(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 201434752 A
(43)公開日： 中華民國 103 (2014) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：102145386 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 12 月 10 日
(51)Int. Cl.： *C01D15/02 (2006.01)* *H01M4/36 (2006.01)*
H01M4/48 (2010.01)
(30)優先權：2012/12/14 世界智慧財產權組織 PCT/IB2012/057329
(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：布隆傑羅 瑪辛 BLANGERO, MAXIME (FR)；金俊普 KIM, KYUBO (KR)；崔大仁 CHOI, DA-IN (KR)
(74)代理人：林志剛
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：37 項 圖式數：19 共 108 頁

(54)名稱

塗覆有內芯材料元素與一或多種金屬氧化物的混合物之鋰金屬氧化物顆粒

LITHIUM METAL OXIDE PARTICLES COATED WITH A MIXTURE OF THE ELEMENTS OF THE CORE MATERIAL AND ONE OR MORE METAL OXIDES

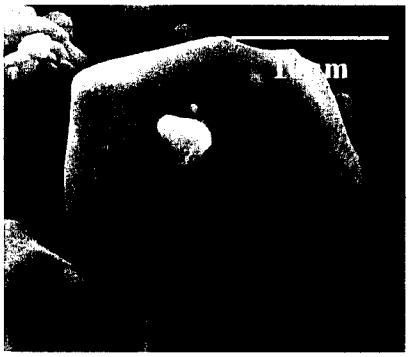
(57)摘要

在此揭露了一種用作可充電電池中的陰極材料之鋰金屬氧化物粉末，由一內芯材料以及一表面層組成，該內芯具有一層狀晶體結構，該結構由元素 Li、金屬 M 以及氧組成，其中 Li 與 M 的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之間，並且較佳的是在 0.99 與 1.00 之間，其中該金屬 M 具有式 $M=Co_{1-a}M'_a$，其中 $0 \leqq a \leqq 0.05$，其中 M’ 係由 Al、Ga 和 B 組成的組中的任一種或多種金屬；並且該表面層由內芯材料元素與無機 N-以及 N’-基氧化物的混合物組成，其中 N 係由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Sn、Sb、Na、Zn、和 Si 組成的組中的任一種或多種金屬；並且其中 N’ 係由 Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sc、Ce、Pr、Nd、Gd、Dy、和 Er 組成的組中的任一種或多種金屬。

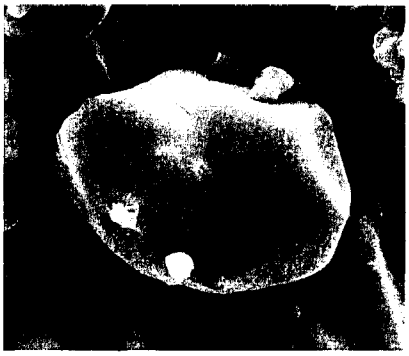
a) LCO-1



b) 實例 1



c) 實例 2



d) LCO-3



e) 實例 3



f) LCO-4



g) 實例 4

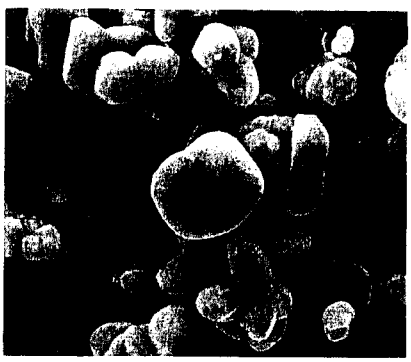


圖 1

(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 201434752 A
(43)公開日： 中華民國 103 (2014) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：102145386 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 12 月 10 日
(51)Int. Cl.： *C01D15/02 (2006.01)* *H01M4/36 (2006.01)*
H01M4/48 (2010.01)
(30)優先權：2012/12/14 世界智慧財產權組織 PCT/IB2012/057329
(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：布隆傑羅 瑪辛 BLANGERO, MAXIME (FR)；金俊普 KIM, KYUBO (KR)；崔大仁 CHOI, DA-IN (KR)
(74)代理人：林志剛
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：37 項 圖式數：19 共 108 頁

(54)名稱

塗覆有內芯材料元素與一或多種金屬氧化物的混合物之鋰金屬氧化物顆粒

LITHIUM METAL OXIDE PARTICLES COATED WITH A MIXTURE OF THE ELEMENTS OF THE CORE MATERIAL AND ONE OR MORE METAL OXIDES

(57)摘要

在此揭露了一種用作可充電電池中的陰極材料之鋰金屬氧化物粉末，由一內芯材料以及一表面層組成，該內芯具有一層狀晶體結構，該結構由元素 Li、金屬 M 以及氧組成，其中 Li 與 M 的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之間，並且較佳的是在 0.99 與 1.00 之間，其中該金屬 M 具有式 $M=Co_{1-a}M'_a$，其中 $0 \leqq a \leqq 0.05$，其中 M’ 係由 Al、Ga 和 B 組成的組中的任一種或多種金屬；並且該表面層由內芯材料元素與無機 N-以及 N’-基氧化物的混合物組成，其中 N 係由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Sn、Sb、Na、Zn、和 Si 組成的組中的任一種或多種金屬；並且其中 N’ 係由 Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sc、Ce、Pr、Nd、Gd、Dy、和 Er 組成的組中的任一種或多種金屬。

201434752

發明摘要

※申請案號：102145386

※申請日：102年12月10日　　※IPC分類：C01D15/02(2006.01)
H01M4/36(2006.01)
H01M4/48(2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

塗覆有內芯材料元素與一或多種金屬氧化物的混合物之鋰金屬氧化物顆粒

Lithium metal oxide particles coated with a mixture of the elements of the core material and one or more metal oxides

【中文】

在此揭露了一種用作可充電電池中的陰極材料之鋰金屬氧化物粉末，由一內芯材料以及一表面層組成，該內芯具有一層狀晶體結構，該結構由元素 Li、金屬 M 以及氧組成，其中 Li 與 M 的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之間，並且較佳的是在 0.99 與 1.00 之間，其中該金屬 M 具有式 $M = Co_{1-a} M'_a$，其中 $0 \leq a \leq 0.05$，其中 M'係由 Al、Ga 和 B 組成的組中的任一種或多種金屬；並且該表面層由內芯材料元素與無機 N-以及 N'-基氧化物的混合物組成，其中 N 係由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Sn、Sb、Na、Zn、和 Si 組成的組中的任一種或多種金屬；並且其中 N'係由 Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sc、Ce、Pr、Nd、Gd、Dy、和 Er 組成的組中的任一種或多種金屬。

【英文】

A lithium metal oxide powder for use as a cathode material in a rechargeable battery, consisting of a core material and a surface layer, the core having a layered crystal structure consisting of the elements Li, a metal M and oxygen, wherein the Li to M molar ratio is between 0.98 and 1.01, and preferably between 0.99 and 1.00, wherein the metal M has the formula $M=Co_{1-a}M'_a$, with $0 \leq a \leq 0.05$, wherein M' is either one or more metals of the group consisting of Al, Ga and B; and the surface layer consisting of a mixture of the elements of the core material and inorganic N- and N'-based oxides, wherein N is either one or more metals of the group consisting of Mg, Ti, Fe, Cu, Ca, Ba, Sn, Sb, Na, Zn, and Si; and wherein N' is either one or more metals of the group consisting of Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sc, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, and Er.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【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

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)

塗覆有內芯材料元素與一或多種金屬氧化物的混合物之鋰金屬氧化物顆粒

Lithium metal oxide particles coated with a mixture of the elements of the core material and one or more metal oxides

【技術領域】

本發明涉及高電壓穩定的且高密度之鋰金屬氧化物粉末狀化合物，包含一具有化學計量控制的鋰含量的內芯以及一電子絕緣的表面。該等化合物可以包含已知的元素，例如 Mg、Ti、Zr、Er、Nd、Nb 和 Al 用於獲得改進的高電壓電化學性能和改進的能量密度。還揭露了製造該等材料的一種方法。這種鋰過渡金屬氧化物粉末可以用作可充電鋰電池中的陰極活性材料。

【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。因爲當今消費性電子產品需要具有更高能量密度的可充電電池，所以存在著對用於最終應用更高要求的、具有

S

比容量提高的、基於 $LiCoO_2$ 材料的激增。

用於提高能量密度的兩種常見的方式係 (a) 提高充電電壓，當裝配到紐扣電池中時典型地是 4.5 V 或甚至 4.6 V 相對於 Li 金屬，並且當裝配到燃料電池（full cell）中時是 4.35 V 和 4.4 V 相對於石墨，這要求可以在更高電壓下充電的更堅牢的陰極材料以及 (b) 提高填充密度，這要求增加粉末顆粒的顆粒尺寸。然而這兩種途徑的工業實用性受伴隨問題的限制。一方面，提高充電電壓導致電極的行爲不穩定，從而導致與電解質分解有關的陰極降解。當鋰從 Li_xCoO_2（$x < 1$）移除時，接著 Co^{3+}氧化成一不穩定的狀態 Co^{4+}。充電電壓越高，則 Co^{4+}的量越高。大的 Co^{4+}濃度增加了在電解質與充電的陰極之間的不想要的副反應。該等副反應導致了差的安全性，在提高的電壓下的差的循環穩定性以及在提高的溫度下充電的陰極的差的存儲特性。另一方面，增加顆粒尺寸來增加填充密度損害了可充電電池的功率容量。爲了滿足功率要求，這種電池作爲一整體並且特別是該活性陰極材料本身必須具有足夠高的倍率性能。提高平均顆粒尺寸降低了固態鋰的擴散長度，這最終導致了降低的倍率性能。

對於陰極材料的公佈結果的仔細研究允許更好地理解基於 $LiCoO_2$ 的可充電鋰電池的侷限性。現有技術的基於 $LiCoO_2$ 的材料的根本侷限性在於 Li 過量與顆粒尺寸的兩難困境。在 WO 2010-139404 中，諸位作者闡明了用於製備現有技術的 Mg 和 Ti 摻雜的 $LiCoO_2$ 所使用的填充密

度、平均顆粒尺寸以及鋰過量之間的關係。簡言之，填充密度越高，顆粒尺寸越大並且 Li 過量越高，表達爲對於合成所使用的 Li : Co >> 1.00，典型地 Li : Co 係大約 1.05。機理係基於一所謂的“鋰助熔劑效應”，其中過量 Li 作爲一助熔劑增強了 $LiCoO_2$ 顆粒的生長，這最終提高了填充密度。對於 18 μm 的顆粒獲得了約 3.70 g/cm^3 的典型的填充密度。作者們還強調了大的壓制密度係較佳的並且使用整體式、馬鈴薯狀以及非團聚的初級 $LiCoO_2$ 顆粒來獲得。然而，使用更高的 Li : Co 過量來獲得更大的整體式顆粒導致了差的電化學性能，伴隨更低的 C-倍率以及更低的放電容量，這進而抵消了藉由增加顆粒尺寸實現的能量密度的增加。此種大 Li : Co 值還提高了 pH、游離鹼的含量以及碳含量，這損害了充電的陰極的安全、存儲、以及膨脹特性。勒瓦塞爾（Levasseur）在 Chem. Mater [化學材料]、2002，14，3584-3590 中建立了在結構缺陷濃度的增加（如藉由 ^7Li MAS NMR 證明的）與 Li : Co 過量增加之間的明確關係。

其結果係，當前現有技術的合成不允許藉由 Li : Co 過量減少來實現緻密的整體式基於 $LiCoO_2$ 的顆粒。已經實現了部分的改進，但是上述基本問題還尚未完全解決。因此，顯然地對於高容量的、基於 $LiCoO_2$ 的陰極存在著需要，該等陰極可以在更高的電壓下在實際電池中以穩定的方式進行循環。

在現有技術中，已經提出了若干途徑來應對這個問

題。爲了實現高電壓穩定性，通常對 $LiCoO_2$ 材料進行塗覆（例如，用 Al_2O_3）或者以其他方式進行化學改性（例如，藉由提供一氟化的表面）。

一問題係經塗覆的緻密的 $LiCoO_2$ 經常具有更低的可逆容量，這樣使得藉由充電到更高電壓的能量密度增加的一部分被更低的內在容量消除。對於氧化鋁保護性以及 LiF 保護性塗層可以觀察到這種效應，但是對於其他塗覆途徑，例如 ZrO_2、$AlPO_4$....觀察到了類似的效應。

US2012/0052381 揭露了一正極活性材料，該正極活性材料包含一鋰過渡金屬複合氧化物，該複合氧化物具有至少一種選自下組的金屬化合物附著到該鋰過渡金屬複合氧化物的表面上，該組由以下各項組成：鋁化合物、鋅化合物、鋯化合物、鎂化合物以及一稀土化合物，例如鈰。

US 2009/0136854 揭露了一種由通式 $Li_xM_{1-y}L_yO_2$（其中 $0.85 \leq x \leq 1.25$，$0 \leq y \leq 0.50$）表示的鋰複合氧化物並且元素 M 係選自由 Ni 和 Co 組成的組中的至少一種，並且元素 L 係選自由鹼土金屬元素、過渡金屬元素、稀土元素、IIIb 族元素和 IVb 族元素組成的組中的至少一種。該活性材料顆粒的表面層包括一元素，該元素係選自由 Al、Mn、Ti、Mg、Zr、Nb、Mo、W 和 Y 組成的組中的至少一種。

對文獻的研究此外告訴我們塗覆可能根本不是實現高電壓穩定性所必須的。Chen & Dahn（Electrochem. Solid-State Lett [電化學與固態快報]，第 7 卷，第 1 期，第

A11-A14 頁 (2004)）例如報告了新製備的 $LiCoO_2$ 可以在 4.5 V 下以穩定的方式循環，如果在使用 Li 金屬陽極的紐扣電池中測試的話。此種途徑可能對於紐扣電池是正確的但是這種效應不能在實際的商業電池中複製。該等結果藉由以下事實得到確認：在該公佈若干年後，經特殊處理的（並且不純的）$LiCoO_2$ 在商業上銷售用於高電壓的應用。

目前不知其他的產生高電壓性能的策略。本發明的目的係定義一種陰極材料，該陰極材料具有高的填充密度、高倍率性能、改進的放電容量並且對於高端二次電池應用在高的充電電壓下在延長的循環過程中表現出高的穩定性。

【發明內容】

本發明揭露了一種陰極材料，該材料具有高填充密度、高倍率性能、改進的放電容量並且在高充電電壓下在延長的循環過程中表現出高的穩定性。

從一第一方面來看，本發明能夠提供一種用作可充電電池中的陰極材料之鋰金屬氧化物粉末，該鋰金屬氧化物粉末由一內芯材料以及一表面層組成，該內芯具有一層狀晶體結構，該結構由元素Li、金屬M以及氧組成，其中該Li與M的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之間，並且較佳的是在 0.99 與 1.00 之間，其中該金屬M具有式 $M = Co_{1-a} M'_a$，其中 $0 \leq a \leq 0.05$，較佳的是 $0 < a \leq 0.03$，並且更佳的是 0

5

$< a \leq 0.01$，其中M'係由Al、Ga和B組成的組中的任一種或多種金屬；並且該表面層由該內芯材料元素與無機N-以及N'-基氧化物的一混合物組成，其中N係由Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Sn、Sb、Na、Zn、和Si組成的組中的任一種或多種金屬；並且其中N'係由 4d過渡金屬和稀土金屬組成的組中的任一種或多種金屬。在一實施方式中，N'係由Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sc、Ce、Pr、Nd、Gd、Dy、和Er組成的組中的任一種或多種金屬。在一實施方式中，該Li含量係化學計量控制的，意思係比率$Li/M = 1.00 \pm 0.01$。

該內芯具有一層狀結構（已知偏鈷酸鋰（lithium cobaltite）由位於由鈷和氧原子形成的八面體片或層之間的鋰層組成）並且可以基本上不含氧空位以及在該層狀晶體結構的 MO_2 層中 Li 對於 M 的取代。而且，該內芯材料基本上不含順磁性金屬，例如 Co^{2+} 以及中自旋 Co^{3+} 和 Co^{4+}。M 中的所有金屬可以是反磁性的並且是三價的。因此內芯中的 Li 可以佔據由三價反磁性金屬包圍的晶格位點。在一實施方式中，該表面層的厚度係小於 100 nm。在另一實施方式中，該表面層的厚度可以是比平均顆粒尺寸 D50 小 0.008 倍。

在一實施方式中，該粉末具有通式 $LiCo_{1-a-b-c}M'_aM''_bM'''_cO_2$、其中 $0 \leq a \leq 0.05$，$0 \leq b \leq 0.02$ 並且 $0 \leq c \leq 0.02$，M'包含來自 B、Al、Ga 組中的任一種或多種元素；M"包含來自 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Y、Sn、Sb、Na、Zn、Nb、

Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sc、Ce、Pr、Nd、Gd、Dy、Er 和 Yb 組中的任一種或多種元素；M"'包含來自 F、P、S、Zr 組中的任一種或多種元素。元素 F、P 和 S 能夠以 LiF、Li_3PO_4和 Li_2SO_4的形式在表面上存在。在另一實施方式中，在該鋰金屬氧化物粉末表面處的 M'和 M"的濃度係在該粉末本體中的 M'和 M"濃度的至少 5 倍。在再另一實施方式中，M'和 M"由 Al、Mg、Ti，以及 Nd、Nb 和 Er 中的任一種或多種組成；Al 含量係在 0.1 mol%與 1 mol%之間，Mg 含量係在 0.1 mol%與 1 mol%之間，並且 Ti 含量係下 0.1 mol%與 0.5 mol%之間。不同實施方式的鋰金屬氧化物粉末，可以具有的平均顆粒尺寸 D50 爲至少 5 μm，較佳的是至少 8 μm，並且更佳的是至少 12 μm。在一實施方式中，該粉末具有的平均顆粒尺寸 D50 係至少 15 μm。

在一實施方式中，該粉末具有 ^{7}Li MAS NMR 光譜表徵的以約-0.5 ppm 爲中心的單一 Li 分佈，並且其中當用作一陰極中的活性組分時具有的可逆電極容量係至少 200 mAh/g、較佳的是 210 mAh/g 並且最佳的是 215 mAh/g，該陰極在 25℃以 0.1 C、較佳的是以 1 C 的放電速率在 3.0 與 4.6 V 之間相對於 Li^+/Li 進行循環。這種鋰金屬氧化物粉末可以具有的 1 C 倍率容量衰減值係低於 60%、較佳的是低於 40%、並且最佳的是低於 30%。這種鋰金屬氧化物粉末還可以具有低於 60%、較佳的是低於 40%、並且最佳的是低於 30%的 1 C 容量衰減。

在另一實施方式中，該鋰金屬氧化物粉末具有的自旋晶格弛豫時間 T1 係至少 500 ms、較佳的是至少 750 ms 並且最佳的是至少 900 ms。本發明的鋰金屬氧化物粉末具有的總鹼含量還可以是小於 50 μmol/g，較佳的是小於 25 μmol/g，並且更佳的是小於 15 μmol/g。在一實施方式中，該鋰金屬氧化物粉末具有的碳含量可以是小於 50 ppm，較佳的是 < 35 ppm 並且更佳的是 ≤ 25 ppm。在另一實施方式中，該鋰金屬氧化物粉末具有的電導率可以是小於 10^{-4} S/cm，較佳的是小於 10^{-5} S/cm。

本發明的鋰金屬氧化物粉末可以包含至少 97 mol%的一化學計量的化合物，該化合物具有通式 $Li\ Co_{1-a}\ M_a\ O_2$，其中 $0 < a \leq 0.05$，較佳的是 $0 < a \leq 0.01$，並且 M 包含來自 Al、B 和 Ga 的組中的任一種或多種元素。

在再另一實施方式中，該鋰金屬基粉末具有一有著小以及大顆粒尺寸部分的雙峰顆粒形狀分佈，其中該小顆粒尺寸部分具有 D50 ≤ 5 μm 並且代表在 3 Vol%至 20 Vol%之間，並且其中該大顆粒尺寸部分具有 D50 ≥ 12 μm，較佳的是 D50 ≥ 15 μm。在某些實施方式中，對於該粉末，有可能具有的壓制密度係至少 3.40 g/cm^3、較佳的是至少 3.70 g/cm^3、並且最佳的是至少 3.80 g/cm^3。

從一第二方面來看，本發明可以提供一種用於製造鋰金屬氧化物粉末的方法，該金屬 M 具有式 $M = Co_{1-a}\ M'_a$，其中 $0 \leq a \leq 0.05$，較佳的是 $0 \leq a \leq 0.01$，其中 M'係由 Al、Ga 和 B 組成的組中的任一種或多種金屬，該方法包

括以下步驟：

- 提供一第一含 Co 或含 Co 和 M'的以及一第一含 Li 的先質粉末的第一混合物，該第一混合物具有的 Li 與金屬的莫耳比係 > 1.01，

- 將該第一混合物在一含氧氣氛中在至少 600℃的溫度 T_1 下進行燒結，由此獲得一富含 Li 的鋰金屬氧化合物，

- 提供一第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末，並且

- 將該富含 Li 的鋰金屬氧化合物與該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末進行混合，由此獲得一第二混合物，其中該 Li 與 M 的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之間，並且較佳的是在 0.99 與 1.00 之間，並且

- 將該第二混合物在一含氧氣氛中在至少 600℃的溫度 T_2 下進行燒結。"富含 Li 的"意思係 Li 含量高於 $LiMO_2$ 化合物中的化學計量的量。在這個方法中，該富含 Li 的鋰金屬氧化合物的 Li 與金屬的莫耳比用來確定有待在該第二混合物中混合的第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末的量，以產生 0.98 至 1.01 的最終 Li 與金屬比率（在該第二混合物中）。

從一第三方面來看，本發明可以提供一種用於製造鋰金屬氧化物粉末的方法，該鋰金屬氧化物粉末由一內芯材料以及一表面層組成，該內芯材料具有一層狀晶體結構，該結構由元素 Li、金屬 M 以及氧組成，其中該 Li 與 M 的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之間，並且較佳的是在 0.99 與

1.00之間，其中該金屬M具有式 $M = Co_{1-a}M'_a$，其中 $0 \leq a \leq 0.05$，較佳的是 $0 \leq a \leq 0.01$，其中M'係由Al、Ga和B組成的組中的任一種或多種金屬；並且該表面層由該內芯材料元素與無機N-以及N'-基氧化物的一混合物組成，其中N係由Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Sn、Sb、Na、Zn、和Si組成的組中的任一種或多種金屬；並且其中N'係由4d過渡金屬和稀土金屬組成的組中的至少一種金屬，

該方法包括以下步驟：

- 提供一第一含Co或含Co和M'的以及一第一含Li的先質粉末的第一混合物，該第一混合物具有的Li與金屬的莫耳比係 > 1.01，

- 將該第一混合物在一含氧氣氛中在至少600℃的溫度 T_1 下進行燒結，由此獲得一富含Li的鋰金屬氧化合物，

- 提供一第二含Co或含Co和M'的先質粉末，

- 將該富含Li的鋰金屬氧化合物與該第二含Co或含Co和M'的先質粉末進行混合，由此獲得一第二混合物，其中該Li與M的莫耳比係在0.98與1.01之間，並且較佳的是在0.99與1.00之間，並且

- 將該第二混合物在一含氧氣氛中在至少600℃的溫度 T_2 下進行燒結；

其中該第一含Co或含Co和M'的、該第一含Li的、以及該第二含Co或含Co和M'的先質粉末中的任一種或

多種進一步包含由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Sn、Sb、Na、Zn 和 Si 組成的組中至少一種元素；並且其中該第一含 Co 或含 Co 和 M'的、該第一含 Li 的、以及該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末中的任一種或多種進一步包含由 4d 過渡金屬和稀土金屬組成的組中的至少一種金屬。在這個方法中，該富含 Li 的鋰金屬氧化合物的 Li 與金屬的莫耳比用來確定有待在該第二混合物中混合的第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末的量，以產生 0.98-1.01 的最終的 Li 與金屬比率（在該第二混合物中）。藉由陳述該含 Co 和 M'的先質進一步包含至少一種 N 或 N'摻雜劑，還可以是指這種粉末由化合物（例如 Co_3O_4 和 Al_2O_3）以及 N 或 N'先質（TiO_2、ZrO_2 和 MgO）的一混合物組成。以同樣的方式，這種含 Li 的先質可以是例如 Li_2CO_3 以及 TiO_2 和 MgO 的一混合物。而且，在其中表面層包含 N'基氧化物的方法的施例中，N'可以是由 Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sc、Ce、Pr、Nd、Gd、Dy、和 Er 組成的組中的任一種或多種。在另外的實施方式中，在提供一第一含 Co 或含 Co 和 M'的以及一第一含 Li 的先質粉末的第一混合物的步驟中，該第一混合物具有的 Li 與金屬的莫耳比係 > 1.01，該 Li 與金屬的莫耳比係在 1.02 與 1.12 之間。

在某些實施方式中，在 T_1 下的燒結步驟以及在 T_2 下的的燒結步驟各自在 6 與 24 小時之間的時間過程中進行。

在一替代性實施方式中，本發明可以提供一種用於製備以上描述的鋰金屬氧化物粉末的方法，該方法包括以下步驟：

- 提供一第一含 Co 或含 Co 和 M'的以及一第一含 Li 的先質粉末的第一混合物，該第一混合物具有的 Li 與金屬的莫耳比係 > 1.01，

- 將該第一混合物在一含氧氣氛中在至少 600℃的溫度 T_1 下進行燒結，由此獲得一富含 Li 的鋰金屬氧化合物，

- 將該富含 Li 的鋰金屬氧化合物與由 4d 過渡金屬和稀土金屬組成的組中的任一種或多種金屬的氧化物或鹽進行混合，由此獲得一第二混合物，

- 提供一第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末，並且

- 將該第二混合物、該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末、以及由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Sn、Sb、Na、Zn 和 Si 組成的組中的至少一種元素的氧化物進行混合，由此獲得一第三混合物，其中該 Li 與 M 的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之間，並且較佳的是在 0.99 與 1.00 之間，並且

- 將該第三混合物在一含氧氣氛中在至少 600℃的溫度 T_2 下進行燒結。在該替代方案的一實施方式中，該由 4d 過渡金屬和稀土金屬組成的組的至少一種金屬屬於由 Zr、Nb、Er 和 Nd 組成的組。在另一實施方式中，該由 4d 過渡金屬和稀土金屬組成的組中的任一種或多種金屬

的鹽由一水合的硝酸鹽組成。在該等替代性實施方式中，該第三混合物可以進一步包含 Li_2CO_3。而且，在該等替代性實施方式中，將該第二混合物、該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末、以及由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Sn、Sb、Na、Zn 和 Si 組成的組中的至少一種元素的氧化物進行混合的步驟在於將該第二混合物與 Co_3O_4、MgO、Al_2O_3 和 TiO_2 進行混合。

在以上方法實施方式中，該第一以及該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質可以是相同的"M-先質"化合物。當 a = 0，M = Co，並且 M'不存在時，並且當 a > 0 時，對於以上提及的每種含 Co 的先質粉末而言，該第一、第二和第三含 Co 的先質粉末可以是由氧化鈷、羥基氧化鈷、氫氧化鈷、碳酸鈷以及草酸鈷組成的組中的任一種。在一實施方式中，該第一、第二以及第三含 Co 的先質粉末進一步包含由 Al、Ti、Mg、F 和 Ca 組成的組中的至少一種元素。

在另一實施方式中，在以上描述的方法中，該富含 Li 的鋰金屬氧化物與該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末的平均顆粒尺寸的比率係至少 3：1、較佳的是至少 4：1 並且最佳的是至少 5：1。該富含 Li 的鋰金屬氧化物以及該第二含 M 的先質粉末的顆粒在第二次燒制時保持一雙峰的顆粒尺寸分佈。在再另一實施方式中，該雙峰顆粒尺寸的粉末的壓制密度比該富含 Li 的鋰金屬氧化物的壓制密度高至少 0.1 g/cm^3。

從一第四方面來看，本發明可以提供之前描述的鋰金屬氧化物粉末作爲電化學電池中的陰極的用途。

詳細說明

在附圖和以下詳述的說明中，詳細描述了較佳的實施方式以使本發明能實施。儘管本發明參照該等具體的較佳的實施方式進行了說明，應理解是本發明並非限制於該等較佳的實施方式。而是相反，本發明包括許多替代方案、修改以及等效物，這將從以下詳細說明和附圖的考慮中變得清楚。

