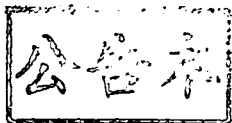


(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

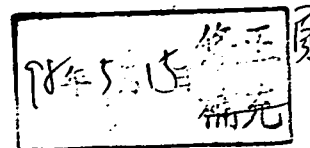
855980



發明專利說明書

98 年 5 月修正

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)



※申請案號：97129675

※申請日期：97 年 08 月 05 日

※IPC 分類：C01G 45/00 (2006.01)

C01G 51/00 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 經摻雜之含有硫的鋰過渡金屬氧化物類

(英) Doped lithium transition metal oxides containing sulfur

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 烏明克公司

(英) UMICORE

代表人：(中) 1. 安德魯 派雷特

(英) 1. PILATE, ANDRE

地 址：(中) 比利時布魯塞爾沼澤路 31 號

(英) Rue du Marais 31, B-1000 Brussels, Belgium

國籍：(中英) 比利時 BELGIUM

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 詹斯 保羅森

(英) PAULSEN, JENS MARTIN

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 劉 湯瑪士

(英) LAU, THOMAS

國 籍：(中) 加拿大

(英) CANADA

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2007/08/10 ; 60/935,394 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明名稱：經摻雜之含有硫的鋰過渡金屬氧化物類

本發明含括一種粉狀鋰過渡金屬氧化物，其具有層狀結晶結構 $\text{Li}_{1+a}\text{M}_{1-a}\text{O}_{2+b}\text{M}'_k\text{S}_m$ ，其中 $-0.03 < a < 0.06$ ； $b \cong 0$ ；M 係過渡金屬化合物，其係由至少 95% 之一或多種選自 Ni、Mn、Co 或 Ti 之元素所組成；M' 係存在於該粉狀氧化物之表面上且係由周期表之第 II、III 及 IV 族（IUPAC）之一或多種元素所組成，該周期表之第 II、III 及 IV 族的每個元素之離子半徑係介於 0.7 至 1.2 Å，然而 M' 不包括 Ti； $0.015 < k < 0.15$ ，k 係以重量 % 表示；且 $0.15 < m \leq 0.6$ ，m 係以莫耳 % 表示。

加入 M'（如 Y、Sr、Ca、Zr...）能改善可再充電之鋰電池組內陰極之功效。於一較佳體系中，使用 250 至 400 ppm 鈣及 0.2 至 0.6 莫耳 % 硫。特定地，達到顯著較低含量之可溶鹼及劇烈降低量之微細粒子。若該陰極之 11.5 至 13.5% 金屬原子係二價鎳，則能達到特佳之功效。

六、英文發明摘要

發明名稱：Doped Lithium transition metal Oxides containing Sulfur

The invention covers a powderous lithium transition metal oxide having a layered crystal structure $\text{Li}_{1+a}\text{M}_{1-a}\text{O}_{2+b}\text{M}'_k\text{S}_m$ with $-0.03 < a < 0.06$, $b \cong 0$,

M being a transition metal compound, consisting of at least 95% of either one or more elements of the group Ni, Mn, Co and Ti;

M' being present on the surface of the powderous oxide, and consisting of either one or more elements from (IUPAC) of the Periodic Table, each of said Group 2, 3, or 4 elements having an ionic radius between 0.7 and 1.2 Angstrom, M' however not comprising Ti,

with $0.015 < k < 0.15$, k being expressed in wt%, and $0.15 < m \leq 0.6$, m being expressed in mol%.

The addition M' (like Y, Sr, Ca, Zr,...) improves the performance as cathode in rechargeable lithium batteries. In a preferred embodiment a content of 250-400 ppm calcium and 0.2-0.6 mol% of sulfur is used. Particularly, a significantly lower content of soluble base and a dramatically reduced content of fine particles are achieved. Especially preferred performance is achieved if 11.5-13.5% of the metal atoms of the cathodes are divalent nickel.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (6) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明關於粉狀鋰過渡金屬氧化物，其係作為可再充電之鋰電池組的活性陰極材料。更特定地，對含有硫之 $\text{Li}(\text{Mn-Ni-Co})\text{O}_2$ 型化合物加入某些元素（如 Ca 、 La 、 Y 、 Sr 、 Ce 或 Zr ）可使該陰極材料之電化學特性和安全性最佳化。

【先前技術】

LiCoO_2 係最為廣泛用於可再充電之電池組的陰極材料。然而，基於某些特定之理由，存在使用其他材料以替代該 LiCoO_2 之強大壓力。目前，鈷之來源稀少及對高價之畏懼加速此替代趨勢。除了 LiFePO_4 和 Li-Mn -尖晶石（該兩者皆蒙受極低能量密度的損害）之外，在應用於商業化電池組上，以 LiNiO_2 為底質之層狀陰極材料和以 $\text{Li}(\text{Mn-Ni-Co})\text{O}_2$ 為底質之層狀陰極材料係最為可能用於替代 LiCoO_2 之候選材料。現今，基本上習知的是於 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 - \text{LiCoO}_2 - \text{LiNiO}_2 - \text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 四部分所組成之系統中， $\text{Li}[\text{Li}_x\text{M}_{1-x}]\text{O}_2$ （其中 $\text{M} = \text{Mn}$ 、 Ni 或 Co ）之任何組成係呈層狀相且於大多數之情況下係呈電化學活性。

該四部分所組成之系統並未考慮到其他現象（如陽離子混合之可能性），因此被視為係一簡化之模型。自 LiNiO_2 已知一種陽離子混合之類型，其中某些鎳被誤置

於 $r\text{-}3m$ 層狀結晶結構之鋰部位上，因此較為真實之結構式係近似 $\{\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\}[\text{Ni}]\text{O}_2$ 。亦為習知的是， $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ （其中 $\text{M} = \text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ ）係較佳地改寫為 $\{\text{Li}_{1+y}\text{M}_y\}[\text{Li}_z\text{M}_{1-z}]\text{O}_2$ 。

結果是對電池組陰極材料為重要之層狀 $\text{Li}(\text{Mn-Ni-Co})\text{O}_2$ 相係屬於 5 維熱力學系統 $\text{LiNiO}_2 - \{\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_a\}\text{NiO}_2 - \text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 - \text{LiCoO}_2 - \text{LiNiO}_2$ 之四（維）部分（依據 Gibbs 相規則）子空間。大多數屬於此三角範圍內之相係呈電化學活性。

藉由非常基本之熱力學理由，若包括其他參數（如氧分壓或溫度），則維數可進一步增加至 5 或 6 以解釋現象，如對 LiCoO_2 所觀察者，給定組成物之陽離子混合係取決於溫度之函數或空處（氧或陽離子性）之存在係溫度和氧壓力之函數。

此尚未考慮可進入結晶結構之其他摻雜物，如 Mg 、 Al 、 Cr 及 Ti ；該摻雜導入某種程度之自由度並對該已經為複雜之熱力學系統增加更多之維數。

多年來已知，若 Ni 係經 Mn 或 Co 替代而生成 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1-x}\text{CoO}_2$ ，則可穩定 LiNiO_2 之層狀結構並可改良電化學性質。頗快地，經發現 Mn 和 Co 可經共摻雜而生成層狀 $\text{Li}(\text{Ni-Mn-Co})\text{O}_2$ 相 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 。所以，JP 3244314（三洋）之權利範圍主張含括廣泛範圍之金屬組成物的 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_e$ 。

相當早期亦已發現 Al 可替代 Ni 。所以，於 90 年代

之早期和中期已有許多專利之權利範圍主張如

$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a-b}\text{M1}_a\text{M2}_b\text{O}_2$ 者，其中 x 通常係接近 1，M1 係過渡金屬且 M2 係另一摻雜物（如鋁）。典型上實例係集中於以 LiNiO_2 為底質之材料（譬如 $a+b < 0.4$ ）且可見於 JP 3897387、JP 3362583、JP 3653409 或 JP 3561607，後者揭示 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d\text{Ni}_{1-(b+c+d)}\text{O}_2$ ，其中 $0 < a < 1.2$ ， $0.1 \leq b \leq 0.5$ ， $0.05 \leq c \leq 0.4$ ， $0.01 \leq d \leq 0.4$ 且 $0.15 \leq b+c+d \leq 0.5$ 。

可作小結的是，在 90 年代中期，先前技藝所揭示之組成物係屬 $\text{LiCoO}_2 - \text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2 - \{\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\}\text{NiO}_2$ 間之固態溶液的富含 Ni 之角落區域，其包括其他摻雜物（如 Al）。其他角落區域（ LiCoO_2 ，述於 US 4,302,518 和 US 4,357,215）和 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 亦為習知。

於 90 年代，對 Li 化學計量之關注極少。所以，上述專利之權利範圍僅主張 LiMO_2 或某一範圍之 Li 化學計量，但是通常仍未能瞭解的是 Li:M 之比例係需要最佳化之重要變數。典型上所見之 Li_1M_1 係所欲之化學計量，且僅當使用鋰小量過量時方可得到該 Li_1M_1 。

於 90 年代晚期，緩慢瞭解過量鋰所扮演之角色。確實顯示可將額外的鋰摻雜至 LiMO_2 中之第一份文件係 JP 2000-200607，其權利範圍主張 $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_2$ ，其中 M 係至少兩種金屬且該等金屬之平均價數係 3。金屬 M 包括鋰、Mn、Co 及 Ni。不令人驚訝地，在隨後之數年內，發表多篇關於富含鋰（ $=\text{Li}[\text{Li}_x\text{M}_{1-x}]\text{O}_2$ ）材料之文獻。就吾人所知，將過量鋰

摻雜至 LiMO_2 ($M = \text{Mn}$ 、 Ni 及 Co) 之結晶結構中的可能性之第一篇文獻係 JP 11-307097，其權利範圍主張

$\text{Li}_{(1-a)}\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ ，其中 $-0.15 < a < 0.1$ ， $0.02 < b < 0.45$ ， $0 < c < 0.5$ 且 $0 \leq d < 0.2$ 。乍看下，其申請專利範圍第 1 項所述之式 Li_xMO_2 (當 $x = 1.05$ ， $\text{Li}_{1.05}\text{MO}_2$) 係與現今所認同者相抵觸且較佳地被改寫為 $\text{Li}_{1.025}\text{M}_{0.975}\text{O}_2$ ，即與氧化學計量存有些微差異，該第一式顯現些微較低之 ($\text{Li}+\text{M}$) : O 比例。該二式皆描述相同之材料且甚者該二式皆未能完全精確描述該材料，其係簡單地因為任何“真實”材料可能含有某些其他無序參數 (如氧或陽離子性空處或空隙)、表面上之不同組成等。

因此，在 1998 年前，先前技藝可被界定為屬於三元系統 $\text{LiNiO}_2 - \text{LiCoO}_2 - \text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2 - \text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 之所有固體溶液。

數百篇近期文獻中大多數係專注於組成物 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{M}_{1-x}]\text{O}_2$ ($M = \text{Mn-Ni-Co}$)，其中幾乎該 $\text{Ni} : \text{Mn}$ 比例係限於 1，且於許多情況下組成係 $M = \text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ 或 $(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{1-x}\text{Co}_x$ (其中 $0.1 < x < 0.2$)。可主張共同被認同的是為得到高比例之可能輸出功率 (capabilities)，過量鋰 ($\text{Li} : \text{M} > 1$) 係吾人所欲的。

另一爭論點係改變陰極材料所為之摻雜。上述 JP 3561607 之權利範圍主張經摻雜至少 1% 另一摻雜劑之鋰鎳-鈷-錳氧化物，該摻雜劑選自 Al 、 B 、 Si 、 Fe 、 V 、 Cr 、 Cu 、 Zn 、 Ga 或 W 。該專利並未顯示或解釋為何要選擇

該等特定之摻雜劑。JP 3141858 揭示經摻雜氟之陰極材料，而 JP 3355102 揭示經摻雜 (Mn、Co、B、Al、P、Mg 或 Ti) 之 LiNiO_2 ，其 BET 表面積係 0.01 至 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 且含有低於 0.5% SO_4 。

另一爭論點係 X 射線繞射峯之形狀。具有窄“最大值一半下之全寬度”(FWHM)之尖峯係與高結晶性有關。JP 3653409 (三洋)之權利範圍主張一種經摻雜之 LiNiO_2 ，其在 003 之主峯於 2θ 為 $0.15\text{-}0.22^\circ$ (使用 Cu-K α 輻射)。

JP 3301931 (三洋)之權利範圍主張一種經摻雜 ($>1\%$) 之 LiNi-Mn-Co 氧化物，其中該 003 主峯 (於 18.71 ± 0.25) 之 FWHM 係 $<0.22^\circ$ 。

