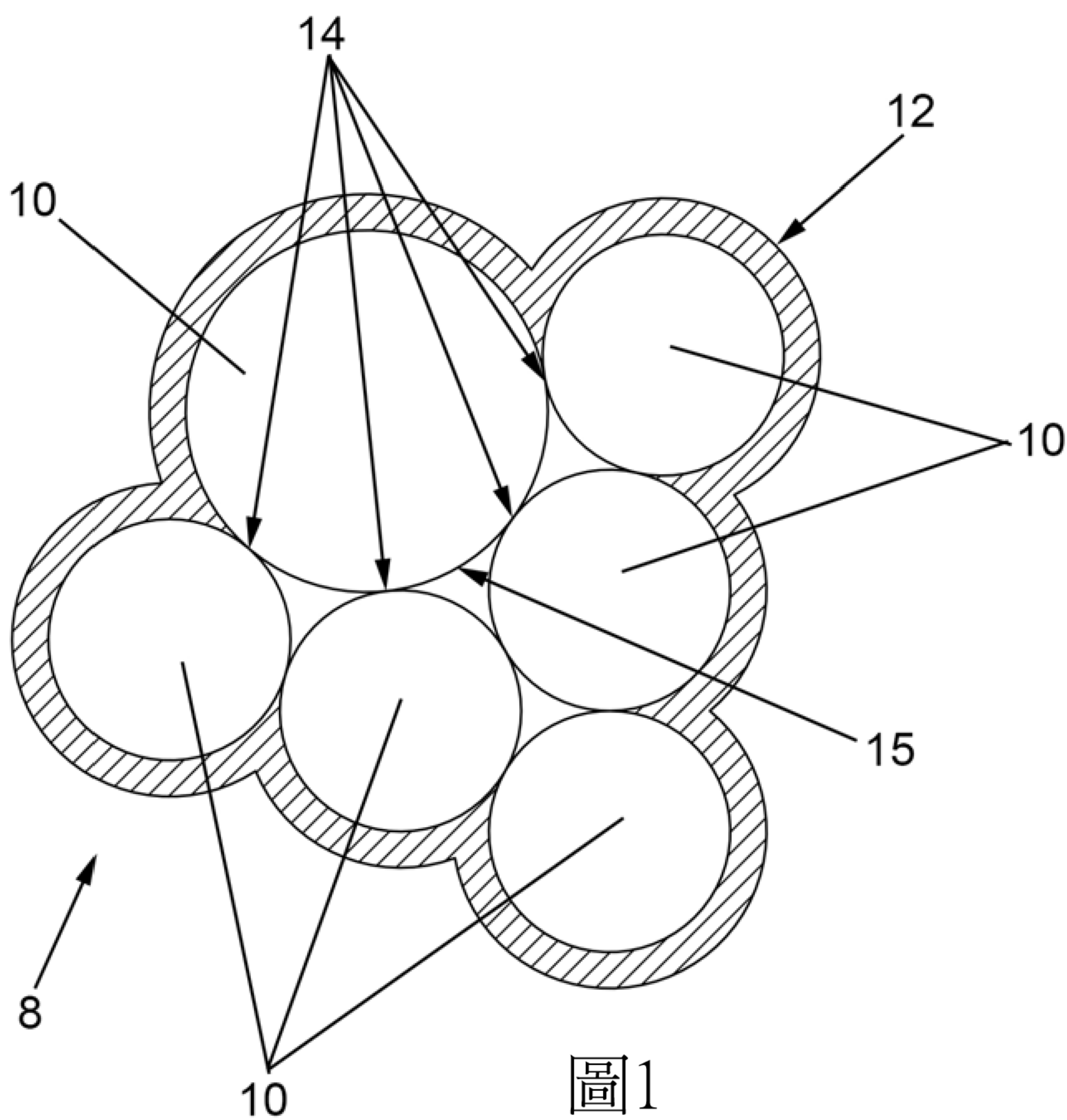
【請求項 22】依據請求項 14 所述之團聚體，其中，該 X 為 Co。

【請求項 23】依據請求項 14 所述之團聚體，其中，該 G 係選自包含 Al，Gd，Ti，Zr，Mg，Ca，Sr，Ba，Mg，Cr，Cu，Fe，Zn，V，Bi，Nb 和 B 組成的組群。

