



(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 201248981 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：101103524

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 03 日

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

H01M4/525 (2010.01)

(30)優先權：2011/02/07 歐洲專利局

11000945.3

(71)申請人：烏明克公司 (比利時) UMICORE (BE)

比利時

(72)發明人：保羅森 詹斯 PAULSEN, JENS (DE) ; 金智慧 KIM, JIHYE (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：9 共 59 頁

(54)名稱

具有低可溶性鹼含量的高鎳陰極材料

HIGH NICKEL CATHODE MATERIAL HAVING LOW SOLUBLE BASE CONTENT

(57)摘要

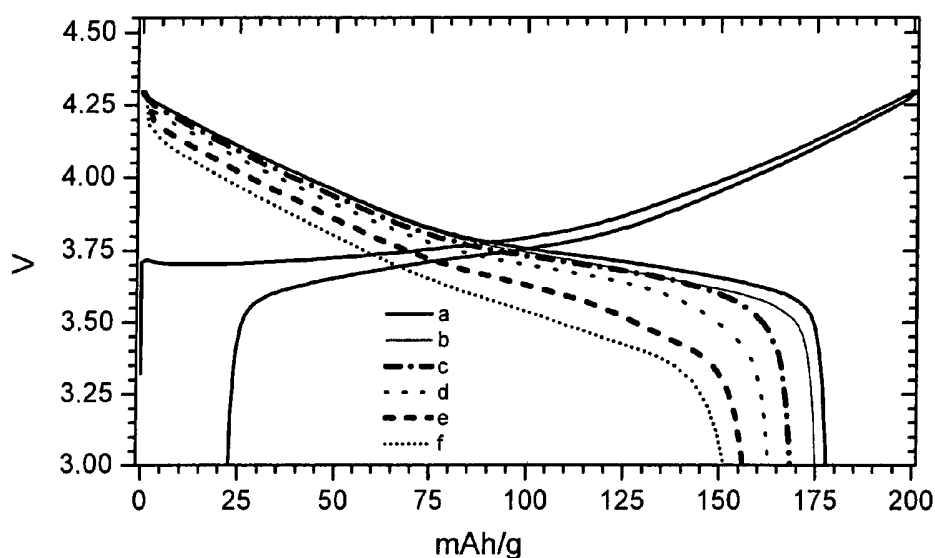
本發明涉及用於 Li 離子電池的、處於四元相圖 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ - $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ - LiNiO_2 - LiCoO_2 的並且具有高的鎳含量的陰極材料。還揭露了製造該等材料的一種方法。該陰極材料具有的通式為 $\text{Li}_a((\text{Ni}_z(\text{Ni}$

$\frac{1}{2}$

Mn

$\frac{1}{2}$

$)_y\text{Co}_x)_{1-k}\text{A}_k)_{2-a}\text{O}_2$ ，其中 $x+y+z=1$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.36 \leq z \leq 0.50$ ，A 係一摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ 以及 $0.95 \leq a \leq 1.05$ ，並且具有的可溶性鹼含量(SBC)係在該平衡可溶性鹼含量的 10%之內。





(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 201248981 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：101103524

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 03 日

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

H01M4/525 (2010.01)

(30)優先權：2011/02/07 歐洲專利局

11000945.3

(71)申請人：烏明克公司 (比利時) UMICORE (BE)

比利時

(72)發明人：保羅森 詹斯 PAULSEN, JENS (DE) ; 金智慧 KIM, JIHYE (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：9 共 59 頁

(54)名稱

具有低可溶性鹼含量的高鎳陰極材料

HIGH NICKEL CATHODE MATERIAL HAVING LOW SOLUBLE BASE CONTENT

(57)摘要

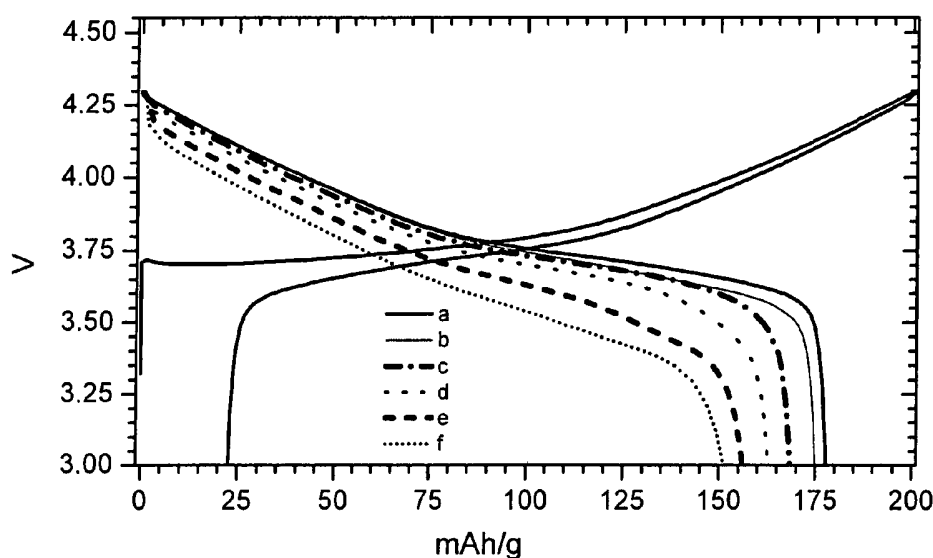
本發明涉及用於 Li 離子電池的、處於四元相圖 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ - $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ - LiNiO_2 - LiCoO_2 的並且具有高的鎳含量的陰極材料。還揭露了製造該等材料的一種方法。該陰極材料具有的通式為 $\text{Li}_a((\text{Ni}_z(\text{Ni}$

$\frac{1}{2}$

Mn

$\frac{1}{2}$

$)_y\text{Co}_x)_{1-k}\text{A}_k)_{2-a}\text{O}_2$ ，其中 $x+y+z=1$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.36 \leq z \leq 0.50$ ，A 係一摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ 以及 $0.95 \leq a \leq 1.05$ ，並且具有的可溶性鹼含量(SBC)係在該平衡可溶性鹼含量的 10%之內。



六、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及用於 Li 離子電池的、處於四元相圖 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ - $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ - LiNiO_2 - LiCoO_2 的並且具有高的鎳含量的陰極材料。還揭露了製造該等材料的一種方法。

【先前技術】

長期以來， LiCoO_2 （或“LCO”）係用於可再充電的鋰電池的占主導的陰極材料。LCO 具有較高的容量（150-160 mAh/g，在 3-4.3 V 下）連同高的密度（約 5.05 g/cm^3 的真密度）並且較易以良好的品質進行生產。它具有較高的 Li 擴散，所以有可能利用具有小表面積（ $0.1\text{-}0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ）的、更大的、緻密的顆粒（ $10\text{-}20 \text{ }\mu\text{m}$ 尺寸）。該等大的、緻密的、低表面積的顆粒能用少量的可溶性表面鹼來容易地製備，如在以下將更詳細的定義的。總而言之，商用的 LCO 係一堅牢的並且易於製造的陰極粉末。

LCO 在電池生產過程中還是一“友好的”材料。它易於電池生產者處理（製成漿料、進行塗覆、將電極壓實，……）。它允許獲得低孔隙率的電極，由此更多的粉末可以裝進一電池的有限的空間內，最終產生高的能量密度。長期以來，該等優良的特性確保了 LiCoO_2 對於可攜式應用的可再充電的鋰電池的優勢。然而，LCO 還具有嚴重的缺陷。一主要缺陷係 Co 資源的相對短缺，與此相關

的是較高的鈷金屬成本。然而更糟糕的是，歷史上鈷的價格表現了大的波動，並且該等波動有可能增加對於找到 LiCoO_2 的替代物的需要。

在最近 5 年左右，商業上已經出現的 LCO 的主要替代物係鋰 - 鎳 - 錳 - 鈷 - 氧化物。這種材料屬於四元相圖 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ - $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ - LiNiO_2 - LiCoO_2 。此外，這種組合物可以藉由摻雜進行改性。例如已知的是，元素像 Al、Mg 並且有時候 Zr 可以代替 Co、Ni 或 Mn。在這種複雜的四元相圖內，存在一寬的自由度來製備具有不同的組成以及非常不同的性能的電化學活性相。總體上，對於生產具有複雜組成的陰極材料，需要使用特定的先質，例如混合的過渡金屬氫氧化物。原因在於高性能的 Li-M-O_2 需要良好混合的過渡金屬陽離子。爲了實現這點而不“過度燒結”該陰極，該陰極先質需要包括處於一良好混合（在原子水平上）的形式的過渡金屬，如以混合的過渡金屬氫氧化物、碳酸鹽、等提供的。

當混合的過渡金屬的氫氧化物被作爲先質時，它們藉由將過渡金屬的硫酸鹽與工業級的鹼，像 NaOH，進行共沉澱而獲得，這係其中對於製備 Li-M-O_2 先質最廉價的工業路徑。這種鹼包括處於形式 Na_2CO_3 的 CO_3^{2-} 陰離子，該等陰離子隨後被陷入到該混合的氫氧化物中 - 這種混合的氫氧化物典型地包括 0.1 wt% 與 1 wt% 之間的 CO_3^{2-} 。除了該過渡金屬先質之外，使用的是鋰先質 Li_2CO_3 或者經常包含至少 1 wt% Li_2CO_3 的一工業級的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。在高

鎳陰極“LNO”的情況下，像 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ，當該氫氧化鋰與過渡金屬先質在高溫（典型地高於 700°C ）下反應時， Li_2CO_3 雜質保持在產生的鋰過渡金屬氧化物粉末中，尤其是在其表面上。當使用更高純度的材料時，發現了較少的雜質 Li_2CO_3 ，但是總是存在一些與空氣中的 CO_2 反應形成 Li_2CO_3 的 LiOH 雜質。在 JP2003-142093 中提出了使用高純度的材料，然而此種昂貴的先質並不是優選的。

【發明內容】

合宜的是在討論相的關係時對該四元相圖進行簡化。在以下內容中，我們將使用三元相圖來討論分層的 LiMO_2 陰極的特性： $X * \text{LiCoO}_2 + Y * \text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2 + Z * \text{LiNiO}_2$ ，其中 $X + Y + Z = 1$ 。當 X 增加時，結果係：

- 原材料成本增加（高的 Co 成本），
- 生產通常變得更容易，並且
- 速率性能得到改進。

當 Z 增加時：

- 生產通常變得更困難，
- 可逆容量增加，
- 空氣穩定性減小，
- 可溶性鹼的含量增加，並且
- 安全性變差。

在這個相圖中的該等陰極可以具有以下通式：

$\text{Li}_a ((\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{Co}_x)_{1-k} \text{A}_k)_{2-a} \text{O}_2$ ，其中 $x + y + z = 1$ ，並且 A 係一摻雜劑，其中 $0 \leq k \leq 0.1$ ，並且 $0.95 \leq a \leq 1.05$ 。x、y、z 的值分別對應於上述 X、Y 和 Z 的值。

在該等三元相圖內，商業上有意義的要素包括“NCA”（例如 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）或“111”（例如 $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.95}\text{O}_2$ ，其中 $\text{M} = \text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ ）或“532”（例如 LiMO_2 ，其中 $\text{M} = \text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ ）。該等不同的要素具有非常不同的特性。例如，NCA 具有非常高的容量，遠遠超過 LiCoO_2 。但是它卻非常難以製備，因為需要的是不含 CO_3 的先質 - 像純化的 LiOH ，並且不含 CO_2 的反應氣氛 - 像氧 - 以及最終的陰極材料對於濕度的暴露是敏感的。在長期的空氣暴露過程中它係不穩定的並且它典型地具有非常高的可溶性鹼含量。另一方面，“111”非常易於製備，例如用一混合的先質和 Li_2CO_3 。產生的陰極係非常堅牢的並且可溶性鹼的含量很小。然而，可逆體積的容量係小於 LiCoO_2 的並且有時候甚至速率性能係不足的。

如在 US7,648,693 中所討論的，對於一給定的陰極粉末獲得的可溶性鹼的含量能藉由 pH 滴定以可重現的方式來確定，這取決於多個參數，例如該粉末在水中的總浸泡時間。鹼主要來自兩個來源：首先，在 Li-M-O_2 中存在的雜質，例如 Li_2CO_3 和 LiOH ，其次，源自該粉末表面上離子交換的鹼： $\text{LiMO}_2 + \delta \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Li}_{1-\delta}\text{H}_\delta\text{MO}_2 + \delta \text{Li}^+$ 。

