



(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 201620183 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：104132709

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 05 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/505 (2010.01)*
C01B31/24 (2006.01)

H01M4/525 (2010.01)

(30)優先權：2014/10/08 歐洲專利局

14188045.0

(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：保羅森 詹斯 PAULSEN, JENS (DE) ; 洪憲表 HONG, HEONPYO (KR) ; 吳真斗 OH, JINDOO (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：28 共 72 頁

(54)名稱

具較佳形態之含雜質的陰極材料及由含雜質的金屬碳酸鹽製備之方法

IMPURITY CONTAINING CATHODE MATERIAL WITH PREFERRED MORPHOLOGY AND
METHOD TO PREPARE FROM IMPURITY CONTAINING METAL CARBONATE

(57)摘要

一種用於製造可在鋰離子電池中用作為一活性正極材料之一鋰金屬(M)氧化物粉末的碳酸鹽前驅物化合物，M 包含 20 至 90mol% Ni、10 至 70mol% Mn 及 10 至 40mol% Co，該前驅物進一步包含一鈉及硫雜質，其中該鈉對硫之莫耳比(Na/S)為 $0.4 < \text{Na/S} < 2$ 。該鋰金屬(M)氧化物粉末具有 $10\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 20\mu\text{m}$ 之一粒徑分布、 $0.9 \leq \text{BET} \leq 5$ 之一比表面，該 BET 係以 g/cm^2 表示，該粉末進一步包含一鈉及硫雜質，其中以 wt% 表示之鈉(Na_{wt})及硫(S_{wt})含量總和($2 * \text{Na}_{\text{wt}} + \text{S}_{\text{wt}}$)超過 0.4wt% 且小於 1.6wt%，並且其中該鈉對硫之莫耳比(Na/S)為 $0.4 < \text{Na/S} < 2$ 。

A carbonate precursor compound for manufacturing a lithium metal (M)-oxide powder usable as an active positive electrode material in lithium-ion batteries, M comprising 20 to 90 mol% Ni, 10 to 70 mol% Mn and 10 to 40 mol% Co, the precursor further comprising a sodium and sulfur impurity, wherein the sodium to sulfur molar ratio (Na/S) is $0.4 < \text{Na/S} < 2$. This lithium metal (M)-oxide powder has a particle size distribution with $10\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 20\mu\text{m}$, a specific surface with $0.9 \leq \text{BET} \leq 5$, the BET being expressed in g/cm^2 , the powder further comprises a sodium and sulfur impurity, wherein the sum ($2 * \text{Na}_{\text{wt}} + \text{S}_{\text{wt}}$) of the sodium (Na_{wt}) and sulfur (S_{wt}) content expressed in wt% is more than 0.4 wt% and less than 1.6 wt%, and wherein the sodium to sulfur molar ratio (Na/S) is $0.4 < \text{Na/S} < 2$.

指定代表圖：

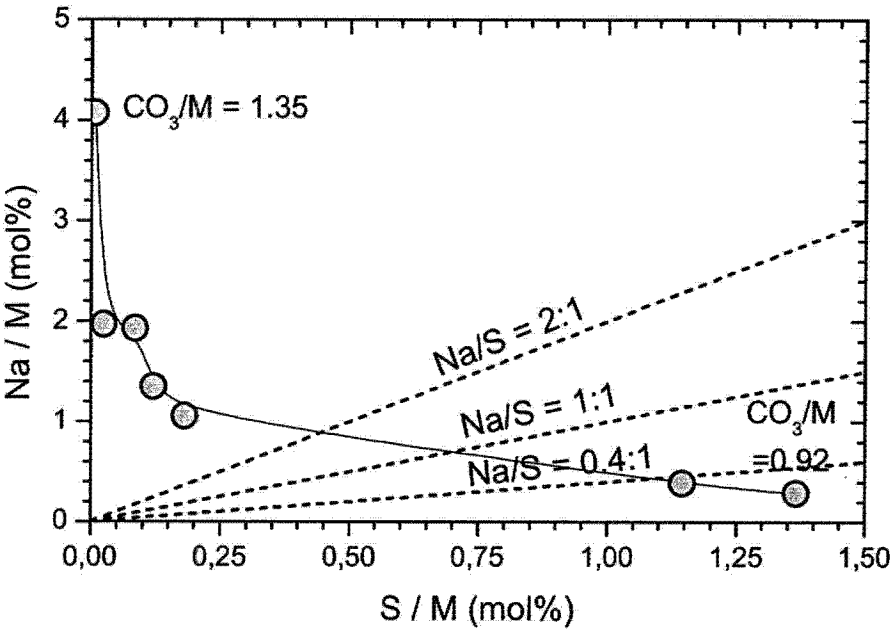


圖 1

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)

具較佳形態之含雜質的陰極材料及由含雜質的金屬碳酸鹽製備之方法

Impurity containing cathode material with preferred morphology and method to prepare from impurity containing metal carbonate

【技術領域】

[0001] 本發明關於用於可充電鋰電池之陰極材料的前驅物及生產這些前驅物之方法。該等陰極材料為所謂的 NMC 陰極材料，其中 NMC 代表鎳錳鈷。更特定而言，本發明著重在供應用於 NMC 陰極材料之前驅物，並且目標在於最終 NMC 陰極材料具有大表面積，因而特別適用於對電力有高度需求之應用，像是混合動力電動車之電池。

【先前技術】

[0002] NMC 陰極材料一般藉由固態反應製備，其中鋰源（例如 Li_2CO_3 ）係與含 Ni-Mn-Co 之前驅物混摻，然後將混合物在含氧氛圍（例如空氣）中燒製，以產出最終鋰過渡金屬氧化物粉末。一般而言，NMC 具有之化學計量約略為 LiMO_2 ，其中 M 為主要由 Ni、Mn 及 Co 所組成之過渡金屬。其晶體結構為有序之岩鹽結構，其中陽離子會依序排成 2 維 Li 和 M 層。其空間群為 R-3M。有許多

不同之可能組成，通常依其鎳、錳及鈷之含量來分類及命名。典型 NMC 基材料為「111」（其中 $M = \text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ ）、「552」（其中 $M = \text{Ni}_{0.423}\text{Mn}_{0.423}\text{Co}_{0.167}$ ）、「532」（其中 $M = \text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ ）、「622」（其中 $M = \text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ ）、「261」（其中 $M = \text{Ni}_{0.222}\text{Mn}_{0.667}\text{Co}_{0.111}$ ）等。在本文件中為簡潔起見，通常使用這些編號來指稱金屬組成，例如我們會將 $M = \text{Ni}_{0.423}\text{Mn}_{0.423}\text{Co}_{0.167}$ 稱為 $M = \text{NMC } 552$ 。

[0003] 額外摻雜係可能的，典型元素包括 Al、Mg 等。一般而言，Li 對 M 之化學計量比接近一，但通常不會剛好為一。如果 Li:M 增加，則 Li 會取代 M 層位點之 M，其結構可以簡化方式寫成 $\text{Li}_1[\text{M}_{1-x}\text{Li}_x]\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ，其中 $\text{Li:M} = (1+x)/(1-x)$ 。「111」及「442」之典型 Li:M 為約 1.10，而「622」之典型 Li:M 為 1.02。提高 Li:M 化學計量比的一個效果是陽離子混合改變。所謂陽離子混合指的是實際晶體結構並非恰好是 LiMO_2 或 $\text{Li}_1[\text{M}_{1-x}\text{Li}_x]\text{O}_2$ ，而是 $\{\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\}[\text{M}_{1-y}\text{Li}_y]\text{O}_2$ ，其中「x」係指 Li 層位點上的 M 原子，其因而進行了「陽離子混合」。

[0004] NMC 是「混合金屬」陰極材料，已知 NMC 無法自「非混合」前驅物製備。使用非混合前驅物（例如 $\text{NiO} + \text{Mn}_2\text{CO}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4$ ）通常導致性能不佳的電極材料。為了使陰極在電池內運作良好，在 Li-M-O₂ 晶體結構中，Ni、Mn、Co 陽離子需要在原子尺度上充份混合。在標準製程中，這是藉由使用混合過渡金屬前驅物來達成，其中

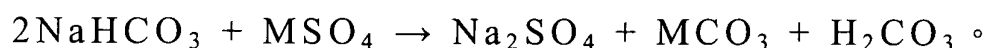
過渡金屬原子係在奈米尺度上充份混合。針對 NMC 陰極之製備，通常使用混合金屬氫氧化物 $M(OH)_2$ 、或其氧化形式 $MOOH$ 作為前驅物。混合氫氧化物前驅物通常透過沉澱過程製備。工業上廣泛使用的製程包含一步驟：將(a) 金屬硫酸鹽溶液、(b) $NaOH$ 溶液及(c) NH_4OH 溶液之流饋入反應器中。所得氫氧化物含有硫，但實際上不含鈉。大部分的硫在前驅物燒製期間仍殘留，因此最終市售 NMC 陰極含有硫。製備混合氫氧化物前驅物之標準沉澱過程涉及氨的使用。氨係所謂的螯合劑。Ni-氨錯合物會提高金屬溶解度，因而降低沉澱期間的成核率。舉例而言，若不使用氨，則難以製備出足夠緻密的氫氧化物，尤其是若粒徑 $>10\ \mu m$ 的大粒子為所欲者時。若不使用氨，則實際上不可能穩定過渡金屬氫氧化物之沉澱條件，即無法產出具有較佳球形形態之大粒子。存在於沉澱過程的氨總是會產生某些安全風險。若發生意外，有害煙霧會逐漸形成，所以就安全性的觀點來看，開發無氨沉澱過程會是高度理想者。在沉澱之後，氨殘留於過濾溶液。由於氨不得被排放至環境中，因此廢水要經過處理以去除（較佳地回收）氨。這些除氨裝置相當昂貴，顯著增加資本投資，同時特別是因為對能源之較高需求而增加廢料處理之操作成本。因此期望開發一種無氨沉澱方法，其因下述理由而供應具有足夠密度及球形形態之混合前驅物。

[0005] 亦有使用混合金屬碳酸鹽作為 NMC 前驅物之報告，但就我們所知尚未在工業上使用。用於鋰過渡金屬

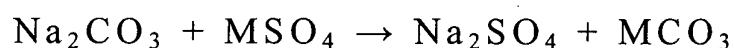
氧化物陰極材料之混合金屬碳酸鹽前驅物的製備長久以來係為習知者。舉例而言，US7879266 揭示粒徑介於 20 及 40 μm 且布厄特(Brunauer-Emmett-Teller, BET)表面積介於 50 及 130 m^2/g 的混合金屬碳酸鹽前驅物。敲緊密度超過 1.7 g/cm^3 。製備係使溶解之過渡金屬鹽與碳酸鹽或碳酸氫鹽溶液共沉澱。此沉澱發生在 CO_3 / M 比 2 至 10、較佳 3 至 8。US7897069 揭示用來製備 NMC 的混合金屬碳酸鹽前驅物。其粒徑為 5 至 20 μm 並且 BET (Brunauer-Emmett-Teller)表面積為 40 至 80 m^2/g 。敲緊密度超過 1.7 g/cm^3 。製備係使溶解之過渡金屬鹽與碳酸鹽或碳酸氫鹽溶液共沉澱。此沉澱發生在 CO_3 / M 比 2 至 7、較佳 3 至 6。該專利之方法在反應溶液中使用過量的碳酸鹽(CO_3)，使其達成具有高產率的複合碳酸鹽。然而，使用過量 Na_2CO_3 會使所得之碳酸鹽具有大量 Na 雜質，並且自 CO_3 過量前驅物製備的 LiMO_2 陰極顯示性能不佳。其他碳酸鹽製程專利為 CN101229928 B，其描述一種包括氨之碳酸鹽沉澱過程，而 US8066915 描述該對應製程。US7767189 描述一種製備 NMC 之過程，其大致上包括混合金屬碳酸鹽之沉澱。在該碳酸鹽沉澱反應中，所使用的是腐蝕性比 NaOH 小的 Na_2CO_3 ，並且碳酸鹽沉澱期間的 pH 較低，這表示該反應的腐蝕性比氫氧化物沉澱低。因此，碳酸鹽過程較易於在量產規模上實施。

[0006] 其他替代沉澱方法包括碳酸氫鹽沉澱。透過下列碳酸氫鹽過程反應，可相對容易地達成具有所欲特性

（像是球形形態、良好密度等）之混合碳酸鹽前驅物：



但此過程的缺點在於效率低。要沉澱 1 kg 的 MCO_3 典型需要約 1.5 kg 的碳酸氫鈉，而碳酸鹽過程



所需的碳酸鹽遠為較少，僅約 900 g。此外，碳酸氫鹽的溶解度（在 90°C 下約 200 g/L）遠低於碳酸鈉（約 400 g/L）。這表示相較於碳酸鹽沉澱，碳酸氫鹽過程每升溶液的最大產率低了 3 倍，此顯著提高過濾及廢水處理成本，使得碳酸氫鹽過程不完全具有競爭力。

[0007] 相較於碳酸鹽沉澱，碳酸氫鹽沉澱於高濃度碳酸鹽存在下會在較低 pH 下發生。較低 pH 傾向於抑制 Na 之插入，而過量 CO_3 傾向於抑制硫插入混合過渡金屬碳酸鹽晶體結構中。因此，碳酸氫鹽可能讓相對不佳之過渡金屬碳酸鹽沉澱。

[0008] 針對 LiMO_2 陰極之製備，一般所欲者為獲得純 MCO_3 前驅物。高雜質含量傾向於降低 LiMO_2 陰極的可逆容量，因為有電化學「惰性」第二相存在。因此一般共識認為硫非為所欲，而鈉雜質尤其有害。但本專利申請案之作者仔細研究雜質是否可被忍受、甚或係為所欲，而若