不論先前技藝之令人印象深刻的文獻數，仍未能完全理解自電容和速率功效之角度，屬於三元三角 $\text{LiNiO}_2 - \text{LiCoO}_2 - \text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2 - \text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 之那一種組成物能產生最佳功效。

陰極材料之整體開發涉及改良電池組內材料之參數。某些參數 (如電容、電壓輪廓及速率功效) 相對上係易於測量，且該等參數可藉由製造並測試硬幣式電池加以測量。其他參數較不明顯。所以，未能完全明瞭如何能在未組裝真實電池組之情況下測量安全性或膨脹性 (例如於升高溫度下儲存期間之充電的聚合物電池組之安全性或膨脹性)。強烈之指標顯示該等安全性和儲存參數不僅係取決於陰極之化學組成，亦係取決於表面性質。然而，對此方面

可信賴之先前技藝極少。

對此，本文之作者觀察到一個存在於活性鋰過渡金屬氧化物陰極材料之表面與電池組內電解液的反應之問題，該問題導致儲存性差並降低該電池組之安全性。本文之作者主張接近表面之鋰係熱力學上較不安定且會進入溶液，但是整體之鋰係熱力學上安定且不會溶解。因此，在表面之較低安定性處與整體之較高安定性處之間存在 Li 安定性梯度。藉由測定“可溶鹼”含量，基於離子交換反應（ $\text{LiMO}_2 + \delta\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Li}_{1-\delta}\text{H}_\delta\text{MO}_2 + \delta\text{Li}^+$ ），可建立 Li 梯度。此反應之程度係一種表面性質。

為改良安全性，已頻繁地揭示對以 LiNiO_2 為底質之陰極摻雜鋁及對以 LiCoO_2 為底質之陰極摻雜 Al、Mg-Ti 或 Ni-Ti，例如文獻 JP 2002-151154（經 Al+Co 摻雜之 LiNiO_2 ）或 JP 2000-200607（經摻雜之 LiCoO_2 ）。典型上供摻雜者係被摻雜之元素適合主結晶結構，該主結晶結構對 LiMO_2 之摻雜或多或少限於過渡金屬、Li、Mg、Ti、Al 及可能地 B。數個文獻揭示陰離子摻雜，如氟摻雜、磷摻雜或硫摻雜。然而，極為可疑的係是否該等陰離子可替代氧，因為該等陰離子於大小或價數上顯著不同。較為可能的是該等陰離子係替代存在於表面上且如鋰鹽般成粒狀界限。所有鋰鹽 LiF 、 Li_3PO_4 及 Li_2SO_4 皆具有高熱安定性，其促進與 LiMO_2 相之熱力學上共存在。

通常，摻雜係修改主體結構，然而對安全性和儲存性而言，表面化學係較為重要。不幸地，對許多情況而言，

主體性質之惡化係較為超過表面性質之改善。典型之實例係摻雜鋁，其中較佳之熱安定性通常係伴隨功率（速率功效）之急遽降低。

一種廣泛揭示於文獻之可替代之方法係塗覆。經塗覆之陰極係早期揭示於 KR 20010002784，其中 LiMO_2 陰極（ $\text{M}=\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$ ）（或經硫或氟摻雜之 LiMO_2 陰極）係經金屬氧化物塗覆，其中該金屬選自 Al、Al、Mg、Sr、La、Ce、V 或 Ti 且該金屬之化學計量係至少 1%。

一種可替代之方法係創造核-殼陰極材料或梯度型陰極材料。此處，較為強韌之陰極材料的厚密殼保護較為敏感之陰極材料的核。取決於燒結溫度和化學組成，最終之陰極具有核-殼形態或梯度形態。典型上，該殼和核皆具有電化學活性（具有可逆之電容量）。實例係描述於 US 2006105239 A1、US 2007122705 A1 或 US 2002192552 A1。

硫酸鹽係於層狀鋰過渡金屬氧化物中令人擔憂之雜質。硫酸鹽典型上係源自於混合之氫氧化物前驅物。此係因為該混合之氫氧化物較佳地係自過渡金屬硫酸鹽溶液所沉澱，該過渡金屬硫酸鹽溶液係最為廉價之水溶性過渡金屬前驅物。完全除去硫係困難的且會增加該前驅物之成本。該硫酸鹽雜質被懷疑係（a）引起不良之過度充電安定性及（b）成為高度為人所不欲之低開路電壓（OCV）現象之原因，其中電池組之某些部分顯示於起始充電後 OCV 之緩慢惡化。當於製程中使用過渡金屬硫酸鹽溶液時，於

正常情況下所測得之硫酸鹽雜質可達 5 重量 %。

最後，製造商經常面對於陰極材料中存有極微細粒子之困難。此係高度為人所不欲的，因為極微細粒子-於最終之電池組中-可能會電移動跨越分隔板，沉積在陽極上並造成所謂之“軟短路 (soft shorts)”。該等軟短路因可能會引起電池組之場失效 (field failure) 而為高度為人所不欲的。

【發明內容】

除提供對不僅係由陰極之化學組成所決定且亦由表面性質所決定之安全性和儲存性問題的解答之外，本發明之目標係開發具有改良之電化學性質（如電容量、電壓輪廓及速率功效）之鋰過渡金屬氧化物陰極材料。亦可除去存在之“軟短路”。

本發明揭示一種粉狀鋰過渡金屬氧化物，其具有層狀結晶結構 $\text{Li}_{1+a}\text{M}_{1-a}\text{O}_{2\pm b}\text{M}'_k\text{S}_m$ ，其中 $-0.03 < a < 0.06$ ； $b \cong 0$ ；M 係過渡金屬化合物，其係由至少 95% 之一或多種選自 Ni、Mn、Co 或 Ti 之元素所組成；M' 係存在於該粉狀氧化物之表面上且係由周期表之第 II、III 及 IV 族（IUPAC）之一或多種元素所組成，該周期表之第 II、III 及 IV 族的每個元素之離子半徑係介於 0.7 至 1.2 Å，然而 M' 不包括 Ti； $0.015 < k < 0.15$ ，k 係以重量 % 表示；且 $0.15 < m \leq 0.6$ ，m 係以莫耳 % 表示。較佳地， $0.25 \leq m \leq 0.6$ 。

適 $\text{Li} : \text{M}$ 化學計量比例，其係對應於陰極中之含量 11.5-13.5% 二價鎳 / 金屬。本發明揭示：令人驚訝地，11.5-13.5% 二價鎳之要求係以簡單之方式與鋰過量和 $\text{Ni} : \text{Mn}$ 比例有關。此涉及於某些情況下，令人驚訝地，某些鋰缺乏係為較佳。

本發明亦含括電化學電池，其包含陰極，該陰極包含上述之粉狀鋰過渡金屬氧化物以作為活性材料。

藉由廉價之方法（例如藉由於空氣中單純燃燒適當之前驅物與碳酸鋰之混合物）可製備該鋰過渡金屬氧化物。較佳地，該前驅物係混合之金屬前驅物（如混合之氫氧化物、氧氫氧化物或碳酸鹽），其已含有適量之硫和鈣。因此，本發明更含括一種製備上述粉狀鋰過渡金屬氧化物之方法，其包含下述步驟：

- 提供 M-硫酸鹽、沉澱劑（較佳地 NaOH 或 Na_2CO_3 ）及複合劑之混合物，因此

- 自含有給定硫含量之該混合物沉澱 M-氫氧化物、M-氧氫氧化物或 M-碳酸鹽前驅物，

- 藉由加入鹼使該前驅物成熟，因而得到某一鹼：前驅物比例，隨後經水沖洗並經乾燥，

- 混合該成熟之 M-氫氧化物或 M-氧氫氧化物前驅物與 Li 前驅物（較佳地 Li_2CoO_3 ），

- 於至少 900°C （較佳地至少 950°C ）之溫度 T 下燒結該混合物達 1 至 48 小時之時間 t，因而得到燒結產物，其中

- 將 M'鹽加入至含有該 M-硫酸鹽之混合物中，或
- 於成熟期間將 M'加入至該鹼中，或
- 將 M'加入至該沖洗步驟所使用之水中，或
- 將 M'鹽溶液加入至藉由懸浮該燒結產物於水中所製備之漿泥中，隨後經乾燥。

其中將 M'鹽加入至含有該 M-硫酸鹽之混合物中，可將該產物加入至該 M-硫酸鹽本身、該氫氧化物（NaOH）或複合劑中。

於該方法中，較佳地 $M' = Ca$ 且該鹽係 $Ca(NO_3)_2$ 或 $CaCl_2$ 。

較佳地，於成熟步驟期間，藉由選擇一給定之鹼：前驅物比例控制硫含量。

本發明揭示施予少於一個單層之適當元素（特別是 Ca）能劇烈地改變層狀鋰過渡金屬氧化物 $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$ （ $M = Ni-Mn-Co$ 且 $-0.03 < x < 0.06$ ）之表面性質。鈣係適當之元素，但是極可能地可加入其他，典型之候選元素係稀土金屬和鹼土金屬以及 Zr、Pb 及 Sn。

藉由單一步驟製備表面經改質之陰極材料。可藉由例如 Ca 使前驅物富含以達濃度為 150-1500 ppm。可使用該等前驅物藉由單一蒸煮以製備表面經改質之 LMO。若該等前驅物之 Ca 量較低，則可藉由作者稱漿泥摻雜（slurry doping）之技術將 Ca（較佳地係呈液體型式）加入至該前驅物中。高表面積前驅物（例如混合之氫氧化物）係分散於儘可能之少量水（或任何其他溶劑）中以形成呈高黏

度之糊。於嚴密攪拌期間，緩慢加入溶解之鈣鹽（如 CaCl_2 或 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ）直至達到所欲之濃度。於加入期間且於隨後之乾燥期間，鈣沉澱且係完全分散於該混合之氫氧化物的表面上。

可替代地，可於該前驅物製備過程期間加入該鈣。該加入可藉由將小濃度的鈣（典型上低於 100 ppm）加入至用於溶解該金屬鹽（例如 MSO_4 ）前驅物或鹼（ NaOH ）前驅物之水中。可替代地，在沉澱終了後，可將較高濃度之 Ca 加入至用於沖洗該前驅物之水中。

經鈣之表面改質可能是一種活性表面部位之催化性去活化作用，因為（a）鈣具有較大之離子半徑且不能被摻雜入主體結構中，及（b）如下所示，達至 1500 ppm Ca 係完全不足以形成塗層。此處，該塗層於慣例上係由至少 10-100 個原子層（對應於厚度為數 nm 至約 100 nm）所構成之層。作者推測去活化作用之機制係與自觸媒技術所獲知之現象（稱為觸媒毒化）有關。於觸媒作用期間（例如鉑於含有微量硫化物之氣體中作用），該微量可藉由覆蓋觸媒之催化活性部位而使該觸媒失去活性。

該複合層狀鋰過渡金屬氧化物係屬於三元系統 $\text{LiNiO}_2 - \text{LiCoO}_2 - \text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2 - \text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 之固態溶液，其額外可能地包括缺乏鋰之陰極 $\{\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\}\text{MO}_2$ 且不排除可能地混合 $\{\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\}[\text{M}_{(1-y)}\text{Li}_y]\text{O}_2$ 之陽離子。

作者發現最適 $\text{Li} : \text{M}$ 比例係取決於金屬組成。藉由測定測試樣品之電化學功效和鹼含量係 $\text{Li} : \text{M}$ 比例之函

數，作者研究數種金屬組成物 $M = Ni_{(1-a-b)}Mn_aCo_b$ 。典型上得到“ $\cap$ ”形曲線（其係類似於日本專利申請案號 10-109746 中之圖 2）。電容量典型上係相對平之最大值，其在較低 Li:M 比例下迅速降低且在較高 Li:M 比例下較為緩慢降低。作者發現該等“ $\cap$ ”形曲線之最大（最佳）值係出現在不同之 Li:M 比例，其中最適 Li:M 比例係取決於金屬組成。特定地，該最佳值係取決於 Ni 組成和 Ni:Mn 化學計量比例。作者發現最適區域係與如下所述之二價鎳含量有關：