最近，具有組成，像“532”（ $X = Z = 0.2$ ）的陰極材料變成了 LCO 的非常嚴重的挑戰物。鑒於“111”（ $X = 1/3$ 、 $Y = 2/3$ 、 $Z = 0$ ）和“NCA”（ $Z = 0.8$ ）在商業應用中未成功地代替 LCO，情況對於“532”則是不同的。“111”未成功（ Z 太低），係由於低的能量密度（具有 111 的電池有著與具有 LCO 的相同設計相比更低的容量）；NCA 未成功，是由於相反的原因（ Z 太高），因為高的可溶性鹼的含量、高的敏感性以及較高的生產成本。然而“532”具有比“111”更高的容量並且比“NCA”是堅牢地多得多。其生產比“111”更困難但是卻比“NCA”廉價得多。所以“532”允許代替 LCO 而不會損失能量密度，並且一廉價的生產過程是易管理的。

成功代替 LiCoO_2 的一基本要求係一廉價且簡單的生產過程。優選地，作為鋰先質，使用碳酸鋰並且其燒製在正常的空氣中完成。同時，存在著很強的增加“ Z ”的趨勢，由此推動其能量密度的進一步提高。然而，習知技術傳授了以下內容，即，對於使用以下方法（在 US2006/0233696）來增加 Z 存在著一限制：例如據其所述，對於 $Z > 0.35$ ，摻雜的 LiNiO_2 不能在空氣中大規模地進行製備，並且 Li_2CO_3 不能用作一先質。這係因為該文件相信，一良好的基於 Ni 的鋰過渡金屬氧化物僅在當它實質上不含可溶性鹼時才能得到。本發明的一目的係超過這種信條並且研發出多種在使用低成本的工業級先質材料的同時獲得具有更高 Z 值的良好品質的產品的的方法。如

果一容量高、性能好並且價格低的陰極材料係可獲得的話，則它將非常大地提高在所有應用中對 LCO 的替代。但是：藉由廉價的方法製備的“高 Z”材料經常具有高的可溶性鹼的含量。這個問題也在本發明中解決了。

簡言之，需要一種生產方法，該方法允許以低的（但是並不太低-如以下將討論的）可溶性鹼含量和低成本來生產具有良好的品質的“高 Z”材料。具體地，可溶性鹼的鹼含量需要進行優化而不會損害性能以及生產成本。

概述

本專利申請揭露了“高 Z”材料以及一為解決上述的問題而生產此種材料的方法。從一第一方面來看，本發明可以提供一用作鋰離子電池中正極材料的鋰過渡金屬氧化物粉末，它係在空氣中燒結的，具有的通式為 $\text{Li}_a ((\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{Co}_x)_{1-k} \text{A}_k)_{2-a} \text{O}_2$ ，其中 $x + y + z = 1$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.36 \leq z \leq 0.50$ ，A 係一摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ 以及 $0.95 \leq a \leq 1.05$ ，並且具有在平衡的可溶性鹼含量（SBC_e）的 10% 內的可溶性鹼含量（SBC）。本發明還可以提供一用於鋰離子電池的正極材料，包括一具有的通式為 $\text{Li}_a ((\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{Co}_x)_{1-k} \text{A}_k)_{2-a} \text{O}_2$ 的鋰過渡金屬氧化物，其中 $x + y + z = 1$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.36 \leq z \leq 0.50$ ，A 係一摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ 以及 $0.95 \leq a \leq 1.05$ ，並且具有一可溶性鹼含量（SBC），該可溶性鹼含量在將該氧化物粉末在 500℃ 與

該粉末的燒結溫度之間的溫度下、在空氣中、在 5 至 10 個小時的過程中進行加熱時保持不變或以小於 10% 來增加。本發明可以進一步提供一用於鋰離子電池的正極材料，包括一具有的通式為 $\text{Li}_a ((\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{Co}_x)_{1-k} \text{A}_k)_{2-a} \text{O}_2$ 的鋰過渡金屬氧化物，其中 $x + y + z = 1$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.40 \leq z \leq 0.45$ ，A 係一摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ 以及 $0.95 \leq a \leq 1.05$ ，並且具有一可溶性鹼含量 (SBC)，該可溶性鹼含量在將該氧化物粉末在 790°C 的溫度下、在空氣中加熱 10 個小時的時候保持不變或以小於 10% 來增加。

本發明還可以提供一用於鋰離子電池的正極材料，包括一具有的通式為 $\text{Li}_a ((\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{Co}_x)_{1-k} \text{A}_k)_{2-a} \text{O}_2$ 的鋰過渡金屬氧化物，其中 $x + y + z = 1$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.36 \leq z \leq 0.50$ ，A 係一摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ 以及 $0.95 \leq a \leq 1.05$ ，並且具有在 0.22 與 $0.40 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間的 BET 值，並且具有在 80 與 $120 \text{ } \mu\text{mol/g}$ 之間的可溶性鹼含量 (SBC)。

在一實施方式中，該鋰過渡金屬氧化物粉末的表面既不含碳酸鋰也不含 LiOH 相雜質。該等粉末沒有被塗覆。在另一實施方式中， $(\text{SBC}-\text{Li}_2\text{CO}_3) \geq 0.085 \text{ wt}\%$ ，優選地 $> 0.1 \text{ wt}\%$ ，其中 $(\text{SBC}-\text{Li}_2\text{CO}_3)$ 是鹼含量為 Li_2CO_3 類型的鹼，並且該鋰過渡金屬氧化物的可溶性鹼含量 (SBC) 係 Li_2CO_3 類型的鹼 ($\text{SBC}-\text{Li}_2\text{CO}_3$) 以及 LiOH 類型的鹼 ($\text{SBC}-\text{LiOH}$) 的含量的總和。在再另一實施方式

中， $(\text{SBC-Li}_2\text{CO}_3)/(\text{SBC-LiOH}) > 0.2$ ，優選地 > 0.5 並且更優選地 > 0.7 ，其中 $(\text{SBC-Li}_2\text{CO}_3)$ 和 (SBC-LiOH) 兩者均以 wt% 表達。在該等實施方式中，一方面對於 $(\text{SBC-Li}_2\text{CO}_3)$ 以及另一方面對於 $(\text{SBC-Li}_2\text{CO}_3)/(\text{SBC-LiOH})$ 的值典型地在使用包括多種 CO_3^{2-} 類型的雜質的工業級先質材料時獲得。當該鋰過渡金屬氧化物粉末不是在空氣中，而是例如在氧氣中燒結時，或者當使用高純度的先質時，像純的 LiOH，則 $(\text{SBC-Li}_2\text{CO}_3) < 0.085 \text{ wt\%}$ ，和/或 $(\text{SBC-Li}_2\text{CO}_3)/(\text{SBC-LiOH}) \leq 0.2$ ，但是這個慣例導致了高很多的生產成本，並且如以下所示的，它導致了對於“高 Z”材料更低的材料性能。

在再另一實施方式中，在鋰過渡金屬氧化物粉末的化學式中： $0.40 \leq z \leq 0.45$ 。在這個更窄的 z 值範圍內，可以發展非常有用的化合物，像 LiMO_2 ，其中 $\text{M} = \text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ 。在另一實施方式中，該鋰過渡金屬氧化物粉末具有在 0.22 與 $0.40 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間的 BET 值、在 80 與 $120 \text{ } \mu\text{mol/g}$ 之間的 SBC，對應於具有 $0.40 \leq z \leq 0.45$ 的平衡 SBC 值 (SBC_e) 的粉末。該等值可以提供優異的性能。在再另一實施方式中，該鋰過渡金屬氧化物粉末具有 80 與 $125 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$ 之間的表面比 SBC，該表面比 SBC 係 SBC 與 BET 比表面積之比，該 BET 比表面積在洗滌並且乾燥之後測量。在一實施方式中，該摻雜劑 A 可以是 Al、Ti 或 Mg。Al 可以摻雜到高達 $10 \text{ mol\%}$ ，同時根據另一實施方式 Ti 和 Mg 被限制為 $5 \text{ mol\%}$ 。在另一實施方式

中，該摻雜劑可以是 B、Ca、Mn、Cr、V、Fe、Zr、S、F、P 或 Bi。它們的含量可以限制為 1 mol%。

本發明揭露了未塗覆的鋰-鎳-錳-鈷-氧化物用作 Li 可再充電電池中的陰極，具有藉由更大含量的鎳獲得的更高的容量。高鎳陰極典型地包括 LiOH 和 Li_2CO_3 雜質。本發明提供了不含雜質的高鎳陰極，並且在一實施方式中具有接近或處於約 80-120 $\mu\text{mol/g}$ 的平衡值的可溶性鹼含量。

可以清楚的是所希望的是降低可溶性鹼的含量以進一步達到非常低或甚至零的水平。出人意料地，發現了一過低的可溶性鹼的含量是不希望的。對於本發明的正極材料所希望的是某一平衡鹼含量，不是零，但是小於具有 Li_2CO_3 、LiOH 或 Li_2O 雜質的陰極材料。以下將更詳細地解釋可溶性鹼的概念係一表面特性而不是一雜質。本發明可以提供新穎的含適當量值的可溶性鹼的陰極材料，此外該鹼不是源於雜質。為了建立在一鋰過渡金屬氧化物粉末具有平衡的可溶性鹼的含量 SBC_e 的情況下，則其初始的可溶性鹼含量 SBC_i 如在實例 2 中描述的確定。以下，將一粉末樣品在空氣中、至少約 500°C 的溫度並且小於其中該粉末的形貌藉由燒結開始改變的溫度（這使用 SEM 很容易地檢查）下再加熱，在空氣中持續的時間 t 典型地為 5 至 10 小時，並且，對於該再加熱的樣品，確定了可溶性鹼的含量 SBC_d 。如果 SBC_d 與 SBC_i 之間的差值係小於 SBC_i 的 10%，則這種粉末具有平衡的可溶性鹼含量

SBC_e。在一實施方式中，特別是對於的一值 $0.40 \leq z \leq 0.45$ ，該再燒結的溫度設定在 790°C ，並且 t 係 10 小時。

還應提及的是 US7,648,693 描述了具有低的可溶性鹼含量的一陰極材料。然而，該發明僅揭露了較低的 Z 值 ($Z \leq 0.35$)，與本發明相反。US2010-0112447 揭露了由以下通式表示的一複合氧化物： $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_{2+b}$ ，其中 $0.97 \leq a \leq 1.05$ 、 $-0.1 \leq b \leq 0.1$ 、 $0.45 \leq x \leq 0.65$ 、 $0.15 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.15 \leq z \leq 0.25$ 、並且 $x + y + z = 1$ 。然而，這個文件對提供高 Ni 材料的需要並未提及，這種材料具有接近或處於平衡的可溶性鹼值的可溶性鹼含量。例子僅是提供“532”化合物，該化合物的 Z 值係 0.2。另一方面 US2004-191161 揭露了在氧中製備的“NCA”類型 Li-Ni-Co-M-O₂ 的陰極材料（M 係一或多種 Mn、Al、Ti、Cr、Mg、Ca、V、Fe 和 Zr）。本申請揭露了具有更加低的 Z 的、可以在含有大氣（空氣）的二氧化碳中製備的陰極材料。結果係存在可溶性鹼，並且該可溶性鹼的一部分係 Li_2CO_3 ，但是與所引用的習知技術相反，這種可溶性鹼對應於並且表達了一表面特性並且不是源於一雜質。WO2009-021651 揭露了在洗滌或洗滌且再加熱之後獲得的陰極材料。該等材料包括非常少量的可溶性鹼，是小於該平衡值的。本發明揭露了具有選擇性範圍的 Z 的、並且包括某一量值的可溶性鹼的陰極材料，這個量值比在洗滌過（並且再加熱的）的陰極材料

中更高，並且接近或處於該平衡值。

從一第二方面來看，本發明可以提供一用於製備以上描述的粉末的鋰過渡金屬氧化物的方法，該方法包括以下步驟：

- 提供一由過渡金屬的硫酸鹽與一鹼的共沉澱而製備的過渡金屬先質；
- 提供一鋰先質，該先質選自下組，該組由以下各項組成：含有一碳酸鹽雜質的工業級 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，以及 Li_2CO_3 ；
- 將該過渡金屬先質與該 Li 先質進行混合，
- 將該混合物在至少 $2 \text{ m}^3/\text{kg}$ 混合物並且優選地在至少 $6 \text{ m}^3/\text{kg}$ 混合物的強制空氣流量、在 800°C 與 1000°C 之間並且優選地 850°C 至 960°C 的溫度 T 下進行燒結，持續的時間 t 為 1 與 48 小時之間。由於實際原因，該時間可以設定在 12 與 40 小時之間，或者甚至 12 與 24 小時之間。以此方式，所使用的溫度、加熱時間以及噴出的空氣的量值可以進行優化。在一實施方式中，該過渡金屬先質藉由將過渡金屬硫酸鹽與工業級鹼，像 NaOH ，進行共沉澱而獲得。在另一實施方式中，在該燒結步驟之前的是在至少 $2 \text{ m}^3/\text{kg}$ 混合物的強制空氣流量下、在至少 650°C 並且小於 800°C 的一溫度下至少 5 小時的一加熱步驟。在又另一實施方式中，該過渡金屬先質係一含 0.1 wt% 與 1.0 wt% 之間的 CO_3^{2-} 的混合的氫氧化物。在再一實施方式中，該鋰先質係一包含至少 1 wt% 的 Li_2CO_3 的工業級