此為真，雜質（尤其是硫及鈉）存在的濃度及 mol 比應為何。

[0009] 對於汽車應用像是混合動力電動車 (HEV, Hybrid Electric Vehicle) 而言，需要較高功率的電池。陰極材料需要能夠支持這些高功率倍率。倍率性能的一個主要限制是單一粒子內之鋰的固態擴散率。一般而言，如果固態擴散長度縮短，則可減少典型擴散所需時間，因此可達成較高功率。擴散長度可藉由縮小粒徑來縮短，但由於小粒子具有低密度而仍有限制。此低密度非為所欲，因為這會在電極塗布期間造成問題，且最終電池的體積能量密度為低。遠為較佳者係相對較大、球形且相對緻密的粒子，其具有開放、互連孔隙。在本文件中，我們將具有大球形、相對緻密粒子，但同時具有互連中孔或奈米孔隙的 NMC 陰極粉末稱為「具有較佳形態之 NMC」。開放、互連孔隙會增加表面，因此「具有較佳形態之 NMC」的 BET 表面積遠比預期來自具有相同形狀之緻密粒子要來得高。所以由緻密粒子所組成之市售 NMC 的 BET 表面積典型在 0.2 至 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 的級數。具有較佳形態之 NMC 典型具有的 BET 表面積在 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更高之範圍。在電池中，具有較佳形態之 NMC 的孔隙將會填滿電解質，而電解質會作為進入粒子的擴散捷徑，因為液體擴散會比固體粒子中的擴散要快得多。然而，要獲得具有此較佳形態之粒子的粉末仍是挑戰。本發明之目的在於提供 NMC 陰極材料及用於這些 NMC 陰極材料之碳酸鹽基前驅物，該 NMC

陰極材料尤其適用於汽車應用中。

【發明內容】

[0010] 就第一態樣觀之，本發明可提供一種用於製造可在鋰離子電池中用作為一活性正極材料之一鋰金屬(M)氧化物粉末的碳酸鹽前驅物化合物，M 包含 20 至 90 mol% Ni、10 至 70 mol% Mn 及 10 至 40 mol% Co，該前驅物進一步包含一鈉及硫雜質，其中該鈉對硫之莫耳比(Na/S)為 $0.4 < \text{Na/S} < 2$ 。在一個實施例中，該碳酸鹽前驅物可具有通式 MCO_3 ，其中 $\text{M} = \text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{A}_v$ ，A 為一摻雜物，其中 $0.20 \leq x \leq 0.90$ ， $0.10 \leq y \leq 0.67$ ，且 $0.10 \leq z \leq 0.40$ ， $v \leq 0.05$ ，而 $x+y+z+v=1$ 。在另一實施例中，該碳酸鹽前驅物化合物可具有通式 MCO_3 ，其中 $\text{M} = \text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{A}_v$ ，A 為一摻雜物，其中 $0.30 \leq x \leq 0.60$ ， $0.20 \leq y \leq 0.50$ ，且 $0.10 \leq z \leq 0.40$ ， $v \leq 0.05$ ，而 $x+y+z+v=1$ 。在一個次實施例中， $v=0$ 。在又一實施例中，該碳酸鹽前驅物化合物可具有通式 MCO_3 ，其中 $\text{M} = \text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{A}_v$ ，A 為一摻雜物，其中 $0.10 \leq x < 0.30$ ， $0.55 \leq y \leq 0.80$ ，而 $0 < z \leq 0.30$ ， $v \leq 0.05$ ，且 $x+y+z+v=1$ 。在一個次實施例中， $v=0$ 。在數個實施例中，該摻雜物 A 可為 Mg、Al、Ti、Zr、Ca、Ce、Cr、Nb、Sn、Zn 及 B 中之任一或多者。

[0011] 針對本發明之碳酸鹽前驅物化合物，以 wt% 表示之該鈉(Na_{wt})及硫(S_{wt})含量總和($2 * \text{Na}_{\text{wt}} + \text{S}_{\text{wt}}$)可超過 0.4 wt% 且小於 1.6 wt%。在此實施例中，鈉含量可介於

0.1 及 0.7 wt%，而硫含量介於 0.2 及 0.9 wt%。同樣在此實施例中，鈉含量可介於 0.15 及 0.30 wt%，而硫含量介於 0.20 及 0.45 wt%。該碳酸鹽前驅物化合物可具有 $10\ \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 20\ \mu\text{m}$ 之粒徑分布。

[0012] 本發明之第一態樣為提供一種用於 NMC 陰極材料之混合金屬碳酸鹽前驅物。在燒製之後，該等 NMC 陰極材料具有較佳之形態。所得之陰極具有開放孔隙，且 BET 表面積顯著高於非依據本發明所製備之相同尺寸的緻密粒子所預期者。該較佳形態支持較高功率，使該 NMC 陰極適用於汽車應用。該前驅物含有鈉及硫雜質，這些雜質之濃度及比例係經適當設計以達到極佳性能。可清楚得知，根據本發明的進一步前驅物實施例可藉由結合各個前述不同前驅物實施例中所涵蓋之特徵而提供。

[0013] 就第二態樣觀之，本發明可提供一種用於一可充電電池中之一正極材料的鋰金屬氧化物粉末，其具有通式 $\text{Li}_{1+a}\text{M}_{1-a}\text{O}_2$ ，其中 $\text{M} = \text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{A}_v$ ，A 為一摻雜物，其中 $-0.05 \leq a \leq 0.25$ ， $0.20 \leq x \leq 0.90$ ， $0.10 \leq y \leq 0.67$ ，且 $0.10 \leq z \leq 0.40$ ， $v \leq 0.05$ ，而 $x+y+z+v=1$ ，該粉末具有 $10\ \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 20\ \mu\text{m}$ 之一粒徑分布、 $0.9 \leq \text{BET} \leq 5$ 之一比表面，該 BET 係以 m^2/g 表示，該粉末進一步包含一鈉及硫雜質，其中以 wt% 表示之該鈉 (Na_{wt}) 及硫 (S_{wt}) 含量總和 ($2 * \text{Na}_{\text{wt}} + \text{S}_{\text{wt}}$) 超過 0.4 wt% 且小於 1.6 wt%，並且其中該鈉對硫莫耳比 (Na/S) 為 $0.4 < \text{Na}/\text{S} < 2$ 。在一個實施例中，該鋰金屬氧化物粉末包含一次要 LiNaSO_4 相。在另一實施例中，

該次要 LiNaSO_4 相之相對重量為至少 0.5 wt%，如由該粉末之 XRD 圖譜的里特韋爾(Rietveld)分析所測定者。較佳的是，該相對重量為至少 1.5wt%，甚或至少 3.5wt%。該摻雜物 A 可為 Mg、Al、Ti、Zr、Ca、Ce、Cr、Nb、Sn、Zn 及 B 中之任一或多者。在數個實施例中： $-0.05 \leq a < 0.10$ ， $0.30 \leq x \leq 0.60$ ， $0.20 \leq y \leq 0.50$ ，且 $0.10 \leq z \leq 0.40$ ，或 $0.10 \leq a \leq 0.25$ ， $0.10 \leq x < 0.30$ ， $0.55 \leq y \leq 0.80$ ，且 $0 < z \leq 0.30$ 。

[0014] 針對本發明之鋰金屬氧化物粉末，其可為下列任一者：

$0.4 < \text{Na}/\text{S} < 1$ ，且該粉末進一步包含 Na_2SO_4 ；或

$1 < \text{Na}/\text{S} < 2$ ，且該粉末進一步包含 Li_2SO_4 。

[0015] 本發明之第二態樣為一種自該混合金屬碳酸鹽製備之陰極材料。該陰極材料具有較佳形態。粒子一般為球形、具有開放孔隙且表面顯著大於由類似形狀之緻密粒子所組成之陰極材料的表面。可清楚得知，根據本發明的進一步鋰金屬氧化物粉末實施例可藉由結合各個前述不同粉末實施例中所涵蓋之特徵而提供。

[0016] 就第三態樣觀之，本發明可提供一種用於製備一碳酸鹽前驅物化合物之方法，其包含下列步驟：

- 提供包含 Ni 離子、Mn 離子、Co 離子及一 A 源之一進料溶液，
- 提供包含一碳酸鹽溶液及 Na 離子之一離子溶液，
- 提供包含含有 M' 離子之晶種的一漿料，其中

$\text{M}' = \text{Ni}_x, \text{Mn}_y, \text{Co}_z, \text{A}'_n$ ，A' 為一摻雜物，並且 $0 \leq x' \leq 1$

， $0 \leq y' \leq 1$ ， $0 \leq z' \leq 1$ ， $0 \leq n' \leq 1$ 且 $x' + y' + z' + n' = 1$ ，

- 在該反應器中混合該進料溶液、該離子溶液與該漿料，藉以獲得一反應液體混合物，

- 使一碳酸鹽沉澱在該反應液體混合物中之該等晶種上，藉以獲得一經反應的液體混合物與該碳酸鹽前驅物，以及

- 自該經反應的液體混合物分離該碳酸鹽前驅物。在一個實施例中，該等晶種具有介於 0.1 及 $3 \mu\text{m}$ 之中值粒徑 $D50$ 。在另一實施例中，該等

M' 離子係存在於一不溶於水化合物中，該不溶於水化合物係 $M'\text{CO}_3$ 、 $M'(\text{OH})_2$ 、

M' 氧化物及 $M'\text{OOH}$ 中之任一者。該等 Ni 離子、 Mn 離子、 Co 離子及 A 離子可存在於一水溶性硫酸鹽化合物中。在又一實施例中，該晶種漿料中之金屬含量對該進料溶液中之金屬含量的莫耳比 ($M'_{\text{晶種}}/M_{\text{進料}}$) 介於 0.001 及 0.1 ，並且該碳酸鹽前驅物之中值粒徑係由 $M'_{\text{晶種}}/M_{\text{進料}}$ 比所決定。在特定實施例中， $M=M'$ 。

[0017] 在不同方法實施例中， A 及 A' 為 Mg 、 Al 、 Ti 、 Zr 、 Ca 、 Ce 、 Cr 、 Nb 、 Sn 、 Zn 及 B 中之任一或多者。在本發明之方法中，該反應器中之 NH_3 濃度可低於 5.0 g/L ，或該反應液體混合物可基本上無 NH_3 。該反應器可為連續攪拌槽反應器 (CSTR)。在另一實施例中，該離子溶液進一步包含一氫氧化物溶液及一碳酸氫鹽溶液中之任一或兩者，並且 OH/CO_3 比、或 OH/HCO_3 比、或此二比

皆小於 1/10。

[0018] 本發明之第三態樣為一種藉由一連續沉澱過程製備這些混合碳酸鹽前驅物的廉價製程。將經溶解之 Na_2CO_3 及金屬硫酸鹽之進料饋入反應器。鹼：酸流速比 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{MSO}_4$) 係經控制，以獲得具有所欲 Na 及 S 雜質濃度比之混合金屬碳酸鹽。粒子之成長並非藉由調控流速比來控制，而是透過將晶種加至反應器中來控制。

[0019] 就第四態樣觀之，本發明可提供一種用於製備本發明第二態樣之鋰金屬氧化物粉末的方法，其包含下列步驟：

- 依本發明之第一態樣提供一碳酸鹽前驅物，
- 提供一 Li 前驅物化合物，
- 混合該 M 碳酸鹽及該 Li 前驅物，
- 將該混合物加熱至 500°C ，其中在 300 及 500°C 之間的溫度提高係在至少 1 小時內進行，以及
- 在 600 和 1100°C 之間的一溫度燒製該混合物至少 1 小時。

可清楚得知，根據本發明的進一步方法實施例可藉由結合各個前述不同方法實施例中所涵蓋之特徵而提供。

【圖式簡單說明】

[0020]

圖 1：碳酸鹽沉澱之雜質分布圖，其中 CO_3 / M 流比從 0.92 變化至 1.35

圖 2：碳酸鹽沉澱之 Na/S 比隨酸鹼比的變化圖，其中 CO_3 / M 流比從 0.92 變化至 1.35

圖 3：碳酸鹽沉澱之雜質分布圖，其中 CO_3 / M 流比從 0.97 變化至 1.12

圖 4：具有不同金屬組成之含 Na 及硫酸碳酸鹽沉澱的雜質分布圖

圖 5：在沉澱條件廣泛變化後所獲得之樣本的雜質分布圖

圖 6：典型 10L CSTR 反應器之設計

圖 7：溢流中粒子之粒徑隨沉澱時間的變化圖

圖 8：碳酸鹽沉澱中 D50 隨鹼/酸流比的變化圖

圖 9：來自相同晶種量及不同 CO_3/M 比之 MCO_3 樣本的 PSD (D50，跨距) 結果

圖 10：來自相同晶種量及不同 CO_3/M 比之 MCO_3 樣本的 ICP (Na, S) 結果

圖 11：來自相同晶種量及不同 CO_3/M 比之 MCO_3 樣本的敲緊密度(TD)結果

圖 12：本發明之 MCO_3 沉澱物的 SEM 剖面

圖 13：用 MCO_3 沉澱物所製備之 552 NMC 陰極的 SEM 顯微圖

圖 14：552 NMC 陰極 LX0142 的剖面

圖 15：全電池測試之倍率能力結果

圖 16：全電池測試在室溫下之循環穩定度

圖 17：全電池測試在 45°C 下之循環穩定度

圖 18：LiNaSO₄ 之 XRD 粉末繞射圖譜及計算圖譜

圖 19：NMC = 261 含鈉及硫前驅物之 SEM 顯微圖

圖 20：NMC = 261 含鈉及硫最終產物(HLM330)之 SEM 顯微圖

圖 21：樣本 HLM330 之 XRD 粉末繞射圖譜，y 軸為對數尺度

圖 22：樣本 HLM330 之 XRD 粉末繞射圖譜，y 軸為線性尺度

圖 23：經沉澱之含鈉及硫 NMC=532 金屬碳酸鹽之 SEM 顯微圖

圖 24：NMC EX1534 之 SEM 顯微圖

圖 25：樣本 EX1534 之 XRD 粉末繞射圖譜

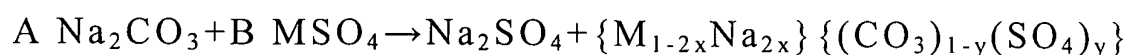
圖 26：樣本 EX1577 之 FESEM 顯微圖

圖 27：樣本 MX0809 之 FESEM 顯微圖

圖 28：關於乾粉進料之示意模型

【實施方式】

[0021] 混合金屬碳酸鹽原則上可藉由將 MSO₄ 流及 Na₂SO₄ 流連續注入攪拌反應器中來沉澱。作者觀察到無論選擇什麼條件，依據上式(2)的純混合碳酸鹽不可能沉澱。鈉及/或硫總是被包括在沉澱粒子中，且可能存在於混合碳酸鹽之晶體結構內。可能的反應式為