【請求項 24】依據請求項 23 所述之團聚體，其中，該 G 係選自包含 Al 和 Gd 組成的組群。

【請求項 25】一種電池的半電池，包括如請求項 14 所述的該團聚體。

【請求項 26】一種電池，包括如請求項 14 所述的該團聚體。



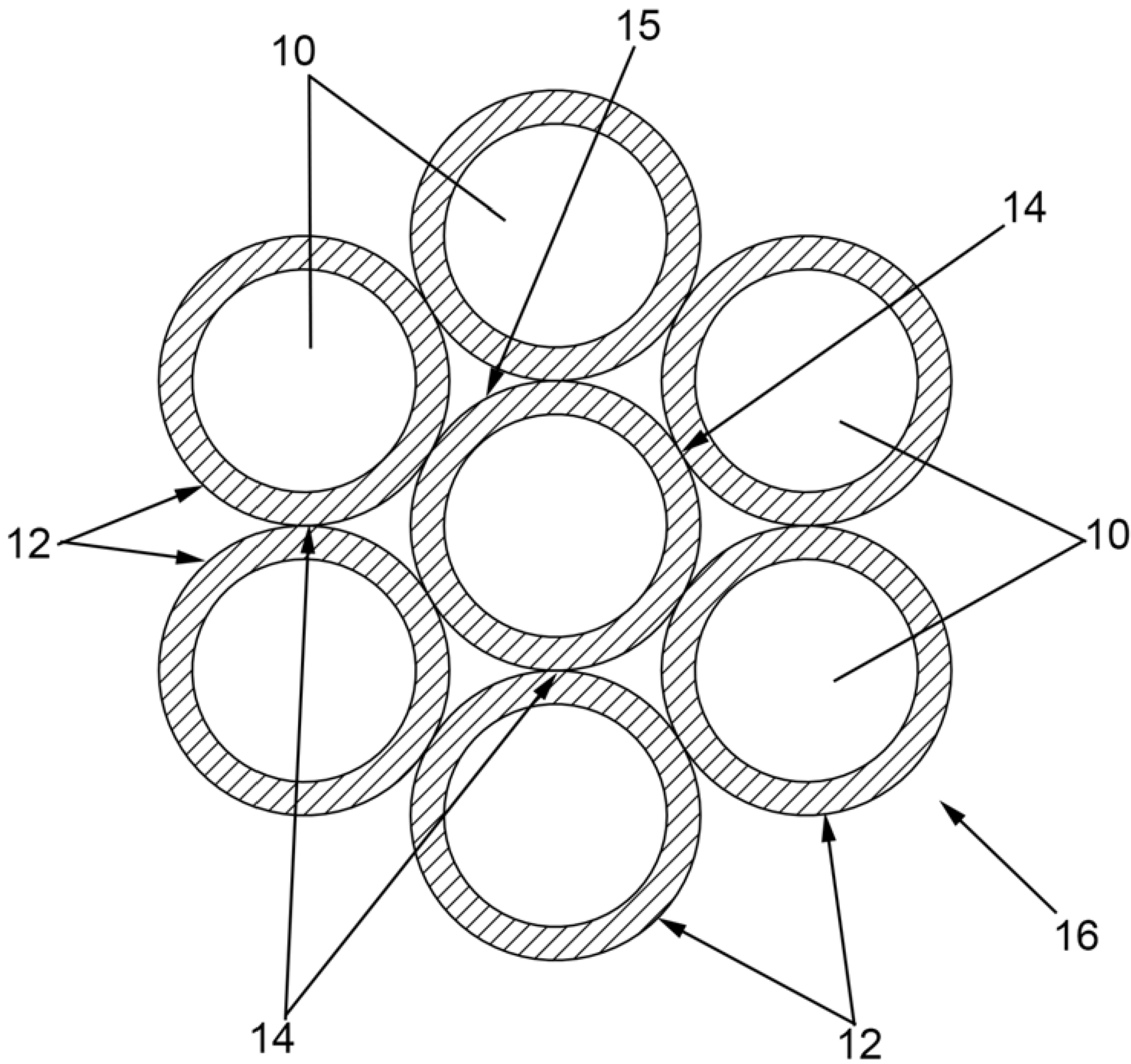