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

本發明還可以提供一用於製備正極材料 LiMO_2 的方法，其中 $M = (\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{Co}_x)_{1-k} \text{A}_k)_{2-a}$ ，包括以下步驟：

- 提供由過渡金屬的硫酸鹽與一鹼的共沉澱而製備的一過渡金屬先質 MOOH ；
- 將該過渡金屬先質與 Li_2CO_3 混合，並且
- 將該混合物在至少 $2 \text{ m}^3/\text{kg}$ 混合物並且優選至少 $6 \text{ m}^3/\text{kg}$ 混合物的強制空氣流量下、以及 800°C 與 1000°C 之間並且優選地 850°C 至 960°C 的溫度 T 下進行燒結，持續的時間 t 為 12 與 40 小時之間，優選地 12 與 24 小時之間，直至不再從反應 $\text{MOOH} + 1/2 \text{Li}_2\text{CO}_3 \Rightarrow \text{LiMO}_2 + 1/2 \text{CO}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$ 產生 CO_2 。該方法可以使用包括碳酸鹽雜質的廉價的先質來提供製造空氣穩定的鋰過渡金屬氧化物粉末的一廉價的方式，該方法在空氣中（包括 CO_2 ）而不是使用昂貴的純氧氣氛來進行的。

爲了達到對於具有如以上所述的組成的粉末鋰過渡金屬氧化物的、平衡的可溶性鹼的含量，然而當不知道該產品是否滿足本發明的條件時，可以發展包括以下步驟的研究計畫：

(a) 提供一粉末鋰過渡金屬氧化物樣品，其中該氧化物係在溫度 T_b 下持續時間 t_b 來製備的，同時提供每 kg 先質混合物的 $D_b \text{ m}^3$ 的總空氣流量，該先質如以上描述的進行製備，

(b) 確定該氧化物的可溶性鹼含量 SBC_b ,

(c) 將該樣品經受在至少 500°C 的溫度並且小於該粉末的形貌藉由燒結開始變化的溫度下的再加熱、在空氣下持續的時間 t 為 5 至 10 小時 ,

(d) 確定該再加熱的樣品的可溶性鹼含量 SBC_d ,

(e) 檢驗是否 $(SBC_d - SBC_b) \leq (0.1 * SBC_d)$, 並且如果不是的話 :

設定新的參數 $T_r \geq T_b$, $t_r \geq t_b$ 和 $D_r \geq D_b$, 並且滿足以下額外的條件中的一項或多項 :

- $T_r > T_b$,

- $t_r > t_b$,

- $D_r > D_b$,

(g) 在由參數 T_r 、 t_r 和 D_r (該等值現在代替先前的值 T_b 、 t_b 、 D_b) 設定的條件下製備一新批次的鋰過渡金屬氧化物 ,

(h) 重複步驟 (b) 至 (e) 。

如果在步驟 (e) 中滿足條件 $(SBC_d - SBC_b) \leq (0.1 * SBC_d)$ 的話 , 則 T_b 、 t_b 、 D_b 可以在鋰過渡金屬氧化物的製備中的燒結步驟進行保留並且實現根據本發明的方法 , 或者當在重複步驟 (獲得多個步驟) 的過程中必須設定新的參數的情況下 , 最終的參數 T_r 、 t_r 和 D_r 係在根據本發明的方法中有待使用的值。

在一實施方式中 , 這種過渡金屬先質係混合的 Ni-Mn-Co 氫氧化物或羥基氧化物。在另一實施方式中 , 這種

混合的 Ni-Mn-Co 氫氧化物或羥基氧化物進一步包括摻雜劑 A。在該研究計畫的一實施方式中， T_b 係至少 900°C ，並且步驟 (d) 在 $T_b-120^\circ\text{C}$ 與 $T_b-80^\circ\text{C}$ 之間的溫度下進行。在另一實施方式中， t_b 係在 12 與 24 小時之間，並且 $t = t_b$ 。

詳細說明

本發明涉及對稱為“可溶性鹼含量”的現象的更好的理解，這種現象在下文中稱為“SBC”。非常重要是理解，在一例如可以由本發明提供的、適當製備的陰極材料粉末中，SBC 不是一雜質而是一表面特性。該表面特性可以藉由分析表面與水之間的反應產物而定量地測量。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 滴定來定量。滴定的結果係“可溶性鹼含量”（SBC）。

有可能製備具有更低的 SBC 的陰極粉末，遠遠小於被稱為“平衡值 SBC_e ”的優選的值，但是在這種情況下獲得了差的性能。還不希望的是 SBC 遠遠高於其平衡值，這在如果在表面上存在雜質（像， Li_2CO_3 、 LiOH 或 Li_2O ）時發生。用來確定 SBC 使用的 pH 滴定方法在以下實例 2 中進行了解釋。

在三元相圖 $X * \text{LiCoO}_2 + Y * \text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2 + Z * \text{LiNiO}_2$ 中，如果 Z 非常高（例如，對於純的 LiNiO_2 ， $Z = 1$ ）則陰極材料的本體不是濕潤的並且不是空氣穩定的。

與其相反，如果 Z 小的話（例如，對於 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ， $Z = 0.2$ ），則該陰極材料的本體係穩定的。這個觀察係濕度暴露實驗的結果。在一典型的濕度暴露實驗中，將樣品在濕空氣（例如，50%）中在升高的溫度（例如 30°C ）下存儲一延長的時間。在高 Z 的情況下，如果 CO_2 和濕氣存在的話反應，像 $\text{LiNiO}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2 + a \text{Li}_2\text{CO}_3$ 緩慢地進行。在濕空氣（例如，50%）中在升高的溫度（例如 30°C ）下一增加的存儲時間之後， LiNiO_2 樣品的 pH 滴定將導致 SBC 值的增加。當 Z 很低時，則該本體在常態的空氣中是穩定的。我們觀察到“111”和 LCO 的 SBC（兩者均 $Z = 0$ ）實際上在延長的存儲過程中保持不變。對於中間的 Z ，觀察到在濕度暴露試驗過程中，該 SBC 在較短的時間之後是穩定的。當將粉末浸沒到水中並且在延長的攪拌之後對 SBC 測量獲得了類似的結果。對於低 Z ，像“111”，該 SBC 係較穩定的，SBC 增加了較短的時間，並且然後對於中間的 Z ，像“532”係穩定的，並且在高 Z ，像“NCA”的情況下，SBC 連續地增加。

所測量的 SBC 係顆粒的表面與水反應的結果。實際上，水改變了這個表面。吸附的分子可能溶解並且產生有助於該 SBC 的可溶性鹼。例如，表面上的 Li-O 鍵可以被 OH 鹼取代並且產生溶解的 LiOH 鹼。Li-C-O 鹼可能分解以產生 Li_2CO_3 鹼。對於該 SBC 的另一貢獻係一離子交換（“IX”）機理。如果 Z 不是太大的話，則本體中的 Li

不會與水反應。但是朝向該表面，熱力學穩定性變得更小，所以 Li 係更加反應性的。結果係一 IX 反應， $\text{LiMO}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HMO}_2 + \text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$ 。離子交換反應緩慢地朝向更深的放置原子的層進行，直至本體中的鋰不能再進行交換。IX 的連續前進（在深度上）引起了溶解的鹼在某一時間內（幾分鐘）的增加直至飽和。典型地，極少個鋰的單層參與了該離子交換。隨著 Z 值的增加，Li 係較不堅固地束縛的。因此，IX 現象涉及越來越深放置的原子層直至飽和，並且 LiOH 類型的 SBC 隨著 Z 增加。

還已知的是，可逆的電化學的容量隨著 Z 增加，因此在可逆的容量與平衡 SBC_e 之間存在以下關係：增加該可逆的容量總體上引起了更高的 SBC_e 平衡值。

在該陰極活性材料的進一步的處理中，高的 SBC（高於該平衡值 SBC_e）涉及若干高度不希望的現象。首先，藉由塗覆大規模的製備電極要求塗覆漿料（包括除其他之外在一溶劑中的陰極活性材料以及一粘合劑）是穩定的。我們將這種特性稱為“漿料穩定性”。良好的漿料穩定性意味著粘度在塗覆的過程中不會顯著地改變。在最壞的情況下，可能發生漿料的“凝膠化”情節，使得塗覆變得不可能。良好的漿料穩定性還意味著陰極粉末、導電的添加劑等等在該粘合劑溶液中的分散品質不會改變。在最壞的情況下，可能發生絮凝情節，從而引起碳-碳和/或陰極-陰極的附聚作用。觀察到了高的 SBC 易於引起差的漿料穩定性。尤其不希望的是 SBC 的大 LiOH 類型的分數。

此外，如果該陰極包括高的 SBC，則影響了電池的高溫性能。在充電電池的高溫暴露過程中，釋放了氣體。在棱柱形的並且聚合物的電池的情況下，這種氣體的放出係高度不希望的，因為它引起了電池的膨脹。還觀察到了，該等不希望的作用係取決於 SBC 的組成以及水分的含量，包括該陰極粉末的化學吸附的水分。更高的水分以及更高的碳酸鹽類型的 SBC 的含量係尤其不希望的。

一顯然的減小 SBC 的方法係洗滌和乾燥或洗滌和再加熱的方法。如果 SBC 被假定係一表面雜質時，則此種方法係有意義的。洗滌可以簡單地除去雜質。洗滌之後，SBC 的測量給出了可以忽略的值。但是這種方法失敗了，因為 SBC 不是一雜質而是一表面特性。在洗滌過程中，首先，吸附的表面分子被溶解或改性了。其次，IX 進行到直至某一飽和水平。在接近表面處，這個結果導致了質子而非 Li 陽離子的存在。我們觀察到洗滌的並且再加熱過的陰極具有差的電化學性能。有可能仍然存在質子，該質子在實際的電池中引起了差的性能。

一改進的洗滌方法包括將該陰極再加熱以便除去該等質子。被再加熱除去的該等質子需要被別的物質代替，因為分層的相通常不容許陽離子空缺。有可能的是，它們被其他的陽離子代替，並且有可能的是，在以下反應 $2\text{H}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 之後，質子的去除引起了晶體結構中氧的損失。其結果係接近表面處的晶體結構包含缺陷。對於洗滌並且再加熱過的陰極也觀察到了差的性能。假設該等缺陷

係差的性能的產生根源。因此作出以下結論：沒有或具有平衡值下的 SBC 的陰極材料表現出了差的性能。

總體上，一廉價的且簡單的陰極形成過程使用 Li_2CO_3 作為鋰先質。與其他的 Li 先質相比， Li_2CO_3 具有以下優點：(1) 其低價格，(2) 其不吸水的特徵以及 (3) 其高熔點。大多數 Li_2CO_3 的在達到 Li_2CO_3 熔點的溫度之前與金屬先質（例如，一混合的鎳-錳-鈷氫氧化物）反應。由於向下流動作用，存在更小的分開的傾向。如果未反應的 Li_2CO_3 保持在最終的陰極中，則測量了一高的 SBC 值。此外，觀察到了差的漿料穩定性以及過度的電池的膨脹。

較差地製備的陰極材料具有高的 SBC（比平衡值 SBC_e 更高），這源於未反應的鋰先質。為了提高反應的完全性，可以設想以下作用：

(1) 增加反應時間，(2) 增加反應溫度，並且 (3) 增加有效的空氣流速，從而導致更有效的 CO_2 反應產物的去除。如果反應完成，則獲得了一典型的 SBC 值，這取決於材料的形貌，其有效的表面積，以及其組成。這個典型的值係 SBC_e 平衡值。因為 Z 隨著更高的 Ni 含量增加，所以它變得越來越難以到達平衡值。當該陰極材料具有接近于平衡值 SBC_e 的 SBC 時，則獲得了最好的性能。例如藉由洗滌進一步減小 SBC，導致了更差的性能。

