



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I633062 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：104115591

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 15 日

(51)Int. Cl. : C01G53/00 (2006.01)

H01M4/485 (2010.01)

H01M4/131 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2014/06/12 歐洲專利局

14172071.4

2015/02/16 歐洲專利局

15155172.8

(71)申請人：烏明克公司 (比利時) UMICORE (BE)

比利時

優美科韓國有限責任公司 (南韓) UMICORE KOREA LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：楚梁 ZHU, LIANG (CN)；德帕瑪 藍迪 DE PALMA, RANDY (BE)；安惠善 AHN, HYO SUN (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201351760A

CN 102574700A

CN 103797623A

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

用於可充電電池的鋰過渡金屬氧化物陰極材料之先質

PRECURSORS FOR LITHIUM TRANSITION METAL OXIDE CATHODE MATERIALS FOR RECHARGEABLE BATTERIES

(57)摘要

一用於製造鋰過渡金屬(M)-氧化物粉末之微粒先質化合物，該粉末可用作鋰離子電池中的一活性的正極材料，其中(M)係 $Ni_xMn_yCo_zA_v$ ，A 係一摻雜物，其中 $0.33 \leq x \leq 0.60$ 、 $0.20 \leq y \leq 0.33$ ，並且 $0.20 \leq z \leq 0.33$ 、 $v \leq 0.05$ 並且 $x+y+z+v=1$ ，該先質具有以 m^2/g 計之比表面積 PBET、以 g/cm^3 計之振實密度 PTD、以 μm 計之中值粒徑 PD50，並且其中

$$\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} \geq \frac{0.021}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}。$$

A particulate precursor compound for manufacturing a lithium transition metal (M)-oxide powder usable as an active positive electrode material in lithium-ion batteries, wherein (M) is $Ni_xMn_yCo_zA_v$, A being a dopant, wherein $0.33 \leq x \leq 0.60$, $0.20 \leq y \leq 0.33$, and $0.20 \leq z \leq 0.33$, $v \leq 0.05$, and $x+y+z+v=1$, the precursor having a specific surface area PBET in m^2/g , a tapped density PTD in g/cm^3 , a median particle size PD50

in μm , and wherein
$$\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} \geq \frac{0.021}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}。$$

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於可充電電池的鋰過渡金屬氧化物陰極材料之先質

Precursors for lithium transition metal oxide cathode materials for
rechargeable batteries

【技術領域】

本發明涉及用於製造鋰過渡金屬(M)-氧化物粉末之微粒先質化合物，該粉末可用作鋰離子電池中的一活性的正極材料。更具體地，該等先質可以是氫氧化物或羥基氧化物化合物，該等化合物具有藉由數學公式與該先質的 Ni 含量相關之物理特性如振實密度、比表面積和中值粒徑。

【先前技術】

由於它們的高能量密度，可再充電的鋰和鋰離子電池可以用於各種可攜式電子設備的應用中，如可攜式電話、膝上電腦、數碼照相機以及攝像機。可商購的鋰離子電池典型地由基於石墨的陽極和基於 LiCoO_2 的陰極材料組成。然而，基於 LiCoO_2 的陰極材料係昂貴的並且典型地具有約 150 mAh/g 的相對低的容量。

基於 LiCoO_2 的陰極材料的替代物包括 LNMCO 類型陰極材料。LNMCO 係指鋰-鎳-錳-鈷-氧化物。該組合物係 LiMO_2 或 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ，其中 $\text{M}=\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{A}_m$ (其更普

遍地稱為“NMC”，A 係一種或多種摻雜物)。LNMC0 具有與 LiCoO_2 相似的分層的晶體結構(空間群 $r-3m$)。LNMC0 陰極的優點係該組分 M 與純 Co 相比低得多的原材料價格。加入 Ni 提供了放電容量的增加，但是這受到隨著增加 Ni 含量逐漸降低的熱穩定性的限制。為了補償這種問題，加入 Mn 作為一結構穩定元素，但是同時損失一些容量。典型的陰極材料包括具有以下式之組合物： $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.51}\text{Mn}_{0.29}\text{Co}_{0.20})_{1-x}\text{O}_2$ (例如 $x=0.00-0.03$ ，稱為 NMC532)， $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.38}\text{Mn}_{0.29}\text{Co}_{0.33})_{1-x}\text{O}_2$ (例如 $x=0.08-0.10$ ，稱為 NMC433)， $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.02-0.04$ ，稱為 NMC622)或 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.32}\text{Co}_{0.33})_{1-x}\text{O}_2$ (例如 $x=0.06-0.08$ ，稱為 NMC111)。目標含鋰複合氧化物總體上是藉由將一鎳-鈷-錳複合(氧-)氫氧化物作為先質材料(具有與最終的陰極材料將具有的相同的金屬組分)與一鋰化合物混合合成的，並且燒製該目標含鋰複合氧化物，並且電池特性可以藉由用其他金屬元素替代一部分鎳、鈷和錳來改進。作為其他金屬元素，Al、Mg、Zr、Ti、Sn 和 Fe 係例示。適合的替代量係鎳、鈷和錳原子的總量的 0.1%至 10%。