圖3

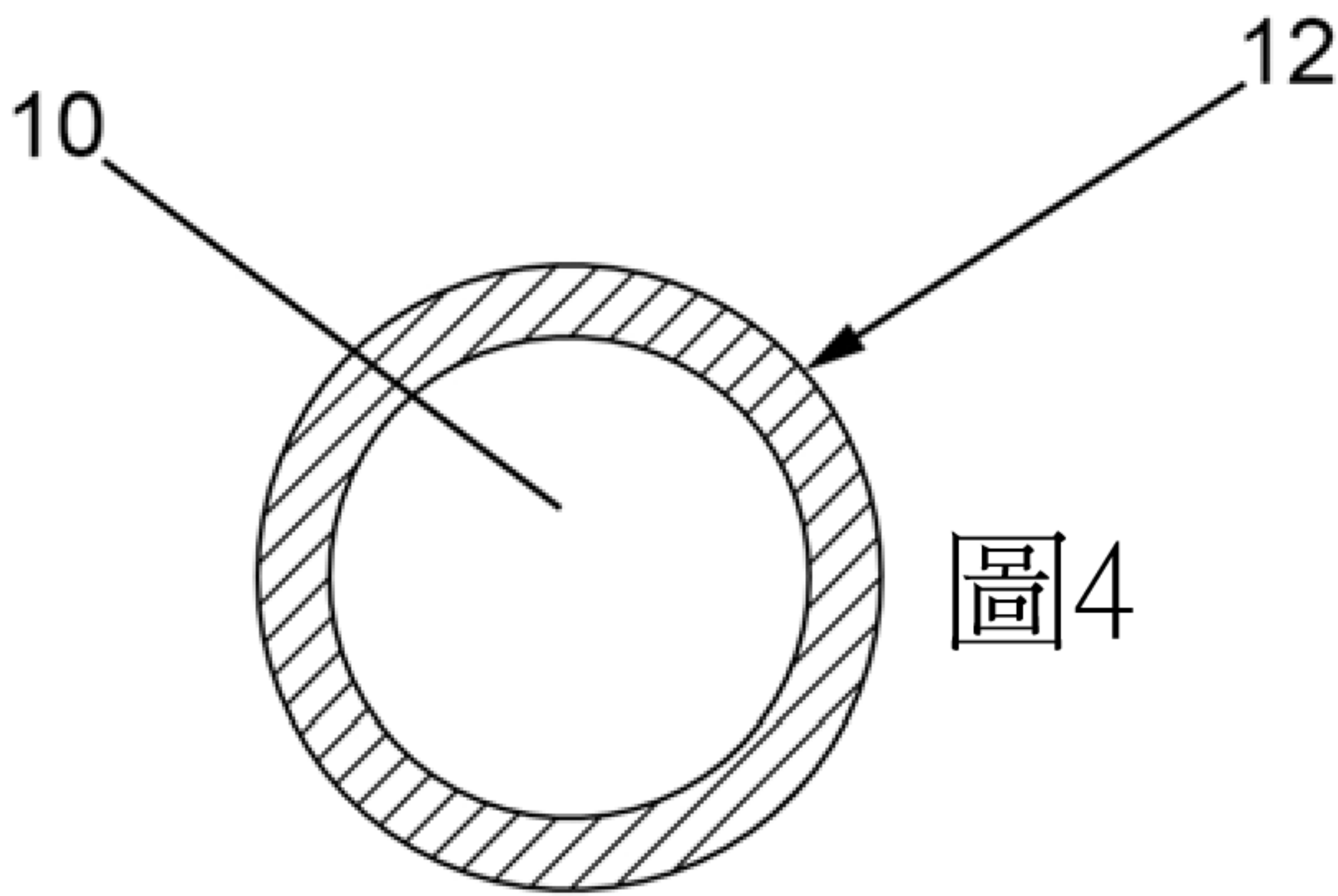


圖4