在此式中，A 及 B 接近 1，x 及 y 為小數字，典型小於 0.05。在此式中， $2x/(1-2x) = \text{Na} / \text{M}$ ，其為沉澱物中之鈉（雜質）含量，而 $y/(1-2x) = \text{S} / \text{M}$ ，其為硫（雜質）含量。最終 $2x / y = \text{Na} / \text{S}$ ，其為沉澱物中之鈉對硫雜質比 (mol/mol)。

[0022] 雜質總是存在的事實可能是碳酸鹽沉澱一般被視為無法獲得良好 NMC 陰極材料之製程的一個原因。作者認知到移除這些雜質並非較佳選項，反之如果這些雜質的量在特定範圍內，可達成極佳的陰極特性。

[0023] 在燒製期間不僅形成鋰過渡金屬陰極，鈉及硫亦會反應。如果碳酸鹽前驅物中的鈉硫比大於 2，則鈉會結合至鋰過渡金屬陰極之晶體結構中，或者形成非所欲之鈉過渡金屬氧化物。在這兩種情況中，陰極材料所達成之性能不佳。然而，如果 $1 < \text{Na}/\text{S} < 2$ ，則鈉不會結合至晶體結構中，改而形成 Na_2SO_4 及 LiNaSO_4 鹽。這些可藉由洗滌過程移除，然而作者意外觀察到，此鹽之存在改善陰極在最終電池中之電化學性能。如果 $0.4 < \text{Na}/\text{S} < 1$ ，則鈉不會結合至晶體結構中，但形成 Li_2SO_4 及 LiNaSO_4 。這些鹽可藉由洗滌過程移除，然而作者意外觀察到，此鹽之存在改善陰極在最終電池中之電化學性能。如果鈉硫比小於 0.4，則硫雜質通常過高。這會過度減少理論可用容量，因為最終 Li_2SO_4 雜質在電化學上為「惰性」，即其不會增加電池的可逆容量。該 Li_2SO_4 可經洗除，然而在此情況中，顯著量的鋰會損失在廢水中，提高陰極之成

本。

[0024] 一般而言，金屬碳酸鹽前驅物中之所欲 Na/S 比介於 0.4 及 2，或者 $0.4 < \text{Na/S} < 2$ 。最終陰極含有 LiNaSO_4 次要相。如果鈉硫比接近一，則 LiNaSO_4 之含量最大化。在此情況中， LiNaSO_4 可藉由 XRD 繞射偵測，尤其可採用低速掃描以達到高計數。但若鈉硫比增加或減少而偏離愈多時，愈少 LiNaSO_4 存在，且藉由 XRD 偵測則變得困難；雖然 LiNaSO_4 仍然存在。

[0025] 不只鈉硫雜質比重要，總雜質含量亦有關係。如果總雜質含量過少，則無法利用 LiNaSO_4 及其他硫酸鹽的效益，NMC 陰極將有電化學性能不佳的問題，尤其是不可逆容量會增加。如果雜質含量過高，則存在過多電化學惰性鈉鹽，可逆容量單純因為活性材料較少而減少。較佳雜質含量範圍如下：

$$0.4\text{wt\%} < 2 \times \text{Na (wt\%)} + \text{S (wt\%)} < 1.6 \text{ wt\%}。$$

[0026] 本專利申請案之目的在於供應同時含有鈉及硫之前驅物，其中鈉及硫之含量係經最佳化，以使最終 NMC 陰極可含有結晶 LiNaSO_4 ，這表示鈉雜質係存在為可溶鹽，因此具有極佳之電化學性能。 LiNaSO_4 典型源自碳酸鹽前驅物中的雜質。有可能無法獲得具有正確鈉硫比的混合金屬碳酸鹽前驅物，反而獲得具有鈉硫比過高之碳酸鹽前驅物。在此特殊情形中，最終陰極中之所欲鈉硫比

仍可藉由添加硫源來達成。硫係在燒製之前加入，例如以 Li_2SO_4 之形式。典型反應為 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na} \rightarrow \text{LiNaSO}_4 + \text{Li}$ 。Na 係萃取自該鋰過渡氧化物，且鋰係插入該鋰過渡氧化物晶體結構。

[0027] 典型金屬氫氧化物沉澱為達到穩定態的連續製程。

[0028] 所使用的是連續流式反應器，其中溶解鹼（例如 NaOH ）流及溶解酸（例如 MSO_4 ）流係連續饋入該攪拌反應器中。在穩定態中，粒徑控制典型係藉由變化流比來達成。在狹窄範圍內， NaOH （鹼）及 MSO_4 （酸）間之流比的微小變化允許達成不同之粒徑。混合金屬碳酸鹽係藉由共沉澱反應來製備。將溶解 Na_2CO_3 流及至少一溶解金屬硫酸鹽流饋入劇烈攪拌下之反應器中。金屬流典型為不同過渡金屬硫酸鹽之混合物。或者，金屬硫酸鹽可藉由數個分開之進料饋入。典型而言，攪拌係藉由旋轉葉輪來達成，但其他解決方案像是循環流亦為可能者。沉澱反應較佳為連續沉澱，其中進料係注入具有溢流之反應器中並且產物係從反應器連續排出。或者，沉澱反應亦可以批次過程執行。除了碳酸鈉及金屬硫酸鹽之基礎流外，可加入更多流像是金屬氯化物碳酸氫鈉、碳酸氫銨等。作者觀察到在金屬碳酸鹽沉澱期間，保持粒徑穩定比起氫氧化物沉澱要來得困難許多，這表示藉由控制 $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{MSO}_4$ 鹼：酸流速來執行穩定態沉澱更加困難。作者觀察到在欲達到穩定態時導致 MCO_3 沉澱物中有所欲之 Na/S 雜質比

及含量的流速比，會造成非常大的粒子，通常超過 30 μm 。對於電池應用而言這些粒子過大。本發明對此問題提供解決方案，並且將 Na_2CO_3 / MSO_4 比例保持在導致較佳 Na/S 比的比例下。為了控制粒徑，應用外部種晶方法。在沉澱期間加入作為晶種之適當小粒子，並且藉由控制晶種添加率，可加以控制沉澱物 MCO_3 之粒徑，如共同提出申請之申請案 EP14188028.6 中所述。該專利亦提供一種用於本發明之碳酸鹽前驅物的無氨沉澱過程，該過程係適用於量產。

[0029] 在沉澱之後，沉澱物藉由合適分離技術如過濾從液體分離出來。一般而言，不需要離子交換操作（例如用苛性 NaOH 溶液洗滌）。用苛性溶液洗滌可調整鈉及硫含量。舉例而言，苛性洗滌（藉由使含雜質碳酸鹽暴露於稀釋鹼像是 NaOH 中）適合用來減少硫雜質含量。在過濾或苛性洗滌之後，通常進行使用水的洗滌過程。仔細洗滌可移除一部分的存在雜質。接著在低於 400°C 下的典型乾燥溫度下乾燥該碳酸鹽前驅物。或者，可在較高溫度下烤乾該碳酸鹽。接著將該混合金屬碳酸鹽與 Li 源例如 Li_2CO_3 混合，然後在含氧氛圍中燒製。因為 Li、Na 及硫同時存在，因此在燒結之後， LiNaSO_4 會存在於該鋰過渡金屬中。所生成產物為含鈉及硫之過渡金屬碳酸鹽，其尤其適合作為鋰過渡金屬陰極材料之前驅物。此過程可能有多種變化。舉例而言，亦可將 Li_2CO_3 加至經洗滌（潮濕）濾餅，接著進行乾燥或預燒製。

[0030] 最終陰極材料具有較佳形態。粒子具有球形形狀並展現開放孔隙。BET 表面積大於類似形狀但緻密之粒子。開放孔隙與混合金屬碳酸鹽前驅物之使用密切相關。作者相信在燒製過程中，一個重要步驟是來自 MCO_3 的 CO_2 初始釋放，而鋰化反應會在稍微較高的溫度下開始。 CO_2 釋放的反應方程式可寫成 $\text{MCO}_3 \rightarrow \text{MO}_{1+x} + \text{CO}_2$ 。在 $x=0$ 的情況中，5 個原子 ($\text{M}+\text{C}+3\text{O}$) 裡只有 2 個留在固體中。作者假設從粒子中心釋出 CO_2 產生了「煙囪」，最後造成最終陰極材料的開放孔隙。

[0031] 藉由應用適合的燒製設定，最終陰極產物保留開放孔隙。若以小規模製備陰極材料，則達成開放孔隙會相對容易。然而若該陰極材料係以工業方式燒製，例如使用托盤並且數公斤的前驅物混摻物在一個托盤裡燒製，則開放孔隙難以達成。作者觀察到緩慢加熱該混摻物非常重要。尤其重要的是，托盤不得在介於 300 及 500°C 的溫度範圍內快速加熱。適當的溫度曲線需要至少 2 小時來將溫度從 300 提高到 500°C。如果在此溫度範圍內的加熱速率太快，例如不到 1 小時就從 300 加熱到 500°C，則所獲得之陰極材料會具有不佳性能。

[0032] 在本專利的實施例中，所提供者為一種碳酸鹽前驅物，其能夠製備具有較高表面積及開放孔隙之 NMC 陰極粉末，從而使所獲得之 NMC 陰極尤其適用於高功率應用。BET 表面積是評估開放孔隙的重要工具。如果粒子緻密，則表面積低，因此如果表面積顯著大於給定尺

寸粒子之預期表面積，則開放孔隙可能存在。許多提出製程之變化型皆為可能者。

[0033] 本發明進一步於下列實例說明：

實例 1：含 Na 及硫之碳酸鹽的沉澱

[0034] 不同酸對鹼流速比之第一系列沉澱（7 個樣本）係執行如下：

- 1) 製備 $M = \text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}$ (552) 之混合金屬硫酸鹽溶液。金屬濃度為 2 mol / 升
- 2) 製備濃度為每升 2 mol CO_3 的 Na_2CO_3 溶液
- 3) 將該金屬硫酸鹽及該碳酸鹽溶液之連續流饋入劇烈攪拌 (1000 rpm) 下之含水反應器中。將反應器保持在 90°C 下。總流速係經選擇以在 2.8 小時內將反應器之容積置換。鹼對酸之莫耳流速比 (CO_3/SO_4) 係固定在介於 0.92 至 1.35 之值。流速係以重力方式來控制及固定。沉澱係進行 6 小時。
- 4) 在每小時操作之後收集少量測試樣本（得到樣本 1、2、...6）。漿料中之碳酸鹽沉澱的粒徑係由雷射繞射檢驗。
- 5) 最終樣本係從第 4 小時收集到第 6 小時。最終樣本係在水中重複洗滌以去除任何殘餘鹽；過濾並在 120°C 下風乾
- 6) 收集濾液並進行檢查，以測定任何未沉澱金屬含量。並且亦藉由 pH 滴定來檢驗鹼 (Na_2CO_3) 之過量

最終樣本係藉由 XRD、BET 表面積、敲緊密度測量、FESEM、ICP（測定元素 Ni、Mn、Co、Na、S）來分析。表 1 顯示所獲得之最終樣本結果。準確達到金屬組成「552」的 0.5% 內（Ni=0.418，Mn=0.414，Co = 0.166）。表 1 以及圖 1 顯示鈉及硫的 ICP 分析結果。純金屬碳酸鹽顯然不會沉澱，並且在所有情況中有相對大量的硫酸鹽及/或鈉雜質存在。洗滌並未去除鈉及硫。進行多次離子交換嘗試，但鈉雜質的去除尤其困難。圖 1 顯示 $1 < \text{Na/S} < 2$ 的範圍。如將在稍後所顯示者，這些含鈉及硫之碳酸鹽為 NMC 型陰極材料的極佳前驅物。然而，如果 $\text{Na/S} > 2$ 則性能極差。該圖亦顯示 $0.4 < \text{Na/S} < 1$ 範圍，其亦產出極佳的最終 NMC 陰極材料。但如果 $\text{Na/S} < 0.4$ ，則硫含量過高，並且該 NMC 陰極的可逆容量不足。虛線顯示較佳範圍。較佳前驅物係位於 $\text{Na/S} = 2 : 1$ 虛線及 $\text{Na/S} = 0.4 : 1$ 虛線之間。圖 2 顯示 Na/S 比隨鹼對酸 (CO_3/M) 比之變化。隨著流速比變化，Na/S 比有巨幅改變。較佳前驅物係在 0.4 至 2.0 的狹窄範圍內。

表 1：具有金屬組成 $M=\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}$ 之沉澱碳酸鹽的流速比系列
最終樣本之化學分析結果

測量	樣本 ID	MCO-0022	MCO-0018	MCO-0020	MCO-0035	MCO-0021	MCO-0016	MCO-0017
鹼/酸	Mol 比	0.92	0.97	1.03	1.08	1.14	1.24	1.35
Ni ICP	mol%/M	41.8	41.7	41.9	41.9	41.9	42	41.9
Mn ICP	mol%/M	41.3	41.4	41.4	41.5	41.4	41.4	41.4
Co ICP	mol%/M	16.9	16.8	16.7	16.6	16.7	16.6	16.7
ICP Na	wt%	0.114	0.155	0.423	0.542	0.776	0.792	1.639
ICP S	wt%	0.767	0.643	0.102	0.068	0.048	0.014	0.004
ICP Na	mol%/M	0.28	0.39	1.05	1.35	1.93	1.97	4.07
ICP S	mol%/M	1.37	1.15	0.18	0.12	0.09	0.02	0.01
Na/S	mol/mol	0.21	0.34	5.8	11.2	22.5	76	530
M 質量	wt%	43.9	46.8	47.6	46.6	47.6	46.9	45.1
MCO_3 %	wt%	90.0	96.0	97.5	95.5	97.5	96.1	92.4
Na + SO_4	wt%	2.41	2.08	0.73	0.75	0.92	0.83	1.65