總體上，對於生產具有複雜組成之陰極材料，使用特定先質，例如混合的過渡金屬氫氧化物。原因在於高性能的 Li-M-O_2 需要良好混合的過渡金屬陽離子。為了實現這點而不“過度燒結”(與一鋰先質，典型地 Li_2CO_3 或 LiOH ，一起較長時間的高溫燒結)，該等陰極先質需要含有處於

良好混合形式(在原子水平上)之過渡金屬，如以混合的過渡金屬氫氧化物、碳酸鹽等提供的。混合的氫氧化物或碳酸鹽典型地藉由沈澱反應製備。沈澱混合的氫氧化物(例如，在控制的 pH 下 NaOH 流與 M-SO₄ 流的沈澱)或混合的碳酸鹽(例如，Na₂CO₃ 流與 M-SO₄ 流的沈澱)允許獲得具有合適的形態的先質。

例如，根據 US 7,384,706，存在提供的鎳-鈷-錳複合氫基氧化物顆粒，其藉由沈澱一鎳-鈷-錳複合氫氧化物形成。對於該沈澱，將鎳-鈷-錳鹽的水溶液、鹼金屬氫氧化物的水溶液和銨離子供體連續地或間歇地供應這一個反應系統，在 30°C 與 70°C 之間的溫度下，並且將 pH 維持在 10 與 13 之間範圍內的基本上恆定的值；並且使一氧化劑作用於該複合氫氧化物上。所獲得的先質典型地具有 3 至 15 μm 的中值粒徑 D50、大於 2 g/cm³ 的壓製密度以及 4 至 30 m²/g 的比表面積(BET 值)。從此專利，以及還有從 US 7,585,435，針對供應高密度的鈷-錳共沈澱的鎳氫氧化物，可以理解的是用於製造過渡金屬(氧-)氫氧化物先質的方法係較通用的並且能夠藉由微調該等沈澱方法提供物理特性(如比表面積(BET)、振實密度以及粒徑分佈)之特定值。

對於表徵二次鋰電池，除了放電容量之外最重要的參數之一係不可逆容量，其造成該容量在循環過程中的衰減。鋰過量的分層的過渡金屬氧化物 Li_{1+x}M_{1-x}O₂ 經常在第一次充電過程結束後具有巨大的與來自該分層的氧化物

的主結構的氧和鋰損失相關的不可逆容量損失。儘管該不可逆容量損失可以藉由用絕緣材料(例如 Al_2O_3 或 MgO)塗覆顯著降低，與奈米結構化的鋰分層的氧化物相關的高表面面積可以具有如此的高表面反應性以誘導電極與電解質之間之副反應。這可能導致活性材料的不穩定以及阻礙鈍化的增加。因此，電解質安全係主要的關注點，並且必須找到方法以消除副反應並且降低不可逆容量 Q_{irr} 。如由 Lu 和 Dahn 在“用於鋰離子電池的分層的 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ 陰極材料 (Layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries)”，電化學與固態快報 (*Electrochemical and Solid-State Letters*)，4(12)A200-A203(2001)中所述的，對於 $x=1/4$ 和 $3/8$ ，當在 2.5 與 4.4 V 之間以 40 mA/g 的電流循環時，12%的不可逆容量損失係相當可以接受的。

在專利案如 US 8,268,198 中，先質化合物之化學組分(即，硫酸鹽含量)與該鋰過渡金屬氧化物陰極材料的不可逆容量之間的關係已經建立。尚未提供該先質的物理特性與該鋰過渡金屬氧化物陰極材料的不可逆容量之間的直接關係，其中還將該材料的 Ni 含量考慮在內。

【發明內容】

本發明旨在提供改進的用於正極的鋰過渡金屬陰極材料之先質，該等先質具有中到高之 Ni 含量，由廉價方法製成，並且在該二次電池中再循環時具有降低的不可逆容

量 Q_{irr} 。

概述

從一第一方面來看，本發明可以提供一微粒先質化合物，該微粒先質化合物用於製造一鋰過渡金屬(M)-氧化物粉末，該粉末可用作鋰離子電池中的一活性的正極材料，其中(M)係 $Ni_xMn_yCo_zA_v$ ，A 係一摻雜物，其中 $0.33 \leq x \leq 0.60$ 、 $0.20 \leq y \leq 0.33$ ，並且 $0.20 \leq z \leq 0.33$ 、 $v \leq 0.05$ 並且 $x+y+z+v=1$ ，該先質具有以 m^2/g 計的比表面積 PBET、以 g/cm^3 計的振實密度 PTD、以 μm 計的中值粒徑 PD50，