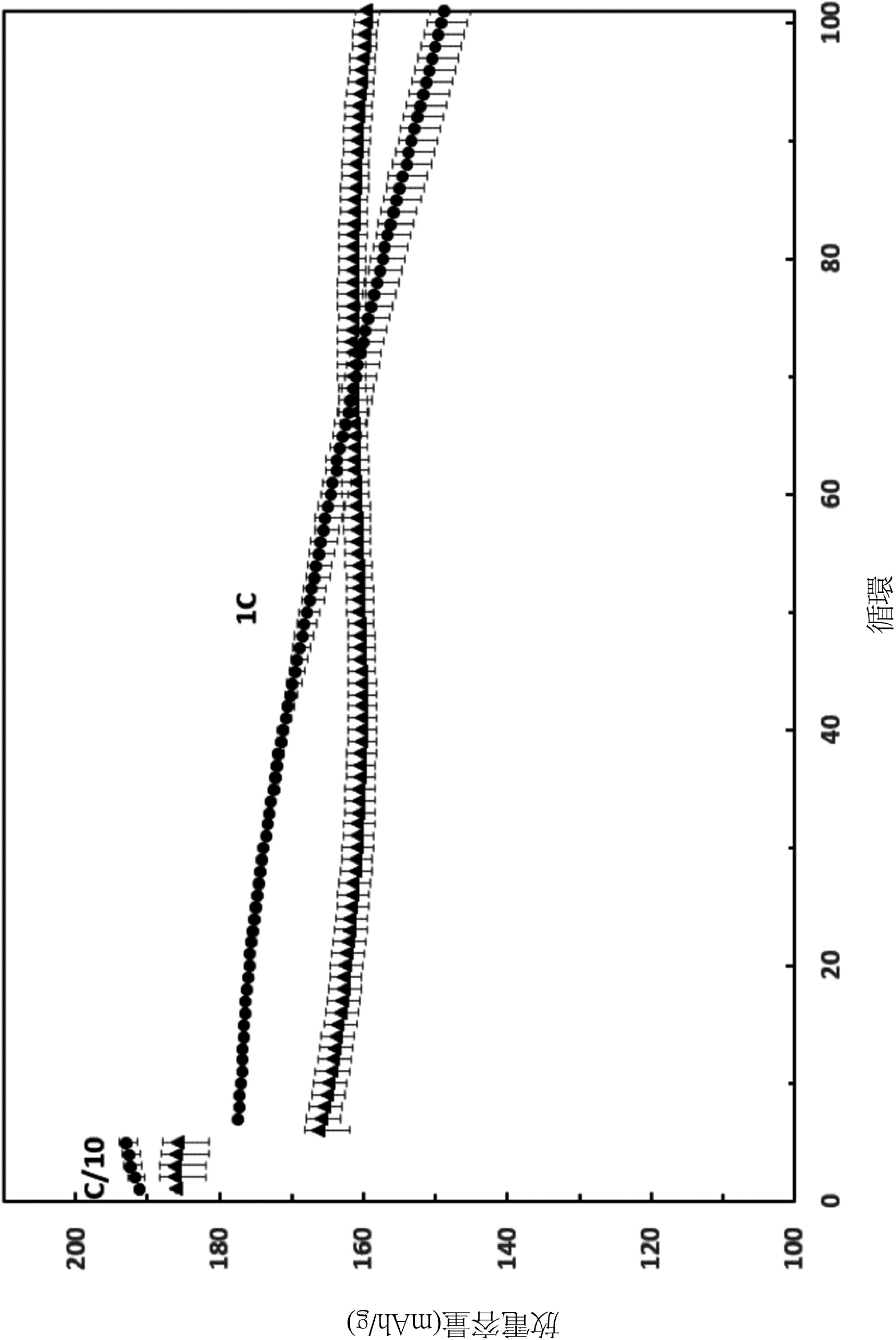


圖5 ● 初始NMC811 ▲ 單鍋塗覆NMC811