$M''O_2$ （其中 $M'' = Li_{1+k}M_{1-k}$ ，其中 M 為含有錳、鈷及鎳之混合物且 $-0.03 < k < 0.06$ ）係一種層狀排列之岩鹽化合物。若 $k > 0$ ，則該式對應三元系統 $LiNiO_2 - LiCoO_2 - LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2 - Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ 之固態溶液且可改寫為 $Li[Li_{x/3}Mn_{2x/3}Mn_{y/2}Ni_{y/2}Co_zNi_{1-x-y-z}]O_2$ 。於該式中，所有 Mn 係四價，所有鈷係三價且該 $y/2$ Ni 係二價，然而該 $1-x-y-z$ Ni 係三價。若 $k < 0$ 且進一步假設二價鎳取代鋰部位，則該式可改寫為 $\{Li_{1-x/3}Ni_{x/3}\}$

$[Mn_{y/2-2x/3}Ni_{y/2-x/3}Co_zNi_{1-x-y-z}]O_2$ 。於該式中，所有 Mn 係四價，所有鈷係三價且該 $y/2$ Ni 係二價，然而該 $1-x-y-z$ Ni 係三價。

作者觀察到該最適 Li:M 比例（ $= (1+x/3) / (1-x/3)$ ）係靈敏地取決於該過渡金屬組成物且對應於相當窄之 Ni^{II} 化學計量範圍，該窄 Ni^{II} 化學計量範圍再次導致最佳之電化學性質。較佳地，選擇 Li:M 比例以使二價鎳量

占總金屬 M'' ($= Li-M$) 量之不低於 10% 且不高於 15%。
更佳地，二價鎳占該總金屬量之不低於 11.5 原子% 且不高於 13.5 原子%。

該要求對屬於某一過渡金屬化學計量範圍內之層狀 $Li-M-O_2$ 係完全正當的。若該樣品係“高 Ni”（即 $Ni_{1-x-y}Co_xMn_y$ ，其中 $1-x-y > 0.6$ ，特別是當 $y < 0.3$ ），則該要求變得較不正確。若該樣品係“低 Ni 且低 Co”（即 $Ni_{1-x-y}Co_xMn_y$ ，其中 $Ni:Mn < 1.3$ 且 $x < 0.2$ ），則該要求亦較不正確。當樣品不含有足夠之鎳（即 $Ni_{1-x-y}Co_xMn_y$ ，其中 $1-x-y < 0.2$ ）時，該要求當然毫無意義。對第一種情況（高 Ni），存有需要較多 Ni^{2+} 以得到良好電化學功效之傾向。對後者情況（低 Ni 和 Co），存有需要較少 Ni^{2+} 之傾向。對中度化學計量範圍 $Ni_{1-x-y}Co_xMn_y$ （即 $0.1 < x < 0.4$ 且 $1.0 \leq 1-x-y/y \leq 1.3$ ），若該 Ni^{2+} 占總 M'' 之 10-15 原子%（較佳地 11.5-13.5 原子%），則得到最佳之電化學性質。

進行溶解之鹼量（即可溶之鹼含量）係直接與陰極之表面性質有關。因陰極之表面性質對安定性（即真實電池組之安全性和過度充電/高溫（T）儲存性質）具有決定性影響，因此鹼含量與安定性有關。本發明顯示鹼含量與 Ca 含量（ppm 範圍）和硫含量（0.1% 範圍）之間存有令人驚訝之關連性。當然，為得到高度安定之陰極，該 Ca 和硫含量之最適化係重要的。

鹼溶解量係 BET 表面積、主體組成及表面摻雜劑（

特別是 Ca) 之函數。在各方面，Ca 安定表面區域中之鋰並造成較少之鋰溶解。表面上之鋰的安定性增加係導致電池組中陰極之有益性質，如改良之儲存性和較佳之安全性。

硫亦構成特定鹼（鹼/表面）量之因素。作者咸信此主要係歸因於硫鹽關閉 Li-M-氧化物之孔，該硫鹽造成所測得之低 BET 表面積。於存有硫之情況下，隨後經 BET 測量，該 Li-M-氧化物之“真實表面積”係相對較大，所以該鹼含量增加。因此，本發明教示若存有硫，則亦必須存在諸如 Ca 之元素以有效地降低該鹼含量至可接受之量。

本發明係進一步藉由下述之實施例和圖式加以說明。

【實施方式】

實施例 1：含有 Ca 之陰極的改良安全性和較低鹼含量

自混合之含有不同量 Ca 和硫的過渡金屬氫氧化物製造大量（數噸）之兩種組成爲 $Li_{1+a}M_{1-a}O_{2\pm b}Ca_kS_m$ 之陰極材料 MP1 和 MP2。該兩種陰極材料之化學計量極爲相似（ $a=0.05$ ， $M=Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}$ ， $m\cong 0.4$ 莫耳 %），但 Ca 量不同：MP1 含有 393 ppm Ca，而 MP2 含有 120 ppm Ca 之正常雜質量（於未經摻雜之陰極材料中的正常雜質量係大於 50 ppm 但小於 150 ppm）。其他性質（鋰化學計量、粒子大小、BET 表面積及 X-射線繞射圖案）係基本上相似。

可溶鹼之含量的測定如下：將去離子（DI）水（100

ml) 加入至陰極 (7.5 g) 中並隨後攪拌 8 分鐘。典型上經沉降 3 分鐘，隨後移除該溶液並令其通過 $1\ \mu\text{m}$ 注射管濾膜，因而得到含有該可溶鹼之澄清溶液 (>90 g) 。

攪拌下，藉由於加入 0.1 M HCl (速率為 0.5 ml/分鐘) 直至 pH 至 3 之期間記載該 pH 輪廓以滴定可溶鹼之含量。藉由滴定 LiOH 和 Li_2CO_3 之適當混合物於溶解於 DI 水中的低濃度溶液以得到參考電壓輪廓。對幾乎所有情況皆觀察到兩種明顯不同之平穩期。上方平穩期係 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ 及隨後之 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ，下方平穩期係 $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ 。自該 pH 輪廓之導函數 $d\ \text{pH}/d\ \text{Vol}$ 的對應極小值得到第一與第二平穩期之間的反曲點及第二平穩期後之反曲點。該第二反曲點通常係接近 pH 4.7。結果係以鹼 (微莫耳 (μmol)) /陰極 (g) 列示。

進入溶液之鹼量係極可再生且係直接與該陰極之多種表面性質有關。因該等表面性質對安定性 (即最終電池組之安全性和過量充電/高溫 (T) 儲存性) 有顯著之影響，因此鹼含量係與安定性有關。

表 1A 和 1B 摘要該結果：

表 1A：樣品 MP1 和 MP2 之性質

樣品	Li 重量%	Ni 重量%	Mn 重量%	Ca ppm	S 重量%	Co 重量%	PSD (μ m)			TapD g/cm ³	BET m ² /g
							D10	D50	D90		
MP1	7.568	19.573	18.625	393	0.087	19.441	4.3	6.9	10.8	2.07	0.42
MP2	7.523	19.733	18.439	120	0.148	19.707	3.7	6.4	10.5	2.09	0.44

TapD：堆密度；0.087 和 0.148 重量 % S 對應約 0.3 和 0.5 莫耳 % S。

表 1B：樣品 MP1 和 MP2 之性質

樣品	單位電池(X-射線)			可溶鹼 μmol/g	Qrev 4.3-3.0V mAh/g	Qirr %	速率(相對於 0.1C %)			安全性過 度充電
	a (Å)	c (Å)	體積, Å ³				3C	2C	3C	
MP1	2.8590	14.2327	33.584	25.9	155.0	11.8	86.0	89.1	86.0	通過
MP2	2.8594	14.2337	33.595	51.2	156.3	10.9	86.6	89.1	86.6	失敗

該等樣品極為相似，唯其一個例外：樣品 MP1（含高 Ca）之可溶鹼含量係顯著低於樣品 MP2 者。其他性質極為相似，且雖然 MP2（含低 Ca）顯示些微較高之電容量、些微較低之不可逆電容量及些微較高之速率功效，但是 MP1 之結果仍然是可接受的。較重要的是，將樣品 MP1 和 MP2 交給電池組製造商進行安全性測試。MP1 通過該安全性測試，但 MP2 並未通過。

此處所使用之“安全性過度充電測試”係一種安全性測試，其中一個電池組係經極高速充電（例如經 1C 充電速率）直至達到比正常操作電壓（例如 20V）更為較高之電壓。於許多情況下，在該測試期間，自陰極萃取出比可嵌入陽極之鋰為更多之鋰，致使發生鋰塗覆之危險作用。同時，該高度去鋰化之陰極係呈高度反應狀態並產生歐姆（

ohmic) (電阻) 熱。該熱可起始劇烈之熱散失反應，最終導致電池組爆炸。電池組是否通過該測試（若通過即不會爆炸）係強烈取決於所選擇之陰極材料、該陰極材料之形態、雜質量及該陰極材料之表面化學。存有極少之基本科學瞭解，但是微細粒子之存在確定是安全性差之因素。（亦參閱下述）

結論：較高含量 Ca 造成較低之可溶鹼含量及較高之安全性。

實施例 1 顯示 Ca 含量約 250-400 ppm 能有效地降低鹼含量且改善陰極之安全性。若現在估計該陰極表面頂端上之原子層數，假設

- a) 所有鈣係位於陰極粒子之表面上，
- b) 利用氮經 5 點 BET 測量可確實地得到該陰極之表面積，
- c) 鈣係平均地分佈於該表面上，
- d) Ca 原子間之平均距離係與 CaO 者相同；

則可得結論為 Ca 之作用寧為一種催化作用（少於數個原子層）且不會由平常之塗覆作用（許多原子層）所引起。

實施例 2：計算 Ca 表面層之“厚度”

基於實施例 1 之數據，進行下述之估計：CaO 具有晶格常數 $4.8108\text{\AA}$ 之 fcc 結晶結構；因此，最鄰近之成員形成具有側長 $3.401\text{\AA}$ 之四面體。因此，Ca 之單原子單層（具有晶格常數 $3.401\text{\AA}$ 之六角形 2-dim 晶格）對應密度

0.664 mg/m²。實施例 1 之陰極材料 MP1 (MP2) 具有 BET 面積 0.42 m²/g (0.44 m²/g)。覆蓋該 BET 面積之單層對應 280 ppm (292 ppm) Ca。

因此，樣品 MP1 含有約 1.4 單層之表面覆蓋且樣品 MP2 含有僅 0.41 鈣單層之覆蓋。該塗覆比一般塗覆更薄。

可得結論為所觀察之 Ca 作用並非係藉由塗覆層之保護作用，而是催化作用（活性表面部位之去活化作用）。

實施例 3：理論基礎：鹼含量 / Ca 化學

可爭論的是：Ca 之可能溶解多少會干擾鋰或鹼之溶解度，因而致使觀察到含有較高 Ca 之樣品的較低鹼含量。此論點係錯誤的。

首先，鋰化合物比對應之鈣化合物具有較高之溶解度。再者，此實施例顯示該鈣量係可忽略不計的，因此於該 pH 滴定測定期間，該鈣量不會改變鋰或鹼之溶解度。

使用實施例 1 之樣品 MP1 和 MP2 以進行下述之估計：

對樣品 MP1 滴定 25.9 毫莫耳 (μmol) 鹼 / g 陰極。

對較低鈣樣品 MP2 滴定 51.2 μmol。

因此，可溶鹼之含量差係 25.2 μmol/g。

MP1 含有 393 ppm Ca 且 MP2 含有 120 ppm Ca。該 Ca 含量之差異係 271 ppm。

Ca 之莫耳量係 40.1 g / 莫耳 (mol)。

簡單計算產生鈣之差異係 $271/40.1 = 6.76 \mu\text{mol/g}$ 。

結論為僅增加 $6.76 \mu\text{mol/g}$ 之鈣造成較大量 ($25.2 \mu\text{mol}$) 鹼之減少。該大量減少僅可被解釋為：若接受 Ca 使該表面安定，使得較少鋰進入溶液中。

實施例 4：鹼含量為鈣含量之函數-不同前驅物

實施例 1 證實低 Ca 樣品 MP2 比高 Ca 樣品 MP1 含有較高之鹼含量。此係經實施例 4 加以證實，該實施例 4 係對具有相似形態和組成 (Li、Mn、Co、Ni 及 S) 之較大系列的樣品偵測較低鹼含量與較高 Ca 含量之良好關連性。

自批式大量生產取得 10 種過渡金屬氫氧化物前驅物，並命名為 MOOH1 至 10。該等氫氧化物含有金屬組成 $M = \text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ 。於空氣中且於 960°C 之溫度下，製備具有 Li:M=1.1 摻合比例（依據該前驅物之化學分析）之 10 種樣品（即鋰過渡金屬氧化物樣品 S1a 至 S10a，每種樣品約 250 g）。檢驗鋰含量（藉由比較單位電池體積）並測量 BET 表面積。所有樣品具有極相似之形態（粒子大小分佈、堆密度、粒子形狀、SEM 顯微照片及結晶大小）。