[0035] 使用 $M=\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}$ (622) 之混合金屬硫酸鹽溶液來執行具有相對接近 1/1 比之不同鹼對酸流速比之第二系列沉澱。如同第一系列之實驗，最終樣本係藉由 XRD、BET 表面積、敲緊密度測量、FESEM、ICP（測定元素 Ni、Mn、Co、Na、S）來分析。表 1.2 顯示所獲得之最終樣本結果。準確重現金屬組成的 0.5% 內（Ni=0.6，Mn=0.2，Co = 0.2）。表 2 以及圖 3 顯示鈉及硫之 ICP 分析結果。在所有情況中，有相對大量的硫酸鹽及/或鈉雜質存在，無法沉澱出無雜質的金屬碳酸鹽。

表 2：具有金屬組成 $M=\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.60}\text{Co}_{0.20}$ 之沉澱碳酸鹽的流速比系列

最終樣本之化學分析結果

測量	樣本 ID	MCO-0101g	MCO-0111g	MCO-0102g	MCO-0103g	MCO-0095g	MCO-0104g
鹼/酸	Mol 比	0.97	1	1.03	1.06	1.08	1.12
Ni ICP	mol%/M	60.35	60.27	60.32	60.31	60.27	60.35
Mn ICP	mol%/M	19.67	19.71	19.75	19.74	19.78	19.67
Co ICP	mol%/M	19.99	20.02	19.92	19.96	19.95	19.99
ICP Na	wt%	0.18	0.19	0.38	0.5	0.37	0.18
ICP S	wt%	0.56	0.57	0.26	0.16	0.13	0.56
ICP Na	Mol%/M	0.45	0.48	0.96	1.26	0.93	0.45
ICP S	Mol%/M	1.01	1.03	0.47	0.29	0.23	1.01
Na / S	Mol:mol	0.44	0.47	2.04	4.2	3.88	58.47
M 質量	wt%	54.66	53.72	52.91	53.96	48.26	51.64
MCO_3 %	wt%	111.2	109.3	107.7	109.8	98.2	105.1
Na + SO_4	wt%	1.856	1.90	1.16	0.98	0.76	1.53

實例 2：具有不同金屬組成之含 Na 及硫碳酸鹽之沉澱

[0036] 重複實例 1 之金屬碳酸鹽的製備，差別在於改變混合硫酸鹽溶液之金屬組成。針對一些組成使用數種流速比，另一些情況僅測試兩種流速比。一般而言，沉澱條件係經選擇以接近或落入 Na/S 比例介於 0.4 至 2 的所欲範圍。表 3 歸納了沉澱條件以及所獲得之雜質。圖 4 顯示針對雜質之 ICP 分析結果（○=實例 1，△= M 系列；■=例外）。顯然無法沉澱不含雜質的金屬碳酸鹽。在所有情況中，鈉及/或硫雜質皆存在。圖 4 顯示 $1 < \text{Na/S} < 2$ 的較佳範圍。一般而言，具有不同金屬組成之碳酸鹽會遵循如實例 1 中 552 所示的趨勢（亦顯示在圖 2 上）。僅有少數例外（在低鹼/酸 (CO_3/M) 流速比下沉澱之無 Ni 化合物）具有較少雜質。這些無 Ni 化合物並不適合用來作為 NMC 前驅物。虛線是用來引導目光找到典型雜質。藉由適當變

化流速比，這些雜質可經調整以使得金屬碳酸鹽具有在較佳範圍內之組成。 $1 < \text{Na/S} < 2$ ，分別為 $0.4 < \text{Na/S} < 1$ 。

表 3：不同金屬比及所選 CO_3 / M （鹼/酸）比之沉澱

樣本 ID	組成	鹼/酸	ICP Na	ICP S	Na/S
	Ni Mn Co	Mol 比	mol%	mol%	Mol 比
MCO-0089	100	1.08	0.90	0.57	1.58
MCO-0090	010	1.08	2.42	0.20	12.21
MCO-0091	001	1.08	0.18	0.14	1.29
MCO-0092	110	1.08	1.23	0.13	9.34
MCO-0093	011	1.08	2.54	0.07	35.1
MCO-0094	101	1.08	0.33	0.32	1.02
MCO-0095	622	1.08	0.94	0.24	3.88
MCO-0096	532	1.08	1.05	0.17	6.3
MCO-0097	261	1.08	2.48	0.28	9.01
MCO-0098	22 78 0	1.08	2.57	0.32	8.02
MCO-0104	622	1.12	3.63	0.06	58.47
MCO-0105	100	1.00	0.65	1.42	0.46
MCO-0106	010	1.00	1.15	0.60	1.9
MCO-0107	001	1.00	3.76	1.53	2.46
MCO-0108	110	1.00	0.68	0.71	0.96
MCO-0109	011	1.00	1.30	0.28	4.63
MCO-0110	101	1.00	0.15	1.25	0.12
MCO-0111	622	1.00	0.48	1.03	0.47
MCO-0112	532	1.00	0.56	0.75	0.74
MCO-0113	261	1.00	1.61	0.51	3.13
MCO-0114	111	1.00	0.72	0.66	1.1
MCO-0119	261	1.03	1.67	0.47	3.57

實例 3：沉澱條件之變化

[0037] 在此實例中，沉澱條件係經變化以研究 Na 及 S 雜質隨 CO_3 / M 流比改變而偏離一般趨勢的可能性。在一些情況中，10%的 Na_2CO_3 係以 2NaHCO_3 取代（在此情況中 Na 濃度係固定在 4 mol / L；流速比係定為 $0.5 * \text{Na} / \text{SO}_4$ ）。在一些情況中，10%的 Na_2CO_3 係以 NaOH 取代（每 1 mol Na_2CO_3 以 2 mol NaOH 取代）。在一些情況中

改變沉澱溫度（至 25℃），在一些情況中改變反應物之濃度，在一些情況中應用種晶技術，在一些情況中改變反應器之幾何，在一些情況中改變滯留時間。大多數實驗皆使用金屬組成 $NMC = 552$ 。結論是一般而言 MCO_3 皆含有雜質，在所有情況中皆無法獲得無雜質 MCO_3 。圖 5 歸納了結果。

實例 4：對於含鈉及硫過渡金屬碳酸鹽無法進行傳統 PSD 控制

[0038] 本實例顯示難以控制金屬碳酸鹽沉澱物之 PSD。較佳沉澱過程為連續過程（亦已知為連續流式反應器）。圖 6 顯示連續攪拌槽反應器(CSTR)之設計，其標號說明如下：

1	水夾套	2	溢流
3	給料管	4	馬達
5	葉輪	6	pH 感測器
7	檔板	8	溫度感測器
9	出口閥		

[0039] 替代性批式製程在量產層級上對物流管理 (logistically) 要求更高。圖 7 左半部顯示延長沉澱 12 小時、滯留時間 2.7 小時之結果（粒徑(D50)對沉澱時間(h)）。金屬組成為 552，鹼對酸流莫耳比(CO_3 / M)為 1.24。顯然，在沉澱開始時有相對小粒子沉澱，其具有約 12 μm 的 D50。將 Na_2CO_3 及 MSO_4 之連續流加入並使沉澱產物溢流

。在沉澱期間，檢測溢流的 PSD。顯然，D50 持續成長。在 12 小時後沉澱可能緩慢達到穩定態，並且在此狀態中 D50 超過 30 μm ，此對於許多應用而言過大。作者相信對於成長過程有充份瞭解（成核率、藉由溢流稀釋晶核、成長率...）；然而詳細討論成長模型超出本專利申請案之範疇。在將會產出具有所欲 Na/S 範圍內之雜質前驅物的流比下重複實驗，並且選用 1.02 之流比。圖 7 右半部顯示 PSD 參數隨時間之變化。在 1.02 條件下，D50 值顯然亦持續成長，顯示難以控制 PSD。如果希望獲得例如 10 微米之 D50，則無法藉由「未經控制之」碳酸鹽沉澱過程來達成。

實例 5：碳酸鹽沉澱過程中之粒徑控制

[0040] 用於混合氫氧化物之典型沉澱過程為連續沉澱，其中粒徑係藉由小心控制流速（酸對鹼）比來調整。此方法係基於特定流速比獲得特定穩定態粒徑的事實。因此，如果鹼/酸比增加，穩定態期間沉澱物之 PSD 典型會減小，所以利用小幅度變化酸對鹼流速比來將粒徑控制在狹窄的所欲範圍。背後的科學原因是成核率對於 pH 的依賴性。當 pH 增加，成核率提高且粒徑減小。此實例將會顯示對於含鈉及硫混合碳酸鹽而言，此一過程實際上不可行。如在本發明中，流速比係由達到所欲鈉硫比之需求來決定，其係依該條件加以調整。因此無法與雜質控制無關地控制 PSD。如實例 4 中所示，這是因為當 Na/S 比是沉澱期間的決定因子時，連續沉澱期間所獲得之粒徑非常

大。表 4 顯示在 6 小時沉澱後之最終 PSD 參數，M 為實例 1 之 552 組成。大多數情況甚至未達到穩定態，因此如果沉澱繼續，D50 會進一步成長。如果所欲之 PSD 是 10 μm ，則此僅可藉由選擇低於 0.97 之 CO_3/M 來達成。然而，在這些條件下所沉澱氫氧化物之硫雜質非常高並且 Na 對 S 值小於所欲之 0.4 比值。圖 8 顯示 D50 值隨流速比 CO_3/M 之變化而增加。顯然，Na/S 雜質範圍（請參見實例 1、2）以及 PSD 範圍（請參見實例 4、5）皆高度取決於相同的流速比。因此不可能沉澱具有所欲雜質含量之 MCO_3 前驅物同時又達到所欲之粒徑。

表 4：在沉澱 6 小時之後來自 CO_3/M 系列之 MCO_3 樣本的分析結果

樣本 ID	CO_3/M	PSD/濕						BET	TD	Na/S
		<3 μm	D10	D50	D90	D100	跨距			
		wt%	μm	μm	μm	μm				
MCO-0022	0.92	12.42	2.40	7.46	15.75	33.17	1.79	109.5	1.49	0.21
MCO-0018	0.97	9.27	3.40	11.10	20.81	38.54	1.57	173.5	1.51	0.34
MCO-0020	1.02	0.00	10.31	15.66	23.96	39.54	0.87	154.5	1.62	5.8
MCO-0035	1.08	0.00	8.87	13.71	21.30	38.17	0.91	81.5	1.61	11.2
MCO-0021	1.13	0.00	10.00	16.25	23.94	38.76	0.79	136.6	1.63	22.5
MCO-0016	1.24	0.00	12.19	18.55	28.39	48.37	0.87	157.5	1.61	76
MCO-0017	1.35	0.00	15.69	23.90	36.20	59.14	0.86	129.1	1.63	530

實例 6：應用種晶技術進行 PSD 控制

[0041] 如先前實例中所示，金屬碳酸鹽沉澱過程 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MCO}_3$) 的其中一個問題是 PSD 控制。相對於氫氧化物沉澱的情況（其中粒徑係藉由流速比 $(\text{OH})_2/\text{M}$ 控制），在碳酸鹽沉澱的情況中，我們無法輕易生產不同粒徑之金屬碳酸鹽前驅物，因為此沉澱

過程對於流速控制遠比金屬氫氧化物沉澱過程更加敏感。已發現在金屬碳酸鹽沉澱期間應用種晶技術能夠精確控制粒徑，並且輕易達成穩定態過程，如在共同提出申請之申請案 EP14188028.6 中所揭示者。

[0042] 在一個實施例中，該過程進行如下：

晶種製備過程：步驟(1)及(2)

步驟(1)：金屬碳酸鹽晶種之球磨過程：將先前製備之金屬碳酸鹽粉末用陶瓷球在瓶中球磨 3 天。

步驟(2)：從瓶中收集經球磨之金屬碳酸鹽漿料，接著過篩。

加上種晶技術之金屬碳酸鹽沉澱：步驟(3)至(5)

步驟(3)：金屬硫酸鹽之溶解過程：將硫酸鎳六水合物、硫酸錳單水合物及硫酸鈷七水合物溶於 H_2O 中。此溶液之典型濃度為 2 mol/L。

步驟(4)：含有 Na_2CO_3 之金屬碳酸鹽前驅物的沉澱過程：金屬碳酸鹽沉澱之典型溫度為 $90^{\circ}C$ 。在 CSTR 反應器中，攪拌速度為 1000 RPM。滯留時間為 2 小時。將金屬碳酸鹽晶種漿料一小時一次加至反應器中。

步驟(5)：金屬碳酸鹽前驅物之洗滌及乾燥過程：將去離子水用於洗滌。所得濕餅係在 $150^{\circ}C$ 下乾燥超過 16 小時。

[0043] 種晶技術可高度控制金屬碳酸鹽沉澱期間之 PSD，並且對於其他參數沒有負面影響。首先，當在金屬

碳酸鹽沉澱過程期間加入固定量但不同流速(CO_3/M)的晶種（以金屬碳酸鹽漿料之形式）時，PSD 受到種晶技術之控制及穩定化，而與不同流速(CO_3/M)無關。然而，雜質含量仍與流速比強烈相關。其次，當在金屬碳酸鹽沉澱過程期間加入不同量的晶種並搭配固定流速(CO_3/M)時，PSD 會依據反應器中的晶種/產物比而改變，即使使用相同流速比。然而在此例中，雜質含量不受影響。這些實驗結果顯示於表 5 及 6。結論是在金屬碳酸鹽沉澱過程期間，PSD 控制及穩定化係透過種晶技術達成。由此可知，種晶技術能夠在金屬碳酸鹽沉澱期間，視最終陰極產物之應用而調整粒徑。亦由此可知，一旦粒徑得到控制，則流速比即決定 Na/S 比例。

