



(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 201204637 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：100122322

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 24 日

(51)Int. Cl. : C01G53/04 (2006.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

(30)優先權：2010/06/25 美國

61/358,440

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：史奇洛朵 賽門 SCHRODLE, SIMON (DE)；希比斯特 哈慕特 HIBST, HARTMUT (DE)；萊伯特 喬登 凱斯 LAMPERT, JORDAN KEITH (US)；史查特 馬克 SCHWETER, MARK (US)；彼得羅維奇 伊凡 PETROVIC, IVAN (SK)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

製備鋰混合金屬氧化物之方法及其作為陰極材料的用途

PROCESS FOR PREPARING LITHIUM MIXED METAL OXIDES AND THEIR USE AS CATHODE MATERIAL

(57)摘要

本發明係關於一種製備基本上包含鋰、錳、鈷及鎳作為金屬原子且鋰與總過渡金屬之化學計量比率大於 1 之鋰混合金屬氧化物的方法，其包含 a)藉由將包含至少一種過渡金屬化合物及至少一種鋰鹽(L)之混合物(A)在氧存在下且伴有連續混合進行熱處理，製備基本上包含含鋰混合金屬氫氧化物及含鋰混合金屬氧化物氫氧化物之混合物，指定為中間物(B)，其中所包含之錳、鈷及鎳之比率為(1-a-b):a:b 且錳、鈷及鎳之所有離子的平均氧化態至少為 $4-1.75a-1.75b$ ，其中 $0 \leq a \leq 0.5$ 且 $0.1 \leq b \leq 0.8$ ，在此期間 L 不熔融；及 b)將中間物(B)在氧存在下且不伴有混合進行熱處理。



(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 201204637 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：100122322

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 24 日

(51)Int. Cl. : C01G53/04 (2006.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

(30)優先權：2010/06/25 美國

61/358,440

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：史奇洛朵 賽門 SCHRODLE, SIMON (DE)；希比斯特 哈慕特 HIBST, HARTMUT (DE)；萊伯特 喬登 凱斯 LAMPERT, JORDAN KEITH (US)；史查特 馬克 SCHWETER, MARK (US)；彼得羅維奇 伊凡 PETROVIC, IVAN (SK)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

製備鋰混合金屬氧化物之方法及其作為陰極材料的用途

PROCESS FOR PREPARING LITHIUM MIXED METAL OXIDES AND THEIR USE AS CATHODE MATERIAL

(57)摘要

本發明係關於一種製備基本上包含鋰、錳、鈷及鎳作為金屬原子且鋰與總過渡金屬之化學計量比率大於 1 之鋰混合金屬氧化物的方法，其包含 a)藉由將包含至少一種過渡金屬化合物及至少一種鋰鹽(L)之混合物(A)在氧存在下且伴有連續混合進行熱處理，製備基本上包含含鋰混合金屬氫氧化物及含鋰混合金屬氧化物氫氧化物之混合物，指定為中間物(B)，其中所包含之錳、鈷及鎳之比率為(1-a-b):a:b 且錳、鈷及鎳之所有離子的平均氧化態至少為 $4-1.75a-1.75b$ ，其中 $0 \leq a \leq 0.5$ 且 $0.1 \leq b \leq 0.8$ ，在此期間 L 不熔融；及 b)將中間物(B)在氧存在下且不伴有混合進行熱處理。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備基本上包含鋰、錳、鈷及鎳作為金屬原子且鋰與總過渡金屬之化學計量比率大於1之鋰混合金屬氧化物的方法，一種控制此等鋰混合金屬氧化物之兩階段製備的方法及以此方式製備之化合物在鋰離子電池中作為陰極材料之用途。

【先前技術】

隨著社會的流動性越來越大，便攜電氣設備以比往任何時候有著更加重要的作用。可再充電電池，尤其鋰離子電池在日常生活之實際上所有領域中已使用多年。當今，現代高能鋰離子電池之陽極通常包含石墨，但其亦可基於金屬鋰、鋰合金或鋰化合物。近年來，各種鋰過渡金屬氧化物，尤其鋰鎳氧化物、鋰鈷氧化物、鋰錳氧化物及鋰鎳錳鈷氧化物(下文稱為「Li-NMC氧化物」)已用於現代鋰離子電池陰極構造中。

已知鋰與總過渡金屬之化學計量比率大於1之「Li-NMC氧化物」，且下文被稱為「超化學計量Li-NMC氧化物」。然而，亦已知鋰與總過渡金屬之化學計量比率小於或等於1之Li-NMC氧化物，且下文被稱為「低於化學計量Li-NMC氧化物」。在先前技術中已知製備Li-NMC氧化物之方法。

US 2007/0202405 A1描述基本上由製備式 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_\delta$ (其中 $0 < z \leq 0.91$, $0.1 \leq x \leq 0.55$, $0.2 \leq y \leq 0.9$, $0.5 \leq x+y \leq 1$,