藉由化學分析測得所有前驅物之 Ca 含量。最終產物之 Ca 含量係與該前驅物之 Ca 含量相同。坩堝不含有 Ca，未觀察到蒸發現象且 Ca 實際上並未擴散至該坩堝內。藉由 pH 滴定以測量該等 Li-M-氧化物樣品之可溶鹼含量

表 2A 和圖 1 摘要其結果。

表 2A：自過渡金屬氫氧化物前驅物製備之樣品 S1a 至 S10a 的性質

前驅物	樣品	Ca ppm	SO ₄ 重量%	a (Å)	c (Å)	體積, Å ³	BET m ² /g	鹼 μmol/g
MOOH1	S1a	170	0.489	2.8597	14.2353	33.605	0.43	77.0
MOOH2	S2a	180	0.441	2.8599	14.2353	33.610	0.42	78.1
MOOH3	S3a	150	0.456	2.8602	14.2363	33.620	0.41	83.4
MOOH4	S4a	130	0.465	2.8597	14.2348	33.604	0.41	85.9
MOOH5	S5a	65	0.489	2.8595	14.2338	33.599	0.4	99.2
MOOH6	S6a	190	0.486	2.8599	14.2353	33.610	0.43	74.7
MOOH7	S7a	170	0.51	2.8594	14.2341	33.596	0.42	82.9
MOOH8	S8a	200	0.525	2.8596	14.2357	33.605	0.42	78.1
MOOH9	S9a	190	0.319	2.8595	14.2347	33.600	0.37	88.4
MOOH10	S10a	200	0.525	2.8595	14.2344	33.599	0.38	85.0

隨後製備第二系列之測試樣品 S1b 至 S10b（每種樣品約 700 g）。些微校正該溫度和 Li:M 摻合比例以得到含有較窄 BET 分佈和相同最終 Li:M 比例之樣品。表 2B 和圖 1 摘要其結果。圖 1 含有表 2A 之數據（A：子彈 O）及某些其他樣品（大量生產樣品）之數據（其係以星號（B：☆）表示）。

表 2B：自過渡金屬氫氧化物前驅物製備之樣品 S1b 至 S10b 的性質

樣品	Ca ppm	SO ₄ 重量%	a (Å)	c (Å)	體積, Å ³	BET m ² /g	鹼 μmol/g	Q _{rev} 4.3-3.0V mAh/g	Q _{irr} %	相對於 0.1C %之速率		
										1C	2C	3C
S1b	200	0.500	2.8597	14.2331	33.601	0.42	29.5	156.5	11.3	92.3	88.9	86.7
S2b	190	0.440	2.8599	14.2320	33.603	0.37	30.6	157.4	13.5	92.4	89.1	86.9
S3b	180	0.460	2.8598	14.2317	33.600	0.39	33.1	156.8	10.6	92.6	89.1	86.3
S4b	170	0.480	2.8597	14.2322	33.599	0.39	32.3	157.4	10.1	92.6	89.1	86.9
S5b	110	0.500	2.8599	14.2310	33.601	0.42	36.0	155.6	10.6	92.7	89.2	86.9
S6b	200	0.500	2.8592	14.2319	33.586	0.42	31.0	156.6	11.1	92.5	89.0	86.7
S7b	200	0.530	2.8601	14.2333	33.611	0.39	28.8	155.2	11.2	92.4	88.7	86.2
S8b	210	0.530	2.8595	14.2322	33.594	0.40	27.6	154.9	11.5	92.5	88.6	85.0
S9b	230	0.580	2.8595	14.2329	33.596	0.37	28.5	155.5	11.6	92.4	88.6	85.3
S10b	230	0.560	2.8593	14.2331	33.591	0.35	30.5	155.3	11.5	92.47	88.70	85.34

明顯地，增加之 Ca 含量與較低之可溶鹼含量之間存有明確之相關性。此實施例證實少量 Ca 能劇烈地降低可溶鹼之量且未極度降低電化學功效：觀察到些微增加不可逆之電容量及些微降低速率功效。如預期般，正常 Ca 雜質量（<150 ppm）產生對鹼含量為最差之結果。圖 2 摘要測得之電化學性質為鈣含量之函數（取自表 2A 和 2B 之數據（子彈 ○ 表示者））。左圖係不可逆之電容量（%）對鈣含量之圖，而右圖係 2C 下速率功效（%）對鈣含量之圖。將某些其他樣品（大量生產樣品）之不可逆電容量的數據加入至該圖中（以星號 ☆ 表示者）。

實際上，若允許劇烈降低鹼含量，則值得接受速率功效之些微降低，因而達到真實電池的改良之高溫度安定性及安全性。

實施例 5：可溶鹼含量與電化學功效係有效 S-Ca 含量之函數

實施例 4 之大多數樣品含有相似之硫含量。實施例 5 將顯示對較大系列之大量生產樣品（>500 kg 樣品大小），鈣含量和硫含量完全決定可溶之鹼含量及其他性質（電化學功效）。該等樣品含有相同之組成（Li、Mn、Ni 及 Co）但不同之鈣和硫含量。

數據分析顯示對可溶之鹼含量，Ca 具有負的回歸係數，而 SO₄ 含量具有正的回歸係數。此允許定義統計變數 k 為“有效 S-Ca”含量： $k = 0.84 * S - Ca$ ，其中 S 和 Ca 係對 S 和 Ca 之 ICP 分析的結果（ppm）。該式可被解釋為統計上的證據：藉由加入 Ca 可中和較高之硫含量。

圖 3 顯示有效 S-Ca 含量與可溶鹼含量之間存有極良好之關連性。鈣和硫兩者皆與鹼含量顯現合理良好之關連性。左上圖顯示可溶鹼含量（ $\mu\text{mol/g}$ ）對鈣含量之關係且左下圖顯示可溶鹼含量對 SO₄ 含量之關係。統計變數 k（ $0.84 * S (\text{ppm}) - Ca (\text{ppm})$ 之線性組合）顯示幾近完善之正關連性。其關連係數為 +0.95。此係示於右圖。

令人驚訝地，可溶鹼含量（ $\mu\text{mol/g}$ ）與電化學功效之間亦存有極良好之關連性（如示於圖 4）。此處，藉由第一循環之放電容量（第一循環 DC Q - mAh/g）產生該電化學功效。關連性因子係 0.94。

圖 3 和圖 4 係顯示需要極佳地控制鈣量和硫量之重要

實例。注意：該鹼含量變化幾近 100% 且該放電容量變化達 5%，若考量鈣含量變化係低於 600 ppm 且硫含量變化係約 0.25 莫耳%，該等鹼含量和放電容量變化於比較上係大數字之變化。

實施例 6：鈣和硫加入之最適化

本實施例係用於證明本發明之兩方面：

(1) 確認實施例 5 之觀察結果：鈣“中和”含有硫之陰極的高可溶鹼含量之負面效果；及

(2) 證實僅有本發明之含有硫和鈣兩者之樣品顯現良好之整體功效。

此實施例使用金屬組成爲 $M = Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}$ 之混合的過渡金屬氫氧化物前驅物。該等前驅物本質上係低鈣含量但含有某些硫。經製備初步之 Li-M-氧化物樣品 (Li:M = 1.1) 後，藉由沖洗以除去該硫。隨後利用該初步之樣品作爲前驅物並製備下述之物料母體：

(6a)：未加入硫或鈣

(6b)：加入 400 ppm Ca

(6c)：加入 0.5 重量% SO_4

(6d)：加入 400 ppm Ca 和 0.5 重量% SO_4

隨後經再燒結。得到具有相同形態但爲不同鈣和硫組成之最終樣品。藉由漿泥摻雜該初步之 Li-M-氧化物樣品實施加入鈣和硫（亦描述於下述之實施例 7）。漿泥摻雜係於攪拌高黏度之水漿泥中的初步樣品粉末之期間，逐滴

加入 Li_2SO_4 溶液或 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，隨後經空氣乾燥。加入總計 400 ppm Ca 及／或 5000 ppm 硫（ SO_4 ）。注意：1000 ppm 硫酸鹽通常對應約 0.1 莫耳％硫，較精確地對 $\text{Li}_{1.04}\text{M}_{0.96}\text{O}_2$ ，1000 ppm 係對應 0.105 莫耳％。

重複對含有 $\text{M} = \text{Ni}_{0.53}\text{Mn}_{0.27}\text{Co}_{0.2}$ 組成之前驅物的實驗，其中利用 $\text{Li} : \text{M} = 1.02$ 摻合比例以製備該初步樣品（於該漿泥摻雜期間之前驅物）。確認實施例 5 之結論（藉由鈣中和硫）：若樣品含有硫，則加入鈣以中和因硫所引起之高可溶鹼含量。

測試電化學性質並測量沉降動力學（其細節亦參閱下述之實施例 8）。未加入鈣之樣品顯示存有高度不欲之未沉降的微細粒子。所有含有鈣之樣品皆極速沉降。所有樣品中，僅含有鈣和硫之樣品顯現整體良好之功效（如示於表 3A 和 3B）。

位於所請求之濃度以外（太高或太低）的樣品顯現下述之缺點：

低 Ca 和低 $\text{SO}_4 \rightarrow$ 無法接受之微細粒子量

低 Ca 和高 $\text{SO}_4 \rightarrow$ 高度可溶之鹼含量，微細粒子

高 Ca 和低 $\text{SO}_4 \rightarrow$ 相對上為差之電化學功效

（亦參閱下述之表 4A）

表 3 A：經摻雜 $\text{Li Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 之漿泥

漿泥摻雜:Li-M-O ₂ M = $\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ 加入	BET m ² /g	Ca ppm	SO ₄ (重量%)	鹼 (μmol/g)	Q DC 3.0-4.3V mAh/g	Q irr (%)	速率 @ 2C (%)
(6a) 無	0.41	150	0.180	26.9	157.5	10.95	89.08
(6b) 400 ppm Ca	0.41	500	0.182	20.8	156.3	11.53	88.24
(6c) 0.5 重量% SO ₄	0.44	150	0.620	31.0	157.8	10.65	88.84
(6d) 400 ppm Ca 和 0.5 重量% SO ₄	0.45	510	0.630	23.3	156.4	11.02	88.80

表 3 B：經摻雜 $\text{Li Ni}_{0.53}\text{Mn}_{0.27}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 之漿泥

漿泥摻雜:Li-M-O ₂ M = $\text{Ni}_{0.53}\text{Mn}_{0.27}\text{Co}_{0.2}$ 加入	BET m ² /g	Ca ppm	SO ₄ (重量%)	鹼 (μmol/g)	Q DC 3.0-4.3V mAh/g	Q irr (%)	速率 @ 2C (%)
(6a) 無	0.3	120	0.095	37.8	169.1	12.76	87.10
(6b) 400 ppm Ca	0.32	430	0.087	27.0	166.6	13.79	86.83
(6c) 0.5 重量% SO ₄	0.36	110	0.25	58.1	169.6	11.84	87.39
(6d) 400 ppm Ca 和 0.5 重量% SO ₄	0.33	440	0.28	49.4	168.1	12.75	87.82

注意：於該測試（3B）中，因結晶緣故會損失一些加入之 SO₄。

實施例 7：比較鈣和鎂與相同之前驅物物料

本實施例顯示具有不同之鈣濃度的不同樣品之數據，該等樣品係自單一氫氧化物前驅物加以製備且該不同之鈣濃度係藉由於製備期間將不同鈣量加入至該前驅物中。加入鎂作為參考以證實鈣的角色。

取得低鈣含量（60 ppm）之氫氧化物。該過渡金屬組成物係約為 $\text{Ni}_{0.37}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.31}$ 。硫含量係約 0.4 重量% SO₄。將該氫氧化物分為較少之樣品（每個樣品約 500 g

）。自每個樣品製備呈高黏度之以水為底質之漿泥。用於使該前驅物呈漿泥之水含有適量加入之溶解的 CaCl_2 。持續攪拌該漿泥。因此，得到經 Ca 摻雜之漿泥，其係未經過濾於慣用之烘箱中加以乾燥，生成經鈣處理之混合的氫氧化物。經相同之方式並自相同之前驅物，製備經鎂摻雜（將溶解之 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 加入至該水中）及經鎂和鈣摻雜之混合的氫氧化物。

藉由與 Li_2CO_3 混合，自經鈣摻雜之混合的氫氧化物製備 6 種樣品（ CaAdd1 至 CaAdd6 ，其中該 $\text{Li}:\text{M}$ 摻合比例係 1.07），隨後於 960°C 下進行加熱。