[0044] 圖 9 顯示 MCO_3 樣本之 PSD (D50, 跨距) 結果 (■=不使用種晶之 CO_3/M 系列的 D50 (μm), □=使用種晶之系列的 D50 (μm), ●=不使用種晶之系列的跨距, ○=使用種晶之系列的跨距), 其來自相同晶種量及不同 CO_3/M 比 (請參見表 5)。圖 10 顯示 MCO_3 樣本之 ICP (Na, S)結果 (■=不使用種晶之 CO_3/M 系列的 Na (wt%), □=使用種晶之系列的 Na (wt%), ●=不使用種晶之系列的 S (wt%), ○=使用種晶之系列的 S (wt%)), 其來自相同晶種量及不同 CO_3/M 比 (請參見表 5)。最後，圖 11 顯示 MCO_3 樣本之敲緊密度(TD)結果 (■=不使用種晶之 CO_3/M 系列的 TD (g/cm^3), ●=使用種晶之系列的 TD (g/cm^3)), 其來自相同晶種量及不同 CO_3/M 比 (請參見表 5)。在各

圖中亦給出不使用種晶之沉澱結果，其係基於表 1 中之樣本。

表 5：來自相同晶種量及不同 CO₃/M 比之 MCO₃ 樣本的分析結果

樣本 ID	CO ₃ /M	PSD/濕						TD	ICP		Na/S
		<3 μm	D10	D50	D90	D100	跨距		Na	S	
		wt%	μm	μm	μm	μm		g/cm ³	wt%	wt%	
MCO-0065	0.97	5.47	5.40	13.22	25.99	62.34	1.56	1.06	0.127	0.916	0.2
MCO-0066	1.02	2.66	6.63	12.77	22.60	38.88	1.27	1.33	0.369	0.140	3.7
MCO-0067	1.08	0.00	6.85	12.20	21.45	38.72	1.20	1.41	0.374	0.149	3.5
MCO-0068	1.13	0.00	6.76	12.49	22.65	38.78	1.27	1.48	0.697	0.046	21.1

表 6：來自不同晶種量及固定 CO₃/M 比 1.08 的 MCO₃ 樣本分析結果

樣本 ID	晶種/ MCO 3	PSD/濕						BET	TD	ICP		Na/S
		<3 μm	D10	D50	D90	D100	跨距			Na	S	
		wt%	μm	μm	μm	μm		m ² /g	g/cm ³	wt%	wt%	
MCO-0035	0.00%	0.00	8.87	13.71	21.30	38.17	0.91	81	1.61	0.542	0.068	11
MCO-0038	0.64%	0.00	7.10	13.00	23.52	38.93	1.26	97	1.59	0.670	0.057	16
MCO-0039	1.92%	1.86	4.48	9.53	19.23	38.51	1.55	121	1.52	0.641	0.054	16
MCO-0040	5.76%	16.12	0.97	6.83	15.63	38.61	2.15	124	1.41	0.852	0.04	30

實例 7：藉由離子交換移除雜質

[0045] 除了 PSD 控制外，金屬碳酸鹽沉澱過程的另一個問題是雜質控制。為了降低硫含量，採用苛性洗滌，經洗滌之金屬碳酸鹽前驅物相較於金屬氫氧化物前驅物具有相對低之硫含量，如在表 7 之苛性鹼洗滌結果中所見。然金屬碳酸鹽前驅物的鈉含量比預期來得高。應進行離子交換實驗以研究化學品是否能夠減少鈉含量。因此，本實例著重在具有高 Na 對 S 雜質比之前驅物，企圖移除其中

的雜質。此等前驅物係以流速比 $\text{CO}_3/\text{M}>1.00$ 獲得。此為量產所關注之議題，因為在此等環境中，所有過渡金屬皆會沉澱，而廢水中殘留的少量 Na_2CO_3 不是問題。藉由控制離子交換實驗中的洗滌時間、溫度及添加劑種類，嘗試減少鈉含量。然而此實例證明此過於困難，若要有效減少鈉雜質，需要過多時間或過於昂貴的化學品。

表 7：在苛性洗滌之後，來自 CO_3/M 系列之 MCO_3 樣本的 ICP (Na, S) 結果

樣本 ID	CO_3/M	ICP	
		Na	S
		wt%	wt%
CLX-007a	0.97	0.109	0.060
CLX-002a	1.02	0.170	0.071
CLX-006a	1.08	0.454	0.036
CLX-005a	1.13	1.615	0.015

表 8：使用不同化學品進行離子交換實驗所得之 MCO₃ 樣本的 ICP (Na, S)結果

樣本 ID	離子交換條件			ICP	
	時間	溫度	添加劑	Na	S
	min	°C		wt%	wt%
MCO-0034ca	10	25	簡單洗滌（參考）	1.159	0.018
MCO-0034cb	180	25	H ₂ O	0.937	0.017
MCO-0034ce	180	50	H ₂ O	0.883	0.047
MCO-0034cf	30	25	H ₂ O	1.173	0.014
MCO-0034cg	30	80	H ₂ O	0.909	0.053
MCO-0034ch	30	25	0.01mol H ₂ SO ₄	1.163	0.053
MCO-0034ci	30	25	0.01mol C ₂ H ₂ O ₄	1.103	0.020
MCO-0034cj	30	25	0.1mol MeSO ₄	1.139	0.087
MCO-0034ck	30	25	0.1mol LiOH	0.940	0.022
MCO-0034cl	30	25	0.1mol MnSO ₄	1.091	0.066
MCO-0034ct	30	25	CO ₂ 鼓泡	0.940	0.033
MCO-0034cx	30	25	0.01mol Li ₂ SO ₄	1.037	0.027
MCO-0034cm	30	80	0.01mol C ₂ H ₂ O ₄	0.766	0.019
MCO-0034cn	30	80	0.1mol LiOH	0.239	0.024
MCO-0034cs	30	80	0.01mol LiOH	0.567	0.029
MCO-0034co	30	80	0.1mol MnSO ₄	0.640	0.327
MCO-0034cu	30	80	CO ₂ 鼓泡	0.758	0.035
MCO-0034cy	30	80	0.01mol Li ₂ SO ₄	0.633	0.174
MCO-0034cv	120	80	0.01mol LiOH	0.281	0.004
MCO-0034da	120	80	0.01mol KOH	0.619	0.040
MCO-0034db	120	80	0.005mol LiOH + 0.005mol KOH	0.720	0.041
MCO-0034dc	120	80	0.01mol LiOH*	0.333	0.028
MCO-0034cp	300	150	H ₂ O	0.706	0.010
MCO-0034cq	300	150	0.1mol N ₂ H ₄	0.257	0.010
MCO-0034cr	300	150	0.01mol N ₂ H ₄	0.293	0.005
MCO-0034cz	300	150	0.005mol LiOH + 0.005mol N ₂ H ₂	0.313	0.004
MCO-0034cw	300	150	0.002mol N ₂ H ₄	0.454	0.056

備註：LiOH*係指雙重洗滌，MeSO₄ 係指 Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2} SO₄

實例 8：使用含 S 及 Na 之 MCO₃ 前驅物製備及測試 NMC 陰極材料

[0046] 金屬碳酸鹽前驅物係使用 4L 攪拌(1000 rpm) 反應器來製備。溫度為 90℃。將溶於水中之 Na₂CO₃ 及

MSO_4 的兩個精確控制流連續注入反應器中。鹼對酸流速比 CO_3/M 為 1.03。 MSO_4 流之金屬組成為 $\text{M}=\text{NMC } 552$ 。 Na_2CO_3 及 MSO_4 流的濃度為 2 mol/L。滯留時間（即置換 1 整個反應器內容物所需的時間）為 2.75 小時。使用種晶技術。晶種係藉由球磨得自稍早沉澱之 MCO_3 而獲得。晶種的 D50 為 0.5 μm 。將含晶種之漿料頻繁注入反應器中，並且注入晶種及沉澱產物間的重量比為 0.63%。沉澱在用水注滿反應器一半之後開始。使沉澱執行 12 小時。從第 4 個小時開始收集溢流產物。在 12 小時之後將反應器內容物以及所收集之溢流重複過濾並在水中洗滌。以完全相同的方式重複進行沉澱數次以獲得足夠產物量。在沉澱期間每小時檢測 PSD。發現沉澱過程非常穩定，並且 D50 值之變化小於 2 μm ，所得之 D50 為 $13 \pm 1.5 \mu\text{m}$ 。在過濾及洗滌之後，將產物在 120°C 下在空氣中乾燥過夜。

[0047] 將所獲得之前驅物產物混合然後分析。敲緊密度為 1.4 g/cm³。ICP 分析確認達到所欲之金屬組成 (552)，該組成為 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co} = 41.87 : 41.43 : 16.70$ 。最終 MCO_3 前驅物產物含有 3300 ppm Na 及 2400 ppm 硫，導致鈉硫莫耳比為 1.9，此係在所欲之 $0.4 < \text{Na}/\text{S} < 2$ 範圍內。金屬含量為 49.9 wt%，此稍高於無雜質 MCO_3 的理論值 (=48.80 wt%)，與 SO_4 及 Na 雜質之存在相符。圖 12 顯示最終沉澱物之 SEM 剖面。粒子為相對緻密並且沒有觀察到中空殼結構。許多粒子的形狀接近球形。

[0048] 接下來，製備兩個陰極粉末樣本。一個樣本

基本上無雜質，另一個樣本含有從 MCO_3 前驅物產物殘留下來的鈉及硫雜質。無雜質樣本(LX0142)之製備：將碳酸鹽前驅物與 Li_2CO_3 混摻，獲得 1.10 的 Li:M 莫耳比（假設 Li_2CO_3 具有 97%的純度）。在 10 L/kg.min 的空氣流中，將 2 kg 的此混摻物緩慢加熱至 945°C ，然後使燒結持續 10 小時。在冷卻之後，於攪拌下將樣本浸於水（1 kg/2 L）中 10 分鐘、過濾然後乾燥（在 150°C 下乾燥 16 小時）。由於原始硫及鈉雜質係存在為可溶性 Li_2SO_4 、 LiNaSO_4 或 Na_2SO_4 化合物，因此水處理可有效移除殘餘雜質。一般而言，水處理會化學損傷陰極材料粒子表面，導致實際電池中的循環穩定性不佳。因此採用「復原(healing)」熱處理。（形態在水暴露期間不會實質改變）。在軟式研磨之後，將已乾燥之中間物樣本在 375°C 下加熱 20 小時。冷卻之後將樣本過篩。碳酸鹽前驅物的粒徑保持不變，所獲得陰極的 D50 為 $14\ \mu\text{m}$ 。

[0049] 含雜質樣本(LX0143)之製備：將碳酸鹽前驅物與 Li_2CO_3 混摻，獲得 1.10 的 Li:M 莫耳比（假設 Li_2CO_3 具有 97%的純度）。在 10 L/kg.min 的空氣流中，將 2 kg 的此混摻物緩慢加熱至 945°C ，然後使燒結持續 10 小時。在冷卻之後，將樣本軟式研磨，然後在 375°C 下再加熱（類似於樣本 LX0143）20 小時。（該再加熱之進行係用於以如同樣本 LX0143 之相同溫度曲線來製備 LX0142。我們預期未進行再加熱者的性能會相似）。在冷卻後將樣本過篩。

[0050] 最佳化陰極粉末參考物 LX0031 係製備自緻密、10 μm 氫氧化物前驅物。條件類似適合用於量產之條件。表 9 顯示 NMC 陰極樣本之 ICP 及表面積測量結果。圖 13 顯示下列陰極之 SEM 顯微圖：左側：LX0031（製備自 $\text{M}(\text{OH})_2$ 前驅物之參考物），中間：無雜質 LX0142 樣本（中間物經洗滌），右側：含雜質 LX0143 樣本。圖 14 顯示樣本 LX0142 之剖面 SEM。顯然可達所欲之形態。粒子大略為球形並具有開放孔隙。在電池中，電解質將會填滿孔隙並且有利於 Li 快速擴散至粒子內部，從而實現高功率及低 DCR。

[0051] 鈕釦電池係依據 Umicore 內部標準程序 (RL4345N) 來製備：電極係製備如下：將約 27.27 wt.% 的活性陰極材料、1.52 wt% 聚二氟亞乙烯聚合物（KF 聚合物 L #9305, Kureha America Inc.）、1.52 wt% 導電碳黑 (Super P, Erachem Comilog Inc.) 及 69.70 wt% N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP)（來自 Sigma-Aldrich）以高速均質機密切混合。接著將漿料在鋁箔上以帶鑄法展布成薄層（典型 100 微米厚）。在蒸發掉 NMP 溶劑之後，使鑄膜通過輥壓（使用 40 微米間隙）處理。使用圓形衝模切刀（測得直徑為 14 mm）從膜上衝壓出電極。接著將電極在 90°C 下乾燥過夜。之後將電極秤重以決定活性材料含量。典型而言，電極含有 90 wt% 的活性材料，活性材料裝載重量為約 17 mg ($\sim 11 \text{ mg/cm}^2$)。接著將電極放在充氫手套箱中，並組裝至鈕釦電池體內。陽極為具有 500 微米厚度之鋰箔

（來源：Hosen）；隔膜為 Tonen 20 MMS 微孔聚乙烯膜。鈕釦電池填充有 LiPF_6 溶於碳酸仲乙酯及碳酸二甲酯（1:2 體積比）之混合物中的 1M 溶液（來源：Techno Semichem Co.）。