在某些實施方式中，本發明涉及鋰金屬氧化物粉末，該粉末由一內芯材料以及一表面層組成，該內芯具有一層狀晶體結構，該結構由元素Li、金屬M以及氧組成，其中Li與M的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之間、並且較佳的是在 0.99 與 1.00 之間，其中該金屬M具有式$M = Co_{1-a} M'_a$，其中 $0 \leq a \leq 0.05$，其中M'係由Al、Ga和B組成的組中的任一種或多種金屬；並且該表面層由內芯材料元素與無機N-以及N'-基氧化物的混合物組成，其中N係由Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Y、Sn、Sb、Na、Zn、Zr和Si組成的組中的任一種或多種金屬；並且其中N'係由Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sc、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Dy、Er和Yb組成的組中的任一種或多種金屬。在一實施方式中，N = Mg和Ti，並且N'係Nb、亦或Nd、亦或Er。在另一實施方式中，該表面層包含Mg、Ti和Zr的無機氧化物。

在一實施方式中，本發明的內芯材料具有式 $Li_{1.00\pm0.01}MO_2$，其中 M 具有式 $M = Co_{1-a}M'_a$，其中 $0 \leq a \leq 0.05$，其中 M'係由 Al、Ga 和 B 組成的組中的任一種或多種金屬並且其中 Li 與 M 的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之間，並且較佳的是在 0.99 與 1.00 之間。在另一實施方式中，該內芯材料具有藉由空間群 R-3 m 作爲有序岩鹽類型的晶體結構來描述的六方層狀晶體結構。該內芯可以基本上不含結構缺陷例如氧空位以及在 MO_2 層中 Li 對 M 的取代，並且還基本上不含順磁性金屬，例如 Co^{2+}、中自旋 Co^{3+}和 Co^{4+}。

無缺陷的內芯的存在係本實際發明的陰極材料的固有特徵。諸位發明人觀察到無缺陷的內芯使得 Li 離子更快地擴散到顆粒中，與所揭露的陰極材料的觀察到的高倍率性能以及改進的放電容量相關。

與具有不同的 M、M'、Li 和 O 元素的組成梯度的內芯相比，該表面層具有不均勻的組成。該表面富含元素 N 和 N'，例如 Mg 、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Y、Sn、Sb、Na、Zn、Zr、Si、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sc、Ce、Pr、Nd、Gd、Dy 和 Er；並且在一實施方式中藉由從該內芯分離並且在顆粒的表面上積聚該等金屬摻雜劑而形成。在該內芯中，該等摻雜劑基本上不存在。作者們不能無可爭議地確立在表面處形成的氧化物的化學性質並且因此推測例如在 Mg、Si 和 Ti 摻雜的情況下，可能的形式，但是不限於是 $LiMO_2$、MgO、CoO、$Co_{1-\varphi}Mg_\varphi O$（其

中 $\varphi \leq 1$）、Co_3O_4、$Mg_\delta Co_{3-\delta}O_4$（其中 $\delta \leq 1$）、TiO_2、Li_2TiO_3、SiO_2、$Li_\varepsilon Si_\lambda O_\pi$（其中 $2 \leq \varepsilon \leq 8$、$1 \leq \lambda \leq 2$ 並且 $3 \leq \pi \leq 7$）、Li_2ZrO_3、$Li_6Zr_2O_7$、$LiNbO_3$、$LiNdO_2$、$LiErO_2$。該等假設得到了 XPS 實驗的支持，其中對於 Co、Mg 與 Ti、Al、Zr、Er、Nd、Nb 觀察到的結合能典型地是氧環境並且該等低電導率的顆粒（如以上提及的氧化物）經預期是強的絕緣體。而且，Co 和 M'（Al、B、Ga）的結合能典型的是 O 和 Li 的環境，如在三方 R-3 m 晶系中描述的 $LiMO_2$ 中發現的。當說表面層由內芯材料元素（Li、M、O）與無機 N-和 N'基氧化物的混合物組成時，"N-或 N'基"氧化物還意思係結合了 Li 原子的那些氧化物。

該表面緻密地並且連續地連接到該內芯上並且不能從顆粒上物理地分離。因此，在另一實施方式中，N 和 N'金屬的濃度（隨著距表面的距離的增加）減小，有可能以一梯度樣的形式並且在顆粒的內部接近零。該等顆粒的富含 N 以及 N'的表面的特徵係以下兩個另外的並且出人意料的特性：

(i) 該表面基本上不含鋰鹽，例如 LiOH 和 Li_2CO_3。此種特徵在高密度高電壓的應用中是特別希望的，例如高端聚合物或棱柱形電池，因爲膨脹以及存儲特性得到顯著地提高。

(ii) 出人意料地，富含 N 以及 N'的表面的顆粒還以電子絕緣特性爲特徵。作者們推測了氧化的 N 和 N'基種

類的累積對低電導率負責並且提供了與電解質的物理分離，從而進一步防止了不希望的副反應。

該表面層的厚度典型地在 20 nm 至 200 nm 之間，並且較佳的是在 20 nm 與 100 nm，並且主要受兩個參數的影響：

(i) N 和 N'含量：當 N 和 N'含量提高時，厚度增加。

(ii) 粉末材料的顆粒尺寸分佈。對於給定量的 N 和 N'而言，顆粒尺寸越低，表面層就越薄。過厚的層係不希望的，因爲它導致了增加的極化作用以及最終更低的倍率性能。相反，過薄的層也是不利的，因爲它將提供針對電解質的不利遮罩並且在防止寄生反應中不太有效。

如初始所述的，基於 $LiCoO_2$ 的陰極材料的一必要特徵係高填充密度，這允許提高商用二次電池的能量密度。在本發明中，實現高填充密度的一較佳的形態學實施方式在於整體式、馬鈴薯狀並且非團聚的顆粒。整體式顆粒不會表現內部孔隙率，並且它不是由更小的初級顆粒的團聚體組成的。典型的顆粒尺寸（D50）係至少 5 μm 或甚至至少 10 μm，並且較佳的是超過 15 μm。壓制密度典型地是在超過 3.40 g/cm^3 的範圍內並且較佳的是至少 3.70 g/cm^3。在一實施方式中，該壓制密度係高達 3.90 g/cm^3。在另一實施方式中，對於具有超過 6 μm 的平均顆粒尺寸的粉末而言，該壓制密度係至少 3.40 g/cm^3。在再另一實施方式中，對於具有超過 15 μm 的平均顆粒尺寸的粉末而

言，該壓制密度係至少 3.75 g/cm^3。

在用於製造鋰金屬氧化物粉末的方法實施方式中，該鋰金屬氧化物粉末由一內芯材料以及一表面層組成，該內芯材料具有一層狀晶體結構，該結構由元素 Li、金屬 M 以及氧組成，其中 Li 與 M 的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之間，並且較佳的是在 0.99 與 1.00 之間，其中該金屬 M 具有式 $M = Co_{1-a} M'_a$，其中 $0 \leq a \leq 0.05$，較佳的是 $0 \leq a \leq 0.01$，其中 M'係由 Al、Ga 和 B 組成的組中的任一種或多種金屬；並且該表面層由內芯材料元素與無機 N-以及 N'-基氧化物的混合物組成，其中 N 係由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Y、Sn、Sb、Na、Zn、Zr 和 Si 組成的組中的任一種或多種金屬；並且其中 N'係由 Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sc、Ce、Pr、Nd、Gd、Dy、和 Er 組成的組中的任一種或多種金屬；

該方法包括以下步驟：

(i) 提供一第一含 Co 或含 Co 和 M'的以及一第一含 Li 的先質粉末的第一混合物，該第一混合物具有的 Li 與金屬的莫耳比係 > 1.01，

(ii) 將該第一混合物在一含氧氣氛中在至少 600℃的溫度 T_1 下進行燒結，由此獲得一富含 Li 的鋰金屬氧化物粉末，

(iii) 提供一第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末，並且

(iv) 將該富含 Li 的鋰金屬氧化合物與該第二含 Co 或

含 Co 和 M'的先質粉末進行混合，由此獲得一第二混合物，其中該 Li 與 M 的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之間，並且較佳的是在 0.99 與 1.00 之間，並且

(v) 將該第二混合物在一含氧氣氛中在至少 600℃的溫度 T_2 下進行燒結；

其中該富含 Li 的鋰金屬氧化物粉末、該第一含 Co 或含 Co 和 M'的、該第一含 Li 的、以及該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末中的任一種或多種進一步包含由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Y、Sn、Sb、Na、Zn、Zr 和 Si 組成的組中的至少一種元素；並且該相同的或另一種先質包含由 Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sc、Ce、Pr、Nd、Gd、Dy、和 Er 組成的組中的至少一種金屬。

隨後在本文中，步驟 (i) 和 (ii) 進一步被稱爲"第一燒制"，並且步驟 (iii)、(iv) 和 (v) 被稱爲"第二燒制"。本實際發明的不同的實現方式係有可能的，尤其是關於工藝條件、不同先質的性質以及其共混的順序。

該第一含 M 的先質以及該第二含 M 的先質可以是含鈷的先質與含 M'的先質的一混合物。適當的含鈷的先質的實例包括：鈷的氧化物、氫氧化物、羥基氧化物、碳酸鹽以及草酸鹽。含 M'的先質可以是一種氧化物、氫氧化物或有機錯合物，較佳的是具有亞微米的粉末狀形態以實現均勻的分佈和容易的共混過程。

在若干實施方式中，該富含 Li 的鋰金屬氧化物、該第一含 M 的、該第二含 M 的以及該第一含 Li 的先質粉末

中的任一種進一步包含由 Al、Ga、B、Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Y、Sn、Sb、Na、Zn、Zr、Si、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sc、Ce、Pr、Nd、Gd、Dy 和 Er 組成的組中的摻雜劑（M'、N、N'）。在該等方法實施方式之一中，該第一含 M 以及該第一含 Li 的先質粉末中的任一者或兩者進一步包含由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Y、Sn、Sb、Na、Zn、Zr、Si、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sc、Ce、Pr、Nd、Gd、Dy、Er、F、P 和 S 組成的組中的至少一種元素。N 和 N'摻雜劑元素的均勻分佈係最重要的並且可以藉由使用這種工藝實施方式改進。在一替代的工藝實施方式中，當該第二含 M 的先質粉末進一步包含由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Y、Sn、Sb、Na、Zn、Zr、Si、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sc、Ce、Pr、Nd、Gd、Dy 和 Er 組成的組中的 N、N'摻雜劑元素中的至少一者元素時，N 和 N'摻雜劑的均勻分散得以改進。適當的含 N、N'元素的化合物的實例係具有亞微米顆粒尺寸的氧化物（例如 MgO、TiO_2、SiO_2、...），螢石（例如 MgF_2...）。適當的包含 N'元素的化合物的實例較佳的是亞微米的氧化物粉末，例如 ZrO_2、Nb_2O_5、Nd_2O_3、Er_2O_3；水合硝酸鹽，例如 $Nd(NO_3)_3.6H_2O$ 和 $Er(NO_3)_3.5H_2O$；以及氟化物...

在一具體的實施方式中，Ti、Mg、Zr 和 Nb 較佳的是處於 TiO_2、MgO、ZrO_2、Nb_2O_5 的形式。將具有分別對於 ZrO_2 和 TiO_2 爲小於 100 nm，和對於 Nb_2O_5 和 MgO 爲小

於 1 μm 的 D50 的顆粒添加到以上描述的第一和第二混合物中的任一者或兩者中。在一實施方式中，使用濕法將 Nd 和 Er 以其水合的硝酸鹽的形式添加到 $LiCoO_2$ 顆粒中。這種方法允許實現稀土金屬在顆粒上的均勻分佈。另一方面，一基於奈米尺寸的稀土氧化物粉末的乾法係較佳的，因爲它提供了一條廉價的並且更方便的大量生產的路徑。

在另一實施方式中，將 Al（較佳的是處於具有小於 100 nm 的 D50 的 Al_2O_3 顆粒形式）添加到上述的第二混合物中。在另一具體的實施方式中，這種富含 Li 的鋰金屬氧化合物係至少 5、並且較佳的是至少 10 至 20 微米的緻密的整體式顆粒的 $LiCoO_2$。許多商業的現有技術的 $LiCoO_2$ 材料已經具有這種所希望的形態。

在還另一具體實施方式中，該第二含 M 的先質的特徵係具有比該富含 Li 的鋰金屬氧化合物的 D50 小 1/3，較佳的是小 1/4 的 D50 的顆粒尺寸分佈。在一實施方式中，該第二含 M 的先質與該富含 Li 的鋰金屬氧化合物之間的尺寸比率係 1/6。在後者的情況下，並且在第二燒制之後，獲得了一雙峰分佈，其中源於該第二含 M 的先質的、基於 $LiMO_2$ 的顆粒係小到足以 (a) 支持一非常高的 C 倍率以及 (b) 恰好地裝配到更大的鋰金屬氧化物顆粒填料的空隙中，這允許低孔隙率的電極以及高體積能量密度。

這種富含 Li 的鋰金屬氧化合物，稱爲現有技術的化

合物，在第一燒結步驟之後獲得，並且進一步特徵爲：

- 包含至少 2 個貢獻的 NMR 信號，
- 在顆粒表面上大量的鋰鹽和碳，
- 高於 10^{-4} S/cm^2 的電導率，
- 差的電化學性能，即，低 C 倍率和低放電容量。

與其相反，藉由微調該鋰的化學計量，在第二燒結步驟之後獲得的本發明的陰極材料的特徵係：- 以約 0 ppm 爲中心的獨特 NMR 貢獻，

- 在顆粒表面上極其低量的鋰鹽和碳，
- 低於 10^{-5} S/cm 的電導率，
- 改進的電化學性能，即，高 C 倍率和高放電容量。

本發明的材料的 Li 含量係化學計量控制的，意思係 Li : M 的莫耳比係在 0.98-1.01 的範圍內。作者們已經觀察到如果目標 Li : M 係高於 1.01，則所得到的材料的電化學性能（例如更低的放電容量以及更低的高電壓穩定性）以及物理特性（例如鹼含量和碳含量的增加）會更差。同樣地，如果目標 Li : M 係低於 0.98，則該等材料儘管保持了非常良好的高電壓穩定性，但是具有兩種不希望的作用：(i) 更小活性的材料係可得的並且放電容量被降低，以及 (ii) 在顆粒的表面處形成了富含基於鈷的尖晶石的表面，這增加了電池的極化。

諸位發明人已經進行了兩項出人意料的觀察，該等觀察被認爲是本發明的必要方面：

第一觀察結果：該等顆粒的內芯係鋰化學計量的並且

基本上不含缺陷。與根據現有技術的方法製備的並且包含與本發明的鋰金屬氧化物相同組分的那些鋰金屬氧化物不同，根據本發明的鋰金屬氧化物顯示出不同的電化學特性。這種物理特性的變化可以藉由 ^{7}Li-NMR 觀察到。在 ^{7}Li-NMR 中，當將一強磁場從外部施加到一含鋰的材料上時，由於在具有核磁矩的鋰核與該含鋰材料中包含的金屬組分的未成對電子之間不同的超級精細相互作用，Li 化學位移的值將會移動。這種含鋰材料的晶體結構中特定組分的侷部結構和電子特徵可以藉由測量由此種化學位移值引起的對 ^{7}Li NMR 光譜的不同貢獻來進行估計。

在根據常規的方法製備的現有技術的 Ti 和 Mg 摻雜的鋰鈷氧化物（在以下實例中，該等材料係 LCO-1、LCO-3、LCO-4、LCO-6 以及 LCO-7）中，在 ^{7}Li NMR 光譜中觀察到約-0.5 ppm 的一尖峰，以及在約 185 ppm、5 ppm、-7 ppm、-16 ppm 和-40 ppm 處具有其質心的另外的峰（參見圖 9）。在這種情況下，在約-0.5 ppm 處的尖銳的 Li 共振表明了僅僅配位到反磁性 Co^{3+}金屬（$t_{2g}^{6}e_{g}^{0}$）上的 Li 晶格位點，其電子都是成對的。以約 185 ppm、5 ppm、-7 ppm、-16 ppm 和-40 ppm 爲中心的該等額外的峰表明了除了該等反磁性低自旋 Co^{3+}金屬（$t_{2g}^{6}e_{g}^{0}$）之外還部分地或全部配位到順磁性中自旋 Co^{3+}金屬（$t_{2g}^{5}e_{g}^{1}$）上的 Li 晶格位點，如在勒瓦塞爾、Chem. Mater [化學材料]、2002、14、3584-3590 中討論的。順磁性金屬的未成對電子與鋰核的相互作用導致了不同的化學位移並且對於

LCO-1、LCO-3、LCO-4、LCO-6 以及 LCO-7 允許顯示不同的以及多個 Li 位點環境。諸位作者推測在 $LiMO_2$ 顆粒內芯中存在摻雜劑 N，例如 Mg 和 Ti（如由 Wenbin Luo 等人藉由其他技術，例如 X-射線衍射在文獻中確立的，電化學學會雜誌（J. Electrochem. Soc ），2010，57，782）將改變鈷離子的自旋狀態和化合價（如預期的 Mg^{2+} 或 Ti^{4+}取代低自旋 Co^{3+}）或者引入其他的電子自旋載體（例如 Ti^{3+}），該等載體進一步增加了內芯中的結構和順磁性缺陷的濃度。

與此相比，可見本發明的鋰金屬氧化物儘管具有與根據現有技術的方法製備的鋰金屬氧化物相同的組分和組成但表現出獨特的在約-0.5 ppm 的 Li 峰。因此，實例 1 至 9（參見以下）僅包含一隻被反磁性三價金屬離子例如 $Co^{3+}(t_{2g}^{6}e_{g}^{0})$或 $Al^{3+}(2p^{6})$包圍的 Li 位點環境。因此，該等實例的材料的內芯基本上不含順磁性雜質、結構缺陷以及摻雜劑 N，例如 Mg^{2+}、Ti^{3+}或 Ti^{4+}。

這個觀察進一步藉由測量 T1 自旋晶格弛豫時間得到確認，該時間清楚地證實了當與本發明的陰極材料相比時，在現有技術的基於 $LiCoO_2$ 的材料中順磁性自旋濃度更大。

第二觀察結果：當存在摻雜劑 N 和 N'時，該表面在第二燒結過程中藉由摻雜劑與內芯自發分離而形成。這種"原位"塗覆的確切機理係未知的，但是作者們假定當對鋰化學計量進行微調並且 Li：M 的莫耳比係 0.98-1.01 時，

這種機理係優先的。在這種情況下，發生協作反應，其中該顆粒的內芯係鋰化學計量的並且 N 和 N'摻雜劑（例如 Mg 與 Ti、Zr、Nb、Nd 和 Er）被排出並且累積在顆粒的表面以及晶界處。如以上提及的，這藉由 NMR 觀察得到確認。

與此相關，本發明的陰極材料的另一重要特徵係其"絕緣"性質。該等陰極材料具有的導電率與最小導電的、目前已知的陰極材料的那些相比低至少 2-3 個等級。例如，商用 $LiCoO_2$ 具有在 10^{-2} 至 10^{-3} S/cm 範圍內的較高的電導率。這種絕緣陰極可以產生優異的電化學性能（即，大的放電容量和 C 倍率性能）係出人意料的，因爲通常公認的是對於在固體陰極內以及橫過電解質與陰極之間介面的 Li^+ 陽離子擴散而言需要高電導率。

據信由表面層提供的低電導率係本發明的陰極材料的高電壓穩定性的主要原因。當將基於 $LiCoO_2$ 的陰極充電到高電壓時，意思係陰極強烈地去脫嵌（de-intercalated），我們實現了一 Li_xCoO_2（x << 1）組合物，其中大多數的鈷離子係處於 4+ 價態。含四價鈷的 Li_xCoO_2 係一非常強的氧化劑並且是高度反應性的。當與此種氧化表面接觸時，電解質變得在熱力學上不穩定。與電解質（爲還原劑）的反應係積極地強烈較佳的。甚至在低溫下，在 $LiCoO_2$ 陰極于高電壓下的正常循環過程中，這種反應緩慢地但是連續地進行。覆蓋該陰極表面以及電解質的反應產物被分解，並且這兩種作用連續地引起了電

池的電化學性能的退化。而且，觀察到了容量損失和電阻的強烈增加（藉由極化作用）。

顯然地，由絕緣表面層保護的陰極材料會藉由將四價鈷離子與該電解質物理分離並且最後防止進一步的電解質還原而解決這一問題。藉由小心的選擇該等化合物，例如 Mg、Zr、Si 和 Ti、Zr、Nb、Nd 和 Er，這種過程允許實現用一個層來原位塗覆該最終粉末，這個層富含還氧化的化合物，像 MgO 和 TiO_2，以及 Zr、Nb、Nd、Er 的氧化物，這個層還可以是鋰化的。當將粉末與電池的電解質接觸時，這種惰性塗覆層提供了附加的安全性。

【圖式簡單說明】

圖 1：現有技術的 $LiCoO_2$ 以及根據本發明的材料兩者在 10000x 放大倍率下的 SEM 圖像。

圖 2：LCO-1 和實例 1 的 XRD 圖案。衍射強度作爲按度計的 2θ 的函數以對數標度作圖。

圖 3：實例 2 的 XRD 圖案。衍射強度作爲按度計的 2θ 的函數以對數標度作圖。以星號標記的峰指示基於鈷的尖晶石雜質（Co_3O_4 以 Fd-3 m 空間群標示，其中 a = 8.085Å）的存在。

圖 4：體積分佈（虛線，左邊標度）以及累積體積分佈（實線，右邊標度）隨著實例 3 的顆粒尺寸變化的發展。

圖 4a 和圖 4b： (4a) LCO-1 和 (4b) Ex1 的全標度 XPS 光譜（10000 計數/秒相對於結合能（eV））。

圖 5：(a) 和 (c) 分別是 LCO-1 和 Ex1 的 Co2p XPS 峰。(b) 和 (d) 分別是 LCO-1 和 Ex1 的 Co3p、Li1s 和 Mg2p 峰。

圖 6：(a) 和 (c) 係 LCO-1 和 Ex1 的 O1s XPS 峰。(b) 和 (d) 係 LCO-1 和 Ex1 的 C1s XPS 峰。在 285.5 eV 處的峰對應於碳水化合物表面污染。

圖 7：(a) 和 (b) 分別是LCO-1 和Ex1 的Ti2p XPS峰。(c) 係Ex1 的Mg KLL俄歇光譜（Auger spectrum）。

圖 8：Ex1 的 Mg、Ti 和 Si 原子百分比隨著用 Ta_2O_5 參比物歸一化的蝕刻深度的變化的發展。

圖 9：LCO-1 在 a) 全標度以及 b)擴大 50 倍的強度標度的 ^{7}Li MAS NMR 光譜（116 MHz、自旋 30 kHz，同步的回聲）。用星號（*）標記的線指示自旋邊帶並且是來自測量的人工痕跡。

圖 10：Ex1 在 a) 全標度以及 b)擴大 100 倍的強度標度的 ^{7}Li MAS NMR 光譜（116 MHz、自旋 30 kHz，同步的回聲）。用星號（*）標記的線指示自旋邊帶並且是來自測量的人工痕跡。

圖 11：磁化恢復（任意單位）隨著恢復時間（s）的變化而變的發展。實線係磁化恢復隨著時間變化的單指數型擬合（I[t]=I[0](1-2*A*exp(-t/T1))）。

圖 12：實例 2 的 ^{7}Li MAS NMR 光譜（116 MHz，自旋 30 kHz，同步的回聲）。

圖 13：LCO-3 的 ^{7}Li MAS NMR 光譜（116 MHz，自

旋 30 kHz，同步的回聲）。

圖 14：實例 3 的 ^{7}Li MAS NMR 光譜（116 MHz，自旋 30 kHz，同步的回聲）。

圖 15：LCO-4 的 ^{7}Li MAS NMR 光譜（116 MHz，自旋 30 kHz，同步的回聲）。

圖 16：實例 4 的 ^{7}Li MAS NMR 光譜（116 MHz，自旋 30 kHz，同步的回聲）。

圖 17：附著到 LCO-6 和 Co_3O_4 顆粒表面上的鈷基顆粒（17a）以及鉬基顆粒（17b）的 10000x 放大倍率的 SEM 圖像。

圖 18：DSC 實驗結果。

圖 19：燃料電池的循環結果。

【實施方式】

實例中使用的測量技術：

電導率的測量在 4 探針配置中於施加的 63.7 MPa 的壓力下進行。在說明書和申請專利範圍中，當施用 63.7 MPa 的實際壓力時，提及 63 MPa 的值還是作爲四捨五入來提及的。

電化學性能在 CR2032 紐扣型電池中於 25℃下測試，其中 Li 箔片作爲六螢石鋰（lithium hexafluorite）（$LiPF_6$）類型的電解質中的對電極。活性材料的負載量係 10.5（± 0.5）mg/cm^2。將電池充電到 4.3 V 並且放電到 3.0 V 以測量倍率性能和容量。在 4.5 V 和 4.6 V 充電電壓

下測量在延長的循環過程中高電壓放電容量和容量保留。爲了確定放電速率，選擇 160 mAh/g 的比容量。例如，對於以 2C 的放電，使用 320 mA/g 的比電流。下表係該測試的描述，該測試用於本說明書中的所有的紐扣電池：

循環數目	充電條件	放電條件	測試描述
1	在0.1 C下4.3 V的截止值	在0.1 C下3.0 V的截止值	電壓特徵曲線(profile)
2至6	在0.25 C下4.3 V的截止值	在0.2、0.5、1、2和3 C下3.0 V的截止值	倍率性能
7和31	在0.25 C下4.5 V(或4.6 V*)的截止值	在0.1 C下3.0 V的截止值	在穩定之前和之後慢參比循環。循環7(31)給出了在4.5 V(或4.6 V*)下放電容量0.1 C。
8和32	在0.25 C下4.5 V(或4.6 V*)的截止值	在1 C下3.0 V的截止值	在穩定之前和之後快參比循環。循環8(32)給出了在4.5 V(或4.6 V*)下放電容量1 C。
9至30	在0.25 C下4.5 V(或4.6 V*)的截止值	在0.5 C下3.0 V的截止值	在高電壓下的穩定性測試

*：如在該等實例中指出的

以下的定義被用於數據分析：Q：容量，D：放電，C：充電，後跟隨一數來表示循環數目。例如，以 0.1 C 在 4.5 V（或 4.6V）-3.0 V 範圍內於第 7 次循環過程中測量了慢的高電壓放電容量 DQ7。例如，以 1C 在 4.5 V（或 4.6 V）-3.0 V 範圍內於第 8 次循環過程中測量了快的高電壓放電容量 DQ8。

不可逆容量 Qirr(%)係((CQ1-DQ1)/CQ1) × 100。

倍率性能係藉由以 0.2、0.5、1、2 和 3 C 的 DQ 分別

相對於以 0.1 C 的 DQ 之比來定義的，該比率被轉化爲%並且用其來表示。

容量衰減率-以%表示-以 0.1 C/100 次循環如下進行計算：(1-(DQ31/DQ7)) × 100/23。同樣地，以 1 C/100 次循環的容量衰減率係：(1-(DQ31/DQ7)) × 100/23。

在 0.1 C 與 1 C 下的能量衰減率按與容量衰減率類似的方式計算，但是在計算中使用放電能量（定義爲 DQ × 平均放電電壓）代替放電容量 DQ。

極化強度在第 1 循環被測量並且被定義爲在第一充電和第一放電過程中的平均電壓之差。

^{7}Li 魔角自旋（MAS）NMR 光譜係使用標準的 2.5 mm Bruker MAS 探針以 116 MHz（7.05 T 磁鐵）在 Bruker 300 Avance 光譜儀上進行記錄的。在 MAS 條件（30 kHz 自旋速度）中使用單脈衝與翰回波（Hahn echo）序列的組合。具有 $t_{\pi/2}$ = 2.0 μs 的單脈衝序列由於光譜儀的停滯時間而要求使用 sin(x)/x 基線校準的一階定相過程。轉子同步的翰回波序列[$t_{\pi/2}$-τ_1-t_π-τ_2]（其中 τ_1 = τ_2 係等於一個轉子週期，即，33.33 微秒）被用於促進所有信號的定相並且用於確保觀察在接收器的停滯時間過程中損失掉的可能非常寬的信號，同時重新聚焦與電子自旋的相互作用。90°的脈衝持續時間係等於 $t_{\pi/2}$ = 2.0 μs。使用了 100 s 的循環時間。使用溶解在 H_2O 中的 1 M LiCl 作爲外部參照，獲得了以 ppm 表達的各項同性的化學位移。