本發明可以提供不含 LiOH 、 Li_2CO_3 、和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 雜質（在包含一種二級雜質相的意義上說）的並且具有接

近于平衡值 SBC_e 的 SBC 的陰極材料。

【實施方式】

在以下實例中進一步對本發明進行展示：

實例 1：對於不同的“Z”值的反應動力學

從一質量生產或中試工廠沉澱線上獲得了不同的混合的過渡金屬氧化物先質。該等先質藉由在一錯合劑 (NH_4OH) 的存在下用 $NaOH$ 沉澱 MSO_4 先質接著在空氣中乾燥而製備。不同的先質是 $MOOH$ 並且會導致具有增加的 Z 值的 Li 化合物：

1) $M1 = Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}$ (對應於 $Z = 0$ ，在最終的 $LiMO_2$ 中) (參考實例)

2) $M2 = Ni_{0.533}Mn_{0.267}Co_{0.2}$ ($Z = 0.267$) (參考實例)，

3) $M3 = Ni_{0.667}Mn_{0.222}Co_{0.111}$ ($Z = 0.444$)。

該等先質的形貌係非常相似的：它們具有 8-10 μm 尺寸的球形顆粒，拍實密度為約 2 g/cm^3 。該等先質與適當量值的 Li_2CO_3 很好地混合，以獲得以下的 Li : M 共混比率：M1) 1.1 : 1，M2) 1.01 : 1，M3) 1.01 : 1。將具有約 23 x 23 x 8 cm 尺寸的多個盤用 1 kg 的該等共混物來填充。該混合物占該盤容積的約 50%。將該等盤在一實驗室的箱式爐中在空氣流 (20 L/min) 下加熱。首先使用 5 K/min 的加熱速率 (直至 500°C)，然後 1.5

K/min 的加熱速率（到 900℃），接著是在 900℃ 下 12 小時的停留時間。在該反應過程中，將少量的氣體從該爐泵送到 CO₂ 分析儀，該分析儀用於監測反應氣體的 CO₂ 含量。

圖 1 示出了對於溫度以及 CO₂ 濃度隨著加熱時間的變化而獲得的結果。注意，CO₂ 壓力的絕對值可能不是 100% 正確的，但是相對值足以定量地討論反應的動力學。該圖還示出了 Li₂CO₃(715℃) 的近似的熔化溫度，作為虛線。

明顯地，以下反應 $\text{MOOH} + 1/2 \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{LiMO}_2 + 1/2 \text{CO}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (1)

對於這 3 種共混物以約相同的溫度（約 500℃）並且以相同的強度開始。然而，隨著反應的進行，反應動力學下降，並且最大反應速率隨著 Z 減小。對於 Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}（Z = 0）反應非常快的結束：已經是在 CO₂ 釋放反應達到零的已經約 4-5 小時之後。對於 Ni_{0.533}Mn_{0.267}Co_{0.2}（Z = 0.267），反應速率快速下降直至約 715℃，其中剩餘的 Li₂CO₃ 熔化（熔融的鹽反應更快！），並且該反應速率繼續減小但是以更慢的速率。反應最後完成係在約 8 h 之後。對於 Ni_{0.667}Mn_{0.222}Co_{0.111}（Z = 0.444），在 715℃ 下觀察到了相同的斜坡變化，這之後反應速率非常慢地減小。最後，該反應逐漸變得越來越慢，並且其速率在約 15 小時之後接近零。

這種反應動力學係氣相限制的。 CO_2 可以僅在只要環境氣體具有的分壓低於對應的組合物的 CO_2 平衡分壓時逃逸。平衡壓力總體上隨著 $\text{Ni} : \text{Mn}$ 的增加而減小。在鋰化過程中，初始時 CO_2 壓力很高。隨著鋰化反應的進行，晶體結構中的 $\text{Li} : \text{M}$ 增加並且平衡 CO_2 分壓減小。鋰化反應僅可以在如果該氣流有效地除去了釋放的 CO_2 時完成。平衡 CO_2 分壓越低，氣流可以除去的 CO_2 就越少。

可以總結為，使用小的 Z ，反應快速進行。隨著 Z 增加，反應速率減小並且越來越慢接近零速率。顯然，變得愈加難以將反應 (1) 完成到 100%。如果反應沒有完全地完成的話，則留下了未反應的 Li_2CO_3 。這種未反應的 Li_2CO_3 引起了更高的 SBC 值。在這種情況下，SBC 係由存在一表面雜質引起。如果該反應完全地完成，則不存在未反應的 Li_2CO_3 並且 SBC 與表面特性相關並且不是一雜質。

實例 2：樣品 LiMO_2 的 SBC 的測量

這個實例表明了一有可能的測量 SBC 的方法：以恆定流速的 pH 滴定。在以下實例 (3-9) 中，這種方法被用來測量 SBC。

首先將一 pH 電極進行校準。將 5 g 的陰極粉末加入到在一封閉的燒瓶中的 100 g 的去離子 (DI) 水中並且攪拌 10 分鐘。將該漿料在抽吸下過濾並且獲得了約 98-99 g 的清澈的溶液。該過濾花費了僅幾秒鐘。對於 pH 滴定實

驗使用 90 g 的清澈的溶液，並且可以將其保持在一開放的 250 ml 的玻璃燒瓶中。pH 滴定在完成過濾後的 1 分鐘內開始。在該 pH 滴定實驗過程中，將該電極浸沒到該清澈的溶液中，對該溶液連續地攪拌。30 秒之後，開始酸（0.1 M HCl）的加入。酸以的 0.5 ml/min 的速率加入。pH 數據點可以每 3 秒中記錄。該 pH 滴定在室溫下進行。當達到低於 pH = 3.0 的值時，pH 滴定完成。

SBC 的計算，以及將 SBC 分離成 LiOH 類型和 Li₂CO₃ 類型的鹼如下：假定全部的鹼僅包括兩種貢獻物：(1) LiOH 和 (2) Li₂CO₃。一典型的 pH 滴定示出了 2 個拐點。第一個係在 pH $\cong$ 8.4，第二個係在 pH $\cong$ 4.7。兩個拐點係源自 Li₂CO₃ 類型的鹼，並且可以被用來計算 Li₂CO₃ 類型的鹼的量值。爲了獲得 LiOH 類型的鹼，從總的鹼中減去的 Li₂CO₃ 值。爲了獲得“比重量的可溶性鹼含量”（每 g 的陰極），將該等值對於在該 pH 滴定實驗中使用的樣品質量以及溶液的分數進行折算。一方便的通常使用的方式係將獲得的結果表達爲 wt% 的 LiOH 或 wt% Li₂CO₃，它作爲“雜質”返回到可溶性鹼的概念。

用於計算不同的值的公式如下：

$$\text{SBC-Li}_2\text{CO}_3 (\text{wt}\%) = \frac{(V2 - V1) \times C_{\text{HCl}} \times M_{\text{Li}_2\text{CO}_3}}{1000 \times \{(W_{\text{LiMO}_2} \times W_{\text{溶液}}) / W_{\text{去離子水}}\}} \times 100(\%)$$

$$\text{SBC-LiOH} (\text{wt}\%) = \frac{(2 \times V1 - V2) \times C_{\text{HCl}} \times M_{\text{LiOH}}}{1000 \times \{(W_{\text{LiMO}_2} \times W_{\text{溶液}}) / W_{\text{去離子水}}\}} \times 100(\%)$$

其中：V1、V2：酸在拐點 1、2 處的 ml（V2 > V1）；

C_{HCl} : HCl 的濃度 (0.1 mol/L) ；

W : 樣品 $LiMO_2$ 、所使用的溶液以及攪拌水的重量；

M : 分子量。

我們傾向於以 $\mu\text{mol/g}$ 表達 SBC，其值按如下獲得：

$$\text{SBC-}Li_2CO_3 = \frac{2 \times (V2 - V1) \times C_{HCl}}{1000 \times \{(W_{LiMO_2} \times W_{\text{溶液}}) / W_{\text{去離子水}}\}}$$

$$\text{SBC-LiOH} = \frac{(2 \times V1 - V2) \times C_{HCl}}{1000 \times \{(W_{LiMO_2} \times W_{\text{溶液}}) / W_{\text{去離子水}}\}}。$$

總的鹼含量的計算係基於達到在 $\text{pH} \cong 4.7$ 處的第二個拐點所需要的 HCl 的總體積：SBC-總 ($\mu\text{mol/g}$) = (SBC- Li_2CO_3) + (SBC-LiOH) 或者

$$\text{SBC-總量} = \frac{V2 \times C_{HCl}}{1000 \times \{(W_{LiMO_2} \times W_{\text{溶液}}) / W_{\text{去離子水}}\}}。$$

需要強調的是對於 LiOH 和 Li_2CO_3 獲得的數目係材料表面與水反應的結果。對於良好地製備（單相）的鋰過渡金屬氧化物，該等數並沒有描述 LiOH 或 Li_2CO_3 雜質的存在，該等雜質的存在係作為該表面的二級相存在的。圖 2.1 示出了典型的 pH 滴定曲線（測量的材料係以下實例 8 的樣品 S8B）。頂部的圖示出了 pH 隨著酸的加入的變化（單位：每 g 的陰極， μmol 的酸），底部的圖示出了 pH 曲線的導數以示出拐點 V1 和 V2。

實 例 3：對於中間的“Z”材料的平衡 SBC。

($\text{Ni}_{0.667}\text{Mn}_{0.222}\text{Co}_{0.111}$, $Z = 0.444$)

從一小型的試驗工廠沉澱線上獲得了一混合的過渡金屬羥基氧化物先質 MOOH。其形貌係具有約 2.2 g/cm^3 的拍實密度的球形的。物品的尺寸分佈的 D50 係約 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 。將該先質與適當量值的 Li_2CO_3 進行混合。對於 4 種不同的樣品，Li : M 化學計量的共混比率在表 1 中列出。將 200 克的共混物填入到多個盤中。將 2 個盤同時燒製。停留溫度係 900°C 。當使用 5 L/min (= 約 12 L/min.kg) 的“正常的”氣流以及 12 小時的“正常的”停留時間時，該等樣品示出了非常高的 SBC 以及差的性能。因此，該氣流增加到 30 L/min ，這對於 400g 的共混物來說是一非常高的數。使用 12 h 亦或 24 h 的燒製時間製備 2 個系列的樣品（2 個盤各自具有同時地煮製的 200 g 的共混物）。表 1 歸納了試驗的主要數據以及電化學的結果。

表 1

Li : M	燒製：	SBC	電化學試驗		燒製：	SBC $\mu\text{mol/g}$	電化學試驗	
共混	停留時間	$\mu\text{mol/g}$	Q_D	R_{2C}	停留時間		Q_D	R_{2C}
比率	(h)		mAh/g	%	(h)		mAh/g	%
0.99	12 h	196	178.0	87.3	24 h	105	177.3	86.9
1.01		263	179.3	87.5		102	178.5	87.1
1.03		470	179.4	87.9		122	177.6	86.8
1.05		571	178.9	88.2		137	176.3	87.0

所有的樣品大約具有相同的電化學性能（下表列出了在 0.1 C ($4.3\text{-}3.0\text{ V}$)以及速率性能 $R_{2\text{C}} = 2\text{ C}/0.1\text{ C}$ 下的放電容量值 Q_D ，所有的試驗均是在 25°C 下進行的）。該速率性能在 24 h 燒結的情況下由於長的燒結時間輕度地變壞，最終的顆粒係輕度地更多燒結的。然而觀察到了總的 SBC 中非常大的差異。

煮製了 12 h 的樣品具有的 SBC 值比煮製了 24 h 的樣品的高 $2\text{-}4$ 倍（它們接近平衡 SBC）。煮製了 12 h 的樣品的 SBC 值包括由剩餘的未反應的引起的大分數的鹼，而煮製了 24 h 的樣品的 SBC 主要是源自表面特性。例如，當將 24 h 的樣品進行研磨並且再次再煮製時，該 SBC 不會更進一步降低。

如在 12 h 的煮製之後獲得的具有大於 $140\text{-}150\text{ }\mu\text{mol/g}$ SBC 的陰極粉末在漿料的製造過程中將引起許多問題，並且充電電池（棱柱形的或圓柱形的）的高 T 存儲性能（例如在 90°C 下 5 h ）將非常差。與此相比，該等 24 h 煮製的樣品具有接近平衡值的 SBC，並且將顯示出改進很多的漿料特性以及還有改進很多的高 T 存儲。