表 4 顯示所製備之樣品的概要。未經摻雜之樣品的 Ca 濃度係些微高於預期（120 ppm），其可能係於漿泥製備期間自所使用之烘箱溶解些微之 Ca 所引起。該表 4 顯示（a）鹼含量係隨著鈣含量之增加而降低、（b）加入 Mg 完全不會影響鹼含量及（c）BET 表面積係隨著鈣含量之增加而降低。該（c）表示隨著較高鈣（或 Cl 污染）含量，燒結動力速度增加。

鹼含量減少 33%，然而 BET 面積僅減少 18%，其證實部分減少之鹼含量係因不同之表面化學所引起而非如可推定者係由表面積本身之減少所引起。注意：鹼含量減少係些微低於預期，其可能係於漿泥摻雜期間鈣於前驅物之表面上的不完美分散所引起。

表 4 亦顯示鎂完全不會影響鹼含量。然而，該鹼含量取決於鈣含量且與加入多少鎂無關。可溶之鹼量係隨著鈣

含量之增加而降低。威信與鈣之離子半徑（0.99 Å）相比，鎂之離子半徑太小（0.66 Å），該鈣之離子半徑大小非常適合 Li-M-氧化物之表面（參閱下述之實施例 11）。

表 4：自經加入鈣及／或鎂改質之單一 MOOH 所製備的樣品之性質

樣品	加入 Ca ppm	加入 Mg ppm	Ca ppm	BET m ² /g	鹼 μmol/g	Qrev 4.3-3.0V mAh/g	Qirr %	相對於 0.1C %之速率		
								1C	2C	3C
CaAdd1	0	0	120	0.66	67.9	158.5	11.5	90.8	86.7	83.7
CaAdd2	100	0	190	0.64	63.1	157.9	11.8	90.9	86.7	83.7
CaAdd3	400	0	420	0.57	50.8	156.1	12.8	90.9	87.8	85.0
CaAdd4	1000	0	900	0.54	43.5	155.1	12.9	91.1	87.0	84.0
CaAdd5	400	300	0		51.7					
CaAdd6	0	300	0		67.6					

實施例 8：Ca 量及微細粒子

如上所陳，極微細粒子之存在係高度所不欲的，因為於最終電池組中之極微細粒子可能會電跨越分隔板，沉積於陽極上並引起所謂之“軟短路（soft shorts）”，導致電池組之場失效（field failure）。該等粒子正常下係小於 1 μm。威信該等微細粒子之減少係成為較佳安全性之原因。

實施例 8 顯示加入鈣除去微細粒子，雖然作者並不完全瞭解引起此有益功效之機構。

藉由沉降實驗研究實施例 7 之樣品 CaAdd1、CaAdd2、CaAdd3 及 CaAdd4。經配置陰極材料於水中後，所欲的

是粒子迅速沉降且頂端維持澄清溶液。緩慢沉降係表示存在微細粒子。

圖 5 係顯示沉降實驗之照片。自左至右之 Ca 含量：(1) 120 ppm，(2) 190 ppm，(3) 420 ppm 及 (4) 900 ppm。經懸浮粒子 (5 g) 於 50 ml 測量 (刻度) 量筒中沉降 1 分鐘後，澄清溶液與粒子懸浮層之分隔線高度係分別位於 (1) 50，(2) 30，(3) 22 及 (4) 13 ml，且經沉降 5 分鐘後係分別位於 (1) 49，(2) 11，(3) 9 及 (4) 8 ml。明顯地，鈣雜質之增加引起沉降動力之劇烈增加，其證實加入鈣除去存在之微細粒子。

對實施例 4 至 8 之結果，下述表 4A 顯示加入鈣和硫之概要。

表 4A：概要

	低硫	硫:0.15-0.6 莫耳%	高硫
低鈣	太多微細粒子	高可溶之鹼含量- 太多微細粒子	極高之可溶鹼含量- 太多微細粒子
鈣:150-1500 ppm	差之電化學性質	良好之電化學性質 -低可溶之鹼含量	高之可溶鹼含量
高鈣	極差之電化學性質	差之電化學性質	差之電化學性質

實施例 9：可溶之鹼含量係熱力學材料性質

本實施例討論鹼含量係一種熱力學平衡材料性質。該性質可藉由設計良好之鈣含量和硫含量加以改變。然而，經充分平衡後，藉由改變製備條件並不能改變該性質。

使用數公斤之實施例 1 的大量生產樣品 MP2 (含有“

天然鈣含量 120 ppm) 以研究是否可降低可溶之鹼含量，其係取決於加熱溫度、空氣流動或經水沖洗及隨後之再加熱。對該沖洗係限制水量且監測鋰損失。此數字係可忽略不計的，其係占樣品之總鋰量的約 0.1%。再加熱之溫度係低於起始之燒結溫度，因此於該再加熱期間形態不會改變。

藉由熱處理（平衡作用）可些微降低起初收到之樣品的可溶鹼含量，其表示該 MP2 樣品之鋰化作用並未 100% 完全。然而，經再加熱後，無視於加熱條件，總是能達到相同之可溶鹼含量。此鹼含量係平衡含量，其係取決於表面積、金屬組成及鈣和硫含量。沖洗除去大部分之硫（呈可溶之 Li_2SO_4 ）但無法除去鈣（此係藉由 ICP 檢驗），此生成低硫低鈣樣品。該低硫低鈣樣品含有較低之可溶鹼含量。經沖洗後，已於低乾燥溫度（ 150°C ）下，重新達到經沖洗及於 750°C 下再加熱所達到之相同平衡值。所有彼等之觀察結果係示於表 5。

表 5：

樣品	再加熱處理	再加熱期間之空氣流	鹼 μmol/g
MP2	如接受時		51.0
MP2A	加熱至 600°C，5 小時	是	45.5
MP2B	加熱至 750°C，5 小時	是	45.4
MP2C	加熱至 750°C，5 小時	否	46.5
MP2G	加熱至 750°C，5 小時 極低床深度	是	46.0
MP2E	經沖洗及於 150°C 下乾燥	是	25.8
MP2F	經沖洗及於 150°C 下乾燥 加熱至 750°C	是	27.3

實施例 10：高 / 低鈣含量的相同形態之比較

自大量生產前驅物經混合之氫氧化物（含有金屬組成 $Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}$ ），藉由混合該前驅物與 Li_2CO_3 （摻合比例 1.1）並隨後加熱至 960°C，製備樣品 EX10A（1 公斤大小）。EX10B 係以相同之方式製備，唯其該前驅物係以先前描述之漿泥摻雜加以改質：將呈 $Ca(NO_3)_2$ 型式且總量為 400 ppm 之鈣緩慢（逐滴）加入至該前驅物之以水為底質的漿泥中，隨後經乾燥（未經過濾）。

表 6A 和 6B 摘要其結果。

表 6A

樣品	Ca ppm	BET m ² /g	PSD D10	PSD D50	PSD D90	a hex Å	c hex Å	體積 Å ³	大小 nm
EX10A	140	0.43	3.79	5.925	9.08	2.8590	14.2259	33.567	281
EX10B	420	0.42	3.78	5.914	9.07	2.8593	14.2316	33.588	254

表 6B

樣品	Qrev 4.3-3.0V mAh/g	Qirr %	相對於 0.1C %-之速率			鹼 μmol/g
			1C	2C	3C	
EX10A	154.9	10.39	92.85	89.14	85.33	39.6
EX10B	153.8	11.71	92.61	88.99	86.05	26.5

如表 6A 和 6B 所示，除了鈣雜質量以外，所有 3 種樣品如自相同前驅物經相似條件所製備之樣品所預期般係極為相似。得自雷射繞射之 PSD 值係相同。相似於先前樣品所觀察到者，加入鈣之樣品顯示最少含量之可溶鹼。

不論樣品 EX10A 和 EX10C 之粒子大小分佈係相同，經分散陰極於水中後的沉降動力學係極為不同。圖 6 顯示經鈣處理之 LiMO_2 的沉降實驗之照片：加入鈣：（1：左）0 ppm，（2：右）400 ppm：經懸浮粒子（5 g）於 50 ml 測量（刻度）量筒中沉降 1 分鐘後，澄清溶液與粒子懸浮層之分隔線高度係分別位於（1）27 和（2）18 ml，且僅經 5 分鐘後，於該兩個量筒中之懸浮粒子皆幾近完全沉降。明確地，鈣雜質之增加係致使微細粒子之顯著降低，其結果係富含鈣之陰極沉降更為迅速。

實施例 11：除了鈣以外之可替代的元素

本實施例使用含有金屬組成 $\text{M1} = \text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.29}$ 之混合的過渡金屬氫氧化物前驅物以作為前驅物。該前驅物含有低鈣量但如預期般含有某些硫。利用含有金屬組成 $\text{M2} = \text{Ni}_{0.53}\text{Ni}_{0.27}\text{Co}_{0.2}$ 之混合的氫氧化物前驅物進行類似

之實驗。

該等前驅物係藉由漿泥摻雜而被摻雜：分別加入 1000 ppm 之 Ca、Y、Sr、La、Ba 及 Fe 的硝酸鹽溶液。參考組係經漿泥摻雜但未加入金屬。經漿泥摻雜後，令該等前驅物與 Li_2CO_3 混合並經蒸煮。除了該摻雜以外，最終組成 (Li、Mn、Ni 及 Co) 係極為相似。

為比較降低鹼含量之功效，考慮下述之參數：

(a) 可溶之鹼含量 (=可溶之鹼量 / 陰極質量)

(b) 特定表面之鹼量 (=可溶之鹼含量 / 陰極表面積)

(c) 摻雜劑之莫耳功效 (μmol) 對摻雜劑之重量測定功效 (ppm)

其結果係示於下述之表 7A (M1) 和 7B (M2) 中。

表 7A：Ca、Y、Ba、Sr 及 La 對含有 M =

$\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.29}$ 之 Li-M-氧化物的功效

$\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.29}$	經漿泥摻雜	BET m^2/g	鹼 $\mu\text{mol}/\text{g}$	特定表面之 鹼量 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	特定鹼之 相對值%	單位電池 X 射線
LN Mn CD 0548	參考組 0 ppm	0.52	51.3	98.7	100.0	33.702
LN Mn CD 0549	Ba 1000 ppm	0.45	44.1	98.0	99.3	33.705
LN Mn CD 0550	Ca 1000 ppm	0.50	30.5	61.0	61.8	33.718
LN Mn CD 0551	La 1000 ppm	0.54	50.5	93.5	94.8	33.703
LN Mn CD 0552	Sr 1000 ppm	0.42	35.1	83.6	84.7	33.713
LN Mn CD 0553	Y 1000 ppm	0.54	41.8	77.4	78.5	33.713

表 7B：比較 Ca、Y、Ba、Sr 及 La 對含有 M =

$\text{Ni}_{0.53}\text{Ni}_{0.27}\text{Co}_{0.2}$ 之 Li-M-氧化物的功效

$\text{Ni}_{0.53}\text{Mn}_{0.27}\text{Co}_{0.2}$	經漿泥摻雜	BET m^2/g	鹼 $\mu\text{mol}/\text{g}$	特定表面之 鹼量 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	特定鹼之 相對值%	單位電池 X 射線
MLMOx0132	參考組 0 ppm	0.38	74.7	196.6	100.0	33.889
MLMOx0127	Ca 1000 ppm	0.34	51.0	150.0	76.3	33.880
MLMOx0128	Sr 1000 ppm	0.27	47.9	177.4	90.2	33.869
MLMOx0129	Ba 1000 ppm	0.32	64.1	200.3	101.9	33.861
MLMOx0130	La 1000 ppm	0.37	70.4	190.3	96.8	33.862
MLMOx0131	Y 1000 ppm	0.38	64.5	169.7	86.3	33.874

其結論如下：

- (a) 鹼含量：Sr 和 Ca 及重要性為次要之 Y 和 Ba 係最為有效地降低可溶之鹼含量。
- (b) 最終樣品含有不同之 BET 面積，因此觀察到“特定表面之鹼量”：Ca、Sr 及 Y 以及重要性為次要之 La 降低陰極的特定表面之鹼量。
- (c) 重量測定功效：Sr 和 Ca 係最為有效。莫耳功效：考量 Y 之高分子量（超出 Ca 之分子量的兩倍），結論為 Ca 和 Y 皆最為有效地中和因硫所引起之高鹼量。Sr 係多少較不有效且 La 顯示可注意但小的功效。Ba 係無效，如可見於該“特定表面之鹼量”。Fe 係呈惰性（未報告）。