在靜態樣品上使用反轉恢復序列測量 T1 自旋晶格弛

豫時間。T1 藉由磁化恢復強度作爲恢復延遲（從 100 μs 至 100 s）函數的單指數擬合來確定。

X 射線光電子光譜法（XPS）測量使用裝配有聚焦的單色化 Al Kα 輻射（hυ = 1486.6 eV）的 Kratos Axis Ultra 光譜儀來進行。對於 Ag $3d_{5/2}$ 線，在記錄條件下的半峰全寬係 0.58 eV。樣品的分析面積係 300 × 700 μm^2。使用恆定的 20 eV 的通過能量來記錄峰。在分析室的壓力係約 5 × 10^{-7} Pa。爲了防止樣品暴露到濕氣以及空氣中，採樣在一氬氣乾燥箱中進行，該氬氣乾燥箱藉由一轉移室直接連接到該 XPS 光譜儀上。在每個實驗的開始和結束時對短採集時間對照光譜進行記錄以確認樣品的未降解。結合能標度從 $LiCoO_2$ 峰（Co2p、Co3p 和 O1s）校準。使用非線性雪麗（Shirley）型背景分析內芯的峰。峰的位置和面積藉由加權的最小二乘擬合法使用 70%高斯（Gaussian）和 30% 洛倫茲（Lorentzian）線形來優化。在斯可菲得（Scofield）相對靈敏度因數的基礎上進行量化。對於深度剖析實驗，相對於已經觀察到 0.32 nm/s 的氬氣蝕刻速度的 Ta_2O_5 樣品來對深度進行測量。

鹼含量係材料的表面特性，該表面特性可以藉由對表面與水之間的反應產物進行分析而定量測量的。如果將粉末浸到水中，則會發生一表面反應。在該反應過程中，水的 pH 增加（“鹼溶解”），所以該鹼藉由 pH 滴定來量化。滴定的結果係“可溶性鹼含量”（SBC）。可溶鹼含量可以如下進行測量：將 100 ml 的去離子水添加到 7.5 g 的

陰極中，接著攪拌 8 分鐘。沈降典型地允許 3 分鐘，然後移出該溶液並且將其穿過一個 1 μm 的注射器篩檢程式，由此實現 > 90 g 清澈溶液，該溶液包含該可溶鹼。可溶鹼的含量係藉由記錄在攪拌下以 0.5 ml/min 的速率添加 0.1 M HCl 直至 pH 達到 3 的過程中的 pH 特徵曲線來滴定的。藉由滴定以低濃度在 DI 水中溶解的 LiOH 和 Li_2CO_3 的適當混合物獲得了一參比電壓特徵曲線。在幾乎所有情況下，觀察到兩個不同的平臺。上平臺係 OH^-/H_2O 後跟隨 CO_3^{2-}/HCO_3^-，下平臺係 HCO_3^-/H_2CO_3。從 pH 特徵曲線的導數 dpH/dVol 的相應最小值獲得了第一與第二平臺之間的拐點以及第二平臺之後的拐點。第二拐點總體上是接近於 pH 4.7。結果作爲微莫耳鹼/g 陰極列出。

進入溶液中的鹼的量係非常可再重現的，並且直接與陰極的表面特性相關。因爲該等對穩定性具有顯著影響（即，最終電池的安全性和過度充電/高 T 存儲特性），所以鹼含量與穩定性之間存在一關係。可溶鹼的含量在 WO 2012-107313 中更詳細地得到討論。

實例 1-4

Li：Co 化學計量控制的鋰鈷基氧化物的製備

該等實例表明了 Li：Co 化學計量控制的、摻雜的、基於鋰鈷的氧化物以 ^7Li MAS NMR 光譜爲特徵，該光譜的特徵爲以約-0.5 ppm 爲中心的單一 Li 貢獻以及增加的 T1 自旋晶格弛豫時間，其特徵還爲高電壓循環穩定性。

藉由優化鋰與金屬的比率獲得了改進的穩定性、單一貢獻 ^{7}Li MAS NMR 光譜以及更長的 T1。

實例 1：

實例 1 和 2 的表徵將證明 Li 化學計量控制的、基於 $LiCoO_2$ 的陰極材料顯示出用於高電壓應用的改進的特徵，該等陰極材料，即，具有 1.00 ± 0.01 的 Li/Co 比率、包含一內芯（其中 Li 原子佔據被三價反磁性金屬包圍的單一位點）、並且具有一電子絕緣表面（該電子絕緣表面包含該內芯材料元素（Li、Co）以及包含 Mg 和 Ti 的無機金屬氧化物）。

LCO-1 的製備：根據在 WO 2010-139404（在 960℃與 1020℃之間的溫度下先質的單一燒制過程，該過程還用於 LCO-3、-4、-6 以及-7）中說明的方法在試產線上製備 0.25 mol%的鈦以及 0.5 mol%的鎂摻雜的 $Co(OH)_2$ 作爲 $LiCoO_2$ 的先質。現有技術的鈦和鎂摻雜的 $LiCoO_2$（記錄爲 LCO-1）係借助標準的高溫固態合成（= 第一燒制步驟）藉由將該先質與 Li_2CO_3 進行混合來獲得的。在 Li_2CO_3-摻雜的 $Co(OH)_2$ 共混物中使用的典型的 Li：Co 莫耳比係 1.06 至 1.12。LCO-1 的平均顆粒尺寸係 20 μm。LCO-1 的在燒制之後藉由 ICP 測量的最終 Li：Co 莫耳比係 1.053 並且將用於確定實例 1 和 2 的 Li：Co 比率。LCO-1 還被稱爲實例 1 和實例 2 的鋰摻雜的鈷氧化物“母體”。

實例 1（記錄爲 Ex1）的製備：將 95 mol%的 LCO-1 以及 5 mol%的 0.25 mol% Ti 和 0.5 mol%的 Mg 摻雜的 $Co(OH)_2$；分別對應於 95.24 wt.%和 4.76 wt.%；進行混合以便把 1.000 的最終 Li：Co 莫耳比定爲目標。假定 LCO-1 和 $Co(OH)_2$ 中鈷重量含量分別係 60.21 wt.%和 63.40 wt.%，計算了試劑的質量，從而在 Li：Co 計算中產生了小於 0.2%的絕對誤差。將這種均勻混合物置於一氧化鋁坩堝中並且在恆定空氣流下在 925℃下加熱（= 第二燒制步驟）12 小時。冷卻之後，將得到的粉末（Ex1）過篩並且表徵。發現 Ex1 的平均顆粒尺寸爲 20 μm。

實例 2：

實例 2（記錄爲 Ex2）的製備：將 94 mol%的 LCO-1 以及 6 mol%的 0.25 mol% Ti 和 0.5 mol%的 Mg 摻雜的 $Co(OH)_2$；分別對應於 94.28 wt.% 和 5.72 wt.%；進行混合以便把 0.990 ± 0.002 的最終 Li：Co 莫耳比定爲目標。將這種均勻混合物置於一氧化鋁坩堝中並且在恆定空氣流下在 925℃下加熱 12 小時。冷卻之後，將得到的粉末（Ex2）過篩並且表徵。發現 Ex2 的平均顆粒尺寸係 20 μm。

實例 3：

實例 3 的表徵將證明 Li 化學計量控制的、基於 $LiCoO_2$ 的陰極材料顯示出改進的高電壓特徵以及大的壓

制密度，該等陰極材料含一內芯（其中 Li 原子佔據被三價反磁性金屬包圍的單一位點，其中 Co 被 Al^{3+}部分地取代）、並且具有一電子絕緣表面（該表面包含該內芯材料元素（Li、Co 和 Al）以及含 Mg 和 Ti 的無機金屬氧化物）。

LCO-3 的製備：現有技術的鈦和鎂摻雜的 $LiCoO_2$（記錄爲 LCO-3）借助標準的高溫固態合成藉由將該 Co_3O_4 與 TiO_2、MgO 和 Li_2CO_3 粉末進行乾混合來獲得。LCO-3 包含 0.25 mol% 鈦以及 0.25 mol% 的鎂。對於共混物所使用的典型的 Li：Co 的莫耳比係 1.10。LCO-3 的平均顆粒尺寸係 18 μm。LCO-3 在燒制之後如藉由 ICP 測量的最終 Li：Co 的莫耳比係 1.070 並且被用於設定實例 3 的 Li：(Co + Al)的比率。

實例 3（記錄爲 Ex3）的製備：藉由將 85.40 wt.%的 LCO-3、具有 3 μm 的平均顆粒尺寸的 10.51 wt.% Co_3O_4、3.47 wt% Li_2CO_3、0.05 wt% 的 MgO、0.05 wt% 的 TiO_2 以及 0.52 wt% Al_2O_3 進行混合來製備一陰極粉末材料，以便將 Al：Co 的莫耳比率調整爲 0.01：0.99（或在 Co 位點上 1 mol%的 Al 取代）以及將最終 Li：(Co + Al) 莫耳比調整爲 1.000 ± 0.002。將這種均勻混合物置於一氧化鋁坩堝中並且在恆定空氣流下在 980℃下加熱 12 小時。冷卻之後，將得到的粉末（Ex3）過篩並且表徵。發現 Ex3 的平均顆粒尺寸係 16 μm 並且獲得了一雙峰分佈。

實例 4：

實例 4 的表徵將證明基於 $LiCoO_2$ 的陰極材料適合用於要求保持高 C 速率以及高平均穩定電壓的大功率的應用，該等陰極材料包含一具有 Li 化學計量控制的內芯（其中 Li 佔據被三價反磁性金屬包圍的單一位點）並且具有一電子絕緣表面（該表面包含該內芯材料元素（Li、Co）、以及含 Mg 和 Ti 的無機金屬氧化物）。

LCO-4 的製備：現有技術的鈦和鎂摻雜的 $LiCoO_2$（記錄爲 LCO-4）借助標準的高溫固態合成藉由將該 Co_3O_4 與 TiO_2、MgO 和 Li_2CO_3 粉末進行乾混合來獲得。LCO-4 包含 0.18 mol%的鈦以及 0.40 mol%的鎂。對於共混物所使用的典型的 Li：Co 的莫耳比係 1.03。LCO-4 的平均顆粒尺寸係 6 μm。LCO-4 在燒制之後如藉由 ICP 測量的最終 Li：Co 的莫耳比係 1.015 並且被用於設定實例 4 的 Li：Co 比率。

實例 4（記錄爲 Ex4）的製備：將 98.5 mol%的 LCO-4 以及 1.5 mol%的 Ti（0.18 mol%）和 Mg（0.4 mol%）摻雜的 Co_3O_4；分別對應於 98.77 wt.%和 1.23 wt.%；進行均勻混合以便把 1.000 ± 0.002 的最終 Li：Co 莫耳比定爲目標。假定 LCO-3 和 Co_3O_4 中鈷重量含量分別爲 60.21 wt.%和 73.42 wt.%，計算了試劑的質量。

將該混合物置於一氧化鋁坩堝中並且在恆定空氣流下在 1000℃下加熱 12 小時。冷卻之後，將得到的粉末（Ex4）過篩並且表徵。

實例 5：

實例 5 的表徵將證明當把鋰的化學計量的目標定爲 1.00 ± 0.01 時，僅實現了高電化學性能。鋰的過化學計量（overstoichiometry），如在現有技術的基於 $LiCoO_2$ 的材料中通常觀察到的，導致了放電容量、C 倍率以及高電壓穩定性的系統性損害。

實例 5a-5e（記錄爲 Ex5a-5e）的製備：藉由將 88.91 wt.%的 LCO-3、具有 3 μm 平均顆粒尺寸的 10.94 wt.% Co_3O_4、0.12 wt%的 MgO 以及 0.03 wt%的 TiO_2 進行混合來製備一陰極粉末材料。進一步添加 Li_2CO_3 以便將最終的 Li：Co（或 Li：M）的比率調整到 1.00（Ex5a）、1.01（Ex5b）、1.02（Ex5c）、1.03（Ex5d）和 1.04（Ex5e）。將該均勻混合物置於一氧化鋁坩堝中並且在恆定空氣流下在 980℃下加熱 12 小時。冷卻之後，將得到的粉末（Ex5a-5e）過篩並且表徵。

Ex5a-5e 的電化學特性在表 1 中示出。當 Li：M 的比率降低並且接近於 1.00 ± 0.01 時，速率放電容量 DQ7 和 DQ8 以及 3C 倍率性能有力地得到改進。當 Li：M 的比率接近化學計量時，在 4.5 V 下的容量衰減也顯著得到提高。當 Li：M 趨於 1.00 並且與 LCO-3 相比低 3 至 4 個數量級時，電導率也大大下降。該等特性係支援“電子絕緣原位塗覆”的機理的明顯證據，其中在 Li：M 接近化學計量時所分離的 Mg 與 Ti 的量增加。對於高電壓應用而

言，Li 化學計量的內芯以及富含 Mg 和 Ti 的表面的該等益處最終得到明顯地顯示出。

表 1：Ex5a-5e 的 4.5 V 電化學性能和電導率

實例	Li : M	Qirr (%)	3 C倍率 (%)	DQ7 (mAh/g)	DQ8 (mAh/g)	在0.1 C下的容量衰減 (%)	在1 C下的容量衰減 (%)	在25℃下的電導率 (S/cm)
Ex5a	1.00	1.27	93.76	192.11	187.84	2.03	2.56	8.85E-07
Ex5b	1.01	1.89	93.27	191.90	187.37	2.70	4.14	2.32E-06
Ex5c	1.02	2.67	92.53	191.34	185.86	7.49	12.92	5.59E-04
Ex5d	1.03	2.87	91.43	190.76	183.62	8.91	11.66	1.94E-03
Ex5e	1.04	3.67	90.63	188.30	179.64	12.00	14.28	2.87E-03
LCO-3	1.07	3.5	87.7	184.5	171.9	25.9	36.6	8.70E-03

Ex 5c-d-e 並非根據本發明。

實例 1-4 的表徵

根據本發明製備的基於鋰鈷的氧化物的物理和電化學特性的變化在第二燒制之前和之後進行表徵用以控制並且調節 Li：M 的化學計量。

SEM 分析

使用掃描電子顯微鏡（SEM）進行表面成像並且將其示於圖 1 中。所有的樣品的特徵爲在第二燒制之前和之後的整體式顆粒形貌。在第二燒制步驟之後，顆粒的表面經受了明顯的變化：LCO-1、LCO-3 和 LCO-4 的表面被粉塵和雜物覆蓋，這與 Ex1、Ex2、Ex3 和 Ex4 在第二燒制之後的光滑表面形成對比。

XRD 分析

借助 X 射線衍射研究了基於鋰鈷的氧化物的晶體結構。LCO-1 和實例 1 的 XRD 圖案在圖 2 中示出。所有的峰使用菱形晶胞以典型層狀 $LiCoO_2$ 相的常見晶格參數 a = 2.815Å 和 c = 14.05Å 在 R-3 m 空間群中索引。沒有觀察到雜質相，即，基於鈷的氧化物 Co_3O_4 和 CoO。

同樣地，使用相同的結構模型以及類似的晶格參數來對 LCO-3、LCO-4、Ex3 和 Ex4 的 XRD 圖案進行說明。儘管包含大表面的鹼含量，例如 LiOH 和 Li_2CO_3，但是 LCO-1、LCO-3 和 LCO-4 XRD 的圖案不允許識別此種化合物，從而暗示了其含量係低於 XRD 的檢測限度和/或該表面鹼係非晶相的形式。

Ex2 的 XRD 圖在圖 3 中示出。除了歸屬於這種層狀的基於 $LiCoO_2$ 的氧化物（R-3 m 空間群）的主峰之外，觀察到了更小強度的峰，從而表示存在著總計約 1.2 wt% 的基於鈷的尖晶石雜質，這與目標爲 0.990 的 Li : Co 的莫耳比率非常一致。因此，Ex2 包含約 99 mol%的 Li 化學計量控制的基於 $LiCoO_2$ 的材料以及約 1 mol%的基於鈷尖晶石的雜質。

對於 Ex3，藉由根據 $(c/(\sqrt{24}a)-1) \times 1000$ 定義的'減少的'c/a 比率的增量來確認 Co 被 Al 均勻取代，該比率對於 LCO-3（無 Al）和 Ex3（含 1 mol% Al）而言分別是 18.56 和 18.90。當 Al 摻雜 $LiCoO_2$ 時 c/a 比率增加與其他著作

中的非常一致（例如 Myung 等人，Solid State Ionics Volume [固態離子體積] 139，第 1-2 期，2001 年 1 月 2 日，第 47-56 頁以及和 Gaudin 等人，J. Phys. Chem. B[物理化學雜誌 B] 2001，105，8081-8087）。

Li 鹽雜質分析

不同材料的表面鹼和碳含量在表 2 中列出。當與 LCO-1、LCO-3 和 LCO-4 相比時，對於 Ex1、Ex2、Ex3 和 Ex4，在第二燒制之後鹼和碳的含量大大降低。這個結果支持（如藉由 SEM 所示的）LCO-1、LCO-3 和 LCO-4 的表面藉由未反應的過量 Li 鹽（例如 LiOH 和 Li_2CO_3）部分地覆蓋，並且支援 Ex1、Ex2、Ex3 和 Ex4 的表面絕大多數不含此類雜質。

表 2：實例的總鹼含量和碳含量。

名稱	鹼含量(μmol/g)	碳含量(ppm)
LCO-1	64.2	161
Ex1	9.9	25
Ex2	9.9	28
LCO-3	99.2	338
Ex3	5.5	10
LCO-4	23.1	103
Ex4	12.0	43

X 射線光電子光譜法（XPS）分析

LCO-1 和 Ex1 的顆粒表面的化學組成借助 XPS 進行

了研究。全標度的 XPS 光譜在圖 4a 和圖 4b 中示出並且 LCO-1 和 Ex1 的數量結果在表 3 中列出。

表 3：LCO-1 和 Ex1 的粒子表面的元素組成。

原子%	LCO-1	Ex1
Li	21.7	15.3
Co	8.7	12.0
O	41.9	37.5
C	23.1	26.5
S	1.3	0.8
Ca	0.6	0.1
F	0.9	0.4
Ti	0.9	1.1
Na	0.3	0.3
Si	低於檢測限度	1.1
P	0.4	0.6
Mg	低於檢測限度	4.4

鈷 2p 和 3p XPS 峰在圖 5 中示出。自旋軌道耦合將 Co2p 光譜分離成兩個部分，$2p_{3/2}$ 和 $2P_{1/2}$，其中強度比率爲約 2：1。每個部分代表在 780 和 795 eV 處的主線、以及在 790 和 805 eV 處的配體至金屬電荷傳遞的伴峰。該 Co3p 光譜還由分別在 61 和 71 eV 處的主線和伴峰組成；然而，$3p_{3/2}$ 和 $3P_{1/2}$ 能量分裂過低而不能被觀察到。LCO-1 和 Ex1 的 Co2p 和 Co3p 光譜的特徵係 $LiCoO_2$ 的 Co^{3+} 離子並且排除了 Co^{2+} 於顆粒的表面處的存在。該等觀察符合先前對 $LiCoO_2$ 的研究。（例如，Daheron 等人，J.Phys. Chem. C[物理化學雜誌 C]，2009，113，5843）。

然而，XPS 分析揭示了 LCO-1 和 Ex1 的顆粒表面的化學組成的明顯差異：

_鋰 1s、氧 1s 和碳 1s XPS 光譜在圖 5 (b) 和圖 5 (d)（Li1s）和圖 6 (a) 和圖 6 (c)（O1s）以及圖 6 (b) 和圖 6 (d)（C1s）中示出。對於 LCO-1，使用分別以 55.7 eV、532 eV 和 290.2 eV 爲中心的 Li1s、O1s 和 C1s 的特徵結合能觀察到了來自 Li_2CO_3 的強峰。估計 Li_2CO_3 占 LCO-1 顆粒的表面的 26 at%。該等貢獻未在 Ex1 中出現，從而暗示了顆粒的表面大部分不含鋰鹽。

_如在圖 5d 中所示的，僅對於 Ex1 觀察到約 50 eV 的良好分辨的 Mg2p XPS 的峰。雖然 LCO-1 和 Ex1 的特徵係等於約 0.005 的相同的 Mg：Co 比率，但是在 Ex1 表面處測量的 Mg：Co 的比率係約 0.37，顯示了超過 LCO-1 約 2 個數量級的增加。這種 MgO 樣的環境藉由在 300-400 eV 範圍內觀察到的典型的 Mg KLL 俄歇結構證實（參見 Davoisne 等人，Astronomy 和 Astrophysics [天文學和天體物理學]，2008，482，541），如在圖 7 (c) 中示出的。在 LCO-1 表面處不存在鎂表明了 Mg 仍然在 LCO-1 的結構內。

_圖 7 (a)和(b) 示出了在 458.5 和 464 eV（分別對於兩個樣品）處具有兩個部分 $Ti2p_{3/2}$ 和 $Ti2p_{5/2}$ 的 Ti2p 的 XPS 光譜。該等結合能與在六倍氧環境中唯一存在 Ti^{4+} 相一致（還參見：Tanaka 等人，Corrosion Science [腐蝕科學]，2008，50，2111 以及 El Ouatani 等人，Journal of

The Electrochemical Society[電化學學會雜誌]，2009，156，A4687）。在本發明的系統中 Ti^{4+}的可能主體結構係 TiO_2和 Li_2TiO_3。同樣地，在 LCO-1 和 Ex1 的表面處測量的 Ti：Co 比率係接近於 0.1，這比共混物 Ti：Co 比率大 40 倍（約 0.0025）。當與 LCO-1 相比時，在 Ex1 顆粒的表面處的 Ti 量還略微更高。

對於 Ex-1 藉由 XPS 深度剖析而監控到了 Mg 和 Ti 隨著顆粒深度的變化的發展，如在圖 8 中示出的。Mg 和 Ti 的濃度在顆粒的第一個 50 nm 上迅速降低。Mg 和 Ti 的量不會降低到零，如可以預期的，甚至在長時間的蝕刻之後也不會。這係由於氬離子濺射的副作用，其中將氬離子深深植入到樣品的內部導致了後來多個層的原子強制混合。與 LCO-1 相比 Ex1 的 Mg 和 Ti 的含量更大以及深度剖析的實驗表明了一原位塗覆的機理，其中 Mg 和 Ti 在 Li：Co 平衡化（第二）燒制過程中被從鋰鈷氧化物本體結構中排出並且以氧化的形式累積在 $LiCoO_2$ 顆粒的表面處。Mg 和 Ti 的原位分離機理藉由電導率測量結果得到進一步證明。

電導率

不同材料的電導率在表 4 中列出。

表 4：電導率

樣品	導電率(S/cm)
LCO-1	4.50×10^{-3}
Ex1	6.37×10^{-6}
Ex2	7.32×10^{-6}
LCO-3	8.70×10^{-3}
Ex3	1.52×10^{-6}
LCO-4	1.30×10^{-3}
Ex4	2.45×10^{-6}

Ex1 至 4 的電導率比相應的鋰摻雜的鈷氧化物母體 LCO-1、LCO-3 和 LCO-4 的低三個數量級。作者的觀點係這種更低的電導率係源於以下兩種貢獻：

i) 本體結構缺陷的降低，如藉由 ^{7}Li NMR（參見以下）證明的，增強了其中 Li：Co = 1.00 的 Li 化學計量的 $LiCoO_2$ 的帶絕緣體特性，以及，

ii) 在 Ex1、Ex2、Ex3 和 Ex4 的第二燒制過程中發生了使用絕緣的基於 Co、Mg 和 Ti 的氧化物種類來原位塗覆 $LiCoO_2$ 顆粒。後者得到了市售 MgO（共和化工（Kyowa Chemicals））和 TiO_2（科茲摩化工（Cosmo Chemicals）KA300）的非常低的電導率的支持，分別測量爲低於 10^{-8} S/cm 和 $6.02*10^{-7}$ S/cm。與含鈷基尖晶石雜質的 Ex2 相關，通常公認的是 Co_3O_4 的電導率係低於 10^{-6} S/cm。

壓制密度

對母體相以及實例的壓制密度進行測量並且結果在表5中示出。

表5：壓制密度

樣品	平均顆粒尺寸(μm)	壓制密度(g/cm3)
LCO-1	20	3.77
Ex1	20	3.76
Ex2	20	3.76
LCO-3	18	3.80
Ex3	16	3.90
LCO-4	6	3.44
Ex4	6	3.42

該壓制密度如下進行測量：將3克的粉末填充到一具有1.300 cm的直徑“d”的壓模中。施加2.8 t的單軸負荷（對應的207 MPa的壓力）持續30秒。釋放該負荷之後，測量該壓制粉末的厚度“t”。然後將球粒密度如下進行計算：$3/(\pi\times(d/2)^2\times t)$，以 g/cm^3 計。

所有的材料的特徵都是非常高的壓制密度，對於具有平均顆粒尺寸6 μm的LCO-4和Ex4而言超過3.40 g/cm^3，並且對於具有大於15 μm的平均顆粒尺寸的LCO-1、LCO-3、Ex1、Ex2和Ex3而言超過3.75 g/cm^3。當與LCO-3相比時，Ex3的壓制密度增加了0.1 g/cm^3，這歸因於3 μm顆粒能夠適應自18 μm顆粒的填充物所產生的空位。圖4示出了對於實例3而言體積分佈以及累積體積分佈隨著顆粒尺寸的變化的發展。出人意料地，Ex3在第二

燒制之後保持雙峰的顆粒尺寸分佈，其中兩種貢獻的質心係約 3 和 18 μm。藉由使用兩種高斯函數擬合實驗數據來確定的 3 μm 貢獻的體積份數總計爲 13%，與 3 和 18 μm 顆粒的初始組成很好的相一致。在第二燒制時，沒有發生 3 和 18 μm 顆粒的附聚，據信這被以下兩種因素的中的任一者或兩者所防止：(a) Mg 和 Ti 種類累積在顆粒的表面處，如之前藉由 XPS 的證據，以及 (b) 控制該鋰的化學計量，這防止了藉由“鋰助熔劑效應”進一步生長顆粒。防止用過量的鋰（最終 Li : Co > 1.01）且不用 Mg 和 Ti 摻雜劑再燒制的樣品的雙峰分佈的嘗試失敗了，並且觀察到了大顆粒的附聚和聚結，從而導致了壓制密度的大大下降。

^{7}Li MAS NMR

不同樣品的 ^{7}Li 魔角自旋核磁共振光譜（MAS NMR）在圖 9 對於 LCO-1、圖 10 對於 Ex1、圖 12 對於 Ex2、圖 13 對於 LCO-3、圖 14 對於 Ex3、圖 15 對於 LCO-4 和圖 16 對於 Ex4 來示出。

人們可以區分兩種不同類型的圖案：

_LCO-1、LCO-3 和 LCO-4 具有帶多個貢獻的複雜 ^{7}Li MAS NMR 圖。除了以約 -0.5 ppm 爲中心的主要反磁性貢獻以及相關的自旋邊帶，LCO-1 光譜的特徵係在約 185 ppm、5 ppm、-7 ppm 和 -16 ppm 的多個順磁性貢獻，表明了對於鋰離子而言的若干不同順磁性電子自旋金屬的環

境。

_另一方面，Ex1、Ex2、Ex3 和 Ex4 的特徵係以-0.5 ppm ± 0.25 ppm 爲中心的獨特的 Li 共振以及相關的自旋邊帶。

以-0.5 ppm 爲中心的尖峰歸於被僅三價反磁性 Co^{3+}（$t_{2g}^6e_g^0$）離子包圍的鋰離子，如在文獻中報告的，（參見 Levasseur 等人[固態離子] 2000，128，11）。因此，對於 Ex1、Ex2、Ex3 和 Ex4 觀察到僅被反磁性三價金屬離子包圍的獨特的 Li 位點。

對於 LCO-1、LCO-3 和 LCO-4，在約 185 ppm、5 ppm、-7 ppm、-16 ppm 和-40 ppm 的另外的順磁性貢獻係起因於以下兩個主要貢獻而誘導的結構缺陷：