因此，實例 3 證明了，對於具有較高的 $Z = 0.444$ 的陰極，在非常高的氣流中煮製足夠的長的時間允許製備單相的陰極材料而沒有殘餘的 Li_2CO_3 或 LiOH 雜質，並且具有接近熱力學平衡值的 SBC。

這個平衡 SBC。係取決於表面積（在洗滌並且乾燥之後測量的）以及材料組成（高的 Ni : Mn 和高的 Li : M

值增加了 SBC_e 。)。有可能估算一“表面比 SBC ”(鹼除以表面積)。對於具有相同的形貌(表面積)以及相同的 $Li : M$ 比的樣品，可以確立，從 $Z = 0$ 至 $Z = 0.267$ ， SBC_e 增加了 2-3 倍，並且從 $Z = 0.267$ 至 0.444 再次加倍。對於一典型的商用的形貌(具有約 $8-10 \mu m$ 的 $D50$ 的球形緻密顆粒，具有如藉由 SEM 觀察到的 $500 nm$ 微晶尺寸)，典型的平衡值從約 15-20 增加至 50-70 到 100 -150 (每 g 陰極的鹼)。同時，可逆的放電的容量從 $160 \rightarrow 170 \rightarrow 180 mAh/g$ 增加。

實例 4： SBC_e 值隨 Z 變化的變化。

這個實例展示了對於一寬的範圍的組合物，平衡 SBC_e 係從 $Z = 0$ 至 $Z = 0.44$ 。對於一典型的商用形貌列出 SBC_e ，是：

- 具有橢圓形到球形形狀的緻密顆粒 ($PSD = 8-10 \mu m$ 的 $D50$)，
- BET 比表面積： $0.26-0.6 m^2/g$ ，
- 在 H_2O 中洗滌並且乾燥之後的 BET 比表面積： $0.6-0.9 m^2/g$ ，
- 拍實密度： $2.0-2.4 g/cm^3$ ，
- 晶體結構中的 $Li : M$ ：對於良好的循環穩定性、良好的容量以及可接受的速率性能係優化的。圖 3 示出了一典型的商用形貌。

在一實施方式中，本發明可以提供的陰極材料具有 Z

= 0.36 至 0.5 並且具有的容量值為 170 至 185 mAh/g。一典型的平衡 SBC_e 從 55-100 μmol/g (對於 Z = 0.3, Q = 170 mAh/g) 增加到 100 – 200 μmol/g (對於 Z = 0.5, Q = 185 mAh/g)。更高的 Z 值可以實際上不能在空氣 (包含天然的 CO₂) 中使用 Li₂CO₃ 作為先質來製備。表 2 列出了平衡 SBC_e 的典型值 (上以及下限)，以及該等材料的容量。

表 2. (使用表 1 中的單位)

Ni : Mn : Co 或組成	Z	Q _d	Li : M	SBC (低)	SBC (高)
1 : 1 : 1	0	155-159	1.08-1.12	15	45
Ni _{0.37} Mn _{0.30} Co _{0.33}	0.07	158-162	1.06-1.10	20	55
5 : 3 : 2	0.2	166-170	1.00-1.04	45	70
Ni _{0.533} Mn _{0.267} Co _{0.200}	0.267	167-171	1.00-1.04	50	85
6 : 2 : 2	0.4	176-180	1.00-1.04	90	150
Ni _{0.667} Mn _{0.222} Co _{0.111}	0.444	177-181	1.00-1.04	100	180

(Z = 0-0.267 係參考實例)

該表列出了一低的值，這個低的值係對於更大的並且緻密的顆粒 (典型的 BET 0.25-0.3 m²/g) 獲得的，該等更大的並且緻密的顆粒具有更低的 Li : M 之比以及較大的微晶 (高達 1 μm)；而高的值係指更小的顆粒，該等更小的顆粒具有一些剩餘的孔隙率 (典型的 BET: 0.3-0.6 m²/g) 且具有更高的 Li : M 之比以及較小的微晶。表 2 還

示出了容量的一範圍，其中對於更大的並且緻密的顆粒獲得了更低的值。

圖 4a (左圖) 示出了對於“商用的”形貌樣品隨著“Z”變化的上限和下限的容量範圍 (mAh/g)，而圖 4b (右圖) 給出了對於平衡 SBC 隨容量變化的典型的上以及下限值。容量係以 C/10 速率在 4.3 與 3.0 V 之間測量的。在本發明的一實施方式中，Z 的範圍係從 0.36 至 0.5，對應于高於 170 mAh/g 至約 185 mAh/g 的容量 (以 C/10 速率在 4.3 與 3.0 V 之間測量的)。SBC 對應的典型的上限值係 100 $\mu\text{mol/g}$ (對於 170 mAh/g) 並且對於 185 mAh/g 增加到約 200 $\mu\text{mol/g}$ 。其對應的下限值係對於 170 mAh/g 係 55 $\mu\text{mol/g}$ ，並且對於 185 mAh/g 增加到約 140 $\mu\text{mol/g}$ 。

實例 5：藉由洗滌以及再加熱獲得低的 SBC 值。

這個實例展示了可以藉由洗滌以及再加熱處理獲得一低量值的可溶性鹼。然而，示出了隨著 SBC 降低到低於其平衡值，循環能力顯著地惡化。

從沉澱中試工廠接收到具有組成 MOOH 、 $\text{M} = \text{Ni}_{0.533}\text{Mn}_{0.267}\text{Co}_{0.200}$ 的先質。將該先質與 Li_2CO_3 共混，從而產生了 2.5 kg 的共混物。每個約 2 kg 的 2 個相同的樣品使用箱式爐製備。氣流速率係 25 L/min。燒結溫度係 930°C。該樣品具有的 Li : M 共混比係 1.062。選擇一較低的燒結溫度以及一較高的 Li : M 比以獲得在高速率下獲得一高的循環穩定性。從這種先質製備了一洗滌過的樣

品，該樣品需要進行乾燥。藉由將該洗滌過的樣品在空氣中再加熱 5 h，測試了不同的乾燥（或再加熱）溫度。製備了兩個系列的最終樣品。對於第一系列，再加熱在 200 °C 與 400 °C 下進行。爲了確定循環穩定性的結果，將該等系列在 300 °C、400 °C 和 500 °C 下重複。

將該等樣品藉由 BET 比表面積測量、pH 滴定進行研究以獲得 SBC 值並且藉由特定的鈕扣電池測試研究在快速速率（1 C 充電 / 1 C 放電）和高電壓（3.0-4.5 V）下的循環穩定性。高電壓、高速率被認爲對於商用的電池產生了代表性的結果。表 3 歸納了獲得的結果。衰減速率在 53 個循環的快速循環（所有的循環係處於 1 C 充電 / 1 C 放電，除了第一循環處於 C/10 之外）在高壓（4.5 □ 3.0 V）下之後獲得，並且其值外推到 100 個循環。列出的值係 2 個測量的平均值。

表 3：

樣品	製備	BET (m ² /g)	SBC (μmol/g)	衰減速率(每 100 個 循環的%)
S1	在 930°C 燒結	0.328	85.8	21.3
S2	洗滌，在 200°C 再加熱	0.832	28.90	55.97
S3	洗滌，在 400°C 再加熱	0.678	36.70	52.69
S6	洗滌，在 300°C 再加熱		32.26	64.20
S7	洗滌，在 400°C 再加熱		40.50	66.36
S8	洗滌，在 500°C 再加熱		52.68	65.18

因爲 2 個原因，樣品 S1 的平衡值 SBC_e 較高。首先，較高的 Li : M 比率，以及其次，大的內表面。這個大的

內表面（藉由洗滌後大的 BET 顯示的）參與了該表面的鹼反應。它係由於較低的燒結溫度引起的。原始的樣品（沒有洗滌）具有更低的表面積，因為部分的內孔隙被可溶的鹽，像 Li_2SO_4 ，封閉了，這種鹽源自該 MOOH 先質的典型的硫酸鹽雜質（約 0.3 mol%）。對於平衡值 SBC_e ，總的表面（如洗滌之後測量的）並且不與原始的 BET 相關。

表 3 的結果示出了 Li-Ni-Mn-Co 的鹼含量可以藉由洗滌以及再加熱處理而顯著地減小。樣品 S1 具有接近該平衡值的 SBC。然而，隨著 SBC 的減小，循環穩定性惡化。從幾個其他的試驗，證實了洗滌並且再加熱過的樣品具有較低的循環穩定性。該等試驗還包括全電池試驗；洗滌並且再加熱過的陰極的較低的穩定性被確認是對於具有接近商用設計的“實際的”鋰電池。當該等洗滌並且再加熱過的樣品總體上具有低於該平衡值很多的 SBC 時，據信低於該平衡值很多的 SBC 係不希望的，因為它在高的速率下引起了差的循環穩定性。圖 5a 示出了樣品 S1（非洗滌的）的鈕扣電池試驗結果，而圖 5b 示出了樣品 S2（洗滌的並且在 200°C 下乾燥的）的鈕扣電池試驗。對於圖 5a 與 5b 兩者，左圖示出了對於第一循環以 C/10 來充電和放電的曲線（在右上角 4.5 V 的彙聚線），以及在第 4、23 和 53 循環各自以 1 C 的 3 個放電的曲線（從右至左）。對於 1 C 的速率係 160 mA/g（在 1 hr 內）。右圖示出了以下衰減：獲得的容量相對於循環數目（Cy）。該等小點

係對於充電，該等更大的點係對於放電。

實例 6：具有接近平衡的 SBC 值的高 Z 材料的生產。

這個實例說明了如何可以在工業規模上生產具有較高 Z 的陰極材料。重要的先決條件係 (1) 供應足夠的空氣，(2) 使用足夠長的反應時間，以及 (3) 使用足夠高的反應溫度。從一沉澱中試工廠獲得了兩種不同的、具有的組成爲 MOOH， $M = \text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ 的、混合的過渡金屬羥基氧化物先質。

將該等先質與適當量值的 Li_2CO_3 使用 1.01 和 1.03 的 Li : M 莫耳比進行混合。將該共混物填充到多個盤（每個盤中 1.5 kg 的共混物）中，將它們以每 3 小時 2 個盤的速率送到一隧道型連續輥窯的中試加熱爐中。溫度係 880°C ，總的停留時間係 25 小時，從 700°C 下 5 h 的停留時間開始，接著是在 880°C 下 20 h 的停留時間。將空氣以 $6 \text{ m}^3/\text{h}$ 的速率連續地泵送到該爐的加熱以及停留區中。這對應於在加熱並且停留的過程中 $6 \text{ m}^3/\text{kg}$ 共混物的總氣體體積。對於所選擇的條件，該 SBC 係約 $10 \text{ } \mu\text{mol/g}$ 的陰極。表 4 列出了獲得的結果。

表 4：按比例放大的樣品的製備以及 SBC 的含量

	Li : M	組成 M =	SBC $\mu\text{mol/g}$	BET m^2/g	Q(0.1C) mAh/g
S6.1	1.01	$\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$	105	0.262	176.27
S6.2	1.03	$\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$	115	0.222	178.04

在一大質量的生產爐中可以更有效地利用氣流，這樣估計，對於完成該反應需要約 $2 \text{ m}^3/\text{kg}$ 的共混物以及至少 18 小時的反應時間（加熱 + 停留）。

在又一實施方式中，該反應可以分成 2 個部分。首先將該共混物預煮製以獲得一差地反應的 LiMO_2 。然後將該預煮製的 LiMO_2 燒結。在該等條件下，氣流以及燒結時間點要求輕微地降低，估計在完成該第二反應的燒結過程中需要至少 1 m^3 的空氣以及 12 h。術語“完成該反應”係指不含鹼雜質的第二相的陰極產品（不含未反應的 Li_2CO_3 和 LiOH 以及在該煮製過程中形成的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）。在該等條件下，SBC 係接近該平衡值 SBC_e 。

將樣品 S6.1 和 S6.2 的電化學的特性在鈕扣電池中進行試驗。兩種陰極材料的性能非常相似。對中試工廠製備的樣品 S6.2 使用 (1) 40 h 的大的燒結時間 ($> 24 \text{ h}$) 以及 (2) 高的氣體流量（總計： $2 \text{ m}^3/\text{kg}$ 的共混物）製備，獲得了在 C/10 速率下的 178 mAh/g 的可逆容量（4.3-3.0 V）。不可逆容量 $(\text{QC}-\text{QD})/\text{QC}$ 係 11.2%。在 2 C 速率下的速率性能（相對於 C/10）係 90.3%。圖 6 展示了對於不同的速率從 C/10 至 3 C 獲得的結果（電壓對比陰極容量）。該第一充電以及放電循環在右上角處以 4.3 V：在 C/10 下的 Cy 1 處彙聚成的線示出。該等放電容量/曲線藉由在左邊從 4.3 V 處開始並且在 3.00 V 結束的線示出。從右向左示出了 a：Cy（循環）1（C/10），b：Cy 2