並且其中 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} \geq \frac{0.021}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ (1)。在一實施方式中，

$\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} \geq \frac{0.041}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ (2)。該先質的 Ni 含量 x 與該鋰過渡金屬(M)-氧化物粉末的 Ni 含量相同。該振拍或振實密度根據 ASTM B527 測量。該先質化合物可以具有以下的組成：其中 $v=0$ ， $0.33 \leq x \leq 0.60$ ， $0.20 \leq y \leq 0.33$ ，並且 $0.20 \leq z \leq 0.33$ ，並且 $x+y+z=1$ 。該等先質化合物可以在不同的實施方式中具有以下的特徵，取決於 Ni 含量：

- $0.33 \leq x \leq 0.35$ ， $2.5 \leq PD50 \leq 3.5$ ， $0.90 \leq PTD < 1.30$ 並且 $20 < PBET < 40$ ，

- $0.35 < x \leq 0.45$ ， $2.5 \leq PD50 \leq 3.5$ ， $1.30 < PTD < 1.45$ 並且 $12 < PBET < 20$ ，或

- $0.45 < x \leq 0.55$ ， $5.0 \leq PD50 \leq 9.0$ ， $1.25 < PTD < 1.45$ 並且 $15 < PBET < 25$ 。

在一個實施方式中，該振實密度 PTD 係小於 $2 g/cm^3$ 。

沒有指出低於 0.5 g/cm^3 的振實密度。考慮到以下事實，即，PBET 的值通常是在 3 與 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間，PTD 係在 0.5 與 3 g/cm^3 之間並且 PD50 係在 2 與 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 之間，結論係可以計算 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50}$ 的上限。在本發明不同實施方式中，A 係由以下各項組成的組中的元素的或者一種或多種：Al、Ga、B、Ti、Mg、W、Zr、Cr 和 V。

一摻雜物，還稱為摻雜劑，係一痕量的雜質元素，將其嵌入一物質(以非常低的濃度)中以便改變該物質的電特性或光學特性。

該先質可以是一氫氧化物 M-OH 或羥基氧化物 M-OOH 化合物。它們可以藉由在先前技術中描述的沈澱方法、藉由選擇如此的參數(如沈澱溶液中相對於氫氧化物化合物的 NMC 鹽的濃度、停留時間、沈澱溫度等)獲得，其目的係在本發明之外。該(氧-)氫氧化物先質總體上是無鋰的，因為它們必須在燒結的過程中與一鋰先質反應以便獲得該最終的鋰過渡金屬氧化物粉末。

清楚的是，根據本發明的另外的產品實施方式可以藉由組合之前所述不同產品實施方式所涵蓋的特徵提供。

從一第二方面看，本發明可以提供以上所述先質化合物在製造鋰過渡金屬(M)-氧化物粉末中之用途，該粉末在鋰離子電池中可用作一活性正極材料。

從一第三、第四和第五方面看，本發明可以提供一由根據本發明的先質化合物製成的鋰金屬氧化物粉末、一包含該鋰金屬氧化物粉末的陰極材料、以及一包含該陰極材

料的電池。該鋰金屬氧化物粉末可以藉由將根據本發明的先質化合物與一鋰先質(如 Li_2CO_3)在高於 800°C 的溫度下在空氣中共燒製至少 2 小時獲得。

在此應該提及的是在 US 7,585,435 中揭露了高密度鈷 - 錳共沈澱的氫氧化鎳 $(\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y)(\text{OH})_2$ ，其中 $1/10 \leq x \leq 1/3$ 並且 $1/20 \leq y \leq 1/3$ ；並且其中所述顆粒具有 1.5 g/cc 或更大的振拍密度、 $8\text{-}20 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 以及在 $5\text{-}20 \text{ }\mu\text{m}$ 範圍內的平均粒徑。然而，藉由振拍 200 次確定該振實密度。根據 ASTM B527，應該施用 $100\text{-}300 \text{ 振拍/min}$ 的振拍頻率直到振實的粉末的體積不再減少。為了測量 US 7,585,435 中的振實密度測量的準確度，為了研究針對測量的振實密度的振拍次數，在一共沈澱的鎳 - 錳 - 鈷(氧-)氫氧化物(其中 $x=y=0.2$)上進行一試驗。結果在表 1 中給出。

表 1：NMC 622先質的針對振拍次數之振實密度

	200 振拍	1000 振拍	5000 振拍
振實密度	1.59 g/cc	1.78 g/cc	1.81 g/cc

該實驗指示對於本發明中的材料類型在至少 1000 振拍後達到恆定的振實密度。由此得出在 US 7,585,435 中給出的數據係不準確的。

US 7,585,435 中的傳授內容係為了開發高密度的具有高鈷和錳含量的呈現高溫下的穩定高利用率以及低循環退化的氫氧化鎳，對於具有至少 $5 \text{ }\mu\text{m}$ 的平均粒徑的粉末，必須具有 1.5 g/cc 或更大的振拍密度(鑒於以上實驗，根