_層狀鋰鈷基氧化物的鋰的過鋰化作用(overlithiation)，對於局部電荷守恆而言，有助於氧缺失的存在，從而導致 Co^{3+}離子佔據方錐體並且具有順磁性中自旋態的配置，在 e_g 軌道具有未成對的電子，如在 S. Levasseur，Chem. Mater [化學材料]. 2003，15，348-354 中描述的，以及，

_摻雜劑誘導存在不同自旋和價態的鈷離子的作用。例如，近期的工作證明了 Mg^{2+}對 $LiCoO_2$ 中 Co^{3+}的取代導致了實質上的氧缺失（參見 Wenbin Luo 等人，J. Electrochem. Soc [電化學學會雜誌]，2010，157，782）。同樣，這種氧缺失有助於順磁性中自旋態 Co^{3+}離子的存在。還可以合理地推測 Ti 對 Co 的取代將或者誘導

Ti^{3+}順磁性雜質，亦或 Co^{2+}順磁性雜質（當以 Ti^{4+}價態存在時），這係因爲局部電荷守恆的原因。

Ex2 的 ^{7}Li MAS NMR 光譜，儘管存在基於尖晶石的雜質，仍然以約-0.5 ppm 的獨特共振爲特徵。該等特徵清楚地確立了 Ex2（儘管目標係 Li : Co = 0.99）包括一化學計量控制的 $LiCoO_2$，其中 Li 離子適應了三價反磁性金屬的包圍並且在顆粒的表面處最可能存在不含鋰的尖晶石雜質。

此外，用 Al^{3+}取代 Co^{3+}（兩種三價的反磁性金屬離子）不會改變 Ex3 的 ^{7}Li MAS NMR 信號，這保留了約-0.5 ppm 的獨特共振，並且毫無疑義地確認了鋰離子佔據了僅僅被三價反磁性金屬包圍的獨特位點。同樣地，這個發現可以延伸到用三價反磁性金屬（Al^{3+}、Ga^{3+}和 B^{3+}）取代 Co^{3+}離子，這將不會改變 Li 化學計量的 $LiCo_{1-a}M'_aO_2$（其中 M' = Al、B 和 Ga）的 ^{7}Li MAS NMR 信號。

結構缺陷的相對缺失藉由測量 T1 自旋晶格弛豫時間而得到進一步表徵，如在表 6 中所示的。LCO-1、LCO-2 和 LCO-4 的 T1 值並未定義並且由於若干自旋晶格弛豫機理而不能被精確確定。然而，每一單獨機理的特徵弛豫時間比 0.1 s 更短。另一方面，藉由磁化恢復的單指數擬合成功地確定了 Ex1-4 的 T1 值，如在圖 11 中所示的。

單一的 ^{7}Li MAS NMR 貢獻和更長的 T1 值兩者都證明了當與 LCO-1、LCO-3 和 LCO-4 相比時在 Ex1、Ex2、Ex3 和 Ex4 中較低濃度的結構缺陷。

表 6：不同樣品的自旋晶格弛豫時間 T1 值

名稱	貢獻數目	NMR T1值(s)
LCO-1	多重	未定義
Ex1	單一	1.1
Ex2	單一	1.0
LCO-3	多重	未定義
Ex3	單一	0.3
LCO-4	多重	未定義
Ex4	單一	0.4

總之，^{7}Li MAS NMR、XPS 分析和電導率允許毫無疑義地做出對 Ex1、Ex2、Ex3 和 Ex4 材料的結構的描述，該結構包含：一具有 Li 化學計量控制的內芯，其中 Li 佔據了由三價反磁性金屬例如低自旋 $Co^{3+}(t_{2g}^{6}e_{g}^{0})$和 Al^{3+}所包圍的單一位點；以及一電子絕緣的表面，該表面包含無機金屬氧化物（包含 Mg、Ti、Si、Co 和 Li）。

電化學性能：

Ex1-4 的電化學的性能在表 7 中示出。與 LCO-1、LCO-3 和 LCO-4 相比，電化學特性出乎意料地得以改進。在 4.3 V 下，Ex1、Ex2、Ex3 和 Ex4 示出了非常小的不可逆容量以及與 LCO-1、LCO-3 和 LCO-4 相比更好的倍率性能。Ex1、Ex2、Ex3 和 Ex4 的 4.5 v 高電壓性能得到增強並且其特徵係非常高的容量以及非常良好的循環壽命。Ex1、Ex2、Ex3 和 Ex4 的 4.6 V 的性能係異常的（其

中在 1C 下容量衰減低於 40%）並且在諸位作者的知識範圍內在文獻中是不等同的。該等數據表明了化學計量控制的 $LiCo_{1-x}M_xO_2$ 的在如藉由 ^7Li MAS NMR 證明的較低缺陷濃度與改進的高電壓特性之間的完美關係。

Ex1、Ex2、Ex3 和 Ex4 的關於 4.5 V 和 4.6 V 在 0.1C 下的能量密度（定義爲壓制密度、平均電壓和放電容量的乘積）在與 LCO-1、LCO-2 和 LCO-3 相比時分別得到增強。高能量密度與改進的循環壽命的關聯使得 Ex1、Ex2、Ex3 和 Ex4 適合於例如便攜電子裝置的應用。人們可以注意到 Ex4 的容量衰減，儘管與 LCO-4 相比顯著地得到提高，但仍然高於 Ex1、Ex2 和 Ex3。這種結果係 Ex4 的更低顆粒尺寸的直接結果，這引起了更薄的表面層（因爲添加的 Mg 和 Ti 的量對於所有的樣品是類似的），從而提供了對電解質降解更小的保護。

表 7：在 4.5V 和 4.6V 下的電化學特性

實驗	電壓(*)	Qirr (%)	3C倍率性能 (%)	DQ7 (mAh/g)	DQ8 (mAh/g)	在0.1 C下的容量衰減 (%)	在1 C下的容量衰減 (%)	在0.1 C下的能量密度 (mWh/cm^3)
LCO-1	4.5-3.0V	4.3	88.4	184.1	173.7	21.0	26.3	2807
	4.6-3.0V			202.1	181.2	130.9	164.2	3135
Ex1	4.5-3.0V	1.9	93.2	190.4	187.7	0.0	2.1	2900
	4.6-3.0V			225.0	221.4	23.8	36.0	3485
Ex2	4.5-3.0V	1.7	93.0	189.9	187.1	0.0	1.5	2893
	4.6-3.0V			224.4	220.8	12.2	24.7	3476
LCO-3	4.5-3.0V	3.5	87.7	184.5	171.9	25.9	36.6	2834
	4.6-3.0V			194.2	174.7	115.2	162.2	3027
Ex3	4.5-3.0V	2.5	91.6	189.7	184.1	0.4	2.0	3002
	4.6-3.0V			219.7	213.9	3.2	8.9	3532
LCO-4	4.5-3.0V	2.0	94.7	189.6	184.5	11.68	15.62	2645
	4.6-3.0V			220.9	209.7	136.4	187.4	3134
Ex4	4.5-3.0V	1.9	97.4	196.1	193.9	4.19	6.28	2724
	4.6-3.0V			229.2	225.5	95.2	138.7	3239

(*)係指按照測量技術的表，其中使用 4.5 亦或 4.6 V 作爲充電條件的截止值

表 8 示出了 Ex4 和 LCO-4 在 4.4 V 下的放電容量、C 倍率性能以及平均電壓。在 15 C，在與 LCO-4 相比時，Ex4 的 C 倍率和平均電壓得以提高從而導致了比能量 Es 增加約 4%，該比能量定義爲平均放電電壓與放電容量乘積。Ex4，由於以改進的循環壽命和比能量爲特徵，是高度適合於高功率的應用，在該等應用中要求在高 C 倍率下保持高的比能量。

表 8：LCO-4 和 Ex4 在 4.4 V 下的放電容量、C 倍率特性、

在 15C 下平均電壓<V>和比能量 Es

樣品	DQ1	1C (%)	5C (%)	10C (%)	15C (%)	20C (%)	<V>	Es mWh/g
LCO-4	172.9	97.3	94.6	93.2	91.9	90.1	3.76	597
Ex4	173.1	99.0	96.8	95.2	94.0	92.8	3.81	620

實例 6：

這個實例將證明其他的表面組成也是有可能的，包括 4d 元素，例如 Zr 或 Nb，以及稀土元素，例如 Nd 和 Er。具有 Li：M = 1.00 ± 0.01 以及含 Mg、Ti、Zr、Nb、Nd 和 Er 的絕緣表面的該等樣品具有非常良好的高電壓特性。

LCO-6 的製備：現有技術的鈦和鎂摻雜的 $LiCoO_2$（記錄爲 LCO-6）借助標準的高溫固態合成藉由將該 Co_3O_4 與 TiO_2、MgO 和 Li_2CO_3 粉末進行乾混合來獲得。LCO-6 包含 0.25 mol%鈦以及 0.25 mol%的鎂。對於該共混物所使用的典型的 Li：Co 莫耳比係 1.10。LCO-6 的平均顆粒尺寸係 18 μm，如在圖 17a 的 SEM 圖像中示出的。LCO-6 在燒制之後如藉由 ICP 測量的最終 Li：Co 的莫耳比係 1.0707 並且被用於設定對於實例 6a、6b、6c 和 6d 的 Li:(Co+Al)=1.000 比率。

實例 6a、6b、6c 和 6d 的製備。

實例 6a 藉由在第一步驟中混合 LCO-6 與奈米尺寸的 ZrO_2 粉末來製備。在一第二步驟中，將 89.046 wt%的

LCO-6/ZrO_2與 10.954 wt% Co_3O_4（3 μm 平均顆粒尺寸）進行混合。向 Co_3O_4 中加入 Li_2CO_3、Al_2O_3、TiO_2 和 MgO 粉末以將最終的莫耳比率調整如下：Li : (Co + Al) = 1.000 和 Al = 0.180 mol%、Ti = 0.283 mol%、Mg = 0.348 mol% 以及 Zr = 0.200 mol%，是針對 Co 的含量表達的。將這種均勻混合物置於一氧化鋁坩堝中並且在恆定空氣流下在 980℃下加熱 12 小時。冷卻之後，將得到的粉末（Ex6a）過篩並且表徵。發現 Ex6a 的平均顆粒尺寸係 16 μm 並且獲得了一雙峰分佈，類似於在圖 4 中示出的那個。

實例 6b 藉由在第一步驟中將 LCO-6 與微米尺寸的 Nb_2O_5 粉末進行混合來製備。在一第二步驟中，將 89.046 wt%的 LCO-6/Nb_2O_5與 10.954 wt% Co_3O_4（3 μm 平均顆粒尺寸）進行混合。向 Co_3O_4 中加入 Li_2CO_3、Al_2O_3、TiO_2 和 MgO 粉末以將最終的莫耳比率調整如下：Li : (Co + Al) = 1.000 和 Al = 0.180 mol%、Ti = 0.283 mol%、Mg = 0.348 mol%以及 Nb = 0.200 mol%，是針對 Co 的含量表達的。將該均勻混合物置於一氧化鋁坩堝中並且在恆定空氣流下在 980℃下加熱 12 小時。冷卻之後，將得到的粉末（Ex6b）過篩並且表徵。發現 Ex6b 的平均顆粒尺寸係 16 μm 並且獲得了一雙峰分佈，類似於在圖 4 中示出的那個。

藉由在第一步驟中將 89.046 wt%的 LCO-6 和 10.954 wt% Co_3O_4（3 μm 平均顆粒尺寸）與六水合硝酸鈰進行濕

混合來製備實例 6c。將 12.146 g 的六水合硝酸釹溶解在 100 mL 的去離子水中並且加入到 2 kg 的 LCO-6 和 Co_3O_4 混合物中。將該混合物置於一瓶子中並且藉由旋轉該瓶子均化過夜。然後將該混合物在 120℃下乾燥並且 SEM 圖像示出了基於釹的顆粒附著到 LCO-6 和 Co_3O_4 顆粒的表面上，如圖 17b 所示的。在一第二步驟中，加入 Li_2CO_3、Al_2O_3、TiO_2 和 MgO 粉末以將最終的莫耳比率調整如下：Li : (Co + Al) = 1.000 和 Al = 0.180 mol%、Ti = 0.283 mol%、Mg = 0.348 mol% 以及 Nd = 0.115 mol%，是針對 Co 的含量表達的。將該均勻混合物置於一氧化鋁坩堝中並且在恆定空氣流下在 980℃下加熱 12 小時。冷卻之後，將得到的粉末（Ex6c）過篩並且表徵。發現 Ex6c 的平均顆粒尺寸係 16 μm 並且獲得了一雙峰分佈，類似於在圖 4 中示出的那個。

藉由在第一步驟中將 89.046 wt%的 LCO-6 和 10.954 wt% Co_3O_4（3 μm 平均顆粒尺寸）與五水合硝酸鈰進行濕混合來製備實例 6d。

將 10.603 g 的五水合硝酸鈰溶解在 100 mL 的去離子水中並且加入到 2 kg 的 LCO-6 和 Co_3O_4 混合物中。將該混合物置於一瓶子中並且藉由旋轉該瓶子均化過夜。然後將該混合物在 120℃下乾燥並且 SEM 圖像示出了基於鈰的顆粒附著到 LCO-6 和 Co_3O_4 顆粒的表面上，如圖 17c 所示的。在一第二步驟中，加入 Li_2CO_3、Al_2O_3、TiO_2 和 MgO 粉末以將最終的莫耳比率調整如下：Li : (Co + Al) =

1.000 和 Al = 0.180 mol%、Ti = 0.283 mol%、Mg = 0.348 mol%以及 Er = 0.114 mol%，是針對 Co 的含量表達的。將該均勻混合物置於一氧化鋁坩堝中並且在恆定空氣流下在 980℃下加熱 12 小時。冷卻之後，將得到的粉末（Ex6d）過篩並且表徵。發現 Ex6d 的平均顆粒尺寸係 16 μm 並且獲得了一雙峰分佈，類似於在圖 4 中示出的那個。

表 9 和 10 示出了 LCO-6 和 Ex6a-6d 在 4.5 和 4.6 V 下的電化學特性。表 11 示出了 LCO-6 和 Ex6a-6d 的物理特性。LCO-6 樣品，包含大的 Li 過量，具有在 4.5 V 下差的電化學性能，伴隨著低容量和高衰減率。LCO-6 還包含大量的 C 和鹼雜質。具有 Li: (Co + Al) = 1.000 的 Ex6a-6d 具有非常低的電導率以及非常低的 C 和鹼雜質含量。該等樣品因此具有非常低的電導率，比 LCO-6 低 4 到 5 個數量級，因爲表面富含元素，例如 Mg、Ti、Zr、Nb、Nd 和 Er。與 LCO-6 相比，在 4.5 和 4.6 V 兩者下的電化學性能係異常的，具有非常高的容量（由於 Li : (Co + Al) = 1.000）以及改進的穩定性（由於絕緣表面層）。最後，因爲 Ex6a-6d 的特徵係雙峰分佈，與 LCO-6 相比，壓制密度改進了至少 + 0.5 g/cm^3。

如在表 11 中示出了不同材料的表面鹼和碳含量，對於 Ex6a-d 當與 LCO-6 相比時，在第二燒制之後鹼和碳的含量大大降低。這個結果如藉由圖 17a 上的 SEM 所證實的支援了 LCO-6 的表面部分地被未反應的過量 Li 鹽（例

如 LiOH 和 Li_2CO_3）的粉塵覆蓋，以及 Ex6a-d 的表面絕大多數不含此類雜質。

表 9：LCO-6 和 Ex6a-6d 的 4.5V 電化學性能和電導率

實例	Qirr (%)	3C倍率 (%)	DQ7 (mAh/g)	DQ8 (mAh/g)	在0.1 C下的容量衰減 (%)	在1 C下的容量衰減 (%)	在25℃下的電導率 (S/cm)
LCO-6	3.5	88.1	184.3	171.8	27.6	39.9	7.56E-03
Ex6a	1.6	93.6	192.6	188.2	5.9	12.7	2.13E-07
Ex6b	1.5	94.2	192.2	188.0	12.1	24.1	1.25E-08
Ex6c	1.8	93.5	192.3	187.9	5.2	9.0	9.95E-06
Ex6d	1.7	93.7	193.0	188.7	3.7	6.7	2.17E-06

表 10：Ex6a-6d 的 4.6 V 電化學性能

實例	Qirr (%)	3C 倍率 (%)	DQ7 (mAh/g)	DQ8 (mAh/g)	在 0.1 C 下的容量衰減 (%)	在 1 C 下的容量衰減 (%)
Ex6a	1.6	93.5	227.1	222.6	27.7	49.3
Ex6b	1.5	93.9	224.6	220.0	28.9	51.8
Ex6c	1.9	93.1	226.2	221.2	33.0	49.2
Ex6d	1.6	93.6	226.6	222.3	23.1	37.0

表 11：LCO-6 和 Ex6a-6d 的物理特性

實例	C含量(ppm)	鹼含量(μmol/g)	BET(m^2/g)	壓制密度(g/cm^3)
LCO-6	392	105.67	0.272	3.801
Ex6a	15	4.40	0.231	3.859
Ex6b	20	5.50	0.222	3.877
Ex6c	7	3.20	0.217	3.914
Ex6d	12	3.40	0.218	3.874

實例 7：

這個實例將證明不含 Mg 和 Ti 的 $Li_{1.00}CoO_2$ 具有非常高的放電容量以及良好的倍率性能，但是由於沒有形成絕緣保護層，與 Ex1~6 相比具有更高的電導率和更差的高電壓循環穩定性。

LCO-7 的製備：現有技術的 $LiCoO_2$（記錄爲 LCO-7）借助一標準的高溫固態合成藉由在大規模生產上將該 Co_3O_4 與 Li_2CO_3 粉末進行乾混合來獲得。對於該共混物所使用的典型的 Li:Co 莫耳比係 1.07。LCO-7 的平均顆粒尺寸係 19 μm。LCO-7 在燒制之後如藉由 ICP 測量的最終 Li：Co 莫耳比係 1.040，並且被用於對於實例 7a、7b、7c 和 7d 設定 Li：Co = 1.010、1.000、0.990 和 0.980 比率。

實例 7a、7b、7c 和 7d 藉由將 LCO-7 和 Co_3O_4 粉末按以下 wt%比率：（97.60，2.40）、（96.82，3.18）、（96.06，3.94）和（95.31，4.69）進行混合來製備，以將 Li：Co 比率分別調整至 1.010、1.000、0.990 和 0.980。將該均勻混合物置於一氧化鋁坩堝中並且在恆定空氣流下在 980℃下加熱 12 小時。冷卻之後，將得到的粉末（Ex7a 至 Ex7d）過篩並且表徵。

LCO-7 在 4.5 V 下以及 Ex7a-7d 在 4.6 V 下的電化學性能以及電導率值在表 12 中示出。

表 12：LCO-7 在 4.5V 下以及 Ex7a-7d 在 4.6 V 下電化學性能和電導率

實例	Li:Co	DQ1 (mAh/g)	極化度 (mV)	Qirr (%)	3 C倍率 (%)	在0.1 C下的容量衰減 (%)	在1 C下的容量衰減 (%)	在25℃下的電導率 (S/cm)
LCO-7	1.04	155.4	400	4.5	74.5	53.6	95.5	1.40E-03
Ex7a	1.01	157.6	141	3.9	86.6	80.1	137.3	1.72E-04
Ex7b	1.00	161.7	169	1.8	89.8	57.0	109.6	1.96E-04
Ex7c	0.99	160.5	559	1.0	92.7	16.8	24.0	9.00E-03
Ex7d	0.98	159.7	669	1.0	92.4	15.3	21.5	1.08E-02

放電容量 DQ1 在 Li：Co = 1.00 具有侷部最大值，而當 Li:Co 降低時 C 倍率和 4.6 V 穩定性連續地提高。與實例 5 相反，當 Li：Co 降低時電導率不會顯著降低，因爲在顆粒的表面處沒有形成絕緣表面。絕緣表面層（通常提供了對抗不想要的與電解質的副反應的遮罩）的缺乏解釋了爲什麼 4.6 V 穩定性不如特徵爲這種絕緣保護層的其他實例好。當 Li:Co < 1.00 時，於是穩定性改進了，因爲痕量的 CoO_x（x~4/3）形成在顆粒的表面上並且開始提供針對寄生反應的有效遮罩。然而，DQ1 降低了，並且極化度（定義爲在第 1 次循環時充電和放電過程中的平均電壓之差）急劇地增加。

實例 8：

這個實例將證明當 Mg 含量增加時表面層的絕緣性質增加。增加 $Li_{1.00}CoO_2$ 內芯的表面層的絕緣特性，允許改進該等材料的安全性。

實例 8a、8b、8c 和 8d 的製備：實例 8a、8b、8c、和 8d 以與 Ex3 相同的方式製備，除了沒有添加 Al 並且加入足量的 MgO 以將 Mg 的含量分別調整爲 0.22 mol%、0.48 mol%、0.75 mol%以及 1.00 mol%。

實例 8a、8b、8c 和 8d 的電導率在表 13 中示出。在 Mg 的含量增加時電導率連續地下降，意味著含 Mg 和 Ti 的表面層的絕緣性質得到增強。作者們認爲當 Mg 增加時，基於 MgO 的表面層的厚度增加，從而產生了改進的絕緣行爲。因爲如在此所示的 Mg 的影響不依賴在表面層中存在的其他元素（例如，Zr、Er、Nd、Nb），該等實驗還證明了對於 N 和 N'摻雜的產品而言提高 Mg 的含量的影響。

表 13：實例 8a、8b、8c 和 8d 的電導率

實例	Mg(mol%)	在25℃下的電導率 (S/cm)
Ex8a	0.22	2.20E-05
Ex8b	0.48	1.54E-06
Ex8c	0.75	1.88E-08
Ex8d	1.00	< 1.00E-08

這種絕緣行爲對安全性的影響已經藉由在 4.5 V 下充電電極上進行的 DSC 實驗進行評估。在充電之後，在一手套箱中拆卸該等紐扣電池並且使用 DMC 洗滌陰極。在洗滌和乾燥之後，將電極用電解質浸泡並且置於一密封的容器中用於 DSC 測量。在 Ex 7b、8b 和 8d 上進行該實驗

並且數據在圖 18 中示出（示出了針對溫度的熱流（W/g））。Ex7b 示出了最高峰，接著是 Ex8b，最低峰係 Ex8d。

Ex7b 不以任何絕緣保護表面層爲特徵並且 DSC 實驗的特徵在於尖銳的放熱貢獻。這係帶電的材料與電解質的快速並且強烈的寄生反應的結果。當 Mg 的含量從 8b 至 8d 增加時，放熱貢獻被加寬並且朝更高的 T 移動，意味著藉由在顆粒表面處的絕緣保護層將電解質的分解作用的強度降了下來。

實例 9：

實例 9 的製備：將 89.046 wt%的 LCO-6 與 10.954 wt% Co_3O_4（3 μm 平均顆粒尺寸）進行混合來製備實例 9。向 Co_3O_4 中加入 Li_2CO_3、Al_2O_3、TiO_2 和 MgO 粉末以將最終的莫耳比率調整如下：Li : (Co + Al) = 1.000 和 Al = 0.180 mol%、Ti = 0.283 mol%、Mg = 0.348 mol%，針對 Co 含量表達。將該均勻混合物置於一氧化鋁坩堝中並且使用大規模生產設備在恆定空氣流下在 980℃下加熱 12 小時。冷卻之後，將產生的粉末（Ex9）過篩並且表徵。發現 Ex9 的平均顆粒尺寸係 16 μm 並且獲得了一雙峰分佈。

Ex9 具有 1.01E-05 S/cm 的電導率、3.88 g/cm^3 的壓制密度、在 4.5 V 下 194.1 mAh/g 的 DQ7 以及 3.1%的 1 C 容量衰減率。將 Ex9 裝配到一個 800 mAh 聚合物型燃料電池中，使用石墨陽極和在½體積比的 EC（碳酸亞乙酯）

和 DEC（碳酸二乙酯）混合溶劑中濃度爲 1.0 mol/L 六氟磷酸鋰（LiPF6）鹽作爲非水性電解質。隨後，將該電池在於室溫（圖 19a，針對循環數目以 mAh/g 給出容量）和（圖 19b）45℃度兩個溫度下以 1 C 充電和 1 C 放電速率在 4.35 與 3.0 V 之間循環 500 次。每 50 次循環，進行 0.2C 的慢循環以評估電池的極化度增加。將 Ex9（圖中的上面的線）與現有技術的 $LiCoO_2$ 參比（下面的線）相比。Ex9 的特徵係改進的初始容量，在 1 C 與 0.2 C 循環之間更小的極化度增加以及在 500 次循環後更好的容量保留。該等差異係由顆粒內芯的 Li：(Ca + Al)比率的差產生的，其中在 Ex9 的情況下，不含鋰化學計量缺陷的內芯提供了更好的放電容量以及更高的倍率性能。Ex9 與參比的差由於在顆粒表面的更小的電解質氧化而在 45℃下被擴大。在 Ex9 的顆粒表面處的絕緣層提供了針對電解質氧化的有效保護，從而導致了改進的容量保留。

人們可以推斷在如本發明中描述的將 Li 化學計量的內芯與保護絕緣層的結合對於商業大規模應用（例如可攜式電子裝置）係非常有希望的。

申請專利範圍

1.一種用作可充電電池中的陰極材料之鋰金屬氧化物粉末，由一內芯材料以及一表面層組成，該內芯具有一層狀晶體結構，該晶體結構由元素 Li、金屬 M 以及氧組成，其中該 Li 與 M 的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之間，並且較佳的是在 0.99 與 1.00 之間，其中該金屬 M 具有式 $M = Co_{1-a} M'_a$，其中 $0 \leq a \leq 0.05$，較佳的是 $0 < a \leq 0.03$，並且更佳的是 $0 < a \leq 0.01$，其中 M'係由 Al、Ga 和 B 組成的組中的任一種或多種金屬；並且該表面層由該內芯材料元素與無機 N-以及 N'-基氧化物的一混合物組成，其中 N 係由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Sn、Sb、Na、Zn、和 Si 組成的組中的任一種或多種金屬；並且其中 N'係由 4d 過渡金屬和稀土金屬組成的組中的任一種或多種金屬。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之鋰金屬氧化物粉末，其中 N'係由 Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sc、Ce、Pr、Nd、Gd、Dy、Yb 和 Er 組成的組中的任一種或多種金屬。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之鋰金屬氧化物粉末，具有的平均顆粒尺寸 D50 爲至少 5 μm、較佳的是至少 10 μm、並且更佳的是至少 15 μm。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之鋰金屬氧化物粉末，其中該表面層的厚度係小於 100 nm。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之鋰金屬氧化物粉末，其中該表面層進一步包含小於 2000 ppm 的 LiF、

S

Li_3PO_4和 Li_2SO_4中的任一種或多種。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之鋰金屬氧化物粉末，其中該內芯中的金屬係反磁性的。

7.如申請專利範圍第 6 項所述之鋰金屬氧化物粉末，其中在該內芯中，Li 佔據了被三價反磁性金屬包圍的晶格位點。

8.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之鋰金屬氧化物粉末，具有的壓制密度係至少 3.40 g/cm^3、較佳的是至少 3.70 g/cm^3、並且最佳的是至少 3.80 g/cm^3。

9.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之鋰金屬氧化物粉末，當用作陰極中的活性組分時具有的可逆電極容量係至少 200 mAh/g、較佳的是 210 mAh/g 並且最佳的是 215 mAh/g，該陰極係在 25℃以 0.1 C、並且較佳的是以 1 C 的放電速率在 3.0 與 4.6 V 之間相對於 Li^+/Li 進行循環。

10.如申請專利範圍第 9 項所述之鋰金屬氧化物粉末，具有的 1C 倍率容量衰減值係低於 60%、較佳的是低於 40%。

11.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之鋰金屬氧化物粉末，其中 M'由 Al 組成，該 Al 含量係在 0.1 mol%與 1 mol%之間，其中 N 由 Mg 和 Ti 組成，該 Mg 含量係在 0.1 mol%與 1 mol%之間並且該 Ti 含量係在 0.1 mol%與 0.5 mol%之間，並且其中 N'由 Zr、Nd、Er 和 Nb 中的任一種組成，該 N'含量係在 0.1 mol%與 1 mol%之間之間，並且較佳的是在 0.1 mol%與 0.5 mol%之間。