1.9≤δ≤3)之超化學計量Li-NMC氧化物之煅燒步驟構成的方法。如實例中顯示，煅燒係在950°C至990°C之溫度下進行10至12小時。

JP-A-2000-173599描述由製備式 $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (其中 $0.1 \leq x \leq 0.3$ ， $0 \leq y \leq 0.3$ ， $0 \leq z \leq 0.3$ 且 $x=y+z$ 且M為選自Al、Mn、Mg、Fe、V、Ca、Ti及Cr中之一或多種元素)之含鋰混合金屬氧化物之兩步驟構成的方法。若此等金屬氧化物包含Mn作為M，則其為低於化學計量Li-NMC氧化物。在此方法中， $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{M}_z$ 氫氧化物及氫氧化鋰之混合物在第一步中經歷連續脫水，其中溫度可為氫氧化鋰之熔點或更低溫度。在第二步中，在穩態下進行煅燒。

【發明內容】

本發明之目的在於提供一種用於製備超化學計量Li-NMC氧化物之有效方法，其可在低溫下及較短處理時間內進行。首先，作為陰極材料使用具有高度安全性之Li-NMC氧化物應可由該方法製造。其次，此等Li-NMC氧化物作為陰極材料應具有高比容量。

本發明之另一目的為提供一種控制超化學計量Li-NMC氧化物之兩階段製備的方法，其控制製備方法以使後者可在低溫下及較短處理時間內進行。

本發明之上述目的可藉由製備基本上包含鋰、錳、鈷及鎳作為金屬原子且鋰與總過渡金屬之化學計量比率大於1之鋰混合金屬氧化物的本發明方法實現，其包含

a)藉由將包含至少一種過渡金屬化合物及至少一種鋰鹽

(L)之混合物(A)在氧存在下且伴有連續混合進行熱處理，製備基本上包含含鋰混合金屬氫氧化物及含鋰混合金屬氧化物氫氧化物的混合物，指定為中間物(B)，

其中所包含之錳、鈷及鎳之比率為 $(1-a-b):a:b$ 且錳、鈷及鎳之所有離子的平均氧化態至少為 $4-1.75a-1.75b$ ，其中 $0 \leq a \leq 0.5$ 且 $0.1 \leq b \leq 0.8$ ，

其中鋰鹽(L)在熱處理期間不熔融；及

b) 將中間物(B)在氧存在下且不伴有混合進行熱處理。

本發明之上述目的可由本發明之方法實現，該方法控制基本上包含鋰、錳、鈷及鎳作為金屬原子且鋰與總過渡金屬之化學計量比率大於1之鋰混合金屬氧化物之兩階段製備，其中控制參數(P)為混合物之錳、鈷及鎳之所有離子的平均氧化態，該混合物基本上包含含鋰混合金屬氫氧化物及含鋰混合金屬氧化物氫氧化物且此處包含比率為 $(1-a-b):a:b$ 之金屬離子錳、鈷及鎳，且該混合物可由在氧存在下伴有連續混合之熱處理獲得，超出(P)臨限值 $4-1.75a-1.75b$ 確定改為進行在氧存在下不伴有混合之熱處理的時間點。

此外，吾人已發現可在上述製備方法中獲得之超化學計量Li-NMC氧化物作為鋰離子電池陰極材料的本發明用途。

較佳實施例係揭示於附屬項及實施方式中。較佳實施例之組合係同樣在本發明之範疇內。

本發明之上述製備方法基本上包含兩階段。此等兩階段

可在時間上及空間上分離，且各階段可包含多個個別子步。

本發明之上述製備方法包含藉由混合物(A)之熱處理製備中間物(B)。

根據本發明，混合物(A)包含至少一種過渡金屬化合物及至少一種鋰鹽(L)。關於第一指定組份，混合物(A)較佳包含一至四種過渡金屬化合物，尤其較佳為一種過渡金屬化合物。關於最後指定組份，混合物(A)較佳包含一至四種鋰鹽(L)，尤其較佳為一種鋰鹽(L)。

至少一種過渡金屬混合物包含金屬錳、鈷及鎳中之至少一者。至少一種過渡金屬化合物較佳包含錳、鈷及鎳。至少一種過渡金屬化合物尤其較佳包含比率為 $(1-a-b):a:b$ 之錳、鈷及鎳，其中 $0 \leq a \leq 0.5$ 且 $0.1 \leq b \leq 0.8$ 。舉例而言，至少一種過渡金屬化合物包含比率為 $(1-a-b):a:b$ 之錳、鈷及鎳，其中 $0.1 \leq a \leq 0.4$ 且 $0.2 \leq b \leq 0.6$ 。

過渡金屬化合物可選自氫氧化物、氧化物、氧化物-氫氧化物及碳酸鹽，較佳選自氧化物氫氧化物，尤其較佳選自混合金屬氧化物氫氧化物。

至少一種過渡金屬化合物可另外包含一或多種摻雜元素。一般而言，過渡金屬化合物包含不多於四種之摻雜元素。較佳的摻雜元素包括Na、K、Ca、Zn、Mg、Al、Zr及Ti。過渡金屬化合物較佳包含不多於兩種、尤其較佳不多於一種之此等摻雜元素。舉例而言，過渡金屬化合物包含Mg及/或Al作為摻雜元素。至少一種過渡金屬化合物之