[0052] 各電池在 25℃ 下使用 Toscat-3100 電腦控制定電流循環站（來自 Toyo）來進行循環。測試規程如下：

RL4345N 排程(1C = 160 mA/g)									
充電				放電				次數	次數
C 倍率	E-Curr	休息(min)	V	倍率	E-Curr	休息(min)	V	#	總計
0.10	-	30	4.3	0.10	-	30	3.0	1	1
0.25	0.05C	10	4.3	0.20	-	10	3.0	1	2
0.25	0.05C	10	4.3	0.50	-	10	3.0	1	3
0.25	0.05C	10	4.3	1.00	-	10	3.0	1	4
0.25	0.05C	10	4.3	2.00	-	10	3.0	1	5
0.25	0.05C	10	4.3	3.00	-	10	3.0	1	6
0.25	0.1C	10	4.5	0.10	-	10	3.0	1	7
0.25	0.1C	10	4.5	1.00	-	10	3.0	1	8
0.50	0.1C	10	4.5	1.00	-	10	3.0	25	9-33
0.25	0.1C	10	4.5	0.10	-	10	3.0	1	34
0.25	0.1C	10	4.5	1.00	-	10	3.0	1	35
1.00	-	10	4.5	1.00	-	10	3.0	25	36-60

[0053] 鈕釦電池係經製備，其中電極係由 96 wt% 的活性材料所組成。電極含量為約 6 mg/cm^2 。記述第一循環的放電容量(DQ1)、第一循環的不可逆容量(IRRQ1)及 3C 倍率相對於 0.1C 倍率的倍率能力（rate capability，以 % 表示）。放電容量 DQ1 係在 25℃ 下，在 4.3 至 3.0 V 範圍之第一循環期間以 0.1C 測得（以 mAh/g 表示）。不可逆容量 IRRQ1 為 $(Q1C - DQ1)/Q1C$ （以 % 表示），Q1C 為第一

循環期間的充電容量。在 Q0.1C 及 Q1C 下的容量衰退係以每 100 次循環的 % 表示。它們係在快速 1C 倍率下檢測 25 次循環期間之容量損失（比較循環 7 與 34）以及在慢速 0.1C 倍率下檢測 25 次循環期間之容量損失（比較循環 8 與 35）並外插到 100 次循環而獲得。Q1C (H) 為在 1C/1C 循環下的衰退率，其係藉由比較得自循環 36 及 60 之 22 次循環期間之容量損失並將該損失外插到 100 次循環而獲得。電化學測試結果係示於表 10。

表 9：陰極之雜質 ICP 及表面積

樣本 ID	說明	ICP			ICP 微量		BET
		Ni	Co	Mn	Na	S	
		mol%	mol%	mol%	wt%	wt%	m ² /g
LX0031	M(OH) ₂	41.79	41.57	16.65	0.0415	0.2029	0.386
LX0143	殘餘雜質	41.62	41.67	16.71	0.2955	0.3021	1.170
LX0142	中間物洗滌	41.61	41.68	16.70	0.0492	0.0653	1.387

表 10：陰極的鈕釦電池測試結果

樣本 ID	說明	鈕釦電池/RL4345N					
		DQ1	IRRQ1	3C 倍率	Q 0.1C	Q 1C	Q 1C/1C
		mAh/g	%	%	%/100	%/100	%/100
LX0031	M(OH) ₂	155.7	12.44	81.16	-0.32	3.26	13.74
LX0143	殘餘雜質	160.7	9.94	82.51	7.15	11.97	25.63
LX0142	中間物洗滌	163.0	9.36	83.31	9.90	14.45	32.19

結果證明

- 1) 得自含鈉及硫碳酸鹽(LX0142, LX0143)前驅物之 NMC 的表面積顯著高於製備自密集 M(OH)₂ 前驅

物之 NMC 參考物。SEM 顯微圖明顯指出大 BET 表面積源自開放孔隙，此係藉由剖面 SEM 確認。

- 2) 開放孔隙及高 BET 顯著改善電化學性能。LX0142 及 143 之不可逆容量顯著低於參考物 LX0031。針對給定之組成，充電容量基本上是固定值。因此如果不可逆容量減少，則可逆容量增加。所以相較於參考物具有低幾乎 2.5% ($= 9.94 - 12.44$) 不可逆容量之 LX0143，產生相對增加的可逆容量（達 3.2%）。
- 3) 含雜質樣本 LX0143 的容量比無雜質樣本 LX0142 低 1.4%。此較低容量係與惰性鹼硫酸鹽之存在相符。鈉及硫雜質係存在為硫酸鹽 Li_2NaSO_4 、 LiNaSO_4 或 Na_2SO_4 ，其不會增加可逆容量。我們估計有 1.3 wt% 的鹽存在。此完美解釋了觀察到樣本 LX0143 的容量比 LX0142 低 (-1.4%)。
- 4) LX0142 及 LX0143 的鈕釦電池測試顯示含雜質 LX0143 的循環穩定度比無雜質 LX0142 好。

[0054] 含有雜質的樣本 LX0143 是本發明的一個實例。無雜質 LX0142 係藉由更昂貴的製程所製備，因而非為工業上較佳者。然而最重要的是，無雜質樣本 LX0142 顯示較低之循環穩定度。作者觀察到，以所欲比例及量存在的鈉及硫雜質令人驚訝地造成改善之循環穩定度。

實例 9：全電池測試

[0055] 製備全電池。全電池為捲袋(wound pouch)型電池並且具有約 650 mAh 的容量。測試 3 種不同的電極材料：全電池批號 AL705 含有 LX0031，其為得自氫氧化物的 NMC 參考物。全電池批號 AL885 含有無雜質 LX0142 而 AL886 含有含雜質陰極 LX0143。整體而言，含有 LX0143 之 AL886 顯示出極佳結果（LX0143 為具有所欲形態且含有在較佳範圍內之鈉及硫雜質的 NMC）。

[0056] 以下列示及論述電池製作及測試的細節。

全電池組裝

[0057] 為達全電池測試之目的，將所製備之正極（陰極）與負極（陽極，典型為石墨型碳）及多孔性電絕緣膜（隔膜）組裝在一起。全電池係藉由下列主要步驟製備：(a)電極切割(electrode slitting) (b)電極乾燥(electrode drying) (c) 膠捲繞製 (jellyroll winding) (d) 封裝(packaging)。

(a) 電極切割：在 NMP 或水基塗布之後，電極活性材料可藉由切割機來切割。電極寬度及長度係依據電池應用來決定。

(b) 附接接頭(tap)：接頭有兩種。鋁接頭係附接至正極（陰極），而銅接頭係附接至負極（陽極）。

(c) 電極乾燥：在真空烘箱中將所製備之正極（陰極）及負極（陽極）在 85℃至 120℃下乾燥 8 小時。

(d) 膠捲繞製：在電極乾燥之後使用繞製機製造膠

捲。

膠捲是由至少一負極（陽極）、一多孔性電絕緣膜（隔膜）及一正極（陰極）所組成。

(e) 封裝：用鋁積層膜封裝材將所製備之膠捲結合在 800 mAh 電池中，形成袋式電池 (pouch cell)。再來，將膠捲用電解質浸泡。電解質的量係依據正極及負極、和多孔性隔膜之孔隙率及尺寸來計算得到。最後，將經封裝全電池藉由密封機密封。

全電池評估

[0058] 許多不同的全電池評估測試皆為可能。本發明顯示 (a) 循環穩定度、(b) 容量及倍率能力、(c) 膨脹、(d) 儲存測試及 (e) DCR 電阻測試之結果。

(a) 循環穩定度：電池係經完全充電及放電數百次循環。循環測試係在 25°C 或高溫（例如 45°C）下執行以加速非所欲之副反應，從而迫使更快速的容量損失。

(b) 容量及倍率能力：容量係以 0.2C 倍率之速度，在 4.3 V 及 2.7 V 之間測定的放電容量。效率係第一次充電與第一次放電容量間的比例（以 % 表示）。倍率能力為以 0.5、1.0、2.0、3.0 及 4.0C 之倍率放電的容量，表示為在 0.2C 之倍率下的百分比。0.2C 係對應在 5 小時內將已充電電池放電的電流。舉例來說，1C 為比 0.2C 電流大 5 倍的電流。

(c) 膨脹：將袋式電池完全充電然後置於烘箱中，將

其加熱至 90℃ 然後停留在此溫度下數小時。在 90℃ 下已充電電極會與電解質反應並產生氣體。釋出的氣體會產生膨脹。在實例中我們記述在高溫暴露 4 小時之後所測得之厚度增加 (=膨脹) 值。膨脹對於許多應用而言是重要議題，此外作者預期膨脹是偵測因塗布期間的水暴露所致之最終表面損傷的極敏感方法。

(d) 儲存測試，即剩餘及回復容量：將電池完全充電然後在 60℃ 下儲存 1 個月。在 1 個月之後將電池自 60℃ 室取出，然後在 25℃ 下測試。將電池放電，在放電期間測量剩餘容量。在再充電之後，將電池放電，並獲得回復容量。在此容量檢驗之後，將 60℃ 下之儲存再持續一個月，再度測量剩餘及回復容量，接著將電池儲存第三次，然後再次測量。除了與許多應用的相關性外，儲存實驗亦為評估水基塗布期間陰極損傷的極敏感工具。

(e) 搭配儲存測試進行之 DCR 電阻測試：在 60℃ 儲存 1、2 及 3 個月之後，除了測量容量外，亦測量電池的 DCR 電阻及 DCR 隨時間的變化（以相對於初始 DCR 之 % 表示）。DCR 電阻係得自對電流脈衝之電壓回應，所使用之程序係依據 USABC 標準 (United States Advanced Battery Consortium LLC)。DCR 電阻與實際應用極為相關，因為數據可用來將衰退率外插到未來以預測電池壽命，此外 DCR 電阻對於偵測電極損傷極為敏感，因為電解質與陽極或陰極間之反應的反應產物會沉澱為低導電度的表面層。

[0059] 表 11 顯示全電池的容量及倍率能力結果。倍率能力（以相對於 C-倍率之 % 表示）亦顯示在圖 15 中。表 12 顯示膨脹測試結果及全電池溫度測試的溫度特性。表 13 顯示全電池測試的高溫儲存結果（DCR 及 DCR 增加測試結果）。圖 16 顯示全電池在室溫下的循環穩定度結果，而圖 17 顯示 45℃ 下的這些結果。一般而言，製造自金屬碳酸鹽前驅物之鋰金屬氧化物產物比起製造自金屬氫氧化物前驅物者，在全電池中具有較佳之電化學特性：首先，製造自金屬碳酸鹽前驅物之鋰金屬氧化物產物具有較高之放電容量及較高效率。其次，這些產物具有較低 DCR（在低 SOC 下）及較高倍率能力。應注意的是，這些電化學特性在電動車應用中是重要參數。在比較無雜質 LX0142 與 LX0143 的結果時，我們觀察到類似於鈕釦電池測試之結果，即含雜質樣本 LX0143 有明顯較佳之極佳循環穩定度。作者將改善之循環穩定度歸因於所欲量之鈉及硫雜質的存在。

表 11：全電池測試之容量及倍率能力

電池 ID	樣本 ID	比容量	效率	倍率能力						
				0.2C	0.5C	1.0C	2.0C	3.0C	5.0C	10.0C
		mAh/g	%	%	%	%	%	%	%	%
AL705	LX0031	148.3	81.8	100.0	96.3	92.6	87.9	81.4	52.2	19.7
AL886	LX0143	151.4	84.8	100.0	96.9	93.5	89.9	88.0	85.0	62.1
AL885	LX0142	154.3	85.5	100.0	97.1	93.8	89.9	87.9	84.0	57.6

表 12：膨脹測試結果及全電池溫度測試的溫度特性

電池 ID	樣本 ID	手動膨脹測試 (90℃，4 小時)	溫度特性					
			-20	-10	0	25	40	60
		擴張率%	%	%	%	%	%	%
AL705	LX0031	39.7	61.9	73.1	82.3	100.0	106.0	109.2
AL886	LX0143	27.9	58.6	71.1	83.1	100.0	103.8	104.8
AL885	LX0142	28.7	58.4	71.1	82.9	100.0	103.4	104.2

表 13：全電池測試之高溫儲存結果

電池 ID	樣本 ID	高溫儲存				
		初始 DCR	0 M	1 M	2 M	3 M
		mΩ	%	%	%	%
AL705	LX0031	109.8	100.0	121.7	147.9	168.0
AL886	LX0143	111.4	100.0	117.9	139.4	161.7
AL885	LX0142	115.3	100.0	127.5	148.2	166.0

實例 10：來自含 S 及 Na 之 MCO_3 的 NMC 中之雜質

[0060] 當含鈉及硫 MCO_3 用於製備 NMC 陰極時，大部分的鈉及硫以雜質形式留在最終樣本中。如果鈉硫雜質比低於 1，我們預期鈉雜質係以 Li_2SO_4 及 LiNaSO_4 存在。如果鈉硫雜質比介於 1 及 2，我們預期 Na_2SO_4 及 LiNaSO_4 會共同存在。 LiNaSO_4 可在結晶學資料庫中在 ICSD 編號 #3814 下找到。主峰在約 $2\theta=23^\circ$ 。為了確認此點， LiNaSO_4 係藉由使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 與 Li_2CO_3 在 400°C 下反應來製備。反應方程式為 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow 2 \text{LiNaSO}_4 + \text{CO}_2 + 1/2 \text{O}_2$ 。基本上會獲得單相 LiNaSO_4 。圖 18 顯示 XRD 圖譜以及使用來自 ICDS 資料庫針對 #3814 之晶格常數及原子位置所計算得到的圖譜。 LiNaSO_4 相之主峰係在 2θ 的 23.44° 。其他強峰係在 32.74° 及 22.66° 。尤其是如果鈉硫比接近 1（在此情況中大部份雜質相為 LiNaSO_4 ），雜

質相的 X 射線散射可能強到足以由粉末 XRD 所清楚偵測。另一方面，在 23.44、32.74 及 22.66 度偵測到不同峰為 LiNaSO_4 相存在的強力證據。