12.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之鋰金屬氧化物粉末，具有的總鹼含量係小於 50 μmol/g、較佳的是小於 25 μmol/g、並且更佳的是小於 10 μmol/g。

13.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之鋰金屬氧化物粉末，具有的碳含量係小於 50 ppm、較佳的是 < 35 ppm 並且更佳的是 ≤ 25 ppm。

14.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之鋰金屬基粉末，具有的電導率係小於 10^{-4} S/cm、較佳的是小於 10^{-5} S/cm。

15.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之鋰金屬粉末，其中該表面層係基本上不含鋰鹽的，例如 Li_2CO_3 和 LiOH。

16.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之鋰金屬粉末，其中該粉末具有雙峰顆粒形狀分佈，其中該小顆粒尺寸部分具有 D50 ≤ 5 μm 並且是在 3 Vol%至 20 Vol%之間，並且其中該大顆粒尺寸部分具有 D50 ≥ 12 μm，較佳的是 D50 ≥ 15 μm。

17.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之鋰金屬粉末，其中該粉末具有雙峰顆粒形狀分佈，其中該小顆粒尺寸部分的模式與該大顆粒尺寸部分的模式之比係小於 1/3、較佳的是小於 1/4 並且更佳的是小於 1/5。

18.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之鋰金屬粉末，其中該內芯材料基本上不含氧空位並且在該層狀晶體結構的 MO_2 層中不含 Li 對 M 的取代。

19.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之鋰金屬粉末，其中該內芯材料基本上不含順磁性金屬，例如 Co^{2+}以及中自旋 Co^{3+}和 Co^{4+}。

20.一種用於製造鋰金屬氧化物粉末的方法，該金屬 M 具有式 $M = Co_{1-a} M'_a$，其中 $0 \leq a \leq 0.05$，較佳的是 $0 \leq a \leq 0.01$，其中 M'係由 Al、Ga 和 B 組成的組中的任一種或多種金屬，該方法包括以下步驟：

- 提供第一含 Co 或含 Co 和 M'的以及第一含 Li 的先質粉末的一第一混合物，該第一混合物具有的 Li 與金屬的莫耳比係 > 1.01，

- 將該第一混合物在一含氧氣氛中在至少 600℃的溫度 T_1 下進行燒結，由此獲得一富含 Li 的鋰金屬氧化合物，

- 提供一第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末，並且

- 將該富含 Li 的鋰金屬氧化合物與該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末進行混合，由此獲得一第二混合物，其中該 Li 與 M 的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之間，並且較佳的是在 0.99 與 1.00 之間，並且

- 將該第二混合物在一含氧氣氛中在至少 600℃的溫度 T_2 下進行燒結。

21.一種用於製造鋰金屬氧化物粉末的方法，該鋰金屬氧化物粉末，由一內芯材料以及一表面層組成，該內芯材料具有一層狀晶體結構，該結構由元素 Li、金屬 M 以及氧組成，其中該 Li 與 M 的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之

間，並且較佳的是在 0.99 與 1.00 之間，其中該金屬 M 具有式 $M = Co_{1-a} M'_a$，其中 $0 \leq a \leq 0.05$，較佳的是 $0 < a \leq 0.01$，其中 M'係由 Al、Ga 和 B 組成的組中的任一種或多種金屬；並且該表面層由該內芯材料元素與無機 N-以及 N'-基氧化物的一混合物組成，其中 N 係由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Sn、Sb、Na、Zn、和 Si 組成的組中的任一種或多種金屬；並且其中 N'係由 4d 過渡金屬和稀土金屬組成的組中的至少一種金屬，

該方法包括以下步驟：

- 提供一第一含 Co 或含 Co 和 M'以及一第一含 Li 的先質粉末的第一混合物，該第一混合物具有的 Li 與 M 金屬的莫耳比係 > 1.01，

- 將該第一混合物在一含氧氣氛中在至少 600℃的溫度 T_1 下進行燒結，由此獲得一富含 Li 的鋰金屬氧化合物，

- 提供一第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末，

- 將該富含 Li 的鋰金屬氧化合物與該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末進行混合，由此獲得一第二混合物，其中該 Li 與 M 的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之間，並且較佳的是在 0.99 與 1.00 之間，並且

- 將該第二混合物在一含氧氣氛中在至少 600℃的溫度 T_2 下進行燒結；

其中該第一含 Co 或含 Co 和 M'的、該第一含 Li 的、以及該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末中的任一種或

多種進一步包含由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Sn、Sb、Na、Zn 和 Si 組成的組中至少一種元素；並且其中該第一含 Co 或含 Co 和 M'的、該第一含 Li 的、以及該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末中的任一種或多種進一步包含由 4d 過渡金屬和稀土金屬組成的組中的至少一種金屬。

22.一種用於製造鋰金屬氧化物粉末的方法，該鋰金屬氧化物粉末由一內芯材料以及一表面層組成，該內芯材料具有一層狀晶體結構，該結構由元素 Li、金屬 M 以及氧組成，其中該 Li 與 M 的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之間，並且較佳的是在 0.99 與 1.00 之間，其中該金屬 M 具有式 $M = Co_{1-a} M'_a$，其中 $0 \leq a \leq 0.05$，較佳的是 $0 \leq a \leq 0.01$，其中 M'係由 Al、Ga 和 B 組成的組中的任一種或多種金屬；並且該表面層由該內芯材料元素與無機 N-以及 N'-基氧化物的一混合物組成，其中 N 係由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Sn、Sb、Na、Zn、和 Si 組成的組中的任一種或多種金屬；並且其中 N'係由 4d 過渡金屬和稀土金屬組成的組中的至少一種金屬，

該方法包括以下步驟：

- 提供一第一含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末以及一第一含 Li 的先質粉末的第一混合物，該第一混合物具有的 Li 與 M 金屬的莫耳比係 > 1.01，

- 將該第一混合物在一含氧氣氛中在至少 600℃的溫度 T_1 下進行燒結，由此獲得一富含 Li 的鋰金屬氧化合

物，

- 將該富含 Li 的鋰金屬氧化合物與由 4d 過渡金屬和稀土金屬組成的組中的至少一種金屬的氧化物或鹽進行混合，由此獲得一第二混合物，

- 提供一第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末，並且

- 將第二混合物與該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末進行混合，由此獲得一第三混合物，其中該 Li 與 M 的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之間，並且較佳的是在 0.99 與 1.00 之間，並且

- 將該第三混合物在一含氧氣氛中在至少 600℃的溫度 T_2 下進行燒結，

其中該第一含 Co 或含 Co 和 M'的、該第一含 Li 的、以及該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末中的任一種或多種進一步包含由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Sn、Sb、Na、Zn 和 Si 組成的組中至少一種元素。

23.如申請專利範圍第 21 或 22 項所述之方法，其中該提供第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末的步驟包括以下子步驟：

- 提供一第三含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末，較佳的是不含鋰，

- 提供一第二含 Li 的先質粉末，並且

- 將大量的該第三含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末、和該第二含 Li 的先質粉末進行混合，以獲得該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末，該第二含 Co 或含 Co 和 M'的

S

先質粉末具有的 Li 與金屬的莫耳比係小於 0.9，並且較佳的是小於 0.7，其中該第三含 Co 或含 Co 和 M'的以及該第二含 Li 的先質粉末中的任一者或兩者進一步包含由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Sn、Sb、Na、Zn 和 Si 組成的組中至少一種元素；並且其中該第三含 Co 或含 Co 和 M'的以及該第二含 Li 的先質粉末中的任一者或兩者進一步包含由 4d 過渡金屬和稀土金屬組成的組中的至少一種金屬。

24.如申請專利範圍第 21 或 22 項所述之方法，其中該由 4d 過渡金屬和稀土金屬組成的組中的至少一種金屬屬於由 Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sc、Ce、Pr、Nd、Gd、Dy、和 Er 組成的組。

25.如申請專利範圍第 23 項所述之方法，其中該第一、第二以及第三含 M'的先質粉末中的任一種或多種由 Al_2O_3 組成。

26.如申請專利範圍第 20 至 22 項中任一項所述之方法，其中該第一混合物具有的 Li 與金屬的莫耳比係在 1.02 與 1.12 之間。

27.如申請專利範圍第 21 或 22 項所述之方法，其中該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末中的 Co 或 Co 和 M'與該富含 Li 的鋰金屬氧化合物中的金屬的莫耳比係在 0.01 與 0.30 之間。

28.如申請專利範圍第 20 至 22 項中任一項所述之方法，其中該第一含 Co 或含 Co 和 M'的以及該第一含 Li 的

先質粉末中的任一者或兩者進一步包括碳，並且該富含 Li 的鋰金屬氧化合物具有的碳含量係至少 50 ppm，並且較佳的是至少 100 ppm。

29.如申請專利範圍第 20 至 22 項中任一項所述之方法，其中 a = 0，並且該第一和該第二含 Co 的先質粉末係由氧化鈷、羥基氧化鈷、氫氧化鈷、碳酸鈷以及草酸鈷組成的組中的任一種。

30.如申請專利範圍第 21 或 22 項所述之方法，其中該第一含 Co 或 Co 和 M'的、該第一含 Li 的、以及該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末中的任一種或多種進一步包括 F、P 和 S 中的任一種或多種；並且其中該表面層進一步包含小於 2000 ppm 的 LiF、Li_3PO_4 和 Li_2SO_4 中的任一種或多種。

31.如申請專利範圍第 20 至 22 項中任一項所述之方法，其中該富含 Li 的鋰金屬氧化物與該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末的平均顆粒尺寸之比係至少 3：1，較佳的是至少 4：1 並且最佳的是至少 5：1。

32.一種用於製造鋰金屬氧化物粉末的方法，該鋰金屬氧化物粉末由一內芯材料以及一表面層組成，該內芯材料具有一層狀晶體結構，該結構由元素 Li、金屬 M 以及氧組成，其中該 Li 與 M 的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之間，並且較佳的是在 0.99 與 1.00 之間，其中該金屬 M 具有式 $M = Co_{1-a} M'_a$，其中 $0 \leq a \leq 0.05$，較佳的是 $0 \leq a \leq 0.01$，其中 M'係由 Al、Ga 和 B 組成的組中的任一種或多

種金屬；並且該表面層由該內芯材料元素與無機 N-以及 N'-基氧化物的一混合物組成，其中 N 係由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Sn、Sb、Na、Zn、和 Si 組成的組中的任一種或多種金屬；並且其中 N'係由 4d 過渡金屬和稀土金屬組成的組中的任一種或多種金屬，

該方法包括以下步驟：

- 提供第一含 Co 或含 Co 和 M'的以及第一含 Li 的先質粉末的第一混合物，該第一混合物具有的 Li 與 M 金屬的莫耳比係 > 1.01，

- 將該第一混合物在一含氧氣氛中在至少 600℃的溫度 T_1 下進行燒結，由此獲得一富含 Li 的鋰金屬氧化合物，

- 將該富含 Li 的鋰金屬氧化合物與由 4d 過渡金屬和稀土金屬組成的組中的任一種或多種金屬的氧化物或鹽進行混合，由此獲得一第二混合物，

- 提供一第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末，並且

- 將該第二混合物、該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末、以及由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Sn、Sb、Na、Zn 和 Si 組成的組中的至少一種元素的氧化物進行混合，由此提供一第三混合物，其中該 Li 與 M 的莫耳比係在 0.98 與 1.01 之間，並且較佳的是在 0.99 與 1.00 之間，並且

- 將該第三混合物在一含氧氣氛中在至少 600℃的溫度 T_2 下進行燒結。

33.如申請專利範圍第 32 項所述之方法，其中該由 4d 過渡金屬和稀土金屬組成的組中的至少一種金屬屬於由 Zr、Nb、Er 和 Nd 組成的組。

34.如申請專利範圍第 22 或 32 項所述之方法，其中該由 4d 過渡金屬和稀土金屬組成的組中的任一種或多種金屬的鹽由一水合的硝酸鹽組成。

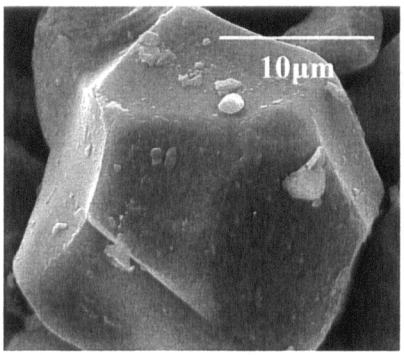
35.如申請專利範圍第 32 項所述之方法，其中該第三混合物進一步包含 Li_2CO_3。

36.如申請專利範圍第 32 或 33 項所述之方法，其中將該第二混合物、該第二含 Co 或含 Co 和 M'的先質粉末以及、由 Mg、Ti、Fe、Cu、Ca、Ba、Sn、Sb、Na、Zn 和 Si 組成的組中的至少一種元素的氧化物進行混合的步驟在於將該第二混合物與 Co_3O_4、MgO、Al_2O_3 和 TiO_2 進行混合。

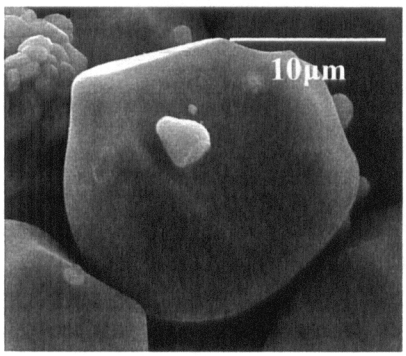
37.如申請專利範圍第 1 至 19 項中任一項所述之鋰金屬氧化物粉末作爲電化學電池中的陰極的用途。

圖 式

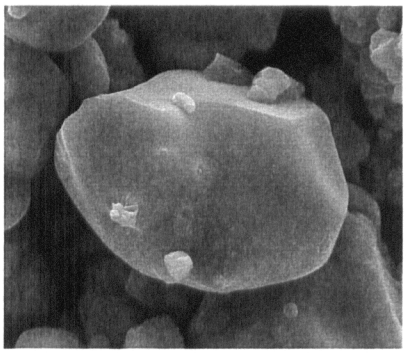
a) LCO-1



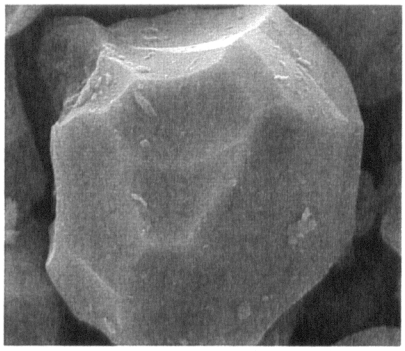
b) 實例 1



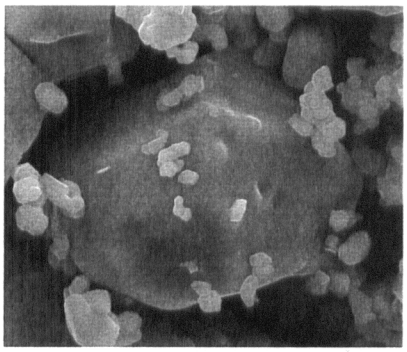
c) 實例 2



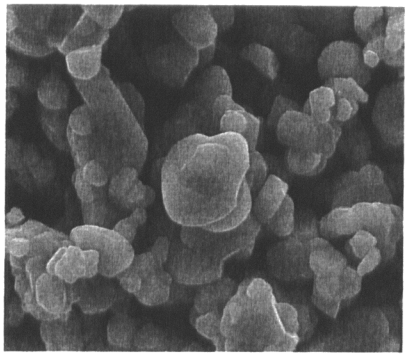
d) LCO-3



e) 實例 3



f) LCO-4



g) 實例 4

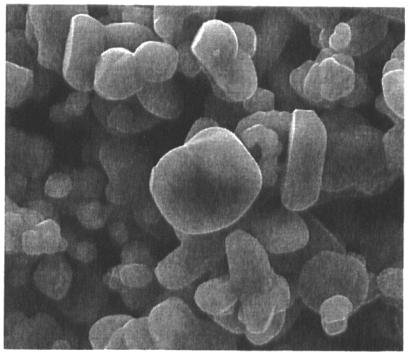


圖 1

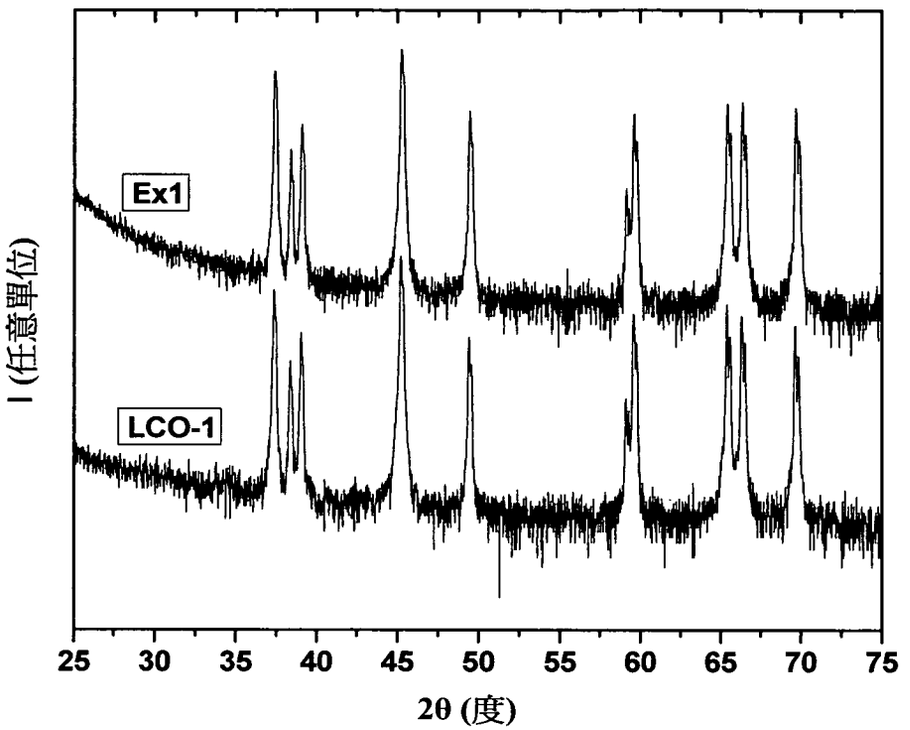


圖 2

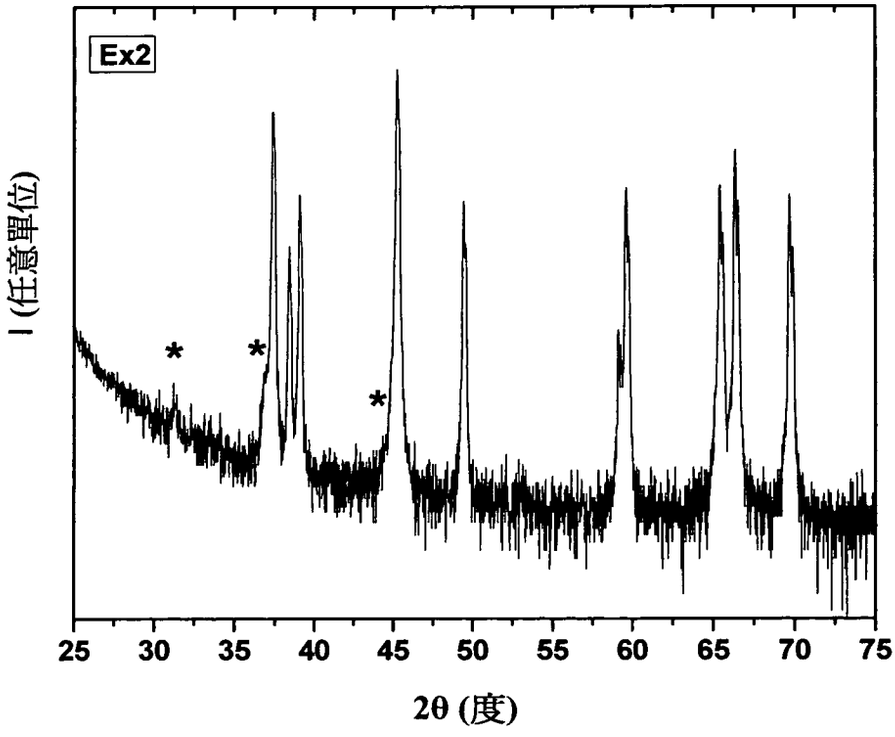


圖 3

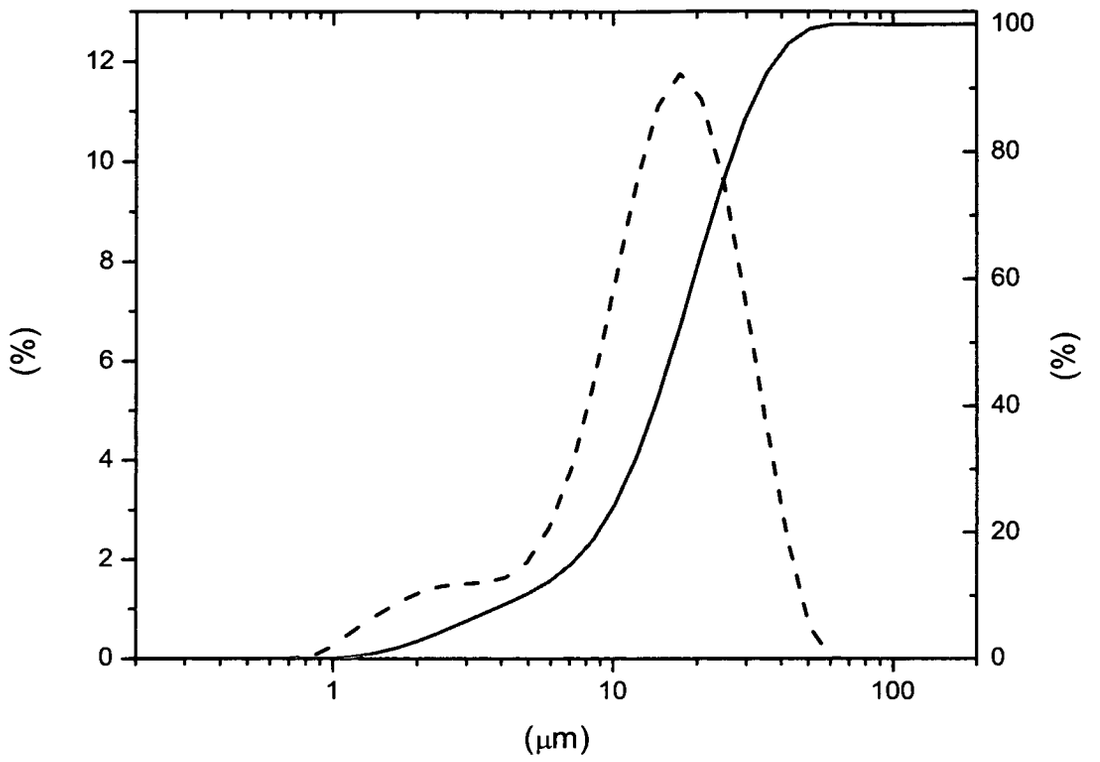


圖 4

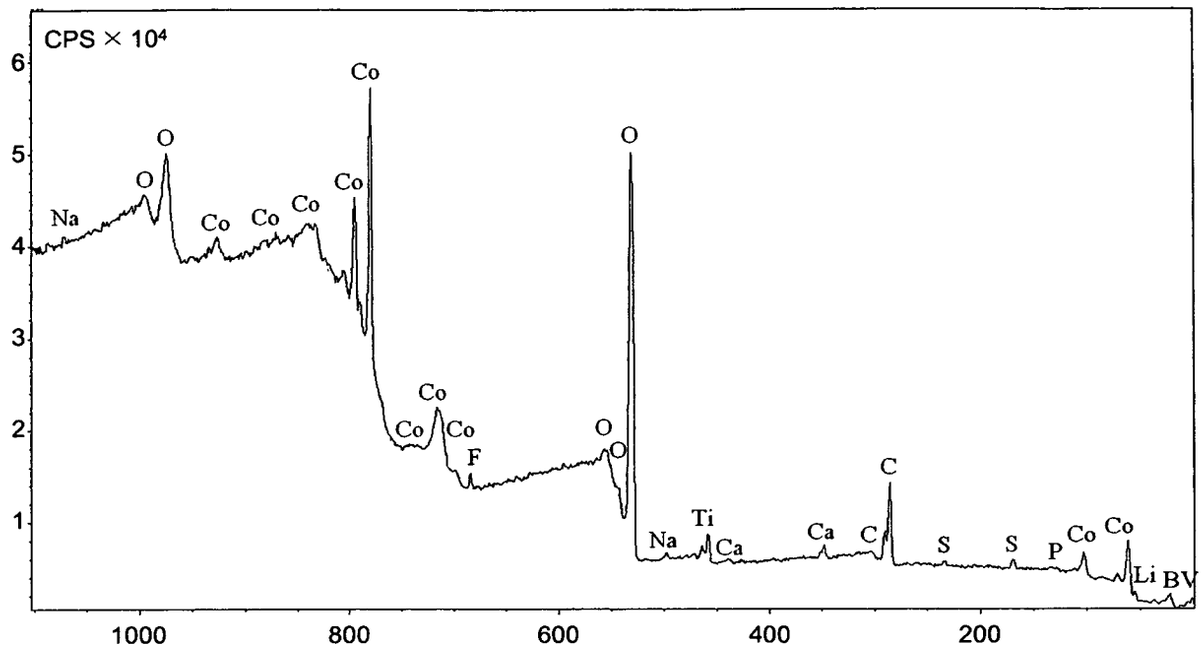

CPS × 10⁴
6
5
4
3
2
1
1000
800
600
400
200
Na
O
O
Co
Co
Co
Co
Co
Co
Co
F
O
O
O
Na
Ti
Ca
Ca
C
C
S
S
P
Co
Co
Li
BV

圖 4(a)

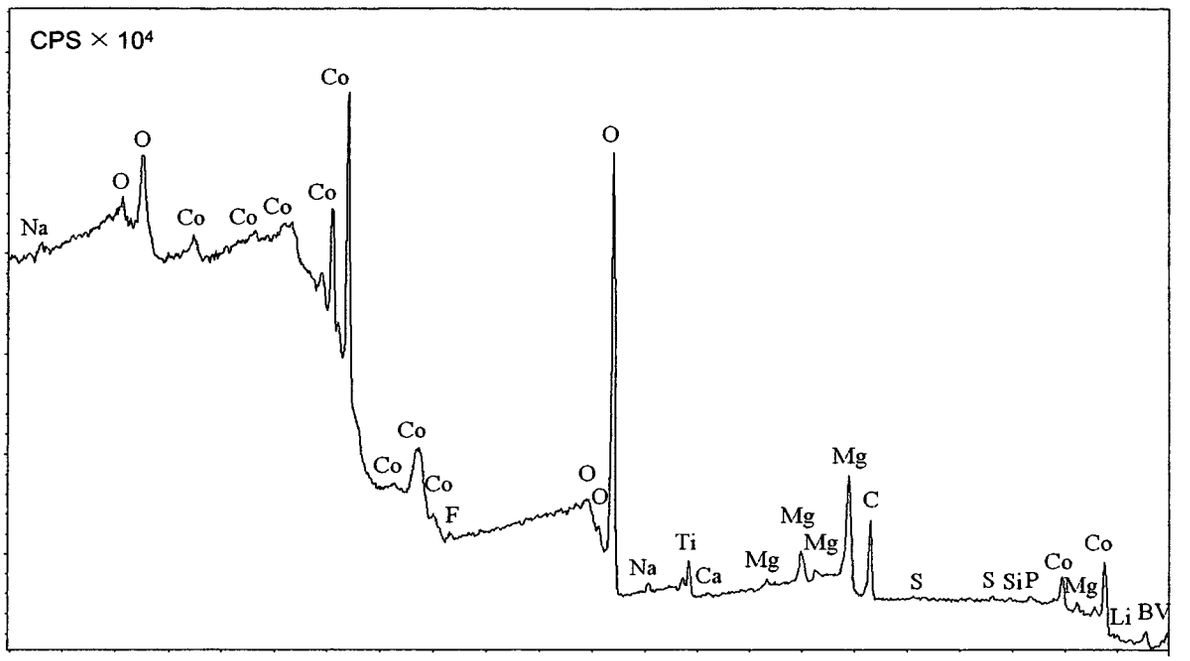

CPS × 10⁴
Co
O
O
Na
Co
Co
Co
Co
Co
Co
Co
F
O
O
O
Na
Ti
Ca
Mg
Mg
Mg
C
S
S SiP
Co
Mg
Co
Li BV