據在本發明中使用的測量標準 ASTM B527，其應該是約 2 g/cc 或更大)。US 7,585,435 因此想要提供具有大平均粒徑 ($>5\ \mu\text{m}$) 和 $\geq 2\ \text{g/cc}$ 的大振實密度 (如將藉由 ASTM B527 測量的) 的顆粒，如實例指示。

在 DE 10-2007-049108 中，還有如 US 2010-310869 公佈的，揭露了一具有式 $\text{Ni}_a\text{M}_b\text{O}_x(\text{OH})_y$ 之粉末化合物，其中 M 表示 Co 和至少一種選自由以下各項組成的組之元素：Fe、Zn、Al、Sr、Mg、或 Ca 以及它們的混合物，或 M 表示 Co、Mn 和 Fe，其中 $0.6 \leq a < 1.0$ ， $0 < b \leq 0.4$ ， $0 < x \leq 0.60$ ，並且 $1.4 \leq y < 2$ ，其中該粉末化合物具有 $< 5\ \mu\text{m}$ 的根據 ASTM B 822 測量之粒徑分佈 d_{50} 值，並且其中根據 ASTM B 527 測量的振實密度與該粒徑分佈 d_{50} 值的比率係至少 $0.4\ \text{g/cm}^3 \cdot \mu\text{m}$ 。由此得出具有 $4.99\ \mu\text{m}$ 的 d_{50} 的顆粒的振實密度係至少 $2\ \text{g/cm}^3$ ，並且對於具有例如 $4\ \mu\text{m}$ 的 d_{50} 的顆粒，該振實密度可以更小：至少 $1.6\ \text{g/cm}^3$ 。

DE10-2007-049108 中的傳授內容係具有至少 60 mol% Ni 的高密度氫氧化鎳陰極先質粉末需要具有小於 $5\ \mu\text{m}$ 的平均粒徑以及 $> 2\ \text{g/cm}^3$ 的振實密度以便允許在二次電池中獲得同時的高體積功率密度下的高水平的體積能量密度。表 2 給出了多個實例，其中該振實密度係至少 $2.17\ \text{g/cm}^3$ 。由此得出此傳授內容與 US 7,585,435 中的傳授內容相矛盾，因為對於僅有的重疊範圍，其中該 Ni 含量恰好是 60 mol%，該平均粒徑在 US'435 中是 $5\ \mu\text{m}$ 或更大，並且在 DE'108 中是小於 $5\ \mu\text{m}$ 。US'435 和 DE'108 都沒有建議，

如在本發明中，BET、振實密度與 d_{50} 之間的關係(其進一步取決於該先質的 Ni 含量)允許在二次電池中獲得更低的不可逆容量。在那種關係中，對於該先質粉末的一給定的 BET，當該平均粒徑逐漸增加時，該振實密度應該逐漸降低，並且反之亦然，而在引用的先前技術中，當該平均粒徑逐漸增加時，該振實密度也應該增加。因此當與 Ni 含量、BET 和 d_{50} 的組合係根據本發明時，有可能從具有低的振實密度(甚至低於 2 g/cc)的先質開始獲得非常有效的陰極粉末。

【實施方式】

詳細說明

在本發明中，對於由根據本發明的先質化合物製成的陰極材料實現了小於 10%或甚至小於 8%的不可逆容量上限，當在一標準的 2325-型鈕扣電池中在 4.3-3.0 V/Li 金屬視窗範圍內循環時。

由於該先質的 Ni 含量等於最終鋰金屬氧化物陰極粉末的 Ni 含量，這兩個 Ni 含量可以在以上的等式(1)和(2)中交換。

實驗數據概述

a)PBET 先質比表面積

該比表面積採用布魯諾爾-埃米特-泰勒(Brunauer-Emmett-Teller)(BET)法使用 Micromeritics Tristar 3000 測

量。首先將 2 g 的先質粉末樣品在一烘箱中在 120℃ 下乾燥 2 h，接著 N₂ 吹掃。然後在測量前使該先質在真空中在 120℃ 下脫氣持續 1 小時，以便去除吸附的物種。更高的乾燥溫度在先質 BET 測量中是不推薦的，因為一先質可能在較高的溫度下氧化，這可能導致裂縫或奈米級洞，從而導致不切實際地高的 BET。

b)PTD 先質振實密度

在本發明中的該先質的振實密度(PTD)的測量藉由機械振拍一包含該先質樣品(具有質量 W ，大約 60-120 g)的刻度量筒(100 ml)來進行。觀察初始粉末體積之後，將該量筒根據 ASTM B527 標準試驗方法機械振拍 5000 次，以便使得沒有觀察到另外的體積(以 cm^3 表示的 V)或質量(W)變化。該 PTD 以 $\text{PTD}=W/V$ 計算。該 PTD 測量在一 ERWEKA[®]儀器上進行。