(C/5), c: Cy 3 (C/2), d: Cy 4 (1C), e: Cy 5 (2C), f: Cy 6 (3C)。對於 1 C 速率 = 160 mA/g。

實例 7：平衡 SBC 的控制：研究方案。

這個實例將說明如何可以檢測是否已經獲得了平衡 SBC。樣品 S7A 在一連續的中試工廠加熱爐中在給定的條件下製備。該等條件係指使用的先質、Li : M 共混比率、氣流以及停留時間和溫度。作為一例子：具有 $M = \text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ 、Li : M = 1.03, $T = 700^\circ\text{C}$ (5h) $\rightarrow 890^\circ\text{C}$ (24h) 的 MOOH，使用高的氣流。對於所獲得的材料 (S7A) 可以檢測該平衡 SBC 是否已經藉由第二煮製 (試驗煮製) 而獲得。對於試驗煮製，將少量的樣品 (典型地 100 g) 進行再煮製。將試驗煮製前後的 SBC 進行比較允許得出以下結論：是否該反應已經在第一煮製之後完成，這意味著所有的先質材料已經發生反應，並且因此是否需要適配過程條件或不為在一次投射中獲得該平衡 SBC。

獲得的樣品在試驗煮製之後稱為 S7B。再加熱在空氣中在至少 50°C 但是不大於 200°C 低於燒結溫度的溫度下進行。該溫度足夠高以確保任何剩餘的鹼雜質會進行反應，並且足夠低使得形貌在該試驗煮製過程中不會顯著地變化。具體地，一燒結 (初級顆粒的生長) 係不希望的。例如可以藉由 SEM 檢測這種生長的不存在。一典型的停留時間係 2 小時，並且可以與該樣品的製備所使用的相同。在這個實例中，我們選擇了在空氣中在 790°C 下再加熱 10

h。在該試驗煮製之後，對 SBC 再次進行確定。如果試驗煮製之後的 SBC 係在第一值的 10%之內，那麼該初始樣品具有的 SBC 接近其平衡值，並且該等過程條件被認為是最佳的。表 5 列出了獲得的結果。小於 10%的 SBC 差異不是顯著的，因為測量的精確度係 5%-10%。

表 5

樣品	條件	總的鹼 ($\mu\text{mol/g}$)	SBC- Li_2CO_3 (wt%)	SBC-LiOH (wt%)
S7A	按原樣製備的	85.2 (83.5)	0.100 (0.100)	0.139 (0.135)
S7B	再加熱過的	89.88	0.0775	0.1650

S7A 的不同的鹼含量在將該樣品在 100°C 下的乾室中空氣暴露 1 天之後再次進行測量，以檢測它們的再現性（參見括弧內之間的值），這看起來是優異的。

樣品 S7A 和 S7B 的 SBC 係在 10%內。因此，該反應實際上在第一煮製之後完成。LiOH 與 Li_2CO_3 類型的鹼之間的不同比率與以下的冷卻細節有關：樣品 S7A 在該中試加熱爐中冷卻，而樣品 S7B 在一箱式加熱爐中再加熱之後在該箱式爐中冷卻。

如果在該試驗煮製之後獲得的 SBC 值與該試驗煮製之前的值的差大於 10%，則認為沒有獲得平衡 SBC，並且用於製備該鋰過渡金屬氧化物粉末的條件必須藉由增加以下過程特性中的一項、兩項或全部而改變：反應時間、反應溫度、有效氣流。可以開始重複直至已經確定了多個條

件，其中試驗煮製之後 SBC 係在該試驗煮製之前的值的 10% 內。試驗煮製之後的值可以認為是平衡 SBC_e 。

對於給定組成的 SBC 的表面比的平衡值可以藉由在洗滌之後測量 BET 的表面而獲得。然後 SBC_e 的表面比的平衡值係平衡 SBC_e (以 $\mu\text{mol/g}$ 表達) 除以洗滌之後的表面積 (m^2/g)。對於足夠高的溫度，獲得的值 ($\mu\text{mol/m}^2$) 係相對獨立於形貌的。因此，在第一近似中，它係一材料特性，由該材料的組成定義。樣品 S7A 在洗滌之後的 BET 係 $0.615 \text{ m}^2/\text{g}$ 。因此表面比平衡 SBC_e 係約 $146 \mu\text{mol/m}^2$ 。

實例 8：作為材料特性的 SBC。

這個實例證明了 SBC 與如果與水的接觸時產生鹼而不是產生分離的雜質相的材料特性相關。如果該 SBC 係源自一雜質相，例如，殘餘的未反應的 Li_2CO_3 或 LiOH ，則我們預期了以下行為：

- 該 SBC 應該不取決於在水中的攪拌時間，
- 如果該 SBC 取決於攪拌時間（例如，當該雜質係在該顆粒的內部時，是緩慢可觸及的），則碳酸鹽和氫氧化物應該同時增加，直至雜質相溶解，
- 該 SBC 應該不取決於水與陰極之比，只要沒有達到該溶解度的極限。

然而，如果該 SBC 係一表面特性，與涉及極少原子層的鋰的擴散反應緊密相關（例如，藉由 Li 對質子的離

子交換)，如以上描述的，則

- 該 SBC 應該隨著攪拌時間而增加，
- 僅該 LiOH 部分應該隨著攪拌時間而增加，而 Li_2CO_3 保持穩定，
- 該 SBC 應該隨著水與陰極之比而增加。

爲了清楚起見，如果 SBC 源於一雜質或 SBC 係原子表面特性，則進行以下的 pH 滴定實驗：

- 我們使用了實例 7 的樣品 S7A。該樣品係具有 $\text{M} = \text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ 的 LiMO_2 。
- 一系列的 pH 滴定，其中增加攪拌時間（在過濾之前）以研究 SBC 隨著攪拌時間的變化。所有的參數（例如，樣品質量 5 g，水與陰極之比 (100 : 5)，...）均保持恆定。
- 一系列的 pH 滴定，其中樣品質量保持恆定但是水與陰極之比改變。所有的其他參數（例如，10 min 的恆定的攪拌時間）保持恆定。

兩個實驗在將樣品在 100°C 的乾室中空氣暴露 1 天之後重複，從而給出了對於測量的 SBC 值的新圖（參見以下表中括弧之間的值）。這示出了重現性係非常良好的。

表 6 和圖 7.1 以及圖 7.2 示出了不同的 SBC 值隨攪拌時間的變化的發展。圖 7.1 給出了總的鹼（底線：括弧之間的值），圖 7.2 給出了對於 $\text{SBC-Li}_2\text{CO}_3$ （星形）以及 SBC-LiOH （五角星）的值，試驗測量值以及重複的測量值藉由一條線相連系。

表 7 和圖 8 示出了總的 SBC 值隨水對比陰極的質量而變化的發展。底線給出了在表 7 中的重複試驗值的括弧之間的值。使用在實例 2 中描述的程式獲得了 LiOH 和 Li_2CO_3 的分數。

表 6

樣品	攪拌時間	攪拌時間 平方根	總的鹼 ($\mu\text{mol/g}$)	SBC- Li_2CO_3 (wt%)	SBC-LiOH (wt%)
S8A	1 分鐘	1	73.0 (74.4)	0.092 (0.098)	0.115 (0.114)
S8B	10 分鐘	3.16	85.2 (83.5)	0.100 (0.100)	0.139 (0.135)
S8C	2 小時= 120 分鐘	10.95	124.6 (119.4)	0.095 (0.076)	0.237 (0.237)
S8D	15 小時(過夜)	30	179.2 (176.6)	0.089 (0.116)	0.371 (0.348)

表 7

樣品	水的體積	總的鹼($\mu\text{mol/g}$)	SBC- Li_2CO_3 (wt%)	SBC-LiOH (wt%)
S8E	30 ml	77.3 (74.6)	0.100 (0.072)	0.120 (0.132)
S8B	100 ml	85.2 (83.5)	0.100 (0.100)	0.139 (0.135)
S8F	300 ml	99.0 (98.4)	0.134 (0.154)	0.150 (0.136)

表 6 和圖 7.2 示出了 LiOH 類型的鹼增加而 Li_2CO_3 類型的大致保持穩定。LiOH 類型的鹼的初始增加係遵循時間（以分鐘計）平方根的相關性，這對於擴散限制（對於一 IX 反應預期的）係典型的。LiOH 類型鹼的逐漸增加被認為係源于水中的質子與該陰極的上部原子層內鋰陽離子之間的離子交換反應。

表 7 示出了改變水與陰極比的結果。更多的水的作用係，溶液中的鋰被更多的稀釋，從而引起了更低的 pH。

與本體中的 Li 化學勢相比，這降低了溶液中的 Li 化學勢。其結果係，離子交換反應的驅動力增加，這加速了 IX 反應並且還允許更深位置的鋰層可以參與。我們還觀察到了隨著水體積的增加 $\text{SBC-Li}_2\text{CO}_3$ 的輕度增加。這可以歸於初始溶解在水中的一些 CO_2 。

可以得出結論，pH 滴定實驗給出了一強的證據，即，該 SBC 不是源於分離的雜質相，因為在後者的情況下它不可以解釋為什麼可溶性鹼隨著增加水體積而增加，以及為什麼總的鹼隨著攪拌時間而不是 $\text{SBC-Li}_2\text{CO}_3$ 部分而增加。

實例 9：表面比 SBC 值

在實例 3 和 7 中，該表面比 SBC 值被定義為 SBC ($\mu\text{mol/g}$) 除以洗滌之後的 BET 比表面積 (m^2/g)。這個實例將進一步探討以下概念：即，該鹼成分不是一雜質而是由形貌確定的一表面特性，藉由真實的表面積以及陰極材料的組成來表達。將一具有 $\text{M} = \text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ 的鋰過渡金屬陰極材料 LiMO_2 從具有的 Li : M 化學計量比為 1.03 的、混合的氫氧化物先質 MOOH 以及 Li_2CO_3 的一共混物中分離出。將該共混物使用高的空氣流在一中試工廠加熱爐中在 890°C 下在空氣中燒製 24 h，製備了幾 kg。pH 滴定試驗示出了 $97 \mu\text{mol/g}$ 的 SBC。這個值接近對於給定形貌以及組成的平衡值，符合在實例 6 中獲得的結果。

將少量的材料樣品（尺寸：約 50 g）在一箱式加熱爐中使用高氣流速率進行加熱。接著測量該等處理過的樣品的 BET 比表面積以及 SBC。當該再加熱溫度高於該燒結溫度時，預期了燒結並且觀察到了微晶尺寸的增加。由於燒結的結果，SBC 減小了，因為該組成並沒有改變而是真實的表面積減小了。真實的表面積的一良好的量度係從洗滌並且再加熱過的樣品獲得的 BET 比表面積。洗滌之後的 BET 比表面積具有良好的再現性，它不會強烈地取決於在洗滌並且攪拌時間過程中的水與固體之比。按照如下獲得該洗滌之後的 BET：將 7.5 g 的粉末樣品浸沒到 70 ml 的水中並且攪拌 5 min，接著過濾並且在 150℃ 下乾燥。表 8 示出了製備條件和獲得的結果。

表 8

樣品	製備	SBC $\mu\text{mol/g}$	洗滌之前的 BET m^2/g	洗滌之後的 BET m^2/g
S9	3kg, 890℃, 24h	97.0	0.268	0.889
S9B	使用 S9, 900℃, 5h	93.7	0.262	0.839
S9C	使用 S9, 910℃, 5h	82.4	0.256	0.749
S9D	使用 S9, 920℃, 5h	76.6	0.249	0.671
S9E	使用 S9, 930℃, 5h	66.2	0.239	0.547

藉由 pH 滴定，使用 100 ml 的水，當達到約 4.5 的 pH 時該 pH 滴定完成。明顯地，測量的值將總是包括少量的貢獻物，由於 pH 電極的回應時間以及由於在水中獲得 $\text{Ph} = 4.5$ 所需要的酸。對該貢獻物進行了測量並且是約

0.4-0.7 ml 的 0.1 M HCl。將這個值作為另外的數據點（對於在該 pH 滴定實驗中使用的 7.5 g 的樣品質量進行校正）在圖 9 中進行繪製（黑色正方形），其中 SBC 值係對洗滌之前（A）和之後（B）的 BET 進行繪製的。