圖 4(b)

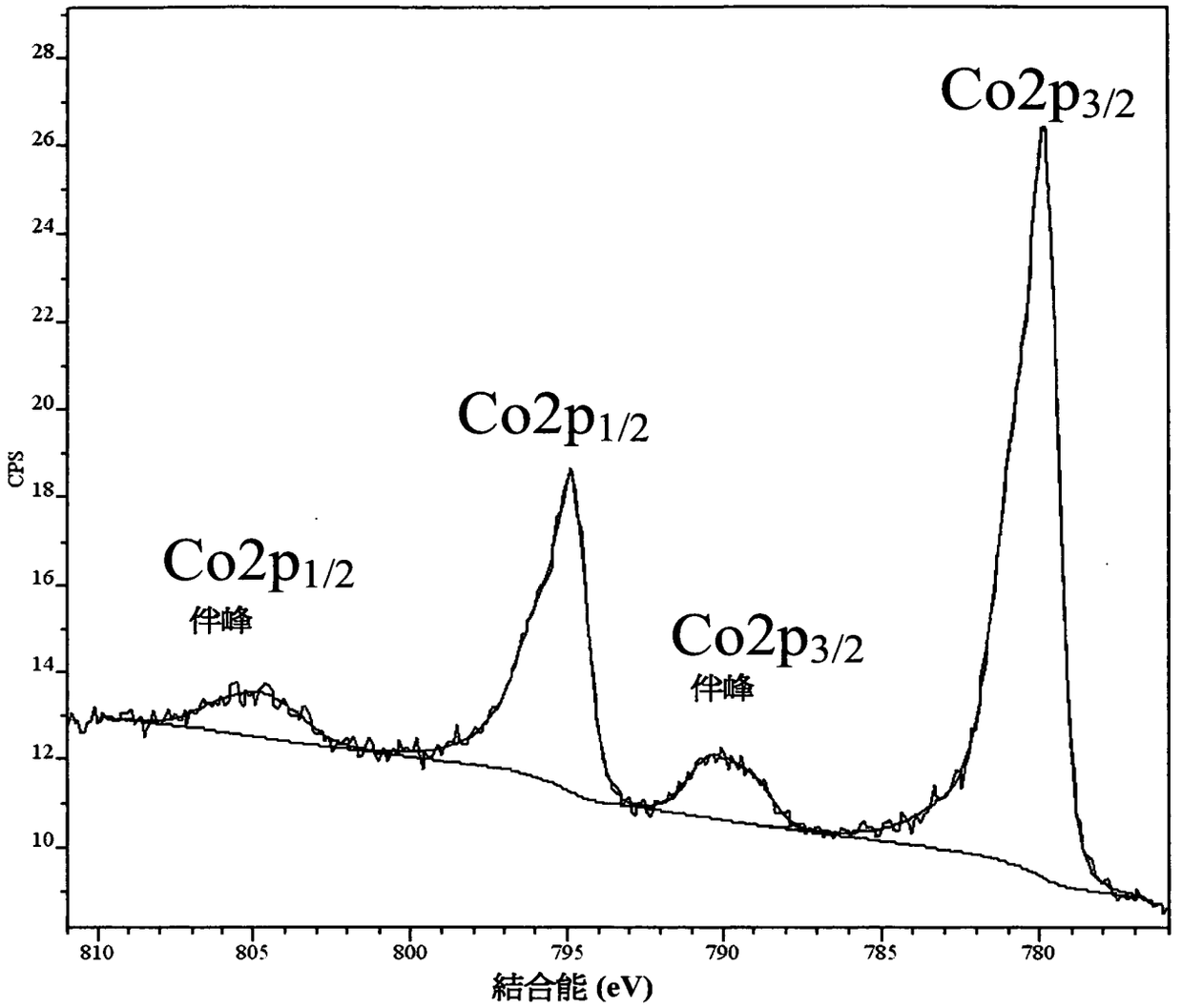

Co2p3/2
Co2p1/2
Co2p1/2
伴峰
Co2p3/2
伴峰
CPS
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10
810
805
800
795
790
785
780
結合能 (eV)

圖 5(a)

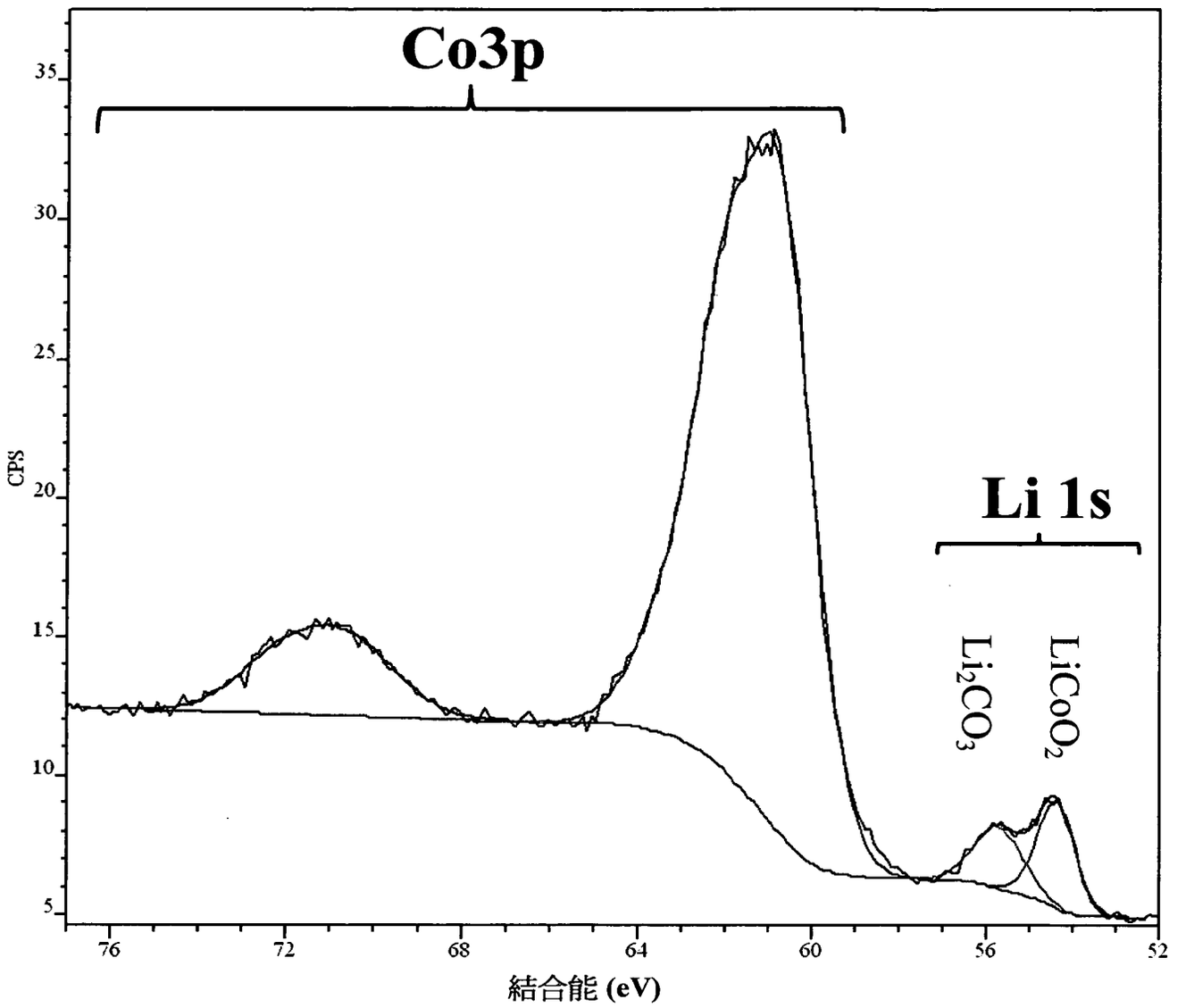

Co3p
Li 1s
Li_2CO_3
$LiCoO_2$
CPS
35
30
25
20
15
10
5
76
72
68
64
60
56
52
結合能 (eV)

圖 5(b)

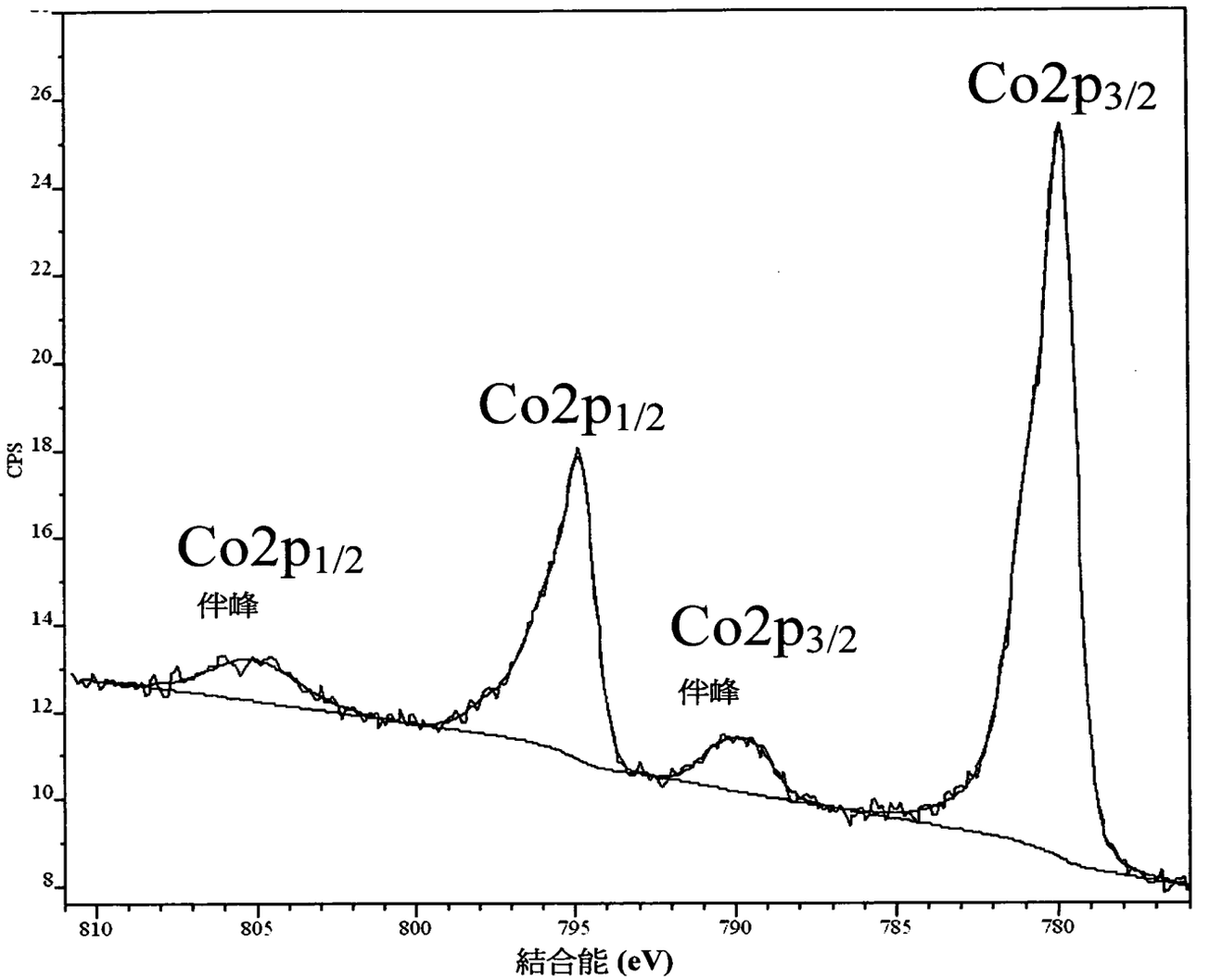

Co2p3/2
Co2p1/2
Co2p1/2
伴峰
Co2p3/2
伴峰
CPS
結合能 (eV)
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
810
805
800
795
790
785
780

圖 5(c)

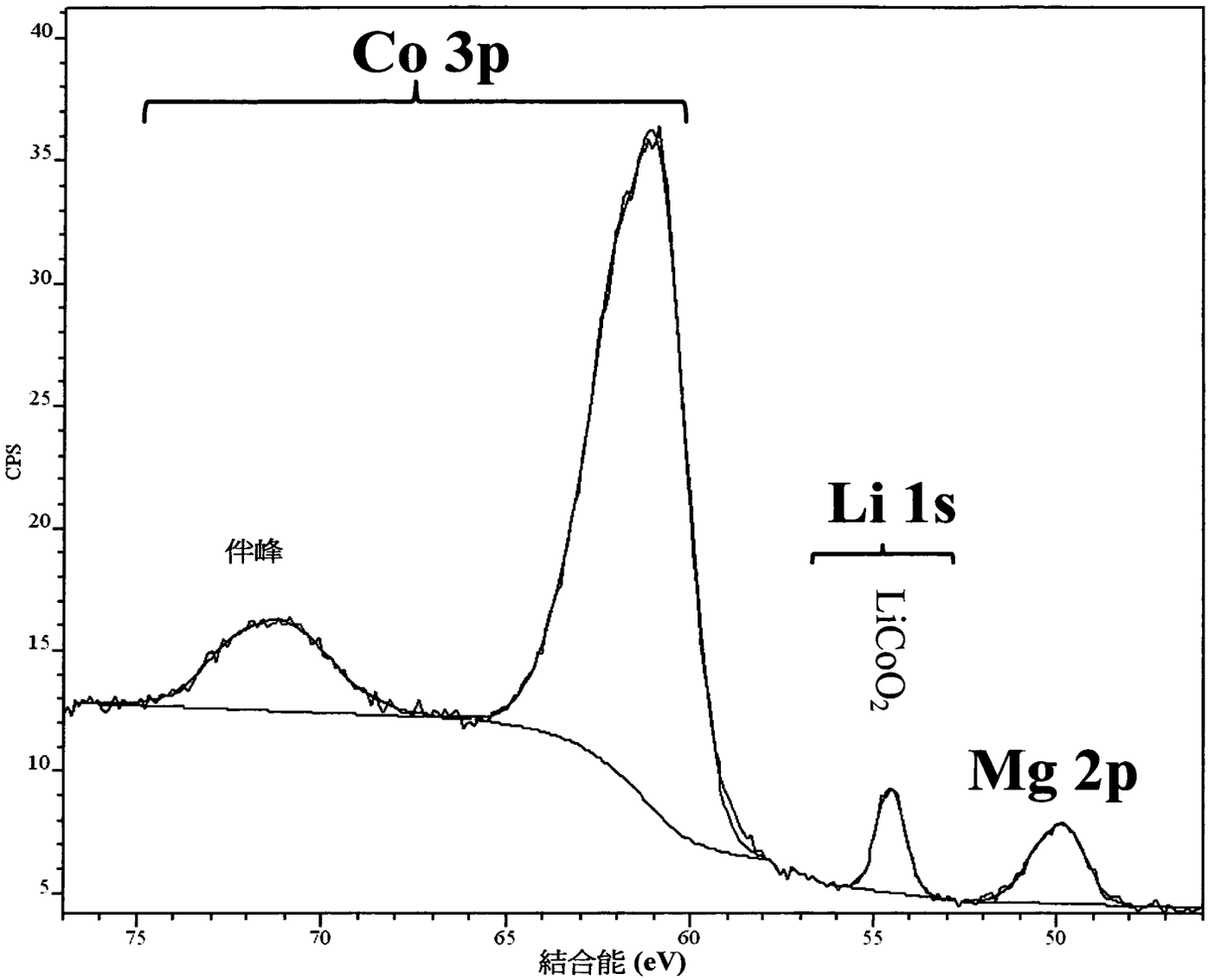

Co 3p
Li 1s
LiCoO2
Mg 2p
伴峰
CPS
結合能 (eV)
40
35
30
25
20
15
10
5
75
70
65
60
55
50

圖 5(d)

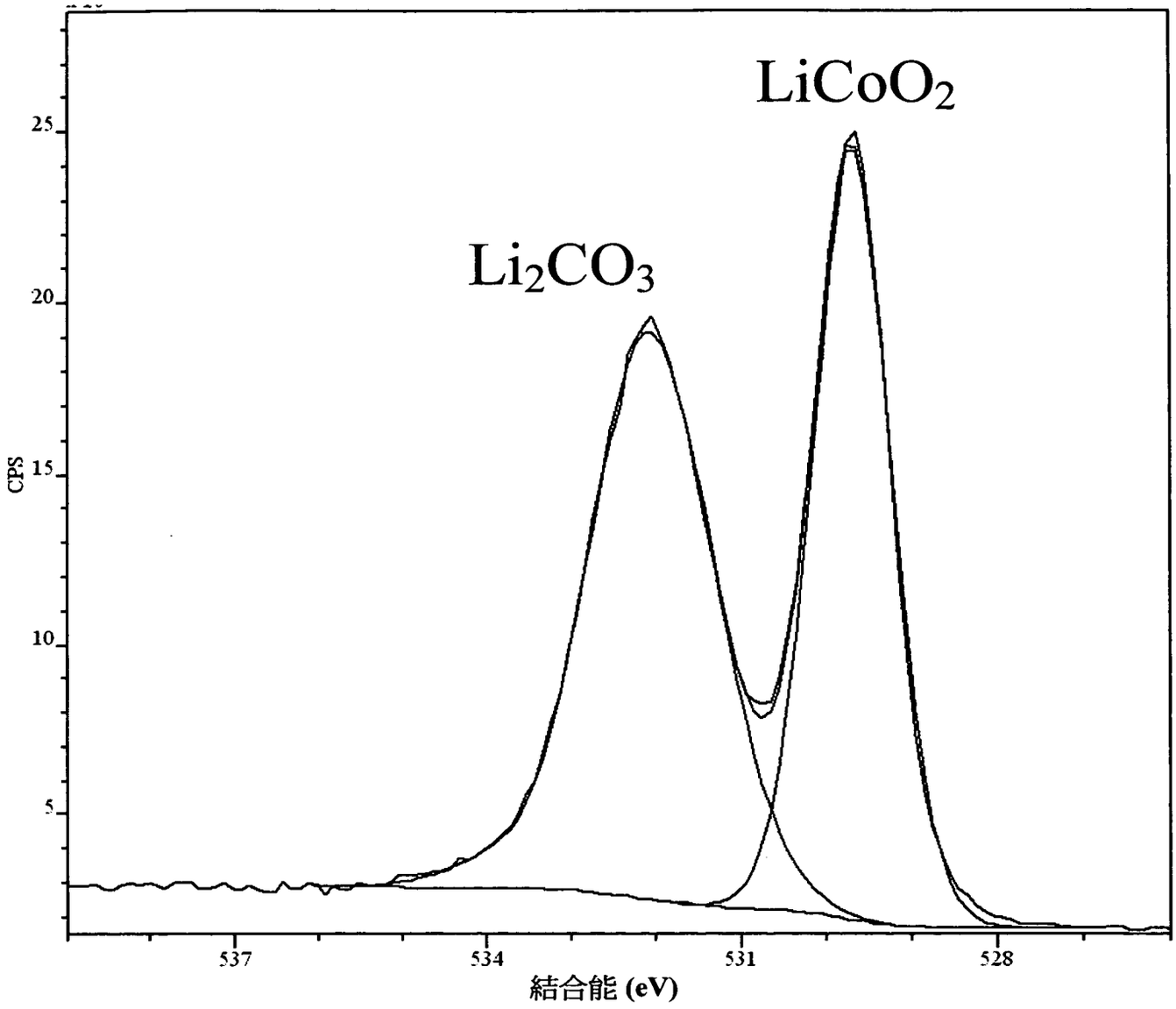


圖 6(a)

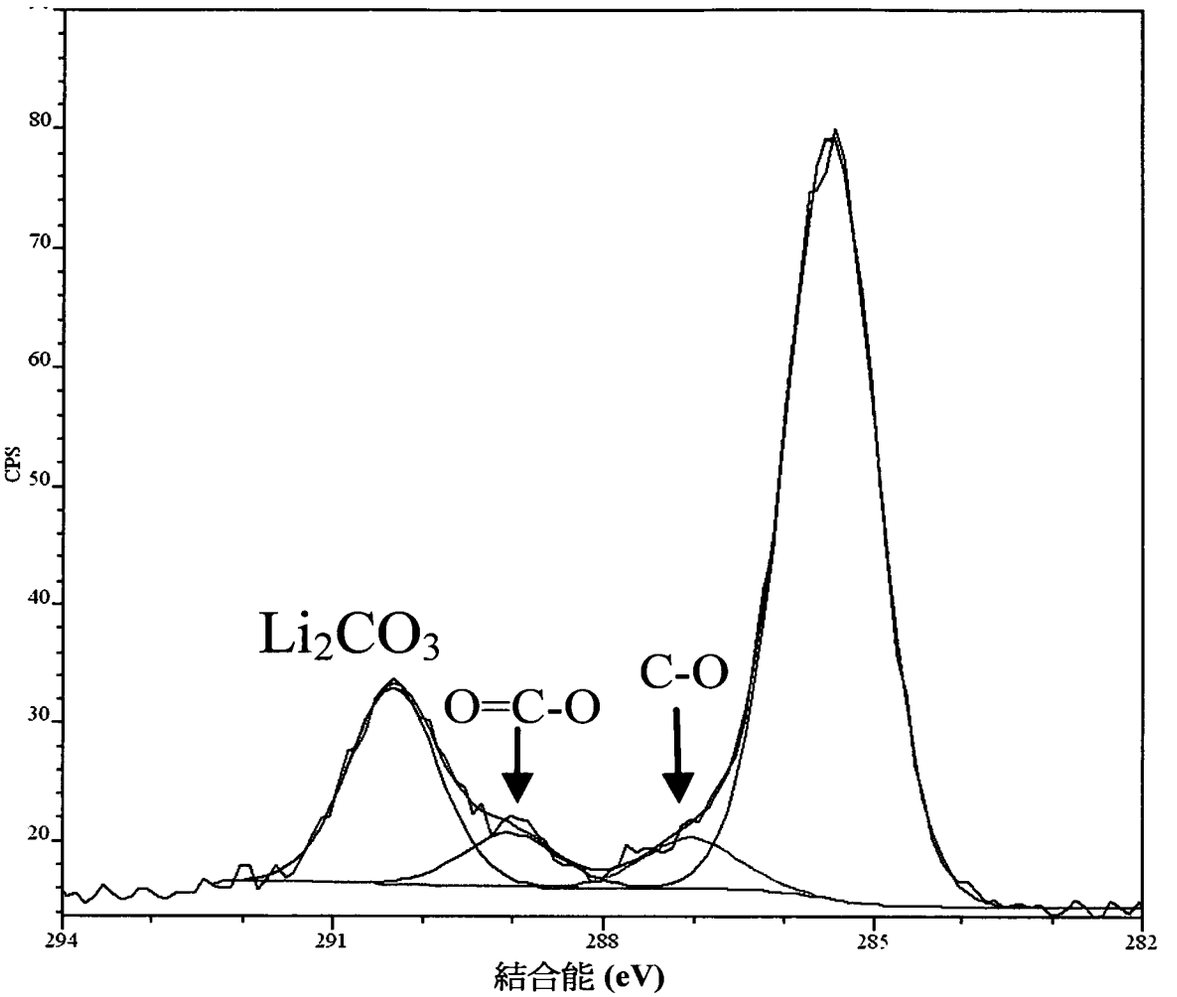


圖 6(b)

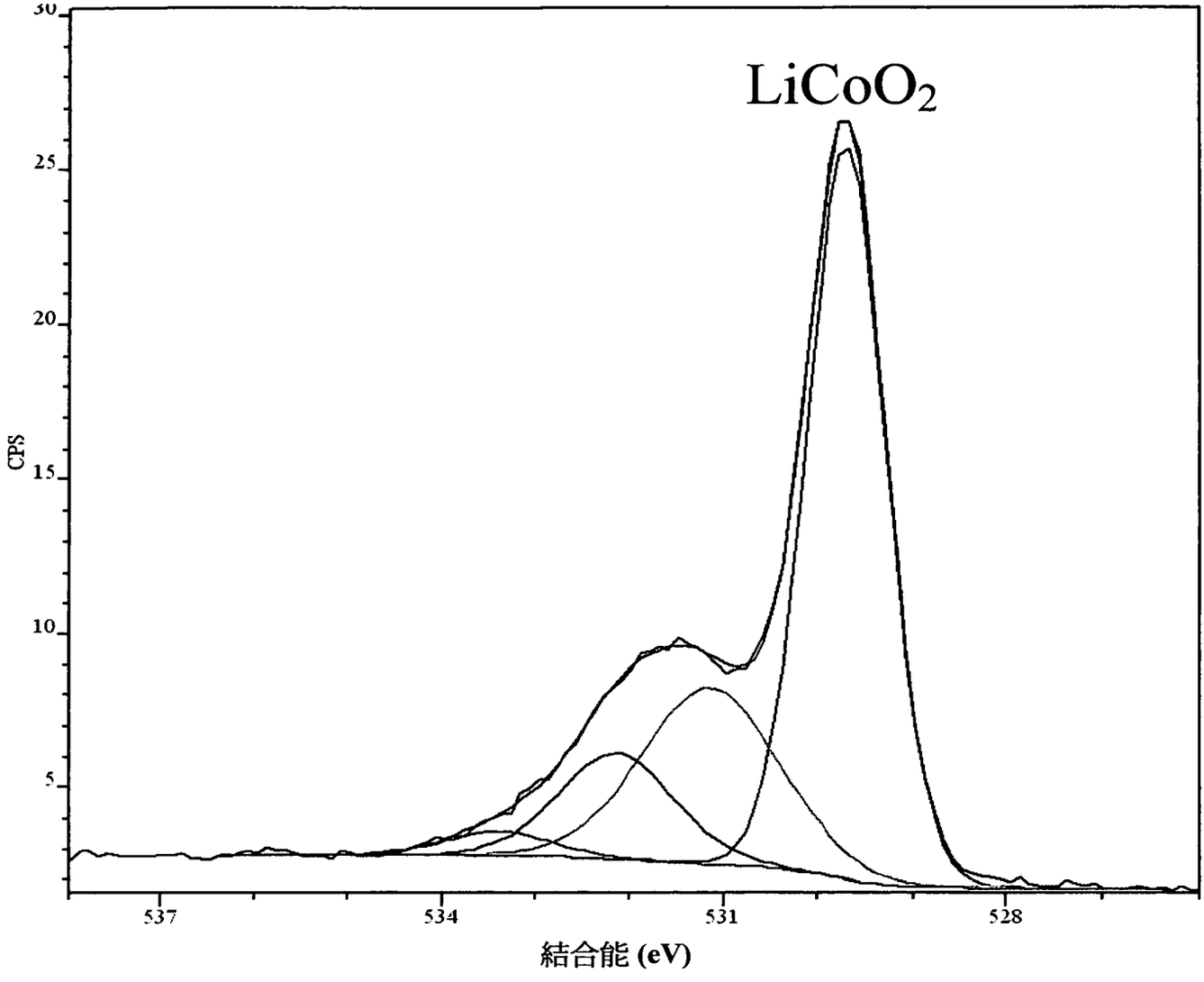


圖 6(c)