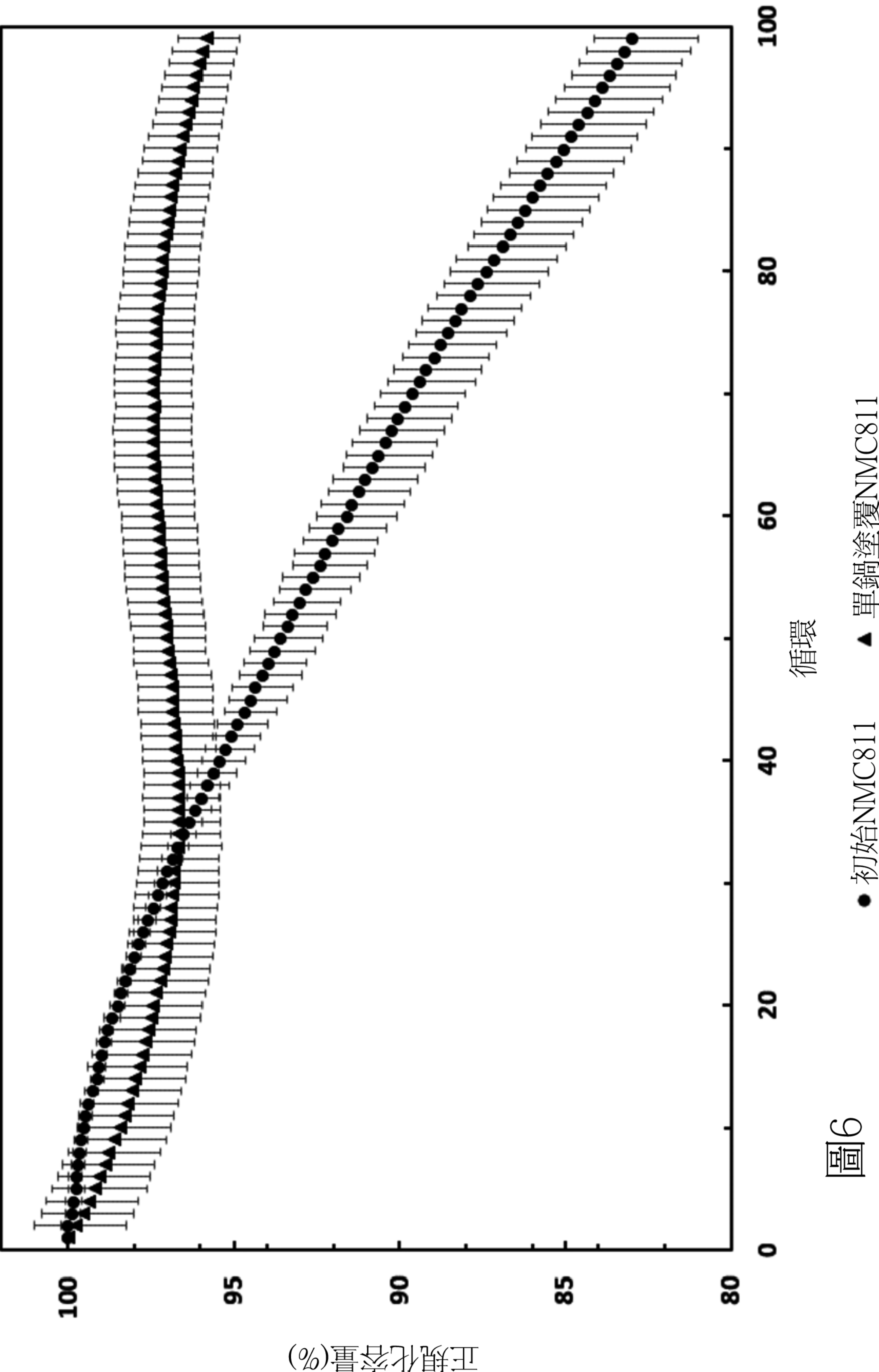


圖6

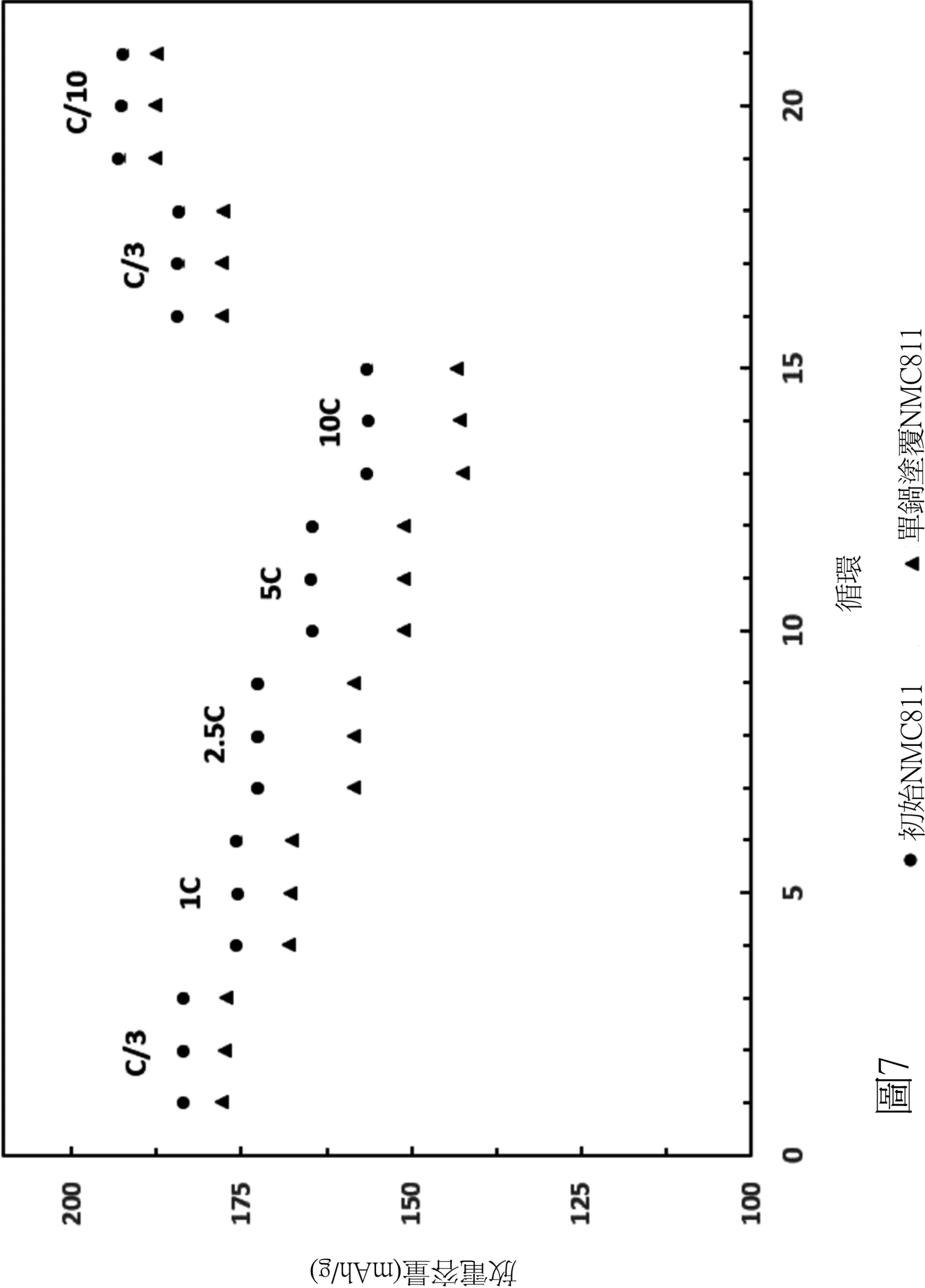


圖7