實例 11：自含鈉及硫 MCO_3 前驅物製備富含 Li 及 錳之陰極

[0061] 具有 $\text{NMC} = 261$ 組成之實驗工廠前驅物係使用種晶技術來獲得，如實例 1 及 6 中所解釋者。圖 19 顯示該前驅物之 SEM 顯微圖。該前驅物含有 3216 ppm 鈉及 5280 ppm 硫（藉由 ICP 所測得）。將該前驅物與 Li_2CO_3 混摻。Li:M 混摻比為 1.468。製備 1 kg。將混摻物緩慢加熱至 800°C ，接著燒製 10 小時。在冷卻之後將產物過篩，得到樣本 HLM330。最終產物之形態係示於圖 20 中。達成所欲形態。粒子為球狀且相對緻密但同時又展現顯著孔隙。BET 表面積相對為大： $4.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ，遠大於相同形狀之緻密粉末，代表開放中孔結構存在。在燒製之後，預期總共 2 wt% 雜質，其中 86% (17625 ppm) 的雜質存在為 LiNaSO_4 ，而 14% 存在為 Li_2SO_4 。一般而言，如果鈉硫比接近一，我們預期最高貢獻來自 LiNaSO_4 。該材料在鈕釦電池中具有極佳性能（如實例 8 中所述製備）。當在室溫 (25°C) 下使用 80 mA/g 的電流在 3.0 至 4.6 V 間進行測試時，會達到 291 mAh/g 的可逆容量及 5.4% 的不可逆容量。這些是傑出的成果，此顯著高於製備自 $\text{M}(\text{OH})_2$ 之類似材料所能達到的任何數據。循環穩定度令人滿意：每 100 次循環衰退 16%。

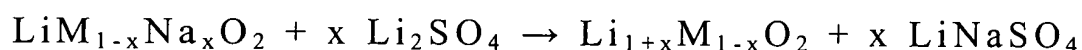
[0062] 進行仔細的慢速 XRD 研究。事實上，可清楚偵測到作為次要相之 LiNaSO_4 相。使用 0.02° 的步寬掃描 15 至 40° 的範圍 4 小時 ($0.1^\circ/\text{min}$)。圖 21 及 22 顯示所得 XRD 圖譜 (a.u.對度 $^\circ$)。在圖 21 中，y 軸為對數尺度，所以雜質峰得到強化。在 23.2° 、 29.54° 、 30.32° 及 32.55° 的峰明顯可歸因於 XRD 圖譜。在圖 22 中，y 軸為線性尺寸。展開圖放大總強度 0.5 至 5% 的區域。在 23.2° 、 29.54° 、 30.32° 及 32.55° 的峰明顯可歸因於 LiNaSO_4 次要相。

實例 12：來自含 S 及 Na 之 MCO_3 的 532 NMC

[0063] MCO_3 前驅物係藉由如實例 1 中所述之類似方法來製備，除了所沉澱出之碳酸鹽由具有 NMC=552 改為具有 NMC=532 組成。晶種係從球磨得自先前沉澱之 MCO_3 而獲得。鹼/酸 (CO_3/M) 流比係設定在 1.03 。所沉澱的碳酸鹽 (樣本 MCO-0099ak) 具有 $D_{50} = 16 \mu\text{m}$ 。觀察到具有顯著奈米孔隙 ($\text{BET} = 144 \text{ m}^2/\text{g}$) 的良好球形形態。圖 23 顯示所沉澱碳酸鹽之 SEM。然而，ICP 顯示鈉硫雜質比不在所欲範圍 $0.4 < \text{Na}/\text{S} < 2$ 內。雜質含量為 5370 ppm Na 及 2400 ppm 硫 。此導致鈉硫雜質比 > 3 。

[0064] 將前驅物 MCO-0099ak 與 Li_2CO_3 混摻然後燒製。用不同 Li:M 比及不同燒製溫度來製備數個最終樣本。樣本係藉由鈕釦電池測試來測試，如實例 8。儘管有極佳形態、高表面積及正確晶體結構 (微晶尺寸及晶格常

數)，一般而言觀察到相當令人失望的電化學特性。給出樣本 EX1518 及 EX519 的典型結果。這些樣本具有與製備自 $M(OH)_2$ 前驅物之 NMC 532 類似的性能。針對樣本 EX1518 及 EX519，Li:M 混摻比為 1.02 且燒結溫度分別為 900°C (EX1518)及 875°C (EX519)。表 14 歸納了所獲得之結果。樣本 60893 是製備自 NMC 532 金屬氫氧化物的參考樣本。可逆容量係在 25°C 下，以 16 mA/g 在 3.0 至 4.3 V 之間測量。我們假設 Na 含量過高且硫含量過低是性能不佳的原因。因此將額外 Li_2SO_4 加至混摻物。於過量硫存在下，非所欲之鈉將會從晶體結構中移除。簡化的反應方程式為



重複樣本製備。將 MCO_3 前驅物 MCO-0099ak 與 Li_2CO_3 混摻。Li:M 混摻比為 1.02。然而在此將每 1 過渡金屬 2 mol% Li_2SO_4 加至混摻物。在加入硫酸鹽之後，混摻物中之鈉硫雜質比即在所欲範圍 0.4 至 2.0 內。將混摻物在 875°C 下燒製 10 小時，得到樣本 EX1534。圖 24 顯示該樣本之 SEM。圖 25 顯示樣本 EX1534 之 X 射線粉末繞射圖譜。掃描條件為 2 小時掃描、 0.02° 步寬、15 至 85° 。 LiNaSO_4 次要相明顯存在，因為在 22.58° 、 23.22° 、 29.53° 、 30.39° 及 32.53° 觀察到峰。y 軸為對數尺度以強化小型峰。

[0065] 鈕釦電池測試顯示電化學性能有顯著改善

（請參見表 14）。儘管加入電化學「惰性」硫酸鹽，可逆容量仍增加。此增加是由於不可逆容量從約 11 大幅減少至 8%所致。

[0066] 為了移除 Na 及硫雜質，將樣本 EX1534 之其餘部分用水洗滌以移除可溶 Li 及 Na 硫酸鹽。在過濾之後，將樣本在 700℃下熱處理 5 小時。將所得樣本 EX1535 在鈕釦電池中進行測試。達到極佳容量結果。不可逆容量進一步減少到 7%而可逆容量則達到 176 mAh/g，此對於 NMC 532 而言為相當高的值。此極高值（相較於 EX1534）係由於(1)極低不可逆容量及(2)移除電化學惰性硫酸鹽所致。再者，大 BET 表面積(2.14 m²/g)促成了大可逆容量。然而無雜質樣本顯示在全電池中較差的循環穩定度（數據未顯示）。

表 14：NMC 532 之性能

樣本 ID	註解	BET m ² /g	DQ1 (mAh/g)	IRRQ1 (%)
60893	M(OH) ₂ 參考物	0.302	168.7	11.50%
EX1518	900℃，Li:M=1.02	0.618	167.9	11.55%
EX1519	875℃，Li:M=1.02	0.918	167.5	10.62%
EX1534	875℃，2% Li ₂ SO ₄	0.555	169.6	8.02%
EX1535	洗滌 EX1534 然後再加熱	2.143	176.2	7.04%

表 14：接續

樣本 ID	倍率			衰退(%)		
	1C	2C	3C	Q 0.1C	Q 1C	Q 1C (H)
60893	92.09%	88.53%	85.96%	0.83	4.23	20.00
EX1518	91.22%	87.40%	84.59%	9.40	16.64	32.69
EX1519	91.24%	87.37%	84.63%	8.60	13.08	30.84
EX1534	90.69%	86.37%	83.27%	7.45	11.85	19.30
EX1535	92.04%	88.08%	85.42%	12.54	16.37	26.44

實例 13：來自含 S 及 Na 之 MCO_3 的 532 NMC

[0067] 在實例 12 中，樣本 EX1518 及 EX1519 獲得之結果不佳。為了進一步研究此性能是否是由過高鈉硫雜質比所造成，選用具有所欲範圍內之較低比例的前驅物，然後重複實驗。

[0068] 所選用的 MCO_3 前驅物係藉由類似於實例 1 中所述之方法來製備：

1) 將鹼對酸流速比 (CO_3/M) 調整至 1.00 以在所欲 0.4 $<\text{Na}/\text{S}< 2$ 範圍內達成良好之鈉及硫雜質平衡。

2) 未應用種晶

3) 沉澱係執行 6 小時，樣本係從第 4 小時開始收集

所得樣本 MCO-0112a 含有 2230 ppm 鈉及 4190 ppm 硫，並且鈉硫雜質比為 0.74。雜質係在所欲之雜質範圍內。將前驅物與 Li_2CO_3 混合。Li:M 混摻比為 1.02。將混摻物在 875°C 下之空氣流中燒製 10 小時，得到樣本 EX1577。大部分 Na 及 S 雜質殘留並且 ICP 分析顯示最終 NMC 含有 2498 ppm Na 及 4372 ppm 硫。EX1577 具有 $2.12 \text{ m}^2/\text{g}$ 之高 BET 表面積、較佳之球形、中孔粒子形態（如在圖 26（SEM 顯微圖）中所示）及極佳電化學性能。達到 6.1% 之極低不可逆容量，可逆容量為 174.9 mAh/g（使用一般條件：3.0 至 4.3 V，16 mA/g， 25°C ）。

[0069] 來自實例 12 之樣本 EX1518 及 EX1519 具有類似形態，並且晶體結構之細節（晶格體積、結晶度）亦極為相似。然而，觀察到比 EX1577 要差的電化學性能。

作者相信 EX1518 及 EX1519 性能不佳的主要原因是碳酸鹽前驅物中的高鈉硫雜質比，其超過所欲之 $0.4 < (\text{Na} / \text{S}) < 2$ 範圍。相反地，樣本 1577 係製備自該比係在較佳範圍內之前驅物。

實例 14：來自含 S 及 Na 之 MCO_3 的 111 NMC

[0070] 具有 NMC = 111 組成之含鈉及硫碳酸鹽前驅物係如實例 1 中所述製備。鹼/酸流比 (CO_3/M) 係選擇為 1.0 以達到在所欲範圍 $0.4 < \text{Na}/\text{S} < 2$ 內的鈉硫雜質比。所得樣本 MCO-0114g 含有 2890 ppm 鈉及 3660 ppm 硫，因此鈉硫雜質比為 1.1。將前驅物與 Li_2CO_3 混合。Li:M 混摻比為 1.1。將混摻物在 850°C 下之空氣流中燒製 10 小時，得到樣本 MX0809。

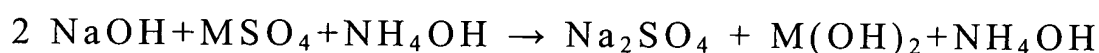
[0071] MX0809 具有高 BET 表面積、較佳之球形、中孔粒子形態（請參見圖 27 之 SEM 顯微圖）及極佳電化學性能。達到 4.4% 之極低不可逆容量，可逆容量為 161.3 mAh/g（使用一般條件：3.0 至 4.3 V，16 mA/g， 25°C ）。製備自緻密 $\text{M}(\text{OH})_2$ 之典型量產參考物具有 $> 10\%$ 的不可逆容量，且可逆容量為約 155 mAh/g。作者將此極佳電化學性能歸因於

(a) 由使用 MCO_3 基前驅物而來的開放中孔，以及

(b) 該 MCO_3 前驅物具有較佳雜質比範圍內之鈉及硫雜質

[0072] 實例 15：使用乾粉進料之含 Na 及硫碳酸鹽之沉澱先前實例已顯示具有極佳電化學性能之 NMC 可自

含硫及鈉碳酸鹽前驅物達成。然而，相較於量產之典型 $M(OH)_2$ 沉澱， MCO_3 沉澱的主要缺點在於其體積效率較低。主要原因是 Na_2CO_3 的溶解度遠低於 $NaOH$ 。在典型 $M(OH)_2$ 沉澱中，進料可為(1) 10 M $NaOH$ 、(2) 2M MSO_4 及(3) 10M NH_4OH 。沉澱係依據（經簡化之）下式：



這顯示要沉澱 1 mol 的 $M(OH)_2$ ，需要 200 ml $NaOH$ 、500 ml MSO_4 及 100 ml NH_4OH 。這加起來等於每 1 mol 沉澱過渡金屬氫氧化物需要 800 ml 溶液。假使 $NMC = 532$ ，則 1 mol 的過渡金屬氫氧化物 $M(OH)_2$ 對應於 91.6 克。以典型 MCO_3 沉澱而言，進料可為(1) 2M Na_2CO_3 及(2) 2M MSO_4 ，其中兩個流皆具有與溶解度上限相差不遠的濃度。沉澱係依據（經簡化之）下式： $Na_2CO_3 + MSO_4 \rightarrow MCO_3 + Na_2SO_4$ 。

[0073] 這顯示要沉澱 1 mol 的 MCO ，需要 500 ml 的 Na_2CO_3 及 500 ml 的 MSO_4 。這加起來等於每 1 mol 沉澱 MCO_3 需要 1L。假使 $NMC = 532$ ，則 1 mol 的沉澱金屬碳酸鹽 MCO_3 對應於 117.6 克。就效率的觀點而言，碳酸鹽沉澱必須處理更大量(+25%)的廢水。固體處理（過濾、乾燥等）也會導致與沉澱物之體積或質量成正比之成本。由於過渡金屬含量在 MCO_3 中比 $M(OH)_2$ 要低（即 49%對 62%），因此對於碳酸鹽沉澱而言固體處理之效率傾向較