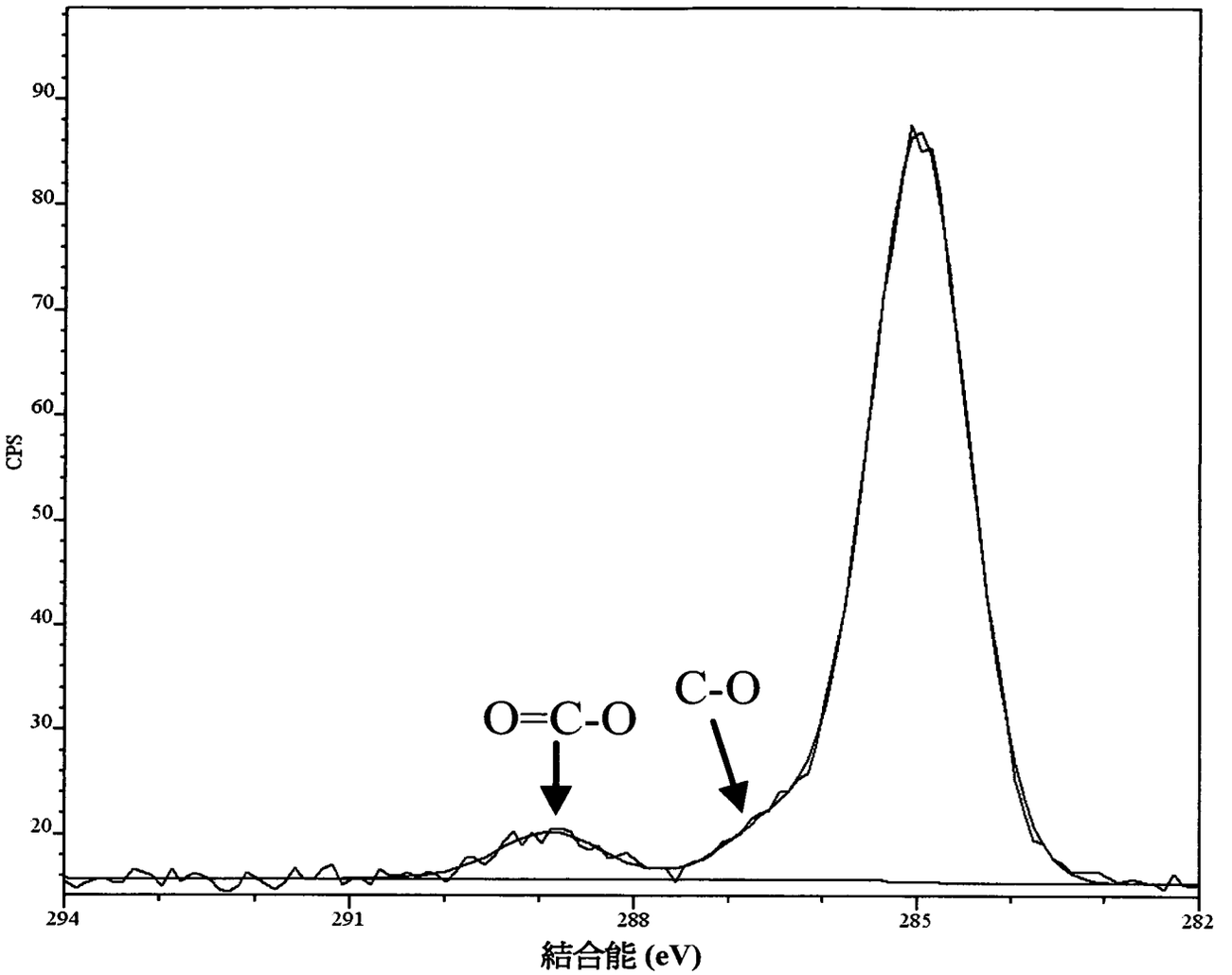


圖 6(d)

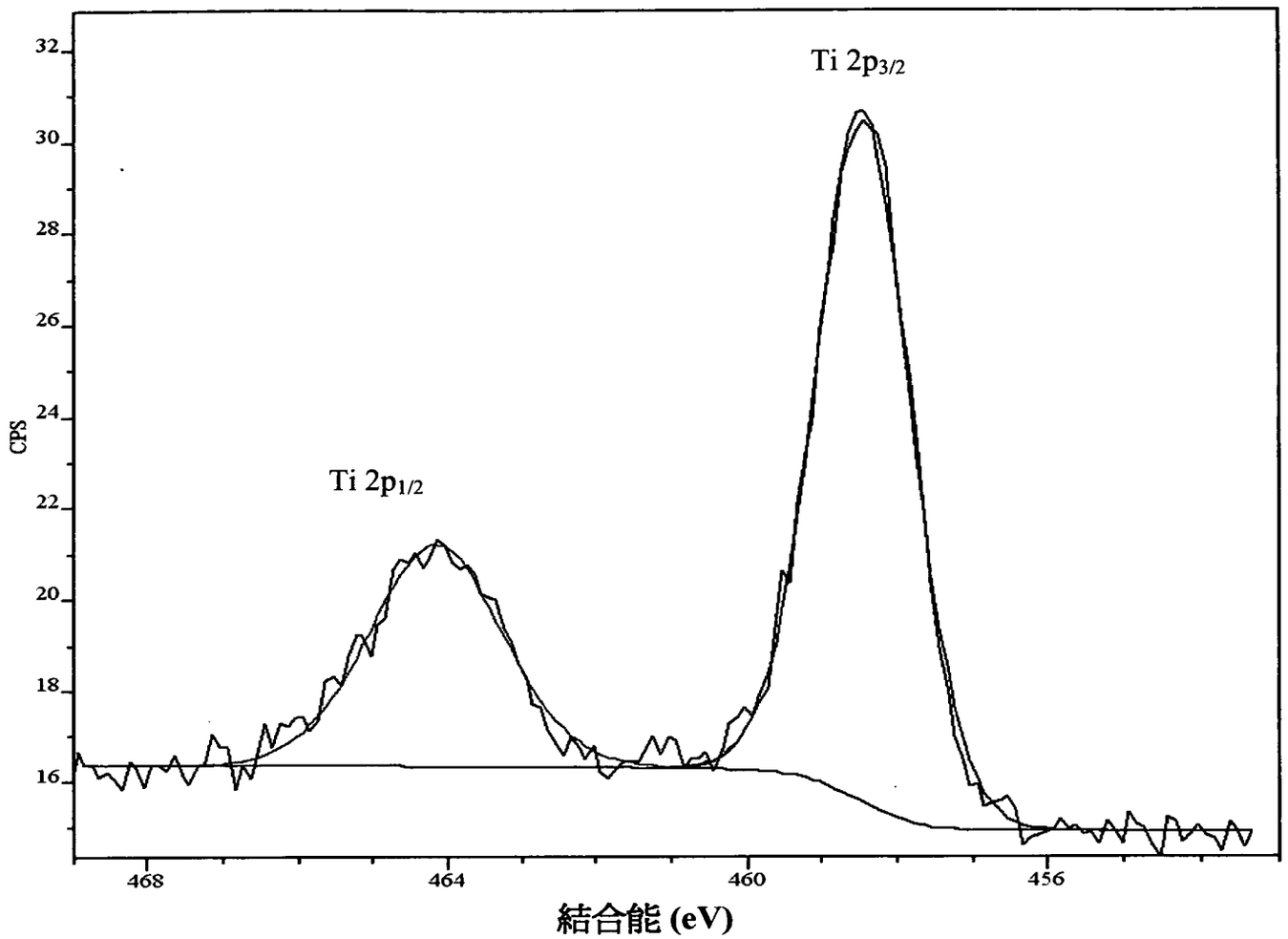

Ti 2p3/2
Ti 2p1/2
CPS
32
30
28
26
24
22
20
18
16
468
464
460
456
結合能 (eV)

圖 7(a)

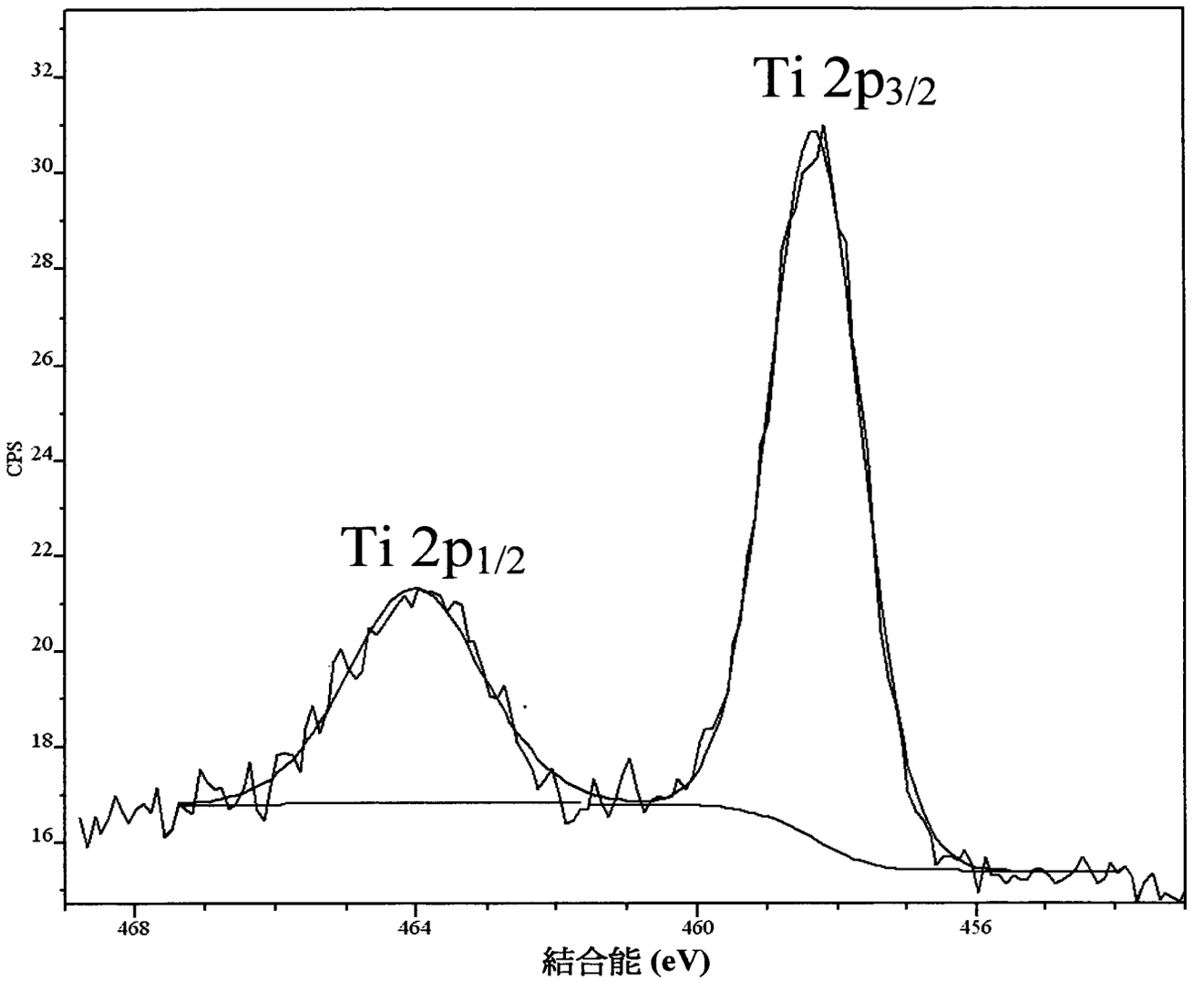

Ti 2p3/2
Ti 2p1/2
CPS
32
30
28
26
24
22
20
18
16
468
464
460
456
結合能 (eV)

圖 7(b)

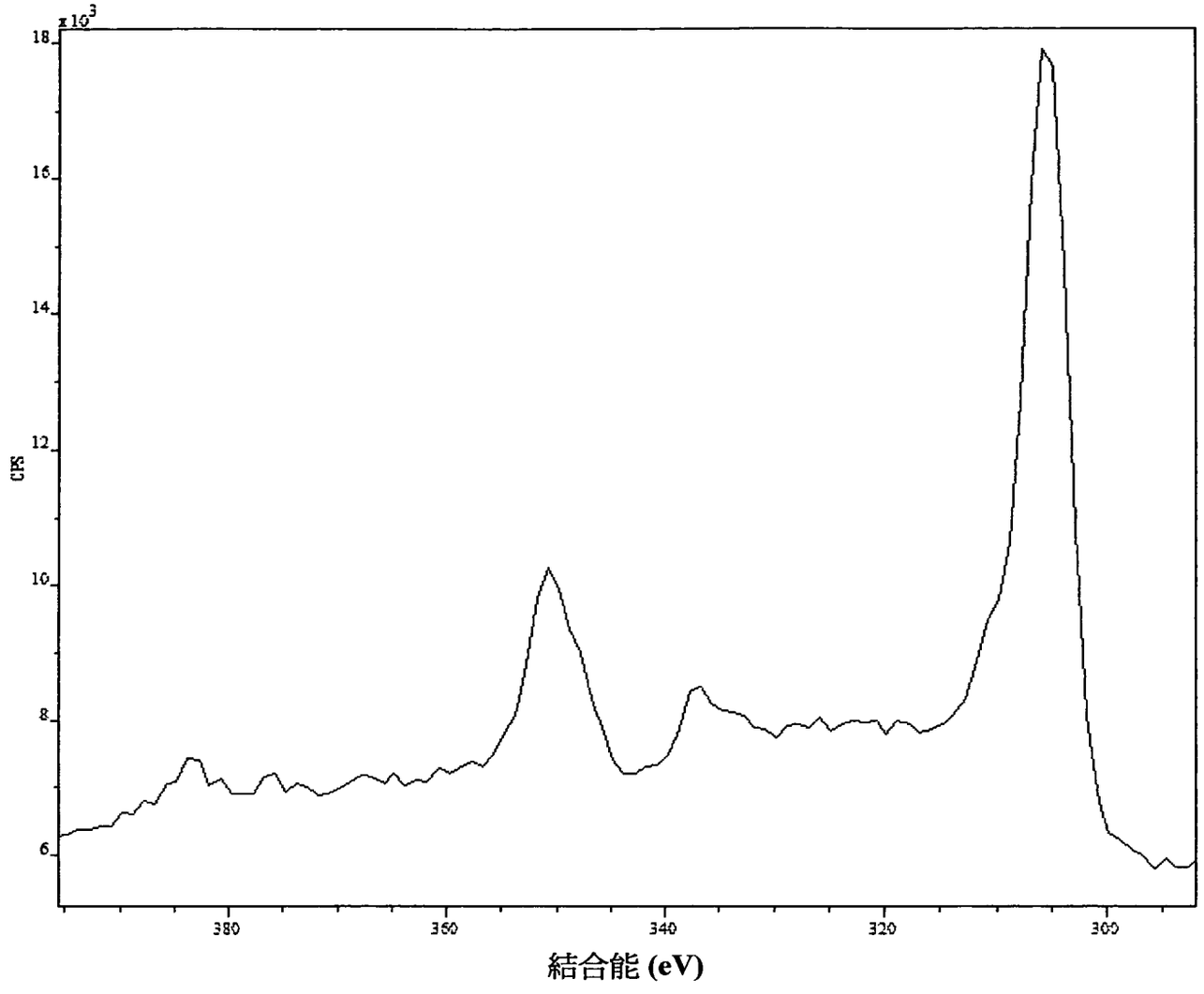


圖 7(c)