c)PD50 先質粒徑

該先質化合物的中值粒徑(PD50)係較佳的是藉由一鐳射粒徑分佈測定方法獲得的。在本說明書中，在將粉末分散在水性介質之後，該鐳射粒徑分佈使用 Malvern Mastersizer 2000(具有 Hydro 2000MU 濕分散附件)測量。為了改進該粉末在該水性介質中的分散，施用足夠的超音波輻照，對於 12 的超音波位移典型地 1 分鐘，以及攪拌並且引入一適當的表面活性劑。

d)陰極材料製備

在本發明中，為了評估鈕扣電池中的電化學行為，已經由根據本發明之先質化合物藉由使用常規的高溫燒結製備了陰極材料。將 Li_2CO_3 (凱密特爾(Chemetall))或 LiOH (SQM)與該先質化合物以一定的 Li:M 莫耳比使用 Henschel Mixer[®]乾混持續 30 分鐘。在空氣中使用試用規模的裝置使該混合物在一定的溫度下反應持續 10 小時。該 Li:M 莫耳共混比和燒結溫度係標準的，但是對於具有不同 Ni 含量之先質係不同的，這將在每個單獨的實例中限定。在燒製後，將燒結的餅粉碎，分類並且篩分以便獲得非團聚粉末，其中平均粒徑 D50 與對應先質的平均粒徑類似。

e)評價鈕扣電池中的電化學特性

如下製備電極：將約 27.27 wt.%的活性陰極材料、1.52 wt.%的聚偏二氟乙烯聚合物(KF 聚合物 L #9305，吳羽美國公司(Kureha America Inc.))、1.52 wt.%的導電炭黑(Super P[®]，埃赫曼康密勞公司(Erachim Comilog Inc.))以及 69.70 wt.%的 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)(來自西格瑪-奧德里奇公司(Sigma-Aldrich))藉由高速均化器緊密地混合。然後將該漿料在鋁箔上藉由一帶式流延法鋪成薄層(典型地 100 微米厚)。在 120°C 下蒸發該 NMP 溶劑持續 3 小時後，藉由兩個不斷地旋轉的具有 40 微米的間隔的輥加工

該流延膜。使用圓形的模口切刀(測量直徑 14 mm)由該膜沖出電極。然後將該等電極在 90°C 下乾燥過夜。隨後稱量該等電極以確定活性材料載量。典型地，該等電極含有 90 wt.% 的活性材料，其中活性材料載重量為約 17 mg(約 11 mg/cm²)。然後將該等電極放進一充氬的手套箱並且組裝在 2325 型鈕扣電池體內。該陽極係一具有 500 微米厚度之鋰箔(來源：荷森(Hosen))；該隔膜係 Tonen 20MMS 微孔聚乙烯膜。該鈕扣電池填充有 1 M 的溶解在碳酸伸乙酯和碳酸二甲酯呈 1：2 的體積比率的混合物中的 LiPF₆ 的溶液(來源：泰科諾賽美材料株式會社(Techno Semichem Co.))。

在 25°C 下使用 Toscat-3100 電腦控制的恆電流循環站(來自日本東洋)以不同的速率在 4.3-3.0 V/Li 金屬視窗範圍內循環每個電池。初始充電容量 CQ1 和放電容量 DQ1 以恆電流模式(CC)測量。不可逆容量 Q_{irr} 以%如下表示：

$$Q_{irr.} = \frac{(CQ1 - DQ1)}{CQ1} \times 100 (\%)$$

在以下實例中進一步對本發明進行說明：

實例 1-6：

該等實例含有具有如表 2 中示出的不同粒徑、不同 BET 和不同振實密度的 NMC111 先質化合物。將每種先質化合物與 Li₂CO₃ 以 1.10 的 Li：M 莫耳比共混並且使用試用規模的裝置在 930°C 下燒製持續 10 小時。然後將燒結的餅粉碎並且分類以便獲得非團聚粉末，其中平均粒

徑 D50 與對應先質的平均粒徑類似。實例 1-3 中的先質化合物具有比 $\frac{0.041}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ ($x=0.35$) 大的 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50}$ 並且由該等先質化合物製成的陰極材料示出低於 8% 的 Qirr，這係很好的。相反，實例 5 和 6 中的先質化合物具有比 $\frac{0.041}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ 小的 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50}$ ，甚至小於 $\frac{0.021}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ ，並且由這兩種先質製成的陰極材料具有高於 10% 的 Qirr，這不好。實例 4 中的先質化合物具有小於 $\frac{0.041}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ 但是大於 $\frac{0.021}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ 的 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50}$ 。該陰極材料的 Qirr 係在 8% 與 10% 之間。結論：具有 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} > \frac{0.021}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ 的 NMC111 先質化合物係所希望的，更較佳的是 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} > \frac{0.041}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ 。