我們觀察到洗滌之前以及之後的 BET 均隨著燒結溫度的增加而減小。我們還觀察到了 SBC 以及洗滌的 BET 減小了約 1/3，而 BET（按照原樣製備的）僅減小了非常小，約 10%。圖 9 示出了 BET 表面（按照原樣製備的）和在洗滌之後（真實的）BET 比表面積相對於 SBC 的關係。數據的線性擬合（真實的 BET 對 SBC）將在接近零時截斷 Y 軸。這種小的偏差（小於 15 $\mu\text{mol/g}$ ）係如以上進行了討論的，這歸於對於純的水達到 4.5 的截斷（cut-off）pH 所需要的酸。BET 的擬合（按照原樣製備的）非常陡並且遠離原點而截距。

預期的是 SBC 取決於真實的表面（當離子交換發生時）以及該陰極材料的組成。明顯的是，SBC 隨著洗滌之後 BET 的變化的繪圖證實了這種預期。該等數據允許進行值的近似，這個值係具有 LiMO_2 、 $\text{Li} : \text{M} = 1.03$ 並且 $\text{M} = \text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ 組成的陰極的平衡比鹼含量。

SBC 的面積比值藉由在該圖中線性擬合的（點-點虛線）的斜坡進行近似。據估計是約 100 $\mu\text{mol/m}^2$ 。因為總是不容易或不適宜進行一系列的測量並確定一線性擬合，以上內容示出了我們可以定義表面比 SBC 為：SBC（以 $\mu\text{mol/g}$ 計）除以真實的 BET（ m^2/g ），其中該 BET 係在

洗滌並且乾燥之後獲得的。使用表 8 中的數據，樣品 S9 產生了 $110 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 。從 S9B 至 S9E 計算的比表面 SBC 的值係在這個值的 10% 內。該“z”值係 0.44。這個比表面 SBC 值可以與對於其中 $z = 0.2$ ： $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ 而獲得的約 $60 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 進行比較。根據本發明的材料，對於 $0.36 \leq z \leq 0.50$ ，具有在約 80 與 $125 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 之間的比表面 SBC 值。

儘管以上已經展示和描述了本發明的具體實施方式和/或細節來說明本發明的原理的應用，但應理解本發明可以如在申請專利範圍中更全面描述的、或者如熟習該項技術者已知的其他方式（包括任何以及全部的等效物）進行實施，而並不背離該等原則。

【圖式簡單說明】

圖 1：在一空氣流量中具有不同組成的先質共混物的燒結反應過程中，所施加的溫度曲線以及所獲得的 CO_2 的曲線。

圖 2：典型的 pH 滴定曲線。

圖 3：典型的商用產品形貌。

圖 4a（左圖）：對於“商用的”形貌的樣品隨“Z”變化的上限以及下限容量範圍。

圖 4b（右圖）：對於平衡 SBC 隨容量的變化的典型的上限以及下限值。

圖 5a：樣品 S1（未洗滌的）的鈕扣電池試驗。

圖 5b：樣品 S2（洗滌的並且在 200℃ 下乾燥的）的鈕扣電池試驗。

圖 6：對在中試工廠中使用（1）長的燒結時間（> 24h）以及（2）高的空氣流量（總計：2 m³/kg 的共混合物）的製備的 LiMO₂ 樣品（S6.2）的電化學試驗。

圖 7.1：總的 SBC 隨著攪拌時間的變化（μmol/g 相對於時間的平方根）。

圖 7.2：SBC 的 LiOH 和 Li₂CO₃ 分數隨著攪拌時間的變化（wt%相對於時間的平方根）。

圖 8：總的 SBC 隨著水與陰極質量比的變化。

圖 9：總的 SBC 隨著洗滌之前和之後的 BET 比表面積的變化。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101103524

※申請日：101 年 02 月 03 日

※IPC 分類：

H01M 4/505 (2010.01)

4/505 (2010.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

具有低可溶性鹼含量的高鎳陰極材料

High nickel cathode material having low soluble base content

二、中文發明摘要：

本發明涉及用於 Li 離子電池的、處於四元相圖 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ - $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ - LiNiO_2 - LiCoO_2 的並且具有高的鎳含量的陰極材料。還揭露了製造該等材料的一種方法。該陰極材料具有的通式為 $\text{Li}_a((\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{Co}_x)_{1-k}\text{A}_k)_{2-a}\text{O}_2$ ，其中 $x + y + z = 1$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.36 \leq z \leq 0.50$ ，A 係一摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ 以及 $0.95 \leq a \leq 1.05$ ，並且具有的可溶性鹼含量 (SBC) 係在該平衡可溶性鹼含量的 10% 之內。

三、英文發明摘要：

The invention relates to cathode materials for Li-ion batteries in the quaternary phase diagram $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ - $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ - LiNiO_2 - LiCoO_2 , and having a high nickel content. Also a method to manufacture these materials is disclosed. The cathode material has a general formula $\text{Li}_a ((\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{Co}_x)_{1-k} \text{A}_k)_{2-a} \text{O}_2$, wherein $x+y+z=1$, $0.1 \leq x \leq 0.4$, $0.36 \leq z \leq 0.50$, A is a dopant, $0 \leq k \leq 0.1$, and $0.95 \leq a \leq 1.05$, and having a soluble base content (SBC) within 10% of the equilibrium soluble base content.

六、申請專利範圍

1. 用於鋰離子電池之正極材料，包括一具有的通式為 $\text{Li}_a ((\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{Co}_x)_{1-k} \text{A}_k)_{2-a} \text{O}_2$ 的鋰過渡金屬氧化物粉末，其中 $x + y + z = 1$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.36 \leq z \leq 0.50$ ，A 係一摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ 以及 $0.95 \leq a \leq 1.05$ ，並且具有一可溶性鹼含量（SBC），該可溶性鹼含量在將該氧化物粉末在至少 500°C 並且小於其中該粉末的形貌藉由燒結而改變的溫度的溫度下、在空氣中 5 至 10 個小時的過程中進行加熱時以小於 10% 來增加。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之正極材料，其中 $0.40 \leq z \leq 0.45$ 。

3. 用於鋰離子電池之正極材料，包括一具有的通式為 $\text{Li}_a ((\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{Co}_x)_{1-k} \text{A}_k)_{2-a} \text{O}_2$ 的鋰過渡金屬氧化物粉末，其中 $x + y + z = 1$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.36 \leq z \leq 0.50$ ，並且優選地 $0.40 \leq z \leq 0.45$ ，A 係一摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ 以及 $0.95 \leq a \leq 1.05$ ，並且具有一可溶性鹼含量（SBC），該可溶性鹼含量在將該氧化物粉末在至少約 790°C 的溫度下在空氣中加熱 10 小時的時候以小於 10% 來增加。

4. 用於鋰離子電池的正極材料，包括一具有的通式為 $\text{Li}_a ((\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{Co}_x)_{1-k} \text{A}_k)_{2-a} \text{O}_2$ 的鋰過渡金屬氧化物，其中 $x + y + z = 1$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.36 \leq z \leq 0.50$ ，並且優選 $0.40 \leq z \leq 0.45$ ，A 係一摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ 以及 $0.95 \leq a \leq 1.05$ ，並且具有在 0.22 與 $0.40 \text{ m}^2/\text{g}$

之間的 BET 值並且具有在 80 與 120 $\mu\text{mol/g}$ 之間的可溶性鹼含量 (SBC)。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之正極材料，該可溶性鹼含量 (SBC) 係 Li_2CO_3 類型的鹼 (SBC- Li_2CO_3) 與 LiOH 類型的鹼 (SBC- LiOH) 的含量之和，兩者均以 wt% 表達，並且其中 (SBC- Li_2CO_3) $\geq$ 0.085 wt%，優選地 > 0.1 wt%。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之正極材料，其中 (SBC- Li_2CO_3)/(SBC- LiOH) > 0.2 ，優選地 > 0.5 並且更優選地 > 0.7 。

7. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之正極材料，具有 80-125 $\mu\text{mol/m}^2$ 的表面比 SBC，該表面比 SBC 係 SBC 與 BET 比表面積之比，該 BET 比表面積係在洗滌並且乾燥之後測量的。

8. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之正極材料，其中 A 係下組中的一或多種摻雜劑，該組由以下各項組成：Al、Ti 和 Mg，並且 $0 < k \leq 0.1$ ，並且優選地 $0 < k \leq 0.05$ 。

9. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之正極材料，其中 A 係下組中的一或多種摻雜劑，該組由以下各項組成：B、Ca、Mn、Cr、V、Fe、Zr、S、F、P 和 Bi，並且 $0 < k \leq 0.01$ 。

10. 一種用於製備如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項所述之正極材料之方法，包括以下步驟：

- 提供由過渡金屬的硫酸鹽與一鹼的共沉澱而製備的一過渡金屬先質；

- 提供一鋰先質，該鋰先質選自下組，該組由以下各項組成：含有一碳酸鹽雜質的工業級 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，以及 Li_2CO_3 ；

- 將該過渡金屬先質與該 Li 先質進行混合，

- 將該混合物在至少 $2 \text{ m}^3/\text{kg}$ 混合物並且優選至少 $6 \text{ m}^3/\text{kg}$ 混合物的強制空氣流量下、在 800°C 與 1000°C 之間並且優選地 850°C 至 960°C 的溫度 T 下進行燒結，持續 12 與 40 小時之間並且優選地 12 與 24 小時之間的時間 t 。

11. 一種用於製備如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項所述之正極材料 LiMO_2 之方法，包括以下步驟：

- 提供由過渡金屬的硫酸鹽與一鹼的共沉澱而製備的一過渡金屬先質 MOOH ；

- 將該過渡金屬先質與 Li_2CO_3 進行混合，並且

- 將該混合物在至少 $2 \text{ m}^3/\text{kg}$ 混合物並且優選至少 $6 \text{ m}^3/\text{kg}$ 混合物的強制空氣流量下、在 800°C 與 1000°C 之間並且優選地 850°C 至 960°C 的溫度 T 下進行燒結，持續 12 與 40 小時之間並且優選地 12 與 24 小時之間的時間 t ，直至不再從反應 $\text{MOOH} + 1/2 \text{ Li}_2\text{CO}_3 \Rightarrow \text{LiMO}_2 + 1/2 \text{ CO}_2 + 1/2 \text{ H}_2\text{O}$ 中產生 CO_2 。

12. 一種用於製備如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項所述之正極材料 LiMO_2 之方法，包括以下步驟：

- 提供由過渡金屬的硫酸鹽與一鹼的共沉澱而製備的一過渡金屬先質 MOOH ；
- 將該過渡金屬先質與 Li_2CO_3 進行混合，
- 將該混合物遵循反應 $\text{MOOH} + 1/2 \text{Li}_2\text{CO}_3 \Rightarrow \text{LiMO}_2 + 1/2 \text{CO}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$ 在至少 $2 \text{ m}^3/\text{kg}$ 混合物並且優選地在至少 $6 \text{ m}^3/\text{kg}$ 混合物的強制空氣流量下、在 800°C 與 1000°C 之間並且優選地 850°C 至 960°C 之間進行選擇的溫度 T 下進行燒結，持續 12 與 40 小時之間、優選地 12 與 24 小時之間的時間 t ，由此在時間 t 結束時不再產生 CO_2 。

13. 如申請專利範圍第 10 至 12 項中任一項所述之方法，其中該過渡金屬先質係藉由將過渡金屬的硫酸鹽與一工業級鹼，像 NaOH ，進行共沉澱而獲得的。

14. 如申請專利範圍第 10 至 12 項中任一項所述之方法，其中該過渡金屬先質係包含了 $0.1 \text{ wt}\%$ 與 $1.0 \text{ wt}\%$ 之間 CO_3^{2-} 的一混合的氫氧化物或羥基氧化物。

15. 如申請專利範圍第 10 至 12 項中任一項所述之方法，其中在該燒結步驟之前的係在至少 $2 \text{ m}^3/\text{kg}$ 混合物的強制空氣流量下、在至少 650°C 並且小於 800°C 的溫度下至少 5 小時的加熱步驟。