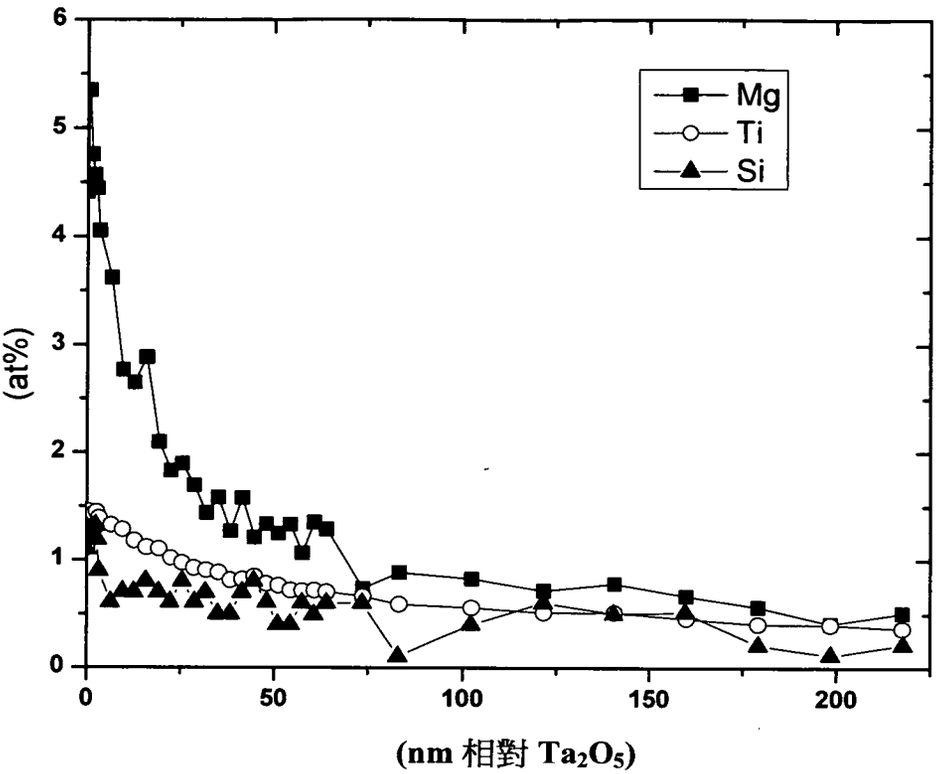


圖 8

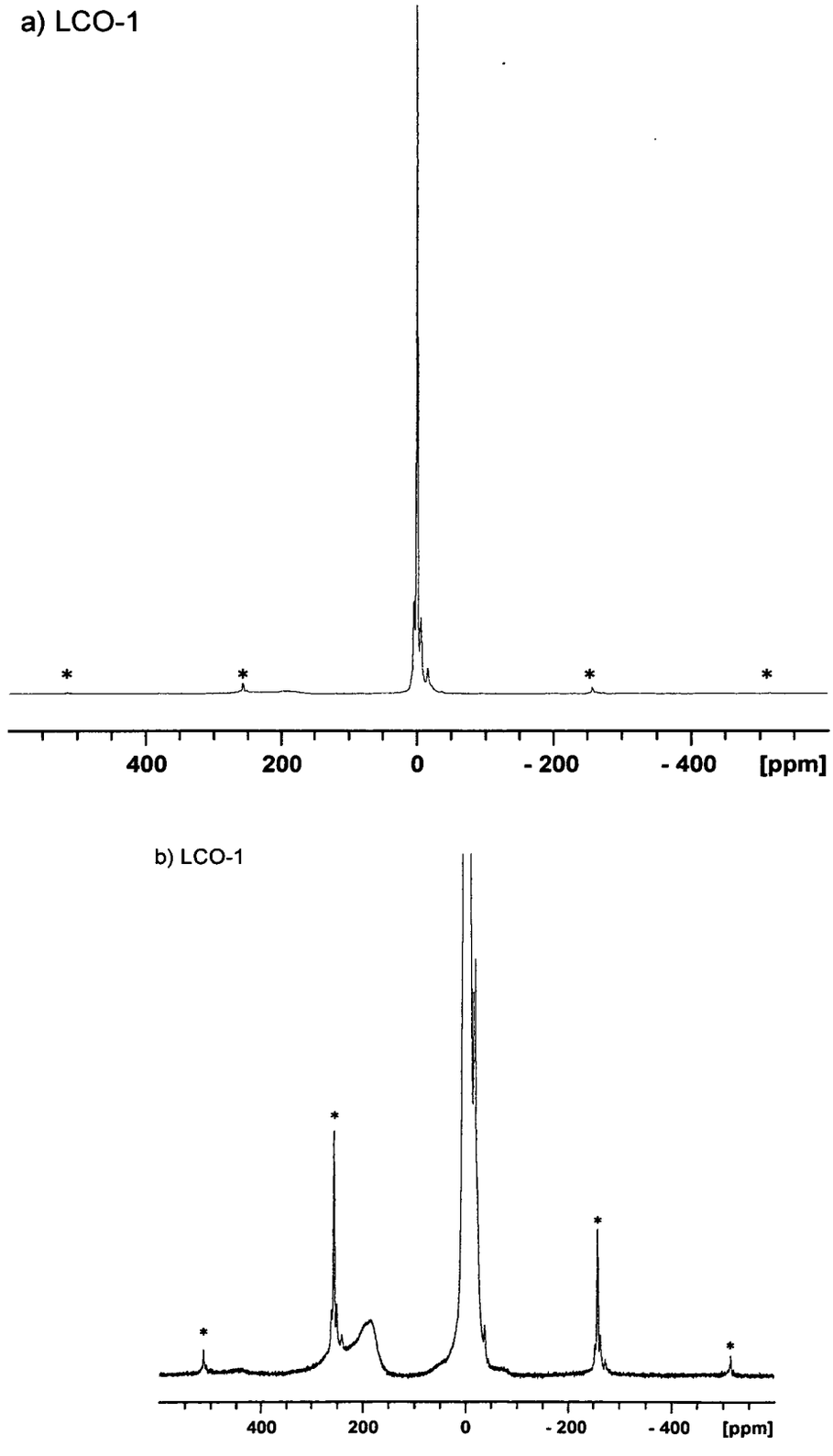


圖 9

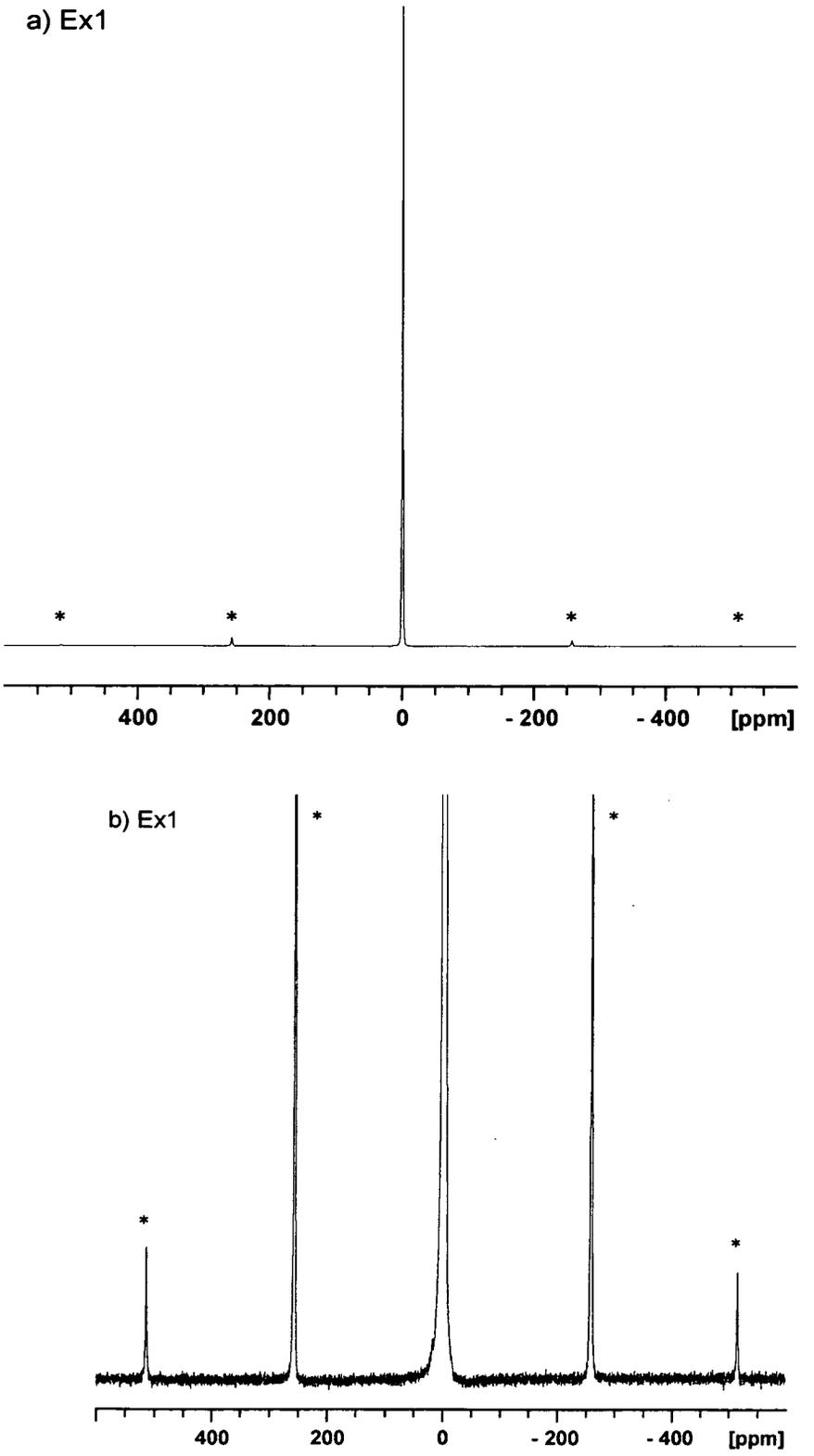


圖 10

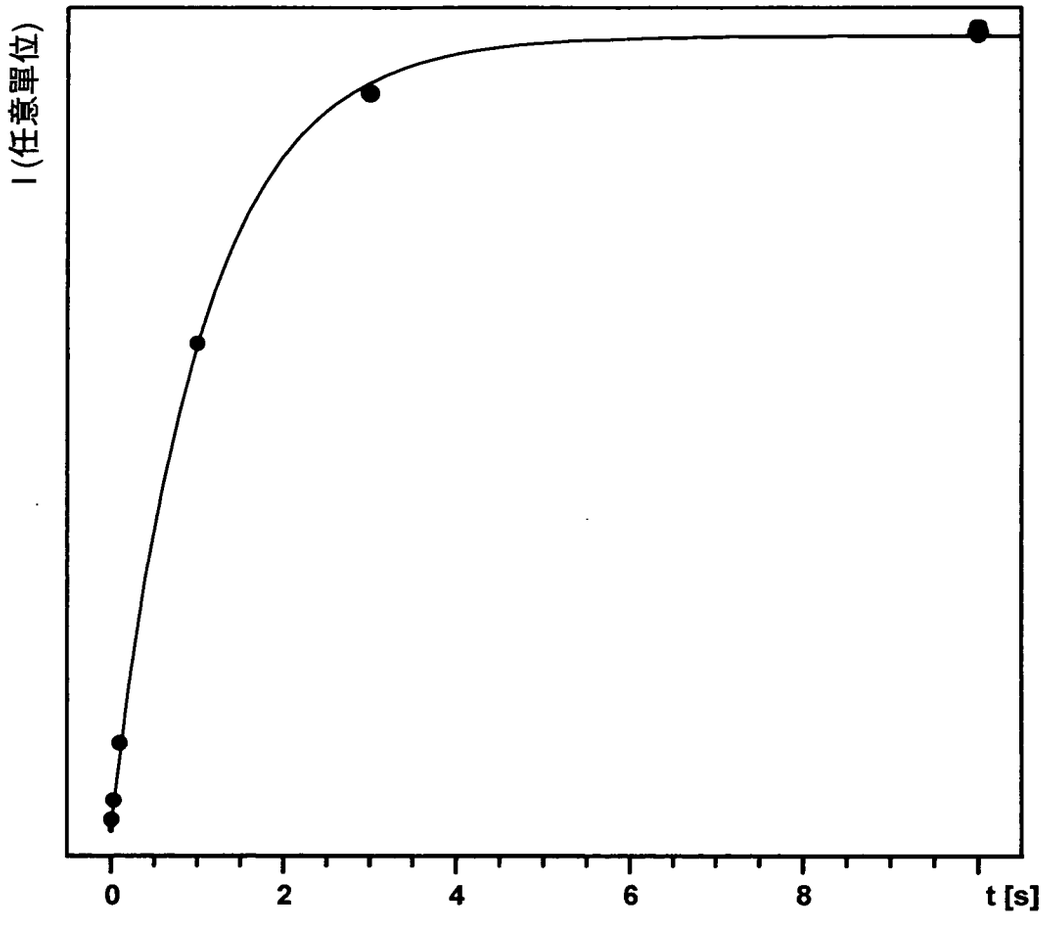


圖 11

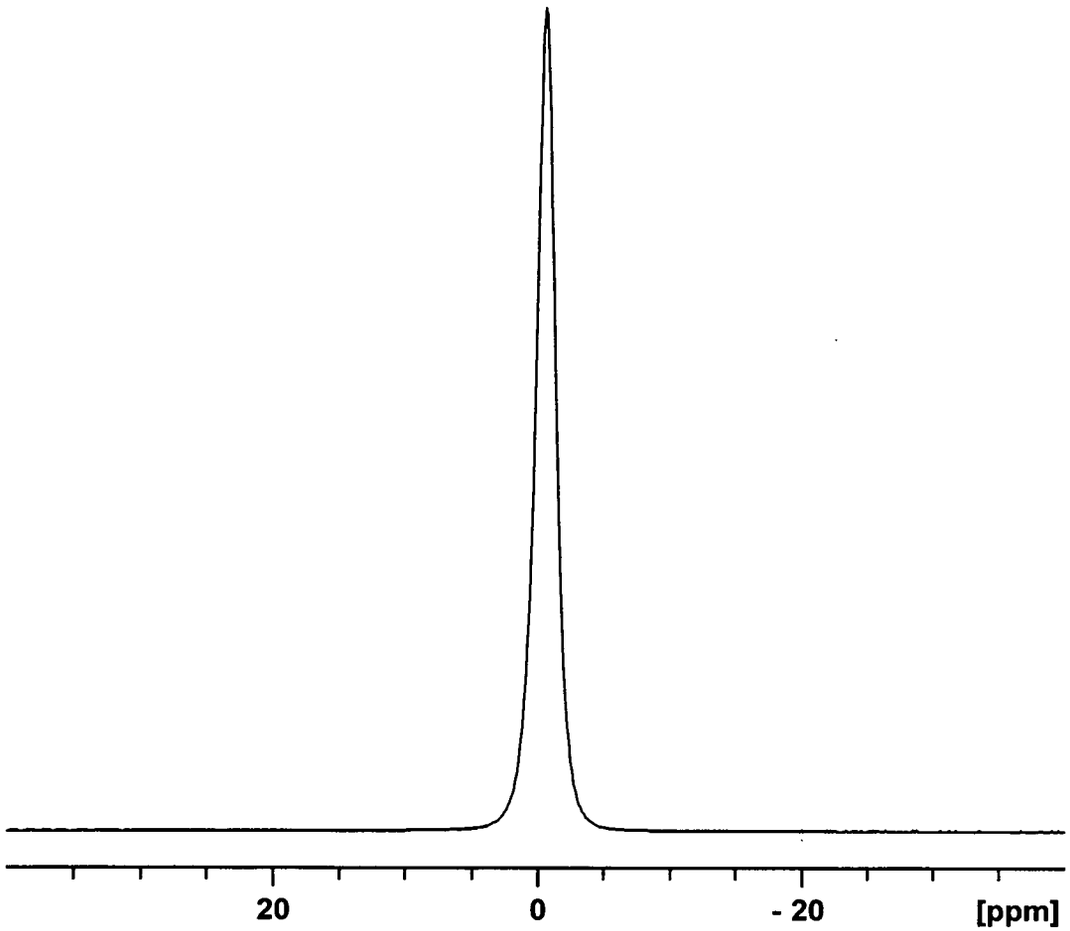


圖 12

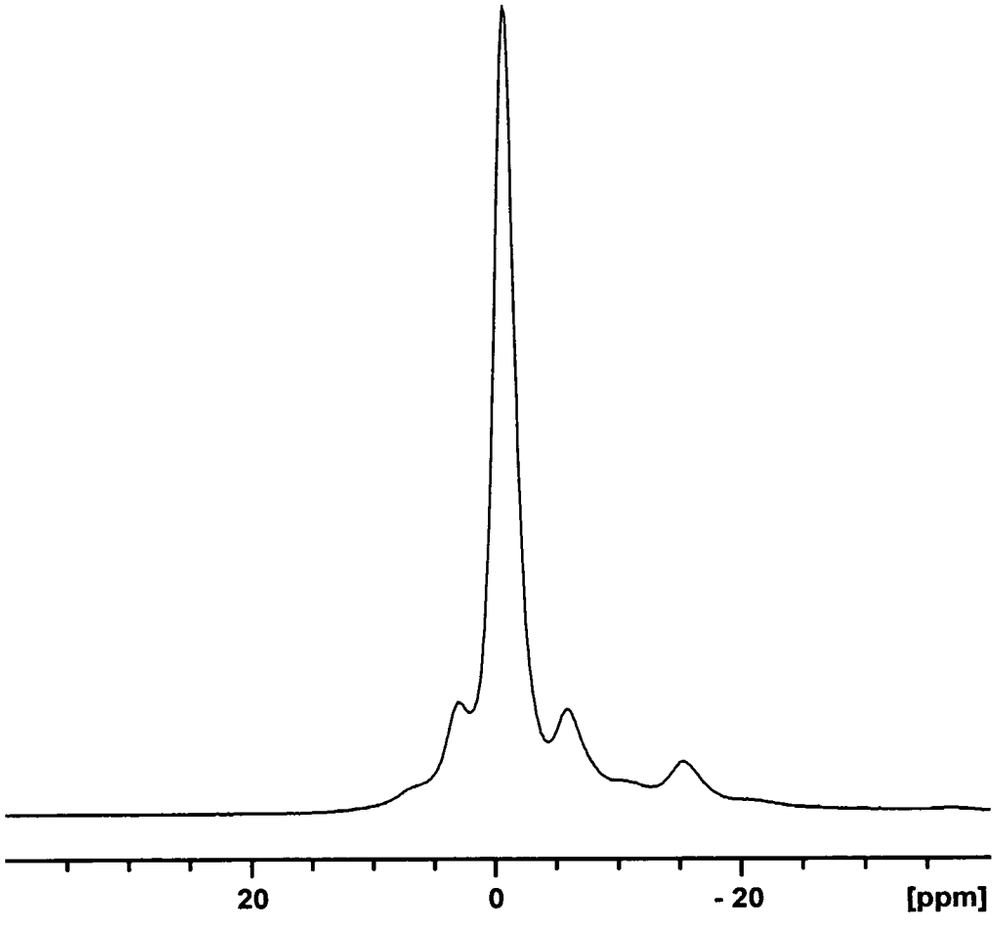


圖 13

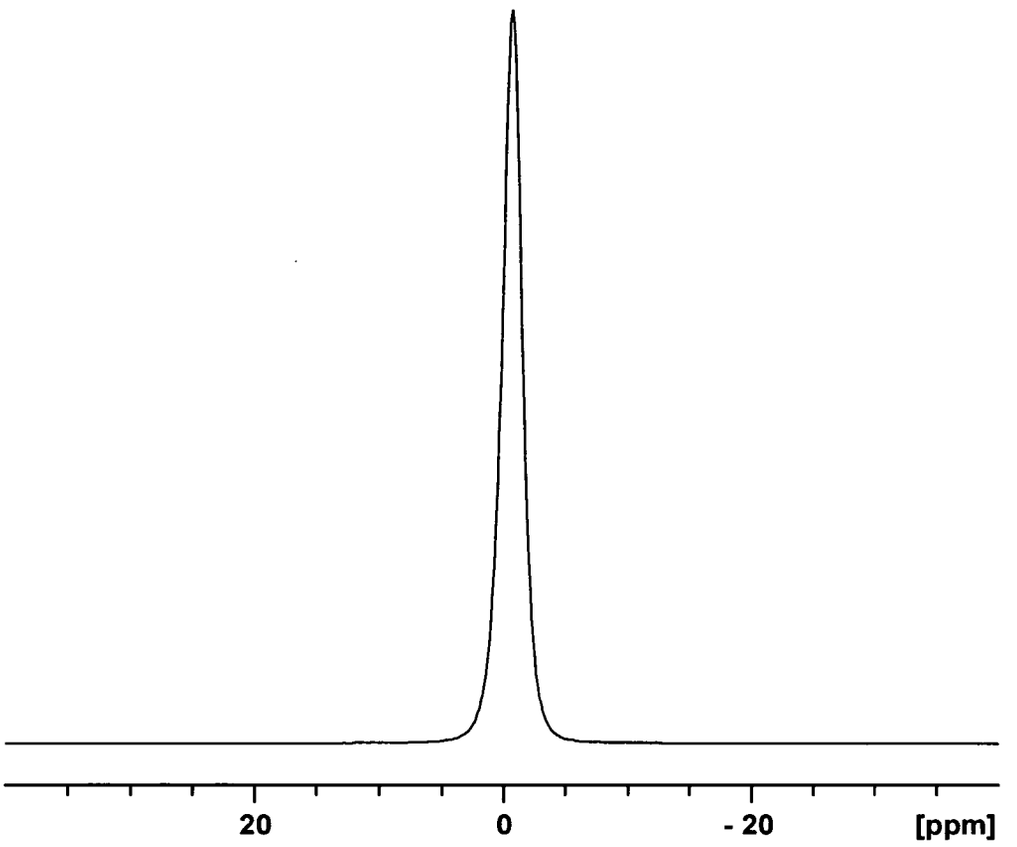


圖 14

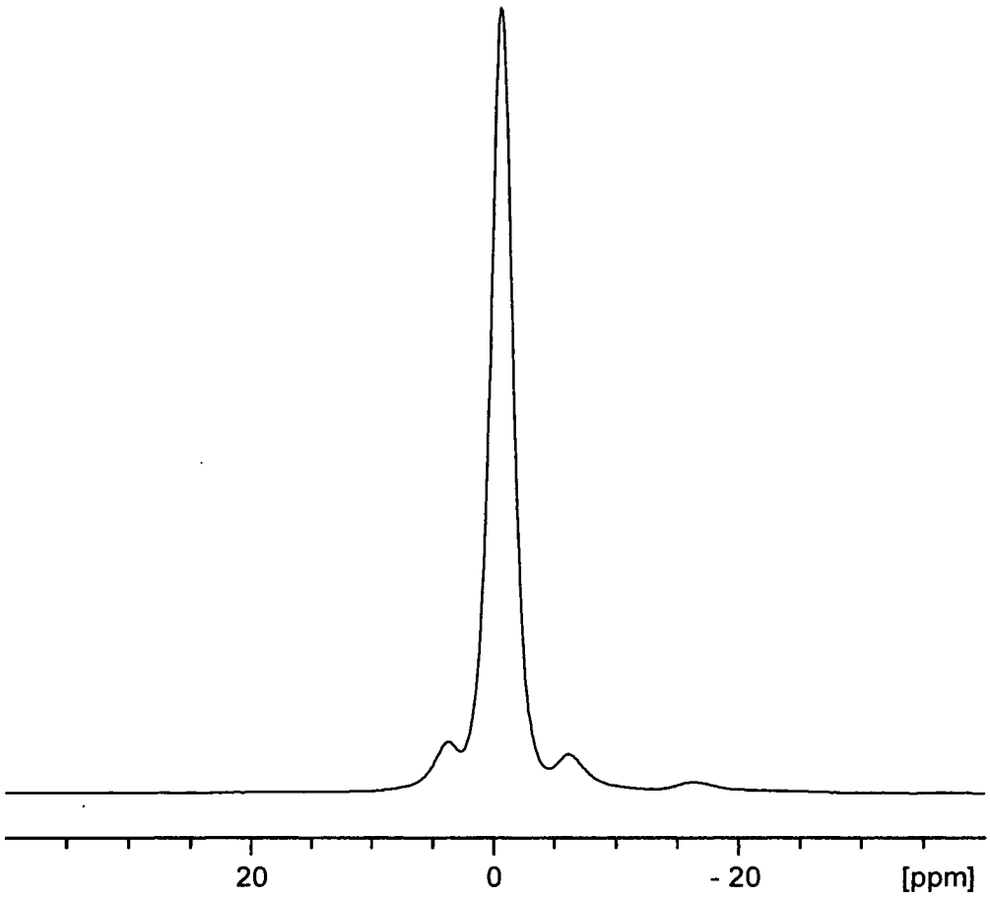


圖 15

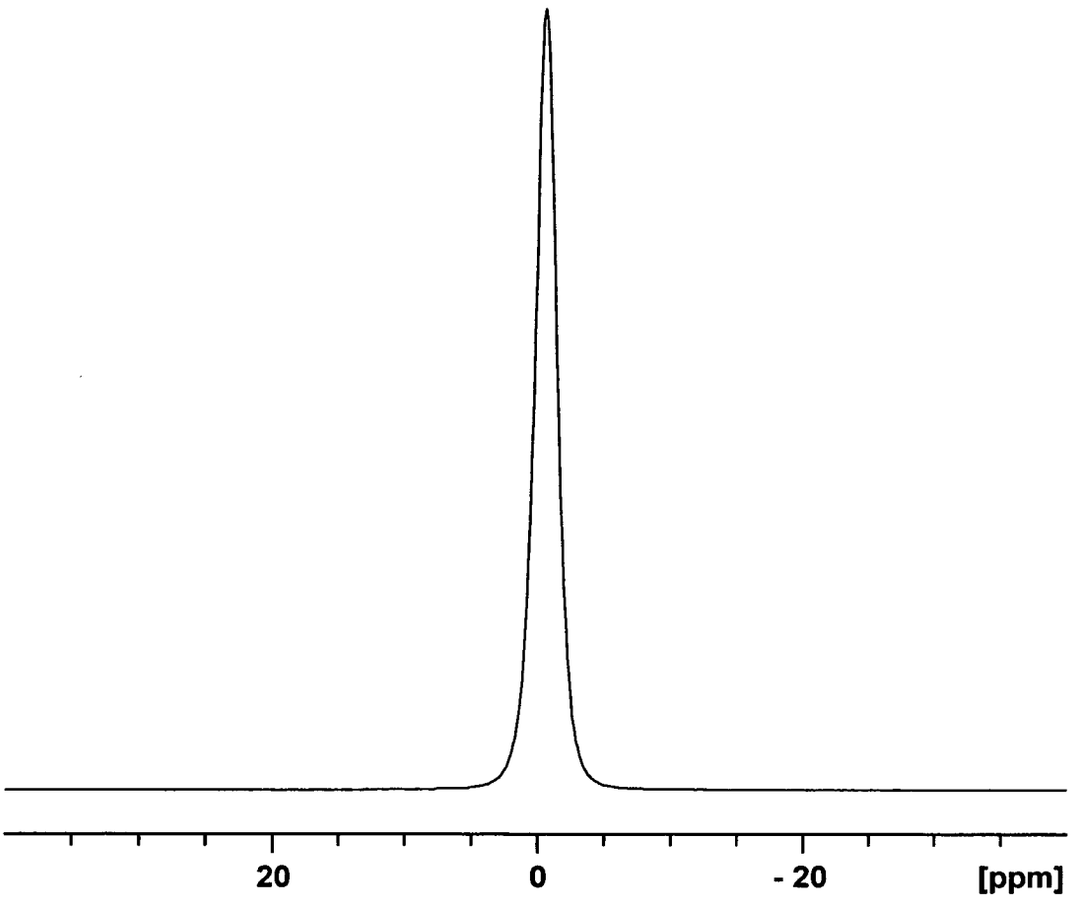


圖 16

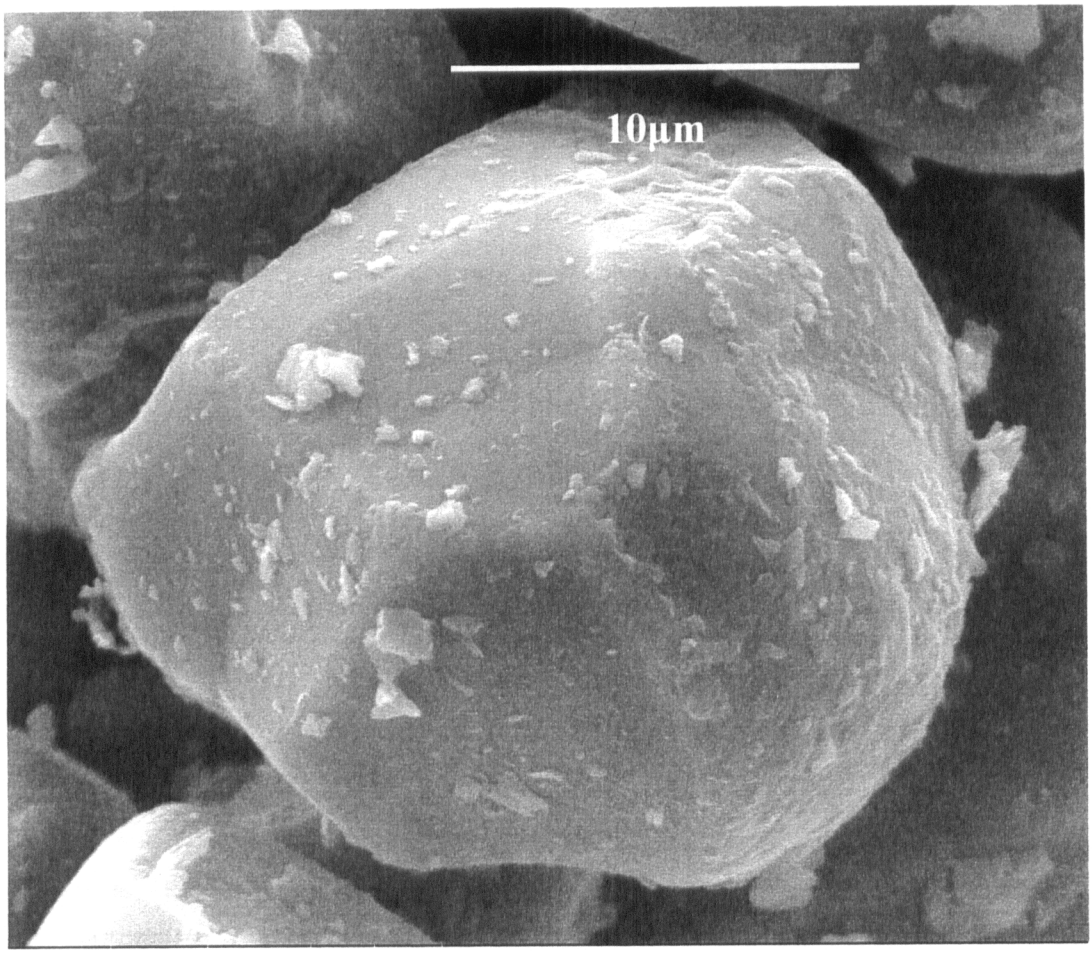


圖 17a

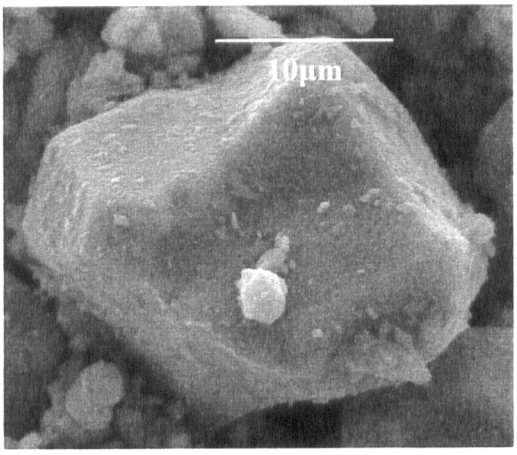


圖 17b

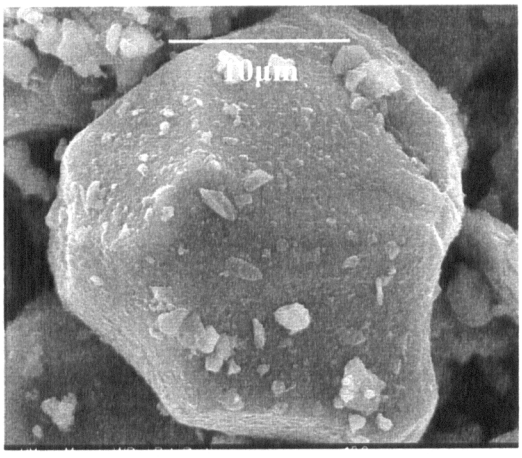


圖 17c

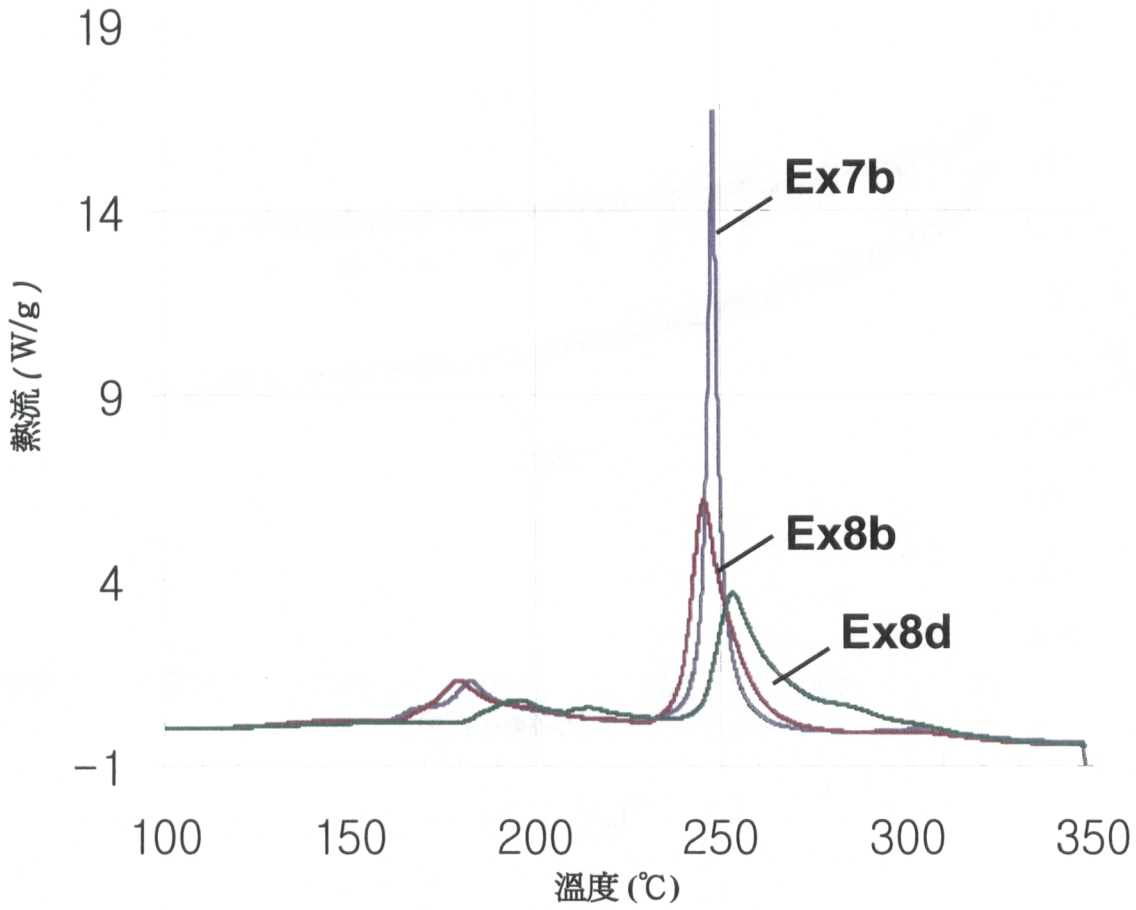


圖 18

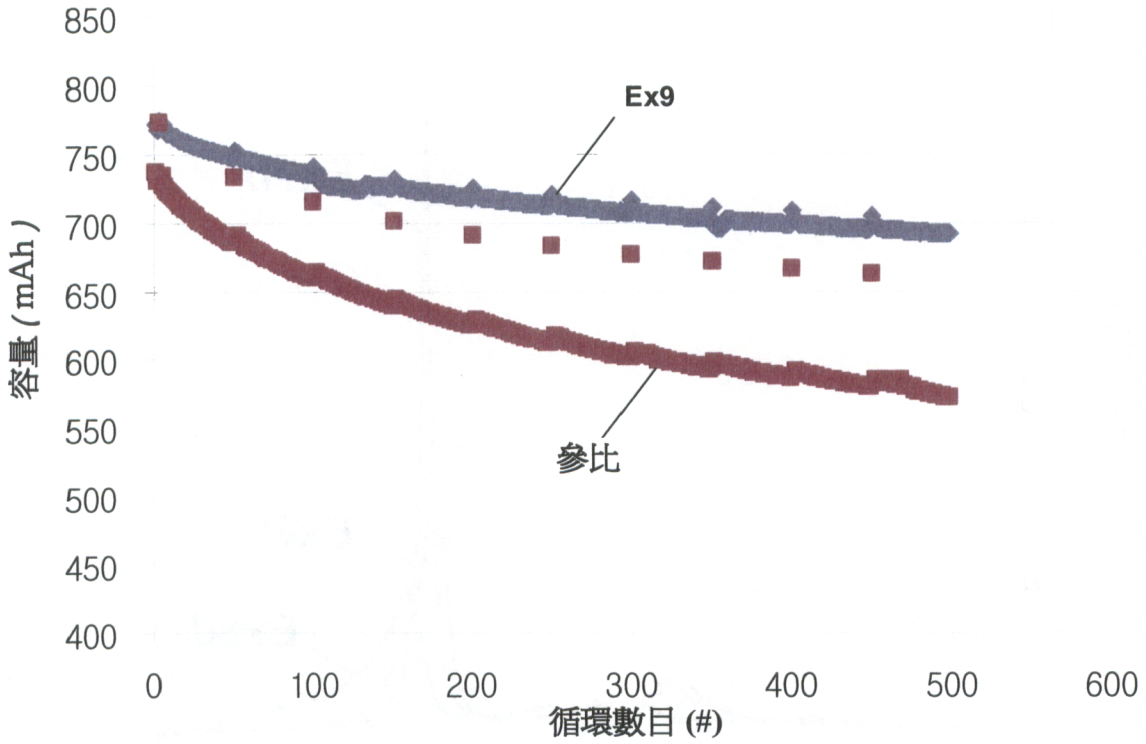

850
800
750
700
650
600
550
500
450
400
容量 (mAh)
Ex9
參比
0
100
200
300
400
500
600
循環數目 (#)

圖 19a

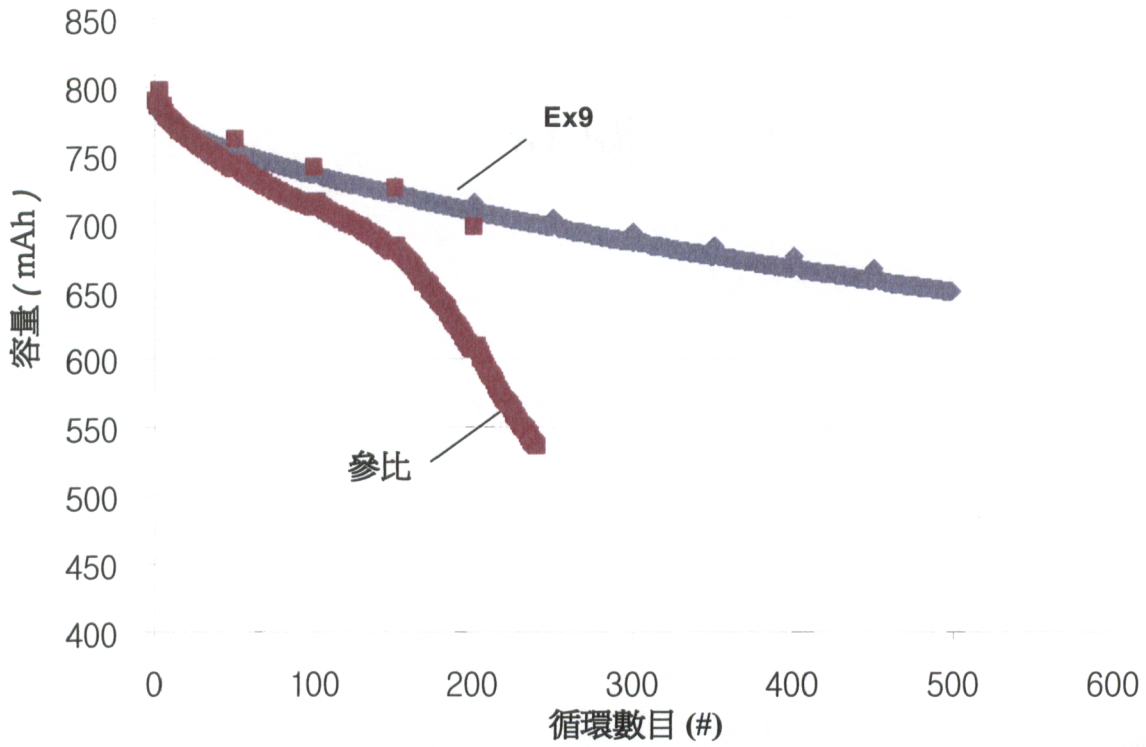

850
800
750
700
650
600
550
500
450
400
容量 (mAh)
Ex9
參比
0
100
200
300
400
500
600
循環數目 (#)

圖 19b