所有摻雜元素之總莫耳比例以至少一種過渡金屬化合物中所有金屬原子計一般不高於5%，較佳為不高於2%，尤其較佳為不高於1%。若過渡金屬化合物包含一或多種摻雜元素，則此等摻雜元素之比例以至少一種過渡金屬化合物中所有金屬原子計一般至少為0.01%，較佳為至少0.1%，尤其較佳為至少0.5%。

至少一種過渡金屬化合物一般可在多種方法中獲得。過渡金屬化合物較佳係藉由元素錳、鈷、鎳及視情況存在之摻雜元素之氧化物、氧化物氫氧化物或氫氧化物的共沈澱作用獲得。

至少一種過渡金屬化合物一般可以多種形式存在。過渡金屬化合物較佳係以顆粒形式、尤其較佳基本上以球形顆粒形式存在。宏觀地，過渡金屬化合物係一般以粉末形式(例如自由流動性粉末)存在。在自由流動性粉末中，尤其較佳為無聚結之粉末。在微觀尺度上，無聚結意謂例如在共沈澱中形成之顆粒不在一起結成塊。

至少一種過渡金屬化合物一般可具有多種粒徑。過渡金屬化合物較佳具有2至50 μm 之D50、尤其較佳具有5至20 μm 之D50。D50亦稱為平均粒徑且被定義為被樣本中50體積%超過且樣本中其他50體積%未達到之粒徑中位數。

鋰鹽(L)一般可為任何可能之鋰鹽。

在一實施例中，鋰鹽(L)為熟悉此項技術者已知之易水溶鋰鹽中之一。較佳易水溶鋰鹽在20°C及氣壓高於30 g/l時在水中具有溶解度，所以有可能將高濃度之鋰離子帶入

溶液中，其在製備超化學計量Li-NMC氧化物時尤其有利。尤其較佳易水溶鋰鹽為氫氧化鋰及水合氫氧化鋰。

在另一實施例中，鋰鹽(L)為熟悉此項技術者已知之微水溶鋰鹽之一。較佳微水溶鋰鹽在20℃及氣壓低於20 g/l時在水中具有溶解度。尤其較佳微水溶鋰鹽為碳酸鋰。微水溶鋰鹽一般可具有多種粒徑，亦即不同的D50值及D99值。微水溶鋰鹽較佳具有1至80 μm 之D50、尤其較佳具有2至20 μm 之D50。微水溶鋰鹽較佳具有小於200 μm 之D99、尤其較佳具有小於60 μm 之D99。D99為被樣本中1體積%超過且樣本中其他99體積%未達到之值。

混合物(A)一般可藉由多種方法產生。在易水溶鋰鹽用作鋰鹽(L)之實施例中，混合物(A)較佳係由包含噴霧乾燥懸浮液之方法獲得，該懸浮液包含水、至少一種鋰鹽(L)及至少一種過渡金屬化合物，其中至少鋰鹽(L)完全溶解於懸浮液中。

不管易水溶或微水溶鋰鹽或易水溶與微水溶鋰鹽之混合物是否用作鋰鹽(L)，混合物(A)均可藉由將至少一種鋰鹽(L)與至少一種過渡金屬化合物混合而獲得。此處，混合物(A)較佳係藉由將至少一種鋰鹽(L)與至少一種過渡金屬化合物混合以得到起始混合物，並隨後添加水至以此方式產生之起始混合物中而獲得。當微水溶鋰鹽用作鋰鹽(L)或用作鋰鹽(L)之一部分時尤其較佳。就此而論，添加水對起始混合物具有穩定作用。由於穩定作用，發生反混合(例如當混合物經受振動時)之趨勢降低。視使用之鋰鹽(L)

而定，可添加各種量之水。添加之水量以混合物(A)之總重量計通常為0.1%至4%，較佳為0.5%至2.5%，尤其較佳為1.5%至2%。

混合物(A)之熱處理一般可在一個步驟中或在彼此空間及時間上均分離之多個子步中進行。較佳為混合物(A)之熱處理基本上在一個步驟中進行。

根據本發明，混合物(A)之熱處理進行時伴有混合。此處，術語混合係指機械混合製程，其中移動待混合之樣本以獲得極均一組合物(均質性)。

根據本發明，混合物(A)之熱處理進行時伴有連續混合。措辭「連續」意謂無實質上中斷之階段出現。

連續混合一般可藉由多種數目及類型之混合裝置進行。連續混合較佳係在旋轉管式爐及/或旋轉球式爐中進行。在旋轉管式爐中，較佳為基於Fe-Ni-Cr之高溫材料或基於SiO₂、MgO及/或Al₂O₃之陶瓷材料用於爐與產物接觸之部件的彼等。舉例而言，利用的旋轉管式爐具備諸如與旋轉管上旋轉軸基本平行配置之升降葉片及凹痕的器件。此促進混合物之最佳混合，幫助混合物與氣相反應及對抗聚結物形成。