低。最後，NaOH 可用具競爭力之價格購得為液體，而 Na_2CO_3 係以粉末形式購得並且需要現地溶解的設備。

[0074] 因為以上所有原因， MCO_3 沉澱可能效率較低，因此對於提高碳酸鹽沉澱之效率有強烈需求，以達成本方面真正具有競爭力的製程。此實例建議一種沉澱途徑，其中基本上連續地將 MSO_4 流及同時地 Na_2CO_3 粉末饋入攪拌反應器中。固體饋入可藉由重力控制之螺桿進料機來進行。此方法會將每 mol 沉澱 MCO_3 之 1L 廢水減少 50% 至 500 ml。至於在實驗室進行的實驗，因為沒有重力控制之螺桿進料機可用，因此每 10 分鐘加入固定量的 Na_2CO_3 粉末，而 MSO_4 則連續饋入。除了以粉末取代 Na_2CO_3 流之外，實驗係類似實例 1 所述。金屬組成為 NMC 552。提高 MSO_4 流速以達到約 2.5 小時的相同滯留時間。鹼對酸比 (CO_3/M) 在不同時間下皆固定在 1.03。此沉澱會達成鈉硫雜質比在較佳範圍 $0.4 < \text{Na}/\text{S} < 2$ 內之 MCO_3 。所沉澱之 MCO_3 含有 2649 ppm Na 及 8086 ppm 硫 ($\text{Na}/\text{S}=0.45$)。

[0075] 總雜質濃度高於液體沉澱所預期者。作者相信較高雜質水準係由於製程控制不佳所致。得到較少雜質的較佳製程可藉由精確及連續饋入 Na_2CO_3 粉末來達成。相較於正常沉澱，該沉澱碳酸鹽較不緻密且較為蓬鬆。較佳製程控制應能同時顯著改善這些問題。圖 28 示意說明為什麼非連續固體饋入可造成較高之總雜質，以及為什麼較為連續之製程可解決此問題。線 B-1-A 為採用固定流速之「正常」沉澱所獲得之雜質線（請參見實例 1-3）。當

CO_3/M 提高時，Na 增加且硫減少，但該線非為直線。

[0076] 點(1)顯示在正常沉澱之後所獲得的雜質，例如在 1.0 的流速比(CO_3/M)下。

[0077] 在加入 Na_2CO_3 粉末之後， CO_3/M 比暫時提高且具有高 Na 雜質（點「A」）之 MCO_3 沉澱。隨著 Na_2CO_3 消耗（未加入 Na_2CO_3 一段時間但連續注入 MSO_4 溶液），溶液中的 CO_3/M 比降低。在點「B」，富含硫之 MCO_3 沉澱。最終 MCO_3 產物將會是具有不同雜質比的 MCO_3 混合物。然而，碳酸鹽「A」及「B」之混合物為點 2。點 2 之總雜質含量高於在點「1」所沉澱之參考氫氧化物。作者預期，當 Na_2CO_3 粉末之加入變成連續，點「A」及「B」皆會朝向點「1」移動並且可達成較佳之 MCO_3 產物。

【符號說明】

[0078]

- 1：水夾套
- 2：溢流
- 3：給料管
- 4：馬達
- 5：葉輪
- 6：pH 感測器
- 7：檔板
- 8：溫度感測器
- 9：出口閥

發明摘要

※申請案號：104132709

H01M 4/505 (2010.01)

※申請日：104 年 10 月 05 日

※IPC 分類：

H01M 4/525 (2010.01)

C01B 31/24 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

具較佳形態之含雜質的陰極材料及由含雜質的金屬碳酸鹽製備之方法

Impurity containing cathode material with preferred morphology and method to prepare from impurity containing metal carbonate

【中文】

一種用於製造可在鋰離子電池中用作為一活性正極材料之一鋰金屬(M)氧化物粉末的碳酸鹽前驅物化合物，M 包含 20 至 90 mol% Ni、10 至 70 mol% Mn 及 10 至 40 mol% Co，該前驅物進一步包含一鈉及硫雜質，其中該鈉對硫之莫耳比(Na/S)為 $0.4 < \text{Na/S} < 2$ 。該鋰金屬(M)氧化物粉末具有 $10 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 20 \mu\text{m}$ 之一粒徑分布、 $0.9 \leq \text{BET} \leq 5$ 之一比表面，該 BET 係以 g/cm^2 表示，該粉末進一步包含一鈉及硫雜質，其中以 wt% 表示之鈉(Na_{wt})及硫(S_{wt})含量總和 $(2 * \text{Na}_{\text{wt}}) + \text{S}_{\text{wt}}$ 超過 0.4 wt% 且小於 1.6 wt%，並且其中該鈉對硫之莫耳比(Na/S)為 $0.4 < \text{Na/S} < 2$ 。

【 英文 】

A carbonate precursor compound for manufacturing a lithium metal (M)-oxide powder usable as an active positive electrode material in lithium-ion batteries, M comprising 20 to 90 mol% Ni, 10 to 70 mol% Mn and 10 to 40 mol% Co, the precursor further comprising a sodium and sulfur impurity, wherein the sodium to sulfur molar ratio (Na/S) is $0.4 < \text{Na/S} < 2$. This lithium metal (M)-oxide powder has a particle size distribution with $10\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 20\mu\text{m}$, a specific surface with $0.9 \leq \text{BET} \leq 5$, the BET being expressed in g/cm^2 , the powder further comprises a sodium and sulfur impurity, wherein the sum ($2 * \text{Na}_{\text{wt}} + \text{S}_{\text{wt}}$) of the sodium (Na_{wt}) and sulfur (S_{wt}) content expressed in wt% is more than 0.4 wt% and less than 1.6 wt%, and wherein the sodium to sulfur molar ratio (Na/S) is $0.4 < \text{Na/S} < 2$.

【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

申請專利範圍

1.一種用於製造可在鋰離子電池中用作為一活性正極材料之一鋰金屬(M)氧化物粉末的碳酸鹽前驅物化合物，M 包含 20 至 90 mol% Ni、10 至 70 mol% Mn 及 10 至 40 mol% Co，該前驅物進一步包含一鈉及硫雜質，其中該鈉對硫之莫耳比(Na/S)為 $0.4 < \text{Na/S} < 2$ 。

2.如請求項 1 之碳酸鹽前驅物化合物，其具有通式 MCO_3 ，其中 $\text{M} = \text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{A}_v$ ，A 為一摻雜物，其中 $0.20 \leq x \leq 0.90$ ， $0.10 \leq y \leq 0.67$ ，且 $0.10 \leq z \leq 0.40$ ， $v \leq 0.05$ ，而 $x+y+z+v=1$ 。

3.如請求項 2 之碳酸鹽前驅物化合物，其中 A 為 Mg、Al、Ti、Zr、Ca、Ce、Cr、Nb、Sn、Zn 及 B 中之任一或多者。

4.一種用於製造可在鋰離子電池中用作為一活性正極材料之一鋰金屬(M)氧化物粉末的碳酸鹽前驅物化合物，其具有通式 MCO_3 ，其中 $\text{M} = \text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{A}_v$ ，A 為一摻雜物，其中 $0.10 \leq x < 0.30$ ， $0.55 \leq y \leq 0.80$ ，且 $0 < z \leq 0.30$ ， $v \leq 0.05$ ，而 $x+y+z+v=1$ ，該前驅物進一步包含一鈉及硫雜質，其中該鈉對硫之莫耳比(Na/S)為 $0.4 < \text{Na/S} < 2$ 。

5.如請求項 1 之碳酸鹽前驅物化合物，其中以 wt%表示之該鈉(Na_{wt})及硫(S_{wt})含量總和($2 * \text{Na}_{\text{wt}} + \text{S}_{\text{wt}}$)超過 0.4 wt%且小於 1.6 wt%。

6.如請求項 5 之碳酸鹽前驅物化合物，其中該鈉含量介於 0.1 及 0.7 wt%，而該硫含量介於 0.2 及 0.9 wt%。

7.一種用於一可充電電池中之一正極材料的鋰金屬氧化物粉末，其具有通式 $\text{Li}_{1+a}\text{M}_{1-a}\text{O}_2$ ，其中 $\text{M}=\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{A}_v$ ，A 為一摻雜物，其中 $-0.05\leq a\leq 0.25$ ， $0.20\leq x\leq 0.90$ ， $0.10\leq y\leq 0.67$ ，且 $0.10\leq z\leq 0.40$ ， $v\leq 0.05$ ，而 $x+y+z+v=1$ ，該粉末具有 $10\text{ }\mu\text{m}\leq D_{50}\leq 20\text{ }\mu\text{m}$ 之一粒徑分佈、 $0.9\leq \text{BET}\leq 5$ 之一比表面，該 BET 係以 m^2/g 表示，該粉末進一步包含一鈉及硫雜質，其中以 wt% 表示之該鈉 (Na_{wt}) 及硫 (S_{wt}) 含量總和 $(2*\text{Na}_{\text{wt}})+\text{S}_{\text{wt}}$ 超過 0.4 wt% 且小於 1.6 wt%，並且其中該鈉對硫之莫耳比 (Na/S) 為 $0.4<\text{Na}/\text{S}<2$ 。

8.如請求項 7 之鋰金屬氧化物粉末，其包含一次要 LiNaSO_4 相。

9.如請求項 7 之鋰金屬氧化物粉末，其中該次要 LiNaSO_4 相之相對重量為至少 0.5 wt%，如由該粉末之 XRD 圖譜的里特韋爾(Rietveld)分析所測定者。

10.如請求項 7 之鋰金屬氧化物粉末，其中以下任一者為真：

$0.4<\text{Na}/\text{S}<1$ ，且該粉末進一步包含 Na_2SO_4 ；或

$1<\text{Na}/\text{S}<2$ ，且該粉末進一步包含 Li_2SO_4 。

11.如請求項 7 之鋰金屬氧化物粉末，其中 A 為 Mg、Al、Ti、Zr、Ca、Ce、Cr、Nb、Sn、Zn 及 B 中之任一或多者。

12.一種用於一可充電電池中之一正極材料的鋰金屬氧化物粉末，其具有通式 $\text{Li}_{1+a}\text{M}_{1-a}\text{O}_2$ ，其中 $\text{M}=\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{A}_v$ ，A 為一摻雜物，其中 $-0.05\leq a\leq 0.25$ ， $0.20\leq x\leq 0.90$ ， $0.10\leq y\leq 0.67$ ，且 $0.10\leq z\leq 0.40$ ， $v\leq 0.05$ ，而 $x+y+z+v=1$ ，該粉末具有 $10\text{ }\mu\text{m}\leq D_{50}\leq 20\text{ }\mu\text{m}$ 之一粒徑分佈、 $0.9\leq \text{BET}\leq 5$ 之一比表面，該 BET 係以 m^2/g 表示，該粉末進一步包含一鈉及硫雜質，其中以 wt% 表示之該鈉 (Na_{wt}) 及硫 (S_{wt}) 含量總和 $(2*\text{Na}_{\text{wt}})+\text{S}_{\text{wt}}$ 超過 0.4 wt% 且小於 1.6 wt%，並且其中該鈉對硫之莫耳比 (Na/S) 為 $0.4<\text{Na}/\text{S}<2$ 。

$\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{A}_v$ ，A 為一摻雜物，其中 $0.10 \leq a \leq 0.25$ ， $0.10 \leq x < 0.30$ ， $0.55 \leq y \leq 0.80$ ，且 $0 < z \leq 0.30$ ， $v \leq 0.05$ ，而 $x+y+z+v=1$ ，該粉末具有 $10 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 20 \mu\text{m}$ 之一粒徑分布、 $0.9 \leq \text{BET} \leq 5$ 之一比表面，該 BET 係以 m^2/g 表示，該粉末進一步包含一鈉及硫雜質，其中以 wt% 表示之該鈉 (Na_{wt}) 及硫 (S_{wt}) 含量總和 $(2 * \text{Na}_{\text{wt}}) + \text{S}_{\text{wt}}$ 超過 0.4 wt% 且小於 1.6 wt%，並且其中該鈉對硫之莫耳比 (Na/S) 為 $0.4 < \text{Na}/\text{S} < 2$ 。

13. 一種用於製備如請求項 2 之一碳酸鹽前驅物化合物的方法，其包含下列步驟：

- 提供包含 Ni 離子、Mn 離子、Co 離子及一 A 源之一進料溶液，其中該等 Ni 離子、Mn 離子、Co 離子及 A 離子係存在於一可溶於水硫酸鹽化合物中，
- 提供包含一碳酸鹽溶液及 Na 離子之一離子溶液，
- 提供包含含有 M' 離子之晶種的一漿料，其中 $\text{M}' = \text{Ni}_x'\text{Mn}_y'\text{Co}_z'\text{A}'_{n'}$ ，A' 為一摻雜物，並且 $0 \leq x' \leq 1$ ， $0 \leq y' \leq 1$ ， $0 \leq z' \leq 1$ ， $0 \leq n' \leq 1$ 且 $x' + y' + z' + n' = 1$ ，
- 在該反應器中混合該進料溶液、該離子溶液與該漿料，藉以獲得一反應液體混合物，
- 使一碳酸鹽沉澱在該反應液體混合物中之該等晶種上，藉以獲得一經反應的液體混合物與該碳酸鹽前驅物，以及
- 自該經反應的液體混合物分離該碳酸鹽前驅物。

14. 如請求項 13 之方法，其中該等 M' 離子係存在於

一不溶於水化合物中，該不溶於水化合物係 $M'CO_3$ 、 $M'(OH)_2$ 、 M' 氧化物及 $M'OOH$ 中之任一者。

15.如請求項 13 之方法，其中該晶種漿料中之金屬含量對該進料溶液中之金屬含量的莫耳比 ($M'_{\text{晶種}}/M_{\text{進料}}$) 介於 0.001 及 0.1，並且其中該碳酸鹽前驅物之中值粒徑係由 $M'_{\text{晶種}}/M_{\text{進料}}$ 比所決定。

16.如請求項 13 之方法，其中 A 及 A' 為 Mg、Al、Ti、Zr、Ca、Ce、Cr、Nb、Sn、Zn 及 B 中之任一或多者。

17.如請求項 13 之方法，其中該反應器中之 NH_3 濃度係低於 5.0 g/L。

18.如請求項 13 之方法，其中 $M=M'$ 。

19.如請求項 13 之方法，其中該離子溶液進一步包含一氫氧化物溶液及一碳酸氫鹽溶液中之任一或兩者，並且 OH/CO_3 比、或 OH/HCO_3 比、或此二比皆小於 1/10。

20.如請求項 13 之方法，其中該等晶種具有介於 0.1 和 3 μm 的一中值粒徑 D50。