作者推測有效元素之離子半徑係 0.7 至 1.2 Å。特定地，具有最為相似且相當小之離子半徑（於 6 個配位 Ca

：0.99 Å，Y：0.893 Å）的 Ca 和 Y 之大小係極為適合 Li-M-氧化物之表面。較佳之離子半徑係介於 0.85 至 1.15 Å。

實施例 12：鋇對鈣

實施例 11 比較 Ca、Sr、La、Ba 及 Y 於降低可溶之鹼含量上的功效。

然而，實施例 11 並未考量因不同添加物（其產生極為不同之 BET 值）所致使之燒結動力學的改變。實施例 12 更為小心地比較 Ca 和 Sr 之功效。

於 980°C 下自混合之過渡金屬氫氧化物（ $M = \text{Ni}_{0.38}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.28}$ ）與 Li_2CO_3 的混合物製備未加入添加劑（Ca 或 Sr）之參考組。製備加入 400 和 1000 ppm Sr 及 400 ppm Ca 之其他樣品。每個樣品使用 1 kg 之 $\text{MOOH} + \text{Li}_2\text{CO}_3$ 。藉由前述之“漿泥摻雜”方法加入添加劑（Ca，Sr）。於激烈攪拌下將適量之 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液加入至該前驅物氫氧化物之高度黏稠漿泥中。

調整燒結溫度以達到相似之燒結。測量鹼含量，自 X-射線繞射得到單位電池體積和結晶大小並藉由硬幣式電池測試電化學性質。表 8A 和 8B 摘錄製備條件和結果。

表 8A：添加 Sr 和 Ca 之樣品的製備及形態

Li-M-氧化物 $\text{Ni}_{0.38}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.28}$	經漿泥摻雜	BET m^2/g	ICP Ca, Sr ppm	鹼 $\mu\text{mol}/\text{g}$	體積 A^3	大小 nm	D5 μm	D50 μm	D95 μm
LN MnCD0555	參考組	0.50	< 100	≈ 50	33.7348	336			
MLMOx0149	Sr 400 ppm	0.52	349	42.9	33.6910	332	5.14	8.99	15.3
MLMOx0150	Sr 1000 ppm	0.50	832	37.6	33.6891	320	5.13	8.97	15.2
MLMOx0151	Ca 400 ppm	0.49	425	34.3	33.6078	319	5.14	8.98	15.3

表 8B：添加 Sr 和 Ca 之樣品的電化學功效（電容量，不可逆之電容量及速率（對 0.1 C））

$\text{Ni}_{0.38}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.28}$	Q rev 4.3-3.0V	Q irr %	1C %	2C %	3C %
LN MnCD0555	161.9	11.1	91.8	88.4	85.1
MLMOx0149	161.5	11.3	92.7	89.1	86.4
MLMOx0150	159.8	11.8	92.4	88.7	85.8
MLMOx0151	159.3	12.1	92.2	88.4	85.5

所有樣品之形態（BET，粒子大小）基本上係相同。加入 Ca 對降低鹼含量最為有效。加入 1000 ppm Sr 降低約相同之鹼含量，但是所減少之量係少於加入 400 ppm Ca 者。然而，Sr 係令人感到好奇的，因為 Sr 減少鹼量並同時電化學性質之惡化程度係低於加入 400 ppm Ca 者。

實施例 13：最適 Li-Mn-Ni-Co 組成為何？

迄今，本發明證實：決定真實電池組內之陰極的安全性和穩定性之表面性質（該表面性質係藉由 pH 滴定之鹼含量測定）係強烈地由（於其他者中）硫和鈣含量所決定。作者亦分析大量之數據以瞭解是否尚有其他物質決定該

鹼含量。分析結果清楚地顯示該鹼含量進一步係取決於 Li-M-O₂ 之 BET 表面積，該 BET 表面積亦強烈地隨 Li:M 比例和 Ni:Mn 比例而改變。

鹼含量隨 BET 呈線性增加，該 BET 係隨 Li:M 比例之增加及 Ni:Mn 比例之增加而增加。表 9 顯示對 Li-M-氧化物之典型實施例，其中 M 含有 33% Co。

表 9：對於不同溫度下所製備之樣品，鹼含量係 Ni:Mn 比例和 Li:M 比例之函數

燒結溫度 T	Li:M 摻合比例	鹼含量($\mu\text{mol/g}$)				特定鹼含量($\mu\text{mol/m}^2$)			
		Ni:Mn 0.95	Ni:Mn 1.05	Ni:Mn 1.2	Ni:Mn 1.3	Ni:Mn 0.95	Ni:Mn 1.05	Ni:Mn 1.2	Ni:Mn 1.3
930	1.05	20.0	43.8	71.5	76.6	37.8	59.2	96.6	111.0
	1.15	65.1	88.0	115.5	121.8	135.5	127.5	172.4	213.6
960	1.0	13.3	23.0	53.1	58.6	28.9	35.4	80.5	93.0
	1.05	20.5	42.7	71.2	77.4	50.0	62.8	111.3	126.9
	1.1	42.6	60.6	89.1	89.4	109.2	116.5	174.7	194.3
	1.15	60.7	81.8	104.2	106.1	151.8	146.1	221.7	235.8
990	1.05	22.2	42.0	67.0	69.8	63.4	85.7	148.9	166.2
	1.15	55.1	67.0	88.5	90.6	166.8	163.4	252.7	323.5

作者欲使該 BET 及 Li:M 和 Ni:Mn 組成最佳化以達到高電化學功效之最佳化，但維持低鹼含量。顯示藉由高 BET 且較低 Li:M 比例或較低 BET 且較高 Li:M 比例可達到相似之電化學功效。藉由嘗試使該組成、BET 及結晶性最佳化，可確認的是在僅有含有某些二價鎳之樣品

的所欲區域內，高結晶性能達到整體最佳化之陰極。

下述表 10 列示對含有不同過渡金屬組成之 Li-M-O_2 的較佳之上限及下限 $\text{Li}:\text{M}$ 化學計量範圍。該表中之欄係指下式 (a) $\text{Li}_{1+k}\text{M}_{1-k}\text{O}_2$ 和 $\text{Ni}_{1-a-b}\text{Mn}_a\text{Co}_b$ 及 (b) $\text{Li}[\text{Li}_{x/3}\text{Mn}_{2x/3}\text{Ni}_{y/2}\text{Mn}_{2/y}\text{Co}_z\text{Ni}_{1-x-y-z}]\text{O}_2$ ，其中 Ni 、 Mn 及 Co 於該過渡金屬 M 中係莫耳分量 $1-a-b$ 、 a 及 b ；“ $\text{Ni}:\text{Mn}$ ”係該過渡金屬 M 中 Ni 對 Mn 之莫耳比例 ($= (1-a-b)/a$)；“ $\text{Li}:\text{M}$ ”係 $\text{Li}:\text{M}$ 之莫耳比例 ($= (1+k)/(1-k) = (1+x/3)/(1-x/3)$)。欄“ Ni^{2+} ”表示兩倍二價鎳分量 ($= 2 * y/4$)。

表 10：對含有不同過渡金屬組成之 Li-M-O_2 的較佳之上限及下限 $\text{Li}:\text{M}$ 化學計量範圍

Li/M	Ni/Mn	M			Ni^{2+}
$(1+k)/(1-k)$	$(1-a-b)/a$	Ni(1-a-b)	Mn(a)	Co(b)	y/2
1.028	1.00	0.3333	0.3333	0.3333	0.3011
1.055					0.2709
1.092					0.2307
1.121					0.2002
1.036	0.95	0.3248	0.3419	0.3333	0.3005
1.063					0.2704
1.100					0.2304
1.128					0.2010
1.021	1.05	0.3415	0.3252	0.3333	0.3010
1.048					0.2707
1.085					0.2304
1.113					0.2009
1.002	1.20	0.3636	0.3030	0.3333	0.3007
1.029					0.2701
1.065					0.2305
1.093					0.2007
0.991	1.30	0.3768	0.2899	0.3333	0.3002
1.017					0.2706
1.053					0.2307
1.081					0.2007

數據分析顯示：

(1) 若 $\text{Ni}:\text{Mn} = 1$ ，則得到良好之整體功效係困難的。 $\text{Ni}:\text{Mn} > 1$ 能得到較佳之電化學功效。

(2) 最佳 $\text{Li}:\text{M}$ 化學計量區域係取決於過渡金屬組成。

若陰極 $\text{Li}_{1+a}\text{M}_{1-a}\text{O}_2$ 含有 11.5-13.5% 二價鎳 / 2 莫耳金屬 (Li+M) , 則達到最佳 Li : M 。

該最佳 Li : M 比例係隨著 Ni : M 比例之增加而減少

。

(a) Ni : Mn=0.95 : Li : M = 1.07

(b) Ni : Mn=1.05 : Li : M = 1.06

(c) Ni : Mn=1.2 : Li : M = 1.05

(d) Ni : Mn=1.3 : Li : M = 1.04

對不同之金屬組成 (其包括 $\text{M} = \text{Mn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}$ 、
 $\text{M} = \text{Ni}_{0.67}\text{Mn}_{0.22}\text{Co}_{0.11}$ 、 $\text{M} = \text{Ni}_{0.53}\text{Mn}_{0.26}\text{Co}_{0.2}$ 、 $\text{M} =$
 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ 、 $\text{M} = \text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.15}$ 、 $\text{M} =$
 $\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.1}$ 、 $\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.39}\text{Co}_{0.28}$ 及 $\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.37}\text{Co}_{0.3}$)
 , 重複相似之實驗 。

【圖式簡單說明】

圖 1 : Ca 濃度與可溶之鹼含量的關係 。

圖 2 : Ca 濃度與不可逆之電容量和速率功效的關係 。

圖 3 : Ca 和 S 濃度與可溶之鹼含量的關係 。

圖 4 : Ca 和 S 濃度與第一周期放電電容量的關係 。

圖 5 : 經 Ca 處理之 LiMO_2 的沉降動力學 。

圖 6 : 不含有 Ca 之 LiMO_2 與經 Ca 處理之 LiMO_2 的
 沉降動力學 。

十、申請專利範圍

1. 一種粉狀鋰過渡金屬氧化物，其具有層狀結晶結構 $\text{Li}_{1+a}\text{M}_{1-a}\text{O}_{2\pm b}\text{M}'_k\text{S}_m$ ，其中 $-0.03 < a < 0.06$ ； $b \cong 0$ ；M 係過渡金屬化合物，其係由至少 95% 之一或多種選自 Ni、Mn、Co 或 Ti 之元素所組成；M' 係存在於該粉狀氧化物之表面上且係由周期表之第 II、III 及 IV 族（IUPAC）之一或多種元素所組成，該周期表之第 II、III 及 IV 族的每個元素之離子半徑係介於 0.7 至 1.2 Å，然而 M' 不包括 Ti； $0.015 < k < 0.15$ ，k 係以重量 % 表示；且 $0.15 < m \leq 0.6$ ，m 係以莫耳 % 表示。

2. 如申請專利範圍第 1 項之粉狀鋰過渡金屬氧化物，其中 M 係由至少 99% 之一或多種選自 Ni、Mn、Co、Al、Mg 或 Ti 之元素所組成。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉狀鋰過渡金屬氧化物，其中 M' 係由一或多種選自 Ca、Sr、Y、La、Ce 或 Zr 之元素所組成，其中 $0.0250 < k \leq 0.1$ （以重量 % 表示）。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉狀鋰過渡金屬氧化物，其中 M' 係 Ca 且 $0.0250 \leq k < 0.0500$ （以重量 % 表示）。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉狀鋰過渡金屬氧化物，其中 $0.25 \leq m \leq 0.6$ （以莫耳 % 表示）。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉狀鋰過渡金屬氧化物，其中 $\text{M} = \text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z$ ， $0.1 \leq x \leq 0.7$ ， $0.1 \leq y \leq 0.7$ ，

$0.1 \leq z \leq 0.7$ 且 $x+y+z = 1$ 。

7. 如申請專利範圍第 6 項之粉狀鋰過渡金屬氧化物，其中 $1.0 \leq x/y \leq 1.3$ 且 $0.1 < z < 0.4$ 並包含 10 至 15 原子 % Ni^{2+} /全部金屬 $\text{Li}_{1+a}\text{M}_{1-a}$ 。

8. 如申請專利範圍第 7 項之粉狀鋰過渡金屬氧化物，其中 $x=y=z=0.33$ 。

9. 一種電化學電池，其包含陰極，該陰極包含作為活性材料的申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之粉狀鋰過渡金屬氧化物。