連續混合原則上可在伴有或不伴有物質輸送下進行。連續混合較佳係在伴有物質輸送下進行。

根據本發明，混合物(A)之熱處理係在氧存在下進行。此處，氧可呈現為純氧、空氣之組份或其他含氧氣體混合物之組份。為本發明之目的，含氧氣流為包含至少0.1體

積%、較佳為至少1體積%、尤其較佳為至少5體積%之氧的氣流。舉例而言，含氧氣流為空氣流。一般而言，含氧氣流可在相對於物質之主要流動方向之各個方向上輸送。為本發明之目的，物質之主要流動方向為在連續混合期間混合物(A)基本上移動穿過混合裝置之方向。混合物(A)之熱處理較佳係基本上在物質流動方向上引入含氧氣流進行。

一般而言，物質之流動方向普遍存在於旋轉管式爐中。旋轉球式爐一般為批式操作。亦即，操作藉由起始時引入待煅燒物質，隨後加熱旋轉球並接著將球冷卻且最後取出經煅燒物質。在旋轉管式爐及/或旋轉球式爐中之混合物(A)之熱處理較佳係基本上在物質流動之主要方向上引入含氧氣流進行。此熱處理係尤其較佳在旋轉管式爐中基本上在物質流動之主要方向上引入含氧氣流進行。

混合物(A)之熱處理一般可在以混合物(A)之重量計之多種容積流量的含氧氣流下進行。容積流量視使用之鋰鹽(L)而定。若混合物(A)中所包含之鋰鹽(L)為易水溶鋰鹽，則在混合物(A)之熱處理中，含氧氣流較佳設定為以混合物(A)之重量計之每公斤每小時10至300公升氧氣之容積流量，尤其較佳為每公斤每小時30至100公升氧氣之容積流量。若混合物(A)中所包含之鋰鹽(L)為微水溶鋰鹽，則在混合物(A)之熱處理中，含氧氣流較佳設定為以混合物(A)之重量計之每公斤每小時6至180公升氧氣之容積流量，尤其較佳為每公斤每小時30至80公升氧氣之容積流量。

根據本發明，混合物(A)之熱處理係以使包含於混合物(A)中之鋰鹽(L)不熔融之方式進行。若鋰鹽(L)為氫氧化鋰或水合氫氧化鋰，則此熱處理較佳係在250°C至400°C之溫度下、尤其較佳在310°C至390°C之溫度下(例如在340°C至360°C之溫度下)進行。若鋰鹽(L)為碳酸鋰，則此熱處理較佳係在300°C至710°C之溫度下、尤其較佳在450°C至675°C之溫度下(例如在520°C至580°C之溫度下)進行。

根據本發明，中間物(B)為混合物，其基本上包含含鋰混合金屬氫氧化物及含鋰混合金屬氧化物氫氧化物且其中包含比率為 $(1-a-b):a:b$ 之錳、鈷及鎳且錳、鈷及鎳之所有離子的平均氧化態至少為 $4-1.75a-1.75b$ ，其中 $0 \leq a \leq 0.5$ 且 $0.1 \leq b \leq 0.8$ 。中間物(B)可包含一或多種鋰鹽(L)之殘餘物。

根據本發明，基本上包含鋰、錳、鈷及鎳作為金屬原子且鋰與總過渡金屬之化學計量比率大於1之鋰混合金屬氧化物係藉由中間物(B)之熱處理製備。

中間物(B)之熱處理一般可在一個步驟中或在彼此空間及時間上分離之多個子步中進行。中間物(B)之熱處理較佳為在基本上一個步驟中進行。

根據本發明，中間物(B)之熱處理不伴有混合進行。

一般而言，中間物(B)之熱處理可在多種數目及類型之爐中進行。此熱處理較佳係在隧式窯(tunnel kiln)及/或室爐(chamber furnace)中進行。可能的隧式窯為例如轉膛爐(rolling hearth furnace)或穿通爐(push-through furnace)。

一般而言，中間物(B)之熱處理可以中間物(B)之總量進

行或將中間物(B)分成個別部分量進行。此熱處理較佳係將中間物(B)分成個別部分量並引入個別容器中進行。容器一般可為多種類型之容器。此等容器較佳為基本上由氧化陶瓷製造之容器，尤其較佳為由氧化鋁或鋁矽酸鹽製造之容器。

舉例而言，中間物(B)之熱處理係將(B)被分成部分量並引入基本上由氧化陶瓷製造之個別容器中並在隧式窯及/或室爐中處理。以此方式，甚至在連續操作(亦即當在隧式窯及/或室爐中以特定推進速率引入及再取出中間物(B)時)中可確保物質在爐中經熱處理之滯留時間基本上相同或有極小差異。

根據本發明，中間物(B)之熱處理係在氧存在下進行。此處，氧可呈現為純氧、空氣之組份或其他含氧氣體混合物之組份。為本發明之目的，含氧氣流為包含至少0.1體積%、較佳為至少1體積%、尤其較佳為至少5體積%之氧的氣流。舉例而言，含氧氣流為空氣流。一般而言，含氧氣流可在相對於物質之主要流動方向之各個方向上輸送。中間物(B)之熱處理較佳係基本上在垂直於或相反於物質之主要流動方向引入含氧氣流進行。