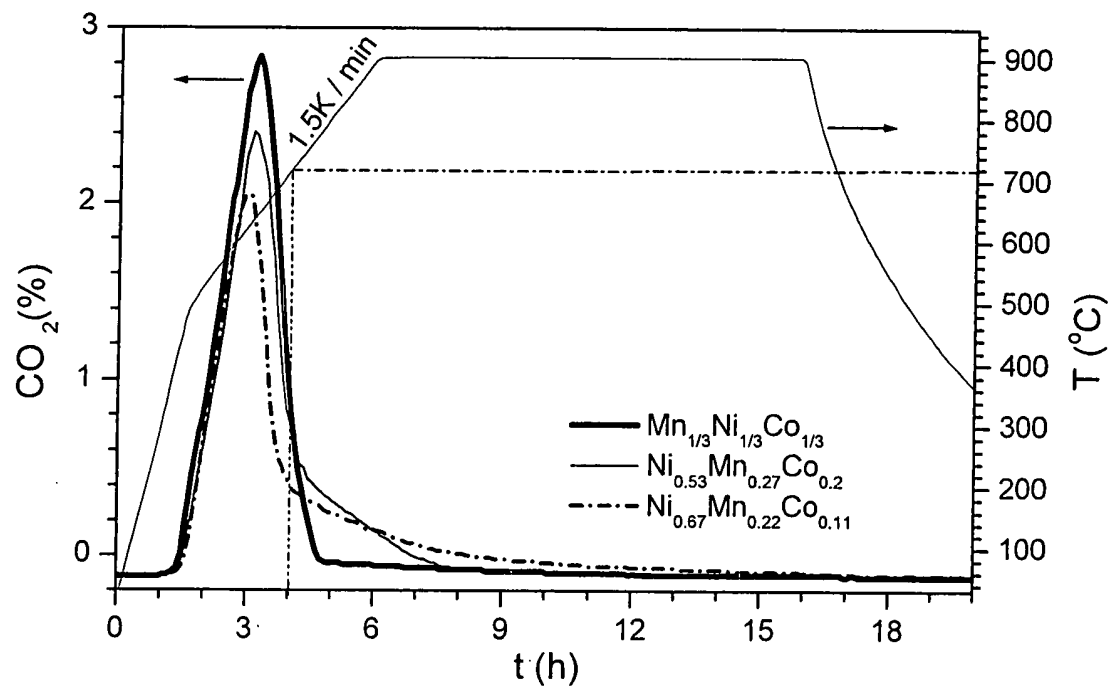


圖 1

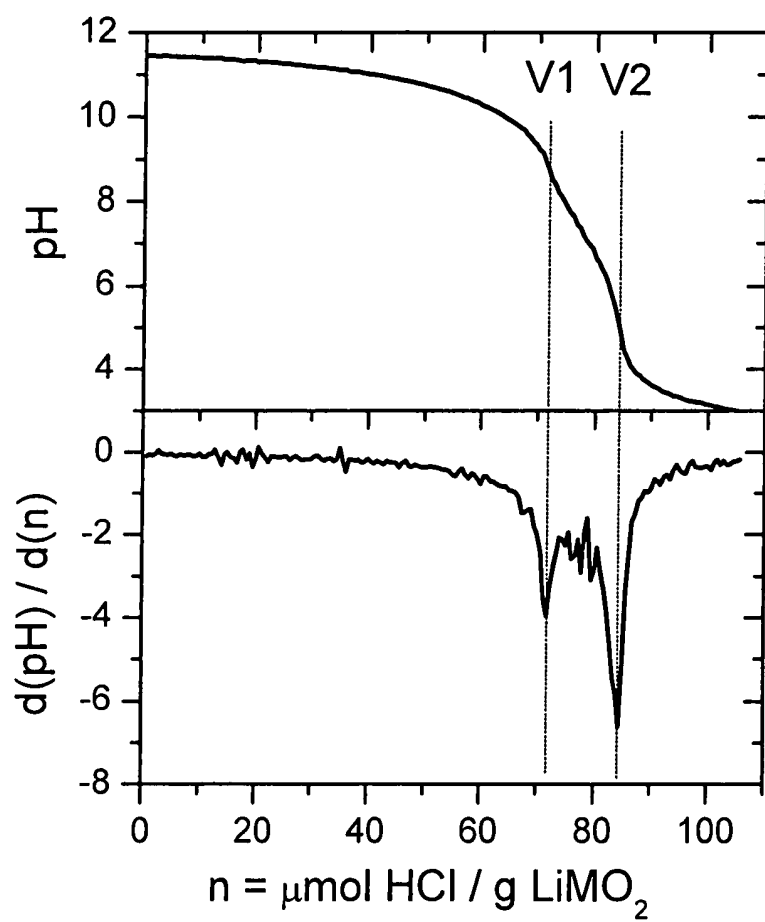


圖2

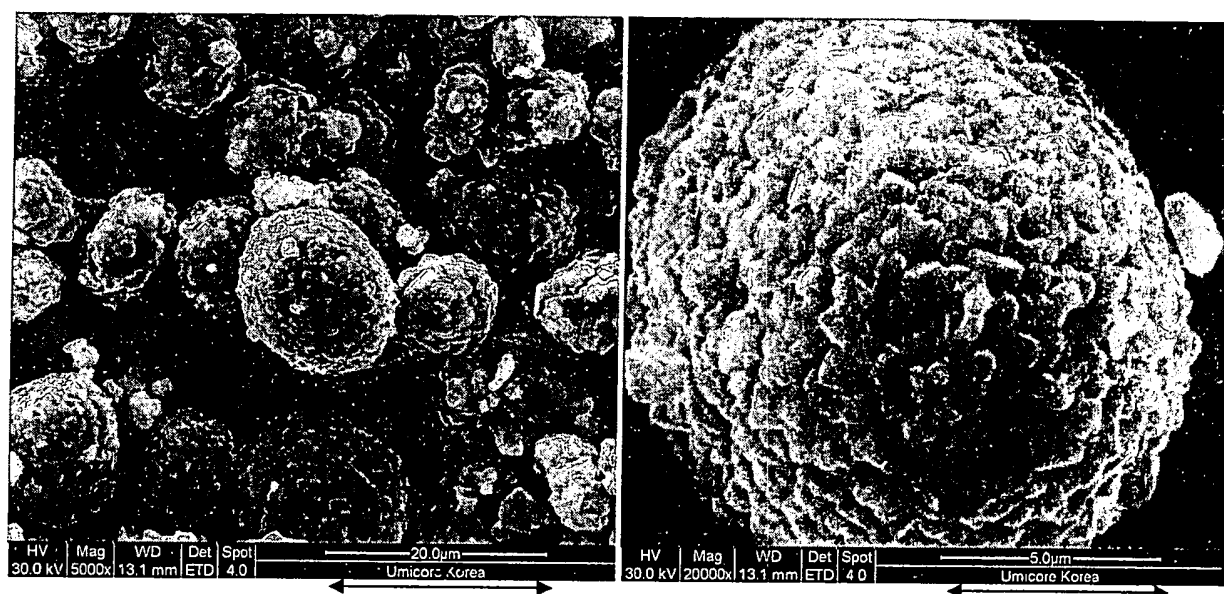


圖3

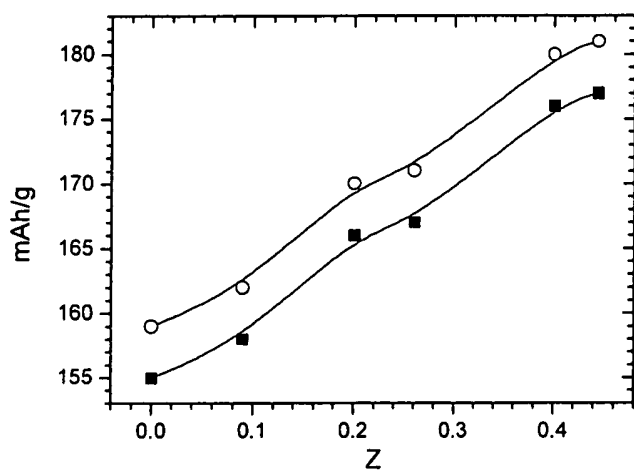


圖 4a

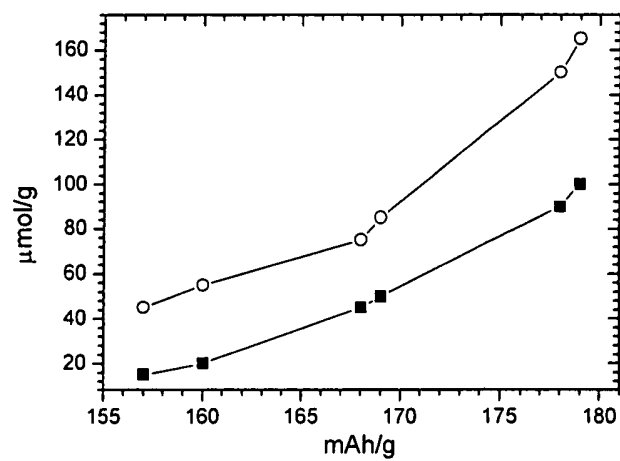


圖 4b

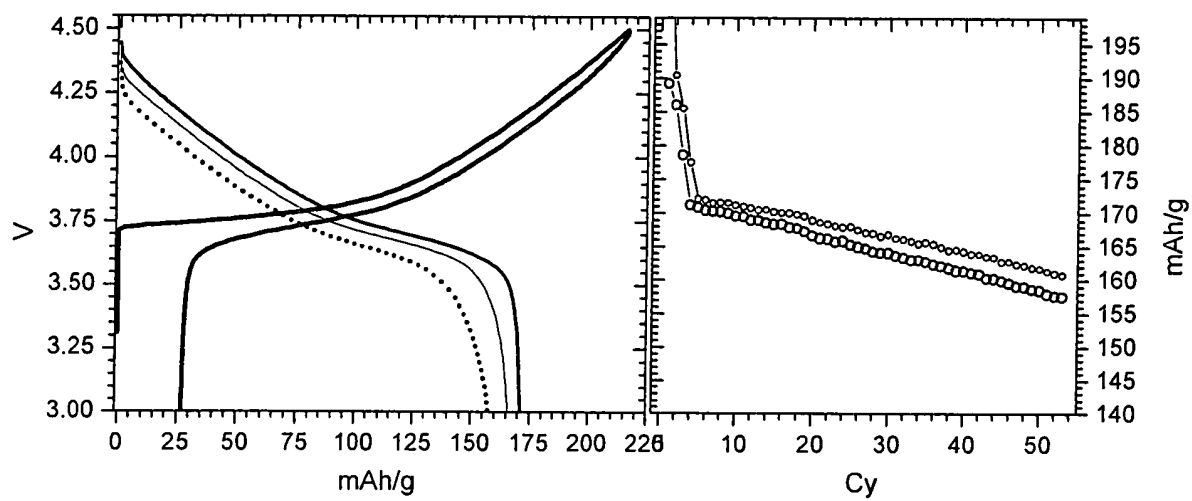


圖 5a

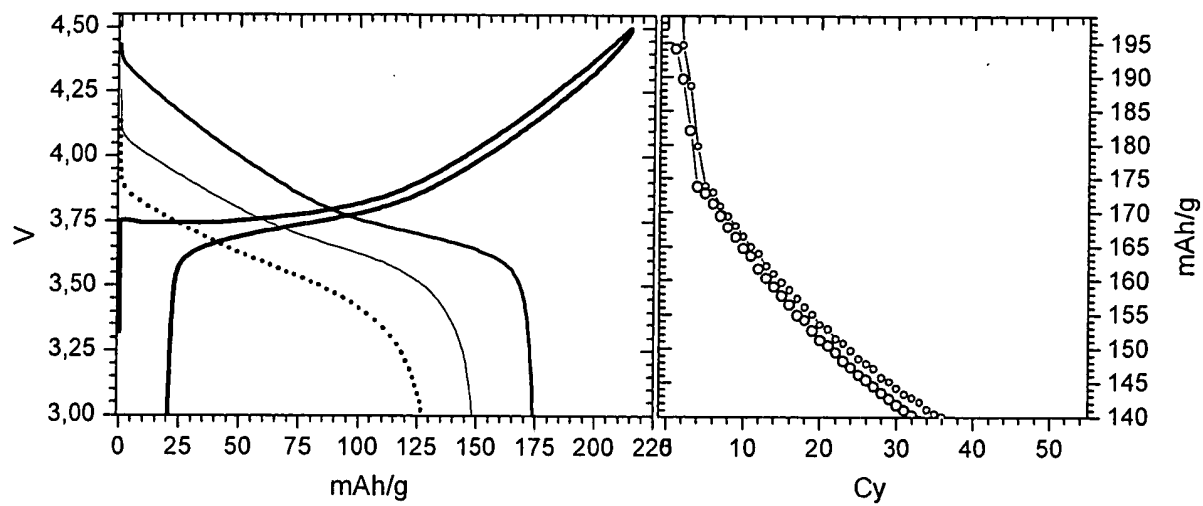


圖 5b