實例 7-13：

該等實例含有具有如表 3 中示出的不同粒徑、不同 BET 和不同振實密度的 NMC433 先質化合物。將每種先質化合物與 Li_2CO_3 以 1.08 的 Li:M 莫耳比共混並且使用試用規模的裝置在 910°C 下燒製持續 10 小時。然後將燒結的餅粉碎並且分類以便獲得非團聚粉末，其中平均粒徑 D50 與對應先質的平均粒徑類似。實例 7 和 8 中的先質化合物具有比 $\frac{0.041}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ ($x=0.38$) 大的 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50}$ 並且由該等先質製成的陰極材料示出低於 8% 的 Qirr。實例 12 和 13 中的先質化合物具有小於 $\frac{0.021}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ 的 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50}$ ，並且它們對應的陰極材料具有 Qirr>10%。實例 9-11 中的先質化合物具有

在 $\frac{0.041}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ 與 $\frac{0.021}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ 之間的 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50}$ 值。它們的 Q_{irr} 都是在 8% 與 10% 之間。因此，具有 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} > \frac{0.021}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ 的 NMC433 先質係所希望的，並且更較佳的是 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} > \frac{0.041}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ 。

實例 14-17：

該等實例含有具有如表 4 中示出的不同粒徑、不同 BET 和不同振實密度的 NMC532 先質化合物。將每種先質化合物與 Li_2CO_3 以 1.02 的 Li:M 莫耳比共混並且使用試用規模的裝置在 920°C 下燒製持續 10 小時。然後將燒結的餅粉碎並且分類以便獲得非團聚粉末，其中平均粒徑 D50 與對應先質的平均粒徑類似。如表 4 中所示，實例 14 的先質的 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50}$ 值比 $\frac{0.041}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ ($x=0.51$) 大，其對應於它的陰極材料的小於 8% 的 Q_{irr} 。實例 16 和 17 的先質的 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50}$ 值小於 $\frac{0.021}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ ，對應於它們的陰極材料的大於 10% 的 Q_{irr} 。實例 15 具有在 $\frac{0.041}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ 與 $\frac{0.021}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ 之間的 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50}$ 值以及在 8% 與 10% 之間的 Q_{irr} 。因此，具有 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} > \frac{0.021}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ 的 NMC532 先質係所希望的，更較佳的是 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} > \frac{0.041}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ 。

實例 18，19：

這兩個實例證實本發明還適用於 NMC622。將該等先質化合物與 LiOH 以 1.02-1.04 的 Li:M 共混比充分混合 (參見表 4)。使用試用規模的裝置使該混合物在 880°C 的

溫度下反應持續 10 小時。然後將燒結的餅粉碎並且分類以便獲得非團聚粉末，其中平均粒徑 D50 與對應先質的平均粒徑類似。實例 18 示出了在 $\frac{0.041}{(0.1566*x)-0.0466}$ 與 $\frac{0.021}{(0.1566*x)-0.0466}$ 之間的 $\frac{PBET}{PTD*PD50}$ 值以及在 8%與 10%之間的 Qirr。實例 19 示出在小於 $\frac{0.021}{(0.1566*x)-0.0466}$ 的 $\frac{PBET}{PTD*PD50}$ 值以及大於 10%的 Qirr。二者都非常良好地符合我們的公式。

在本發明中使用的所有先質化合物都是優美科公司 (Umicore) 大量生產的金屬氫氧化物或羥基氧化物。如在以上實例中看出的，低 Ni% NMC111 和 NMC433 先質具有固定的 PD50 下的寬範圍的 PBET、PTD，而高 Ni% NMC532，尤其 NMC622 先質具有相當窄範圍的 PBET 和 PTD。似乎以高 Ni NMC 比以低 Ni NMC 中更難以具有高的 PBET 或低的 PTD 先質。還正常的是該 Ni 含量越高，越難以獲得低的 Qirr。因此，滿足 $\frac{PBET}{PTD*PD50} > \frac{0.021}{(0.1566*x)-0.0466}$ 的 NMC622 先質化合物係所希望的，更較佳的是 $\frac{PBET}{PTD*PD50} > \frac{0.041}{(0.1566*x)-0.0466}$ 。

實例 20，21：

總體上，摻雜物不必須具有對陰極材料的 Qirr 的強烈影響，尤其當摻雜量係小的時。這兩個實例證實本發明還適用於 1 mol% 的鋯摻雜的 NMC111 和 NMC433。將該等先質化合物與奈米級 ZrO₂ (贏創公司 (Evonik)，德國) 充分混合 10 分鐘並且然後與 Li₂CO₃ 以 1.08 或 1.10 的 Li:M 共混比混合 (參見表 5)。該等 ZrO₂ 顆粒係呈正方晶的以