10. 一種製備申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之粉狀鋰過渡金屬氧化物之方法，其包含下述步驟：

- 提供 M-硫酸鹽、沉澱劑及複合劑之混合物，因此
- 自含有給定硫含量之該混合物沉澱 M-氫氧化物、M-氧氫氧化物或 M-碳酸鹽前驅物，
- 藉由加入鹼使該前驅物成熟，因而得到某一鹼：前驅物比例，隨後經水沖洗並經乾燥，
- 混合該成熟之 M-氫氧化物或 M-氧氫氧化物前驅物與 Li 前驅物，
- 於至少 900°C 之溫度 T 下燒結該混合物達 1 至 48 小時之時間 t，因而得到燒結產物，其特徵在於
- 將 M'鹽加入至含有該 M-硫酸鹽之混合物中，或
- 於成熟期間將 M'加入至該鹼中，或
- 將 M'加入至該沖洗步驟所使用之水中，或
- 將 M'鹽溶液加入至藉由懸浮該燒結產物於水中所

製備之漿泥中，隨後經乾燥。

11. 如申請專利範圍第 10 項之製備粉狀鋰過渡金屬氧化物之方法，其中 $M' = Ca$ 且該鹽係 $Ca(NO_3)_2$ 或 $CaCl_2$ 。

12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之製備粉狀鋰過渡金屬氧化物之方法，其中於該成熟步驟期間藉由選擇一給定之鹼：前驅物比例控制該給定之硫含量。

13. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之粉狀鋰過渡金屬氧化物，其中 M' 係 Ca 且 $k \leq 0.0400$ （以重量％表示）。

14. 如申請專利範圍第 4 項之粉狀鋰過渡金屬氧化物，其中 $k \leq 0.0400$ （以重量％表示）。

15. 如申請專利範圍第 6 項之粉狀鋰過渡金屬氧化物，其中 $1.0 \leq x/y \leq 1.3$ 且 $0.1 < z < 0.4$ 並包含 11.5 至 13.5 原子％ Ni^{2+} /全部金屬 $Li_{1+a}M_{1-a}$ 。