可提及之容器為例如坩堝，較佳為由陶瓷材料製造之坩堝，尤其為由耐火陶瓷材料製造之坩堝。

一般而言，物質之流動方向普遍存在於隧式窯中。

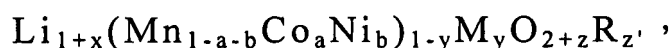
室爐一般係以穩態方式操作，亦即，例如首先將待加熱之一或多個容器引入爐中，隨後使爐達到溫度且將容器在

冷卻後再取出。中間物(B)之熱處理較佳係在隧式窯及/或室爐中，即基本上在垂直於或相反於物質之主要流動方向引入含氧氣流進行。此熱處理尤其較佳係在隧式窯中基本上在垂直於或相反於物質之主要流動方向引入含氧氣流進行。

中間物(B)之熱處理一般可連續進行或批式進行。若此熱處理為批式進行，則爐中之氣體可在相同或不同時間間隔下進行交換。若使用空氣作用處理氣體，則爐中之此氣體交換稱為換氣(air change)。氣體更換率一般係基於標準條件(0°C，1013毫巴)由爐中封閉之體積及引入之氣流計算。若例如爐中封閉之體積為100公升且引入之氣流為1000 l/h，則氣體更換率將為10倍。量測通常藉由爐之氣體進料管線中之轉子流量計(氣流量測儀器)進行。

中間物(B)之熱處理一般可在多種溫度下進行。此熱處理較佳係在500°C至1200°C之溫度、尤其較佳在725°C至975°C之溫度下進行。

可自上述本發明方法獲得之終點產物為基本上包含鋰、錳、鈷及鎳作為金屬離子且鋰與總過渡金屬之化學計量比率大於1之鋰混合金屬氧化物。終點產物較佳為具有以下通式之化合物：



其中 $-0.05 \leq x \leq 0.75$

$$0 \leq a \leq 0.5$$

$$0.1 \leq b \leq 0.8$$

$$0 \leq y \leq 0.05$$

$$-0.1x < z < 0.1x$$

$$0 \leq z' < 0.04,$$

且 M 為一或多種選自由 Na、K、Ca、Zn、Mg、Al、Zr、Ti 組成之群的金屬，

R 為一或多種選自由氟及氫組成之群的元素。

終點產物尤其較佳為具有以上所指示通式之化合物，其中 $0 \leq z' < 0.01$ 。

舉例而言，終點產物為具有以上所指示通式之化合物，其中 $a=0.2$ 且 $b=0.5$ 。

在另一實施例中，終點產物為例如具有以上所指示通式之化合物，其中 $a=0.2$ 且 $b=0.4$ 。

在另一實施例中，終點產物為例如具有以上所指示通式之化合物，其中 $a=0.333$ 且 $b=0.333$ 。

在另一實施例中，終點產物為例如具有以上所指示通式之化合物，其中 $a=0.1$ 且 $b=0.5$ 。

在另一實施例中，終點產物為例如具有以上所指示通式之化合物，其中 $a=0.1$ 且 $b=0.45$ 。

根據本發明獲得之終點產物可用作鋰離子電池中之陰極材料。

本發明之製備方法為可在低溫下及較短處理時間內進行之製備超化學計量 Li-NMC 氧化物的有效方法。由本發明之製備方法獲得之 Li-NMC 氧化物作為陰極材料具有高度安全性及高比容量。

當進行本發明之製備方法時，因為使用相對低溫(尤其在混合物(A)之熱處理中)，與產物接觸之爐材料之腐蝕保持在幾乎不太顯著之程度。另外，由製備方法獲得之終點產物之鋰分佈的均質性很高，且顯示無顆粒聚結，所以一般無需後續研磨步驟。此外，在中間物(B)之熱處理中可能有顯著較佳之爐利用，因為(B)相較其他不滿足(B)之上述先決條件之中間物通常具有更高的夯實密度(tamped density)。

除上述製備方法以外，本發明亦提供一種控制方法，其控制基本上包含鋰、錳、鈷及鎳的離子作為金屬離子且鋰與總過渡金屬之化學計量比率大於1之鋰混合金屬氧化物的兩階段製備。在此控制方法中，控制參數(P)為混合物之錳、鈷及鎳之所有離子的平均氧化態，該混合物基本上包含含鋰混合金屬氫氧化物及含鋰混合金屬氧化物氫氧化物且亦包含比率為 $(1-a-b):a:b$ 之金屬錳、鈷及鎳，且該混合物可由在氧存在下伴有連續混合之熱處理獲得。根據本發明，超出(P)臨限值 $4-1.75a-1.75b$ 確定改為進行不伴有混合之熱處理的時間點。

此控制方法允許上述鋰混合金屬氧化物之兩階段製備以此方式進行以致其在低溫下且在較短處理時間內進行，且同時得到的鋰混合金屬氧化物當用作陰極材料時同時具有高度使用安全性及高比容量。