及單斜晶的相，並且具有 12 nm 的平均初級粒徑以及 $60 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET。使用試用規模的裝置使該混合物在 910°C 或 930°C 的溫度下反應持續 10 小時。然後將燒結的餅粉碎並且分類以便獲得非團聚粉末，其中平均粒徑 D50 與對應先質的平均粒徑類似。這兩種 NMC 先質均滿足

$$\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} > \frac{0.021}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$$

並且該等陰極的 Qirr 小於 8%。因此，對於具有摻雜物的陰極材料，具有 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} > \frac{0.021}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ 的先質

係所希望的，更較佳的是 $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} > \frac{0.041}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ 。

表 2 NMC111 先質化合物特性、燒製條件以及鈕扣電池不可逆容量

實例	先質 Ni/Mn/Co	PD50 (μm)	PBET (m ² /g)	PTD (g/cm ³)	鋰源	共混 比率	燒製 T/°C	$\frac{PBET}{PTD * PD50}$	$\frac{0.041}{0.1566 * x - 0.0466}$	$\frac{0.021}{0.1566 * x - 0.0466}$	鈕扣 電池 Qirr
Ex1	35/32/33	3.06	26.25	1.01	Li ₂ CO ₃	1.10	930	8.49	4.99	2.56	6.5%
Ex2	35/32/33	3.01	19.85	1.27	Li ₂ CO ₃	1.10	930	5.19	4.99	2.56	7.7%
EX3	35/32/33	2.50	17.22	0.90	Li ₂ CO ₃	1.10	930	7.65	4.99	2.56	7.9%
EX4	35/32/33	3.30	20.19	1.32	Li ₂ CO ₃	1.10	930	4.63	4.99	2.56	9.0%
EX5	35/32/33	6.62	6.95	1.80	Li ₂ CO ₃	1.10	930	0.58	4.99	2.56	11.7%
EX6	35/32/33	10.43	5.42	2.19	Li ₂ CO ₃	1.10	930	0.24	4.99	2.56	12.2%

表 3 NMC433 先質化合物特性、燒製條件以及鈕扣電池不可逆容量

實例	先質 Ni/Mn/Co	PD50 (μm)	PBET (m^2/g)	PTD (g/cm^3)	鋰源	共混 比率	燒製 T/ $^{\circ}\text{C}$	$\frac{\text{PBET}}{\text{PTD} * \text{PD50}}$	$\frac{0.041}{0.1566 * x - 0.0466}$	$\frac{0.021}{0.1566 * x - 0.0466}$	鈕扣 電池 Qirr
Ex7	38/29/33	3.29	19.34	1.37	Li_2CO_3	1.08	910	4.29	3.18	1.63	5.9%
EX8	38/29/33	3.36	17.42	1.31	Li_2CO_3	1.08	910	3.96	3.18	1.63	6.2%
EX9	38/29/33	4.92	12.25	1.32	Li_2CO_3	1.08	910	1.89	3.18	1.63	8.5%
EX10	38/29/33	4.68	11.03	1.20	Li_2CO_3	1.08	910	1.96	3.18	1.63	9.0%
EX11	38/29/33	4.75	10.55	0.89	Li_2CO_3	1.08	910	2.50	3.18	1.63	8.8%
EX12	38/29/33	7.64	8.34	1.82	Li_2CO_3	1.08	910	0.60	3.18	1.63	11.0%
EX13	38/29/33	12.53	4.22	2.31	Li_2CO_3	1.08	910	0.15	3.18	1.63	12.1%

表 4 NMC532和NMC622先質化合物特性、燒製條件以及鈕扣電池不可逆容量

實例	先質 Ni/Mn/Co	PD50 (μm)	PBET (m ² /g)	PTD (g/cm ³)	鋰源	共混 比率	燒製 T/°C	$\frac{PBET}{PTD * PD50}$	$\frac{0.041}{0.1566 * x - 0.0466}$	$\frac{0.021}{0.1566 * x - 0.0466}$	鈕扣 電池 Qirr
Ex14	51/29/20	7.46	15.97	1.31	Li ₂ CO ₃	1.02	920	1.63	1.23	0.63	6.7%
EX15	51/29/20	6.56	10.45	1.73	Li ₂ CO ₃	1.02	920	0.92	1.23	0.63	9.4%
EX16	51/29/20	12.97	4.47	2.39	Li ₂ CO ₃	1.02	920	0.14	1.23	0.63	12.1%
EX17	51/29/20	10.63	4.70	2.29	Li ₂ CO ₃	1.02	920	0.19	1.23	0.63	11.0%
EX18	60/20/20	4.55	5.66	1.99	LiOH	1.04	880	0.63	0.87	0.44	9.7%
EX19	60/20/20	12.77	4.54	2.42	LiOH	1.02	880	0.15	0.87	0.44	10.7%