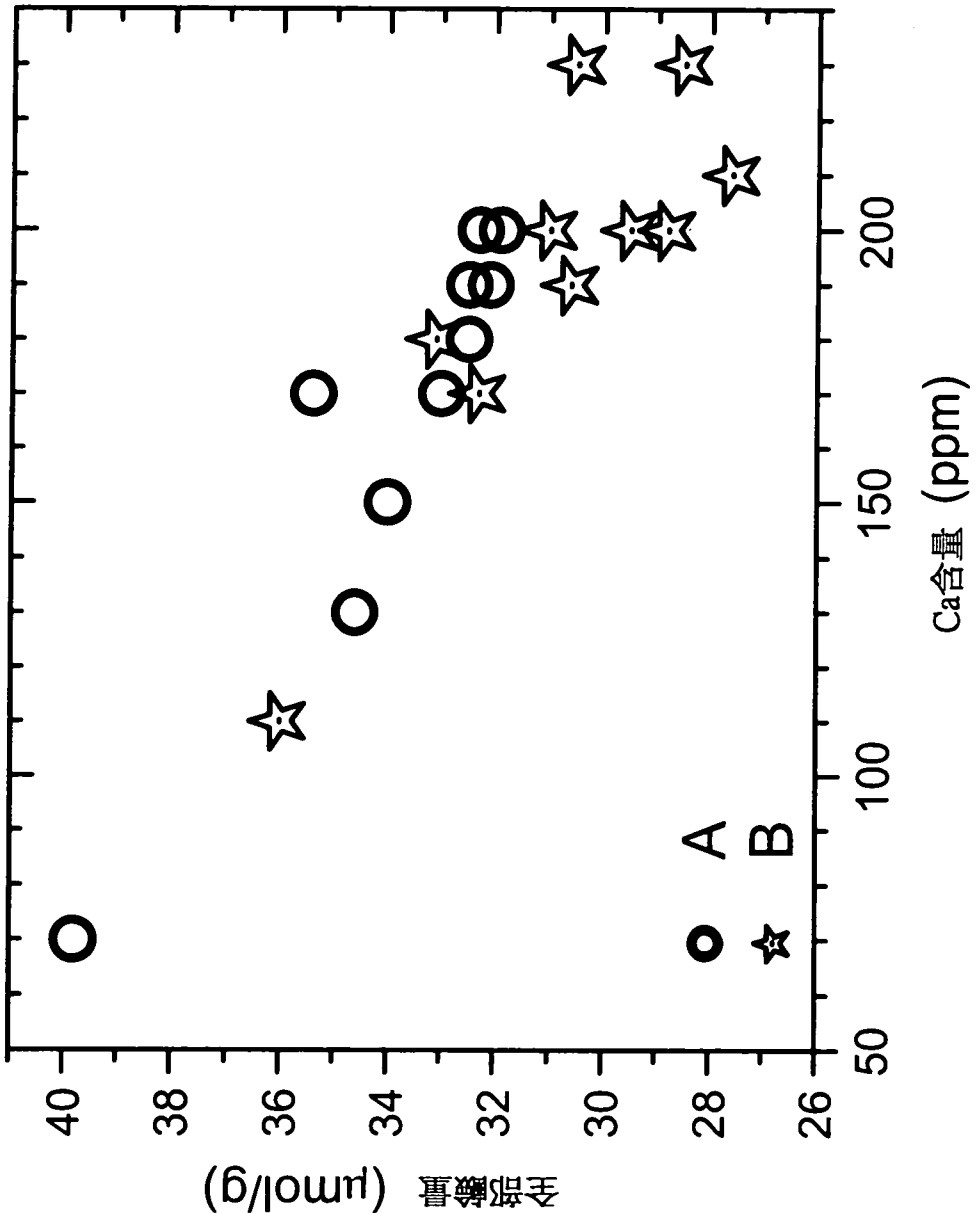


圖1

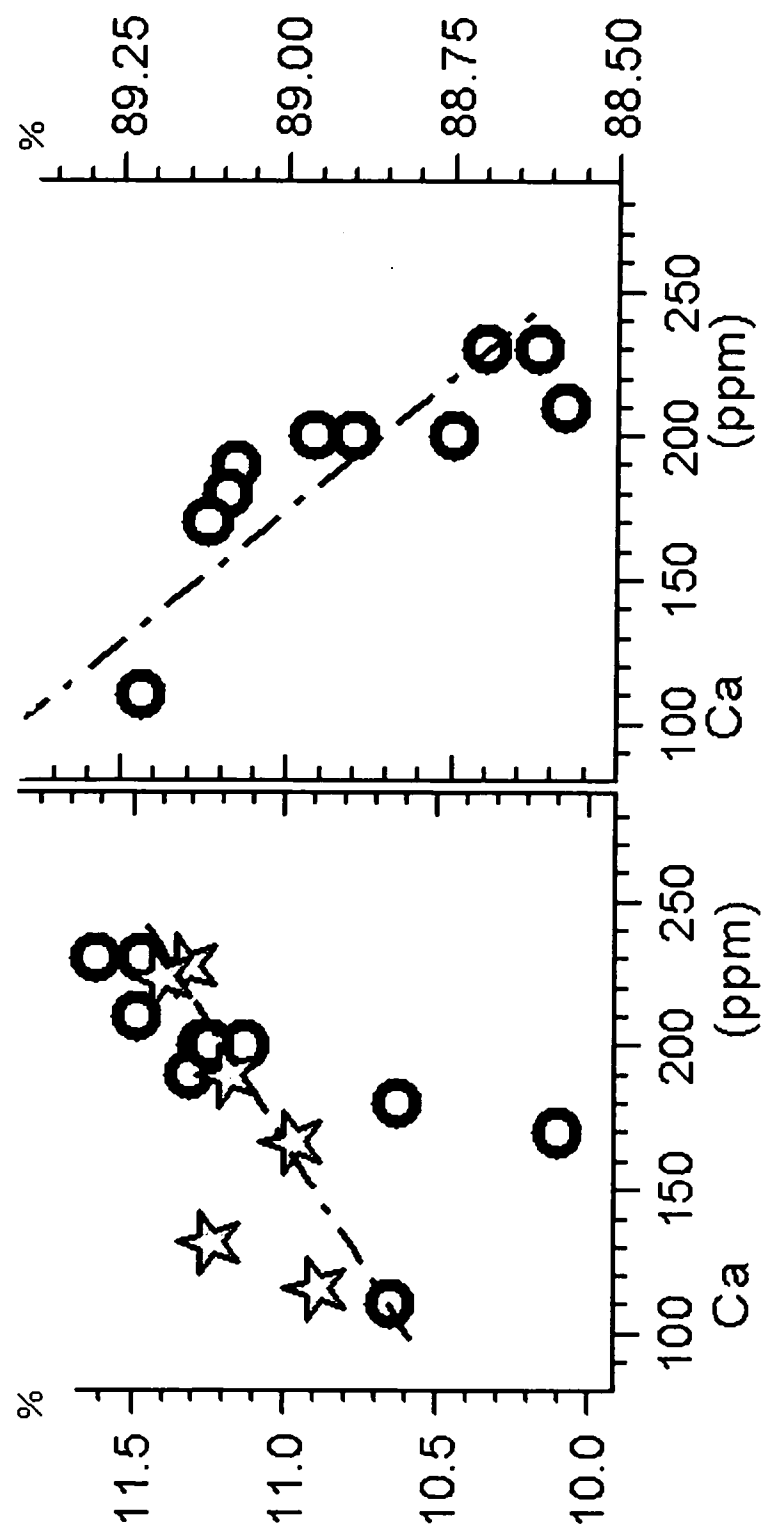


圖2

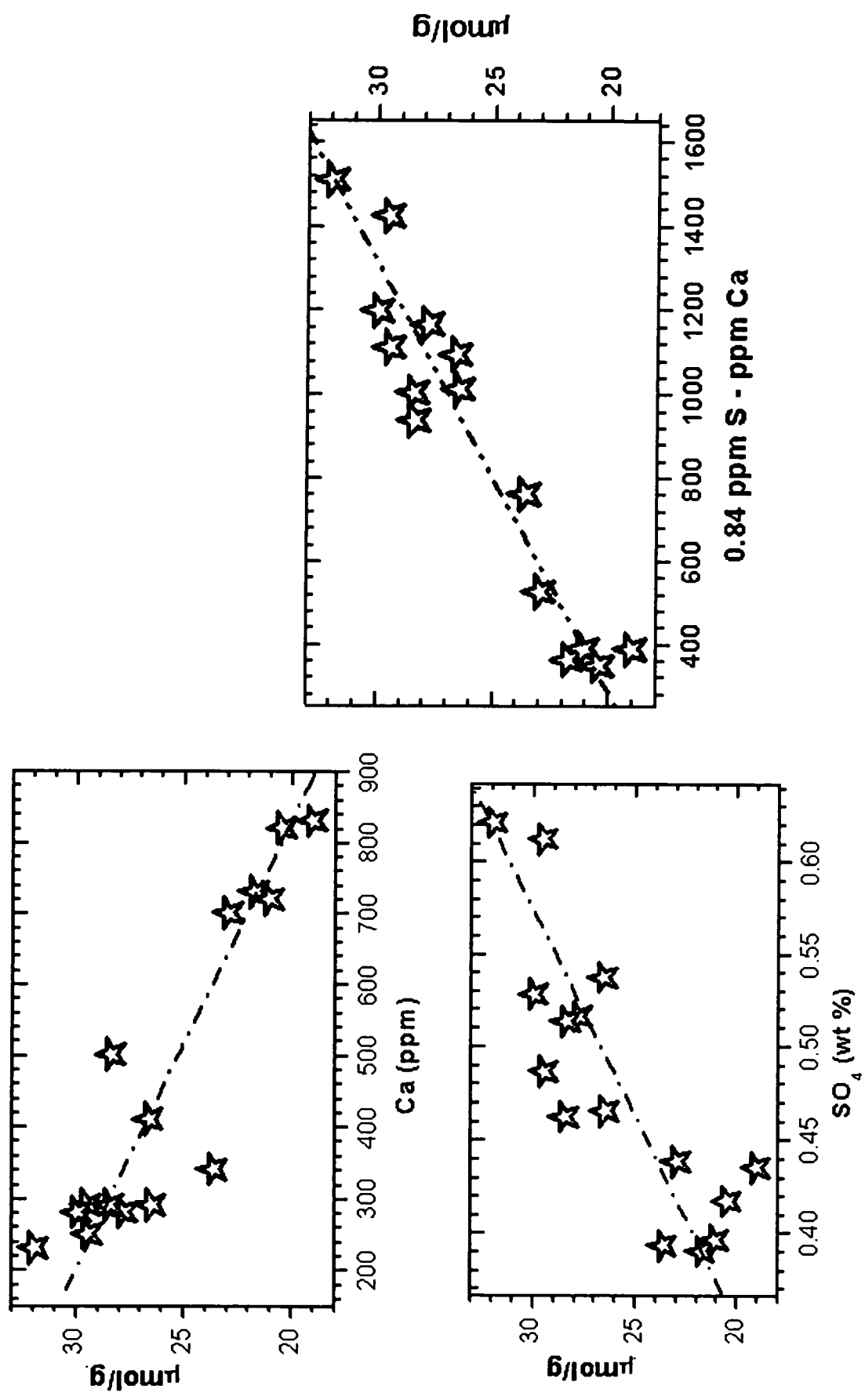


圖3

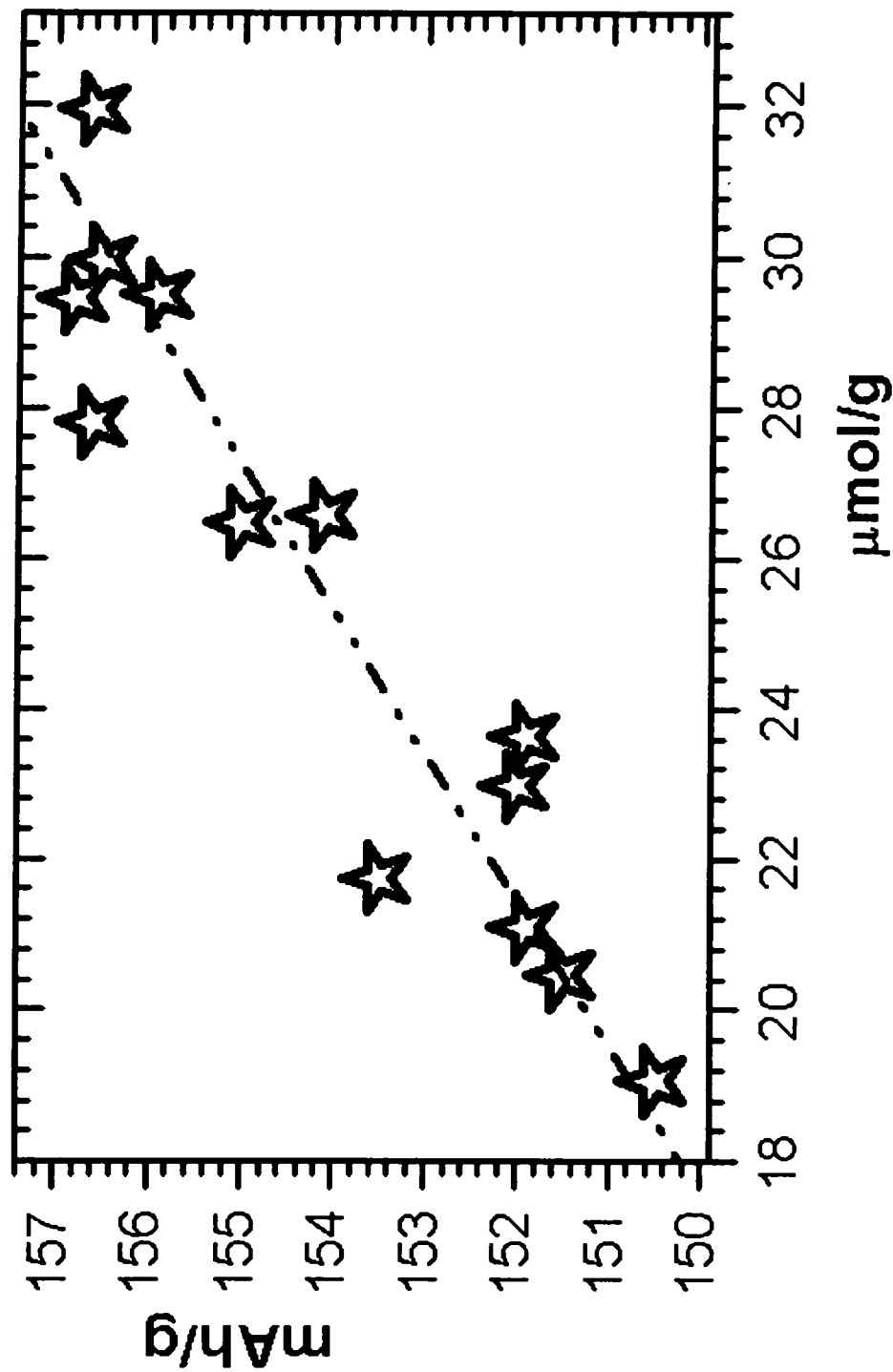


圖4

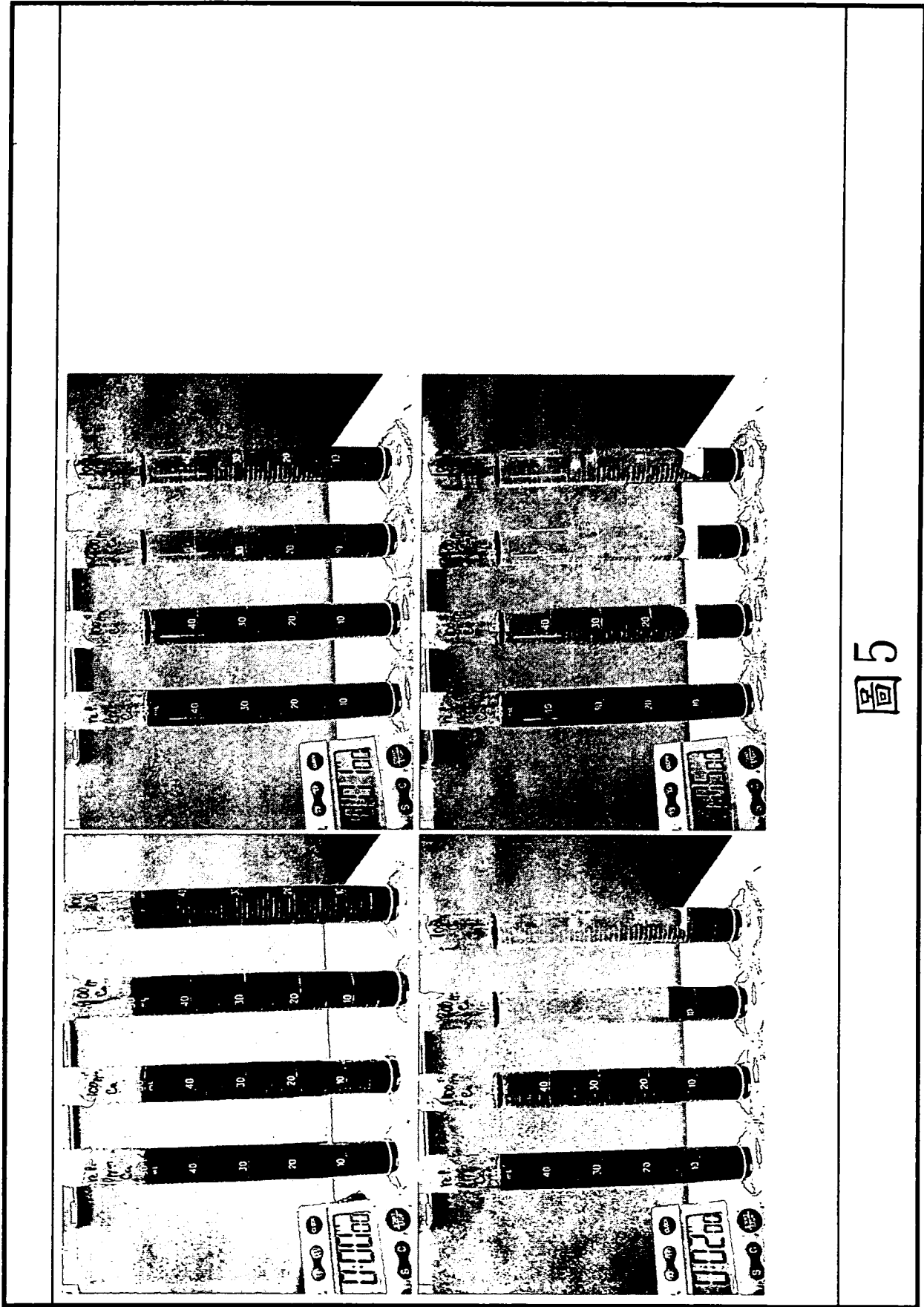


圖5

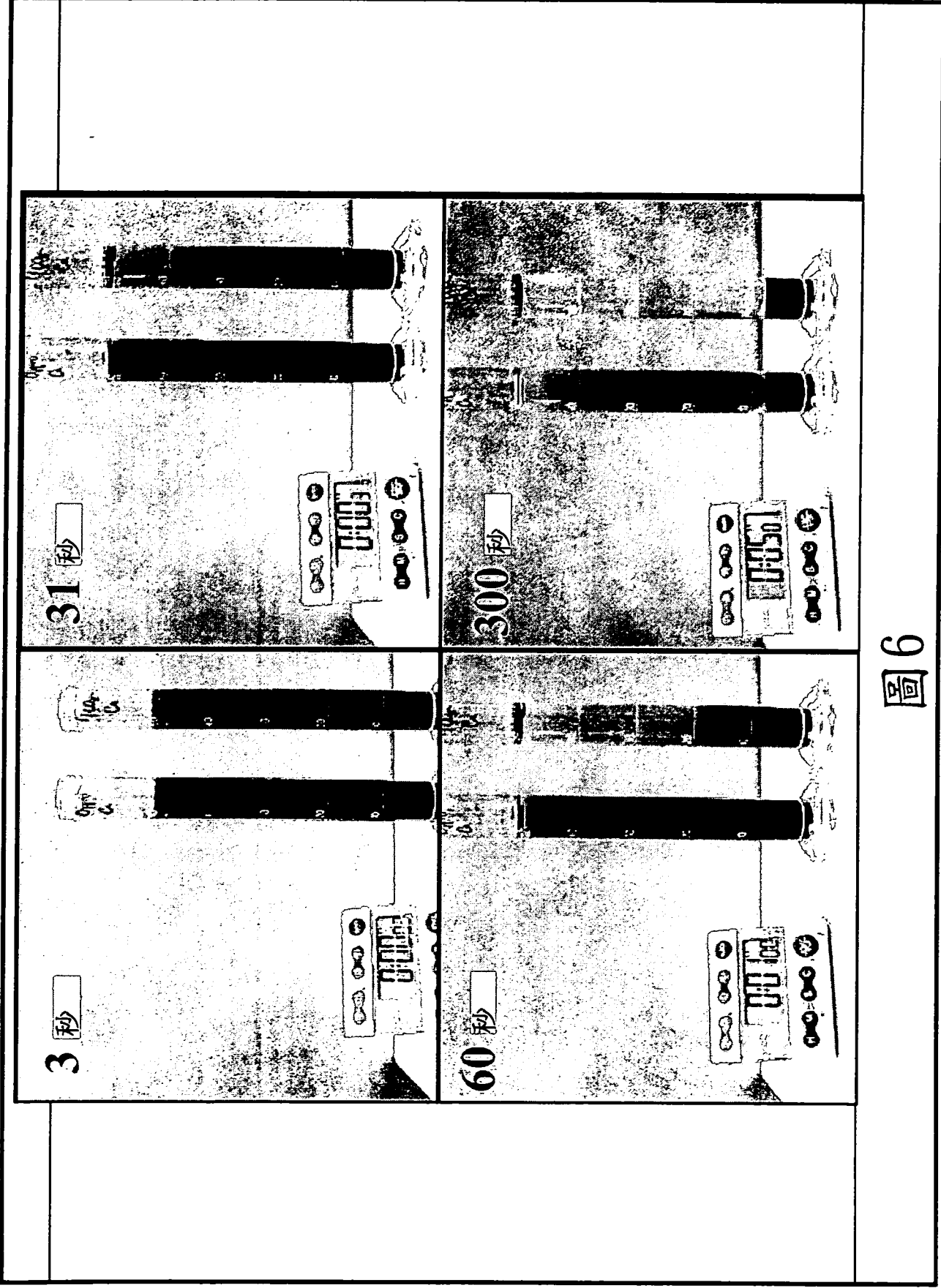


圖6