當上述鋰混合金屬氧化物之兩階段製備之所有製程參數已由此控制方法設定時，足以接著進行此兩階段製備，且

只要所有其他製程參數保持不變，僅不時檢查控制參數(P)即可。

【實施方式】

實例

藉由例如雷射光散射(Malvern Mastersizer 2000, ISO 13320:2009)測定D50及D99，且藉由馬爾文(Malvern)軟體(Malvern Application第5.60版)假設為球狀顆粒來評估粒徑。關於測定方法，亦可參見：Koichi Inoya, Hiroaki Masuda, Kinnosuke Watanabe, 「Powder and bulk solids handling processes: instrumentation and control」，紐約：Marcel Dekker, 1988, ISBN 0-8247-7971-1, 第164至173頁。

上述氧化態可藉由以下描述之碘-硫代硫酸鹽法測定：將特定量之樣本物質引入蒸餾瓶中並與20重量%濃度之鹽酸混合。小心加熱蒸餾瓶直到溶液沸騰。將形成之餾出物及氯蒸汽傳遞至接收器中，其中存在10重量%濃度之碘化鉀溶液。繼續蒸餾直至鹽酸已被大量蒸發。隨後用1莫耳濃度之硫酸酸化餾出物，並用0.1莫耳濃度之硫代硫酸鈉溶液反滴定釋放之碘，且添加澱粉以使終點可辨認。樣本中過渡金屬錳、鈷及鎳之平均氧化態可由硫代硫酸鹽溶液(樣本之 $n_{\text{硫代硫酸鹽}}$ mol/g)之消耗計算且樣本中金屬含量(錳+鈷+鎳之總量 mol/g; $n_{\text{金屬}}$)根據

$$2 + n_{\text{硫代硫酸鹽}} / n_{\text{金屬}}。$$

為測定物質之電化學資料，將80%鋰混合金屬氧化物、

10%碳黑(Super P Li)及10%聚偏二氟乙烯共聚物(Kynar Flex[®] 2801)精細混合並添加N-甲基吡咯烷酮(NMP)以形成糊狀物。藉由塗覆30 μm 厚之鋁箔(活性物質負載: 5至7 mg/cm^2)由此產生電極。在105°C下乾燥後, 壓印出盤狀電極(直徑: 20 mm)並將其安裝於測試電池中。使用1 mol/l LiPF_6 於碳酸伸乙酯/碳酸二甲酯(以質量比例計1:1)中之溶液作為電解質。測試電池之陽極包含藉由玻璃纖維紙所構成之分離器與陰極分離之鋁箔。

為使測試電池循環, 將電池與穩壓器連接, 且針對150 mAh/g 之電容計算充電/放電電流(C比率), 亦即1 C對應於150 mAh/g 之陰極材料。充電及放電操作之斷路電壓分別設定為4.3 V及3.0 V。

在0.1 C(15 mAh/g)下首先將電池啟動2個循環, 並接著在0.2 C下(30 mAh/g ; 5個循環)測定電容(5次放電電容之平均值)。接著在5個循環內將放電電流增加至6.5 C, 且充電電流維持在0.2 C(步驟: 0.4 C, 0.8 C, 1.6 C, 3.2 C, 6.5 C)。

在6.5 C時之放電電容作為電流負載定額之量度。

夯實密度係藉由夯實容積計(例如來自J. Engelsmann AG, Ludwigshafen之STAV II)測定, 夯實前樣本體積為25 ml且在量測前樣本經夯實2000次。

錳、鈷及鎳之所有離子的平均氧化態在下文中將稱為「平均氧化態」。平均氧化態係藉由上述碘-硫代硫酸鹽方法測定。D50值、D99值、夯實密度及電化學資料係藉由

上述方法測定。

在本發明之情形中，除非另外指出，否則%資料始終指示重量百分比。

實例 1：製備 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2+x}$ ($a=0.33$ ； $b=0.33$)，以作為鋰鹽(L)之單水合氫氧化鋰為起始物

將 800.0 g 球狀共沈澱混合金屬氧(氫氧)化物 (20.6% Ni，21.0% Co，19.4% Mn， $D_{50}=10\text{ }\mu\text{m}$) 懸浮於 388.15 g 單水合氫氧化鋰 (58.1% LiOH) 於 1830 ml 去離子水之溶液中並在 60°C 下在氮氣中攪拌 1 小時。使用空氣作為工作氣體，且在入口溫度大約為 305°C 及出口溫度為 108°C - 110°C 下將獲得之懸浮液噴霧乾燥。此得到 902.8 g 噴霧乾燥粉末形式之混合物 (A)。隨後在 375°C 下將 127.9 g 混合物 (A1) 在實驗室型旋轉管式爐中煅燒 30 分鐘，且加熱及冷卻速率為 12 K/min。氣流設定為以混合物 (A1) 計 313 l(空氣)/h·kg 或 66 l(氧氣)/h·kg。以此方法獲得 93.4 g 中間物 (B1)。(B1) 之平均氧化態經測定為 2.998 且因此高於值 $4-1.75a-1.75b=2.845$ 。隨後將 60.0 g 中間物 (B1) 在 Al_2O_3 坩堝中在 675°C 下煅燒 1 小時並在 900°C 下煅燒 6 小時，其中加熱及冷卻速率為 3 K/min。坩堝中床高為 2.5 cm。此得到具有組成 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2+x}$ 之 57.8 g 終點產物 (C1)。平均氧化態、夯實密度、組成及電化學資料之明細顯示於以下表 1 及表 3 中。