表 5 Zr摻雜的NMC111和NMC433的先質化合物特性、燒製條件以及鈕扣電池不可逆容量

實例	先質 Ni/Mn/Co	PD50 (μm)	PBET (m ² /g)	PTD (g/cm ³)	鋰源	共混 比率	燒製 T/°C	$\frac{PBET}{PTD * PD50}$	$\frac{0.041}{0.1566 * x - 0.0466}$	$\frac{0.021}{0.1566 * x - 0.0466}$	鈕扣 電池 Qirr
Ex20	35/32/33	3.20	21.10	1.23	Li ₂ CO ₃	1.10	920	5.36	4.99	2.56	7.3%
EX21	38/29/33	3.33	14.01	1.28	Li ₂ CO ₃	1.08	920	3.29	3.18	1.63	7.9%

發明摘要

※申請案號：104115591

C01G53/00(2006.01)

H01M4/485(2010.01)

H01M4/131(2010.01)

※申請日：104 年 05 月 15 日

※IPC 分類：H01M10/052(2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於可充電電池的鋰過渡金屬氧化物陰極材料之先質

Precursors for lithium transition metal oxide cathode materials for
rechargeable batteries

【中文】

一用於製造鋰過渡金屬(M)-氧化物粉末之微粒先質化合物，該粉末可用作鋰離子電池中的一活性的正極材料，其中(M)係 $Ni_xMn_yCo_zA_v$ ，A 係一摻雜物，其中 $0.33 \leq x \leq 0.60$ 、 $0.20 \leq y \leq 0.33$ ，並且 $0.20 \leq z \leq 0.33$ 、 $v \leq 0.05$ 並且 $x+y+z+v=1$ ，該先質具有以 m^2/g 計之比表面積 PBET、以 g/cm^3 計之振實密度 PTD、以 μm 計之中值粒徑 PD50，並且其中

$$\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} \geq \frac{0.021}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}。$$

【英文】

A particulate precursor compound for manufacturing a lithium transition metal (M)-oxide powder usable as an active positive electrode material in lithium-ion batteries, wherein (M) is $Ni_xMn_yCo_zA_v$, A being a dopant, wherein $0.33 \leq x \leq 0.60$, $0.20 \leq y \leq 0.33$, and $0.20 \leq z \leq 0.33$, $v \leq 0.05$, and $x+y+z+v=1$, the precursor having a specific surface area PBET in m^2/g , a tapped density PTD in g/cm^3 , a median particle size PD50 in μm , and

wherein $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} \geq \frac{0.021}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}.$

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1. 一種用於製造鋰過渡金屬(M)-氧化物粉末之微粒先質化合物，該粉末可用作鋰離子電池中的一活性的正極材料，其中(M)係 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{A}_v$ ，A 係由以下各項組成的組中的摻雜元素的一種或多種：Al、Ga、B、Ti、Mg、W、Zr、Cr 和 V，其中 $0.33 \leq x \leq 0.60$ 、 $0.20 \leq y \leq 0.33$ ，並且 $0.20 \leq z \leq 0.33$ 、 $v \leq 0.05$ 並且 $x+y+z+v=1$ ，該先質具有以 m^2/g 計之比表面積 PBET、以 g/cm^3 計之振實密度 PTD、以 μm 計之中值粒徑 PD50，其中 $\frac{\text{PBET}}{\text{PTD} \cdot \text{PD50}} \geq \frac{0.041}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466}$ ，及其中 $0.867 \geq \frac{0.041}{(0.1566 \cdot x) - 0.0466} \geq 8.07$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之先質化合物，其中 $v=0$ ，該化合物具有 $<2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 之 PTD。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之先質化合物，其中 $0.33 \leq x \leq 0.35$ ， $2.5 \leq \text{PD50} \leq 3.5$ ， $0.90 \leq \text{PTD} < 1.30$ 並且 $20 < \text{PBET} < 40$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之先質化合物，其中 $0.35 < x \leq 0.45$ ， $2.5 \leq \text{PD50} \leq 3.5$ ， $1.30 < \text{PTD} < 1.45$ 並且 $12 < \text{PBET} < 20$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之先質化合物，其中 $0.45 < x \leq 0.55$ ， $5.0 \leq \text{PD50} \leq 9.0$ ， $1.25 < \text{PTD} < 1.45$ 並且 $15 < \text{PBET} < 25$ 。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之先質化合物，其中該先質係氫氧化物 M-OH 或羥基氧化物 M-OOH 化合

物。

7.一種如申請專利範圍 1 或 2 項所述之先質化合物在製造鋰過渡金屬(M)-氧化物粉末中之用途，該粉末可用作鋰離子電池中的一活性的正極材料。