表 1：實例 1 之組成、平均氧化態及夯實密度

實例	物質	Li (g/100 g)	Ni (g/100 g)	Co (g/100 g)	Mn (g/100 g)	平均氧化態	x	夯實密度 (kg/l)
1	A1	6.4	15.9	16.2	15.0	2.665	1.13	0.942
1	B1		18.1	18.5	17.1	2.998	n.d.	1.35
1	C1	7.9	19.4	19.8	18.3	3.077	1.14	2.56

n.d.：未測定

實例 2：製備 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2+x}$ ($a=0.33$ ； $b=0.33$)，以作為鋰鹽(L)之碳酸鋰為起始物

將 2213.05 g 球狀共沈澱混合金屬氧(氫氧)化物 (20.6% Ni，21.0% Co，19.4% Mn， $D_{50}=10\text{ }\mu\text{m}$) 與 990.08 g 碳酸鋰 ($D_{50}=5\text{ }\mu\text{m}$ ， D_{99} 小於 $40\text{ }\mu\text{m}$) 混合並藉由添加 57.66 g 水將所得混合物穩定化。此得到經穩定之原料混合物形式的 3259.0 g 混合物 (A2)。隨後在 550°C 下將 136.0 g 混合物 (A2) 在實驗室型旋轉管式爐中煅燒 30 分鐘。氣流設定為以所用材料之質量計 294 l(空氣)/h·kg 或 62 l(氧氣)/h·kg。此得到 99.7 g 中間物 (B2)。(B2) 之平均氧化態經測定為 2.982 且因此高於值 $4-1.75a-1.75b=2.845$ 。隨後將 87.8 g 中間物 (B2) 在 Al_2O_3 坩堝中在 675°C 下煅燒 1 小時並在 900°C 下煅燒 6 小時，其中加熱及冷卻速率為 3 K/min。坩堝中床高為 2.5 cm。此得到具有組成 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2+x}$ 之 84.0 g 終點產物 (C2)。平均氧化態、夯實密度、組成及電化學資料之明細顯示於以下表 2 及表 3 中。

比較實例 V3：製備 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2+x}$ ($a=0.33$ ； $b=0.33$)，以作為鋰鹽(L)之碳酸鋰為起始物

以與實例 2 中混合物 (A2) 之相同方法製備混合物 (A3)。

隨後在350℃下將136.0 g混合物(A3)在實驗室型旋轉管式爐中煅燒30分鐘。氣流以所用材料之質量計設定為294 l(空氣)/h·kg或62 l(氧氣)/h·kg。此得到117.2 g中間物(B3)。(B3)之平均氧化態經測定為2.777且因此低於值4-1.75a-1.75b=2.845。隨後將59 g中間物(B3)在Al₂O₃坩堝中在675℃下煅燒1小時並在900℃下煅燒6小時，其中加熱及冷卻速率為3 K/min。坩堝中床高為2.5 cm。此得到具有組成Li_{1+x}Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_{2+x}之48.6 g終點產物(C3)。平均氧化態、夯實密度、組成及電化學資料之明細顯示於以下表2及表3中。

表2：實例2及比較實例V3之組成、平均氧化態及夯實密度

實例	物質	Li (g/100 g)	Ni (g/100 g)	Co (g/100 g)	Mn (g/100 g)	平均氧化態	X	夯實密度(kg/l)
2	A2	5.7	14.3	14.6	13.5	2.4	1.11	1
V3	A3	5.7	14.3	14.6	13.5	2.4	1.11	1
2	B2		18.0	18.4	17.0	2.982	n.d.	1.80
V3	B3		15.0	15.3	14.1	2.777	n.d.	1.23
2	C2	7.7	19.1	19.5	18.0	3.1	1.13	2.68
V3	C3	7.7	19.0	19.4	17.9	3.1	1.13	2.66

表3：實例1、2及V3之陰極材料的電化學資料

實例	材料	電容(C/10)	電容 (C/5)	電容 (6.5 C)
1	C1	145.2	144.2	100.8
2	C2	147.5	144.8	100.5
V3	C3	144.6	142.4	95.1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100122322

※ 申請日：100-6-24

※IPC 分類：C01G^{53/56} (2006.01)

(2006.01)

H01M^{4/55} (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製備鋰混合金屬氧化物之方法及其作為陰極材料的用途

PROCESS FOR PREPARING LITHIUM MIXED METAL OXIDES AND
THEIR USE AS CATHODE MATERIAL

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備基本上包含鋰、錳、鈷及鎳作為金屬原子且鋰與總過渡金屬之化學計量比率大於1之鋰混合金屬氧化物的方法，其包含

- a) 藉由將包含至少一種過渡金屬化合物及至少一種鋰鹽(L)之混合物(A)在氧存在下且伴有連續混合進行熱處理，製備基本上包含含鋰混合金屬氫氧化物及含鋰混合金屬氧化物氫氧化物之混合物，指定為中間物(B)，其中所包含之錳、鈷及鎳之比率為 $(1-a-b):a:b$ 且錳、鈷及鎳之所有離子的平均氧化態至少為 $4-1.75a-1.75b$ ，其中 $0 \leq a \leq 0.5$ 且 $0.1 \leq b \leq 0.8$ ，

在此期間L不熔融；及

- b) 將中間物(B)在氧存在下且不伴有混合進行熱處理。

三、英文發明摘要：

Process for preparing lithium mixed metal oxides which comprise essentially lithium, manganese, cobalt and nickel as metal atoms and have a stoichiometric ratio of lithium to the total transition metals of greater than 1, which comprises

- a) the preparation of a mixture designated as intermediate (B) which comprises essentially lithium-comprising mixed metal hydroxides and lithium-comprising mixed metal oxide hydroxides,
where manganese, cobalt and nickel are comprised in the ratio $(1-a-b):a:b$ and the oxidation state averaged over all ions of manganese, cobalt and nickel is at least $4-1.75a-1.75b$, where $0 \leq a \leq 0.5$ and $0.1 \leq b \leq 0.8$,
by a thermal treatment carried out with continual mixing and in the presence of oxygen of a mixture (A) comprising at least one transition metal compound and at least one lithium salt (L), during which L does not melt, and
- b) the thermal treatment carried out without mixing and in the presence of oxygen of the intermediate (B).

七、申請專利範圍：

1. 一種製備基本上包含鋰、錳、鈷及鎳作為金屬原子且鋰與總過渡金屬之化學計量比率大於1之鋰混合金屬氧化物的方法，其包含
 - a) 藉由將包含至少一種過渡金屬化合物及至少一種鋰鹽(L)之混合物(A)在氧存在下且伴有連續混合進行熱處理，製備基本上包含含鋰混合金屬氫氧化物及含鋰混合金屬氧化物氫氧化物的混合物，指定為中間物(B)，其中所包含之錳、鈷及鎳之比率為 $(1-a-b):a:b$ 且錳、鈷及鎳之所有離子的平均氧化態至少為 $4-1.75a-1.75b$ ，其中 $0 \leq a \leq 0.5$ 且 $0.1 \leq b \leq 0.8$ ，

其中鋰鹽(L)在熱處理期間不熔融；及
 - b) 將中間物(B)在氧存在下且不伴有混合進行熱處理。
2. 如請求項1之方法，其中該中間物(B)之該熱處理係在隧式窯及/或室爐中進行。
3. 如前述請求項中任一項之方法，其中該中間物(B)之該熱處理係在基本上垂直於或相反於該物質之主要流動方向引入含氧氣流進行。
4. 如前述請求項中任一項之方法，其中該混合物(A)之該熱處理係在旋轉管式爐及/或旋轉球式爐中進行。
5. 如前述請求項中任一項之方法，其中該混合物(A)之該熱處理係在基本上該物質流動之主要方向上引入含氧氣流進行。
6. 如前述請求項中任一項之方法，其中該鋰鹽(L)為氫氧化

鋰。

7. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該鋰鹽(L)為碳酸鋰。
8. 如請求項1至7中任一項之方法，其中該混合物(A)係藉由包含噴霧乾燥懸浮液之方法獲得，該懸浮液包含水、至少一種鋰鹽(L)及至少一種過渡金屬化合物，其中至少該鋰鹽(L)完全溶解於該懸浮液中。
9. 如請求項1至8中任一項之方法，其中該混合物(A)係藉由包含將至少一種鋰鹽(L)與至少一種過渡金屬化合物混合以得到起始混合物，並隨後添加水至以此方式產生之該起始混合物中的方法獲得。
10. 一種控制基本上包含鋰、錳、鈷及鎳作為金屬原子且鋰與總過渡金屬之化學計量比率大於1之鋰混合金屬氧化物之兩階段製備的方法，

其中控制參數(P)為混合物之錳、鈷及鎳之所有離子的平均氧化態，該混合物基本上包含含鋰混合金屬氫氧化物及含鋰混合金屬氧化物氫氧化物且亦包含比率為(1-a-b):a:b之金屬錳、鈷及鎳，且該混合物可由在氧存在下伴有連續混合之熱處理獲得，超出(P)臨限值 $4-1.75a-1.75b$ 確定改為進行在氧存在下不伴有混合之熱處理的時間點。

11. 一種鋰混合金屬氧化物作為鋰離子電池陰極材料之用途，該鋰混合金屬氧化物基本上包含鋰、錳、鈷及鎳作為金屬原子、鋰與總過渡金屬之化學計量比率大於1且已由如請求項1至10中至少一項之方法製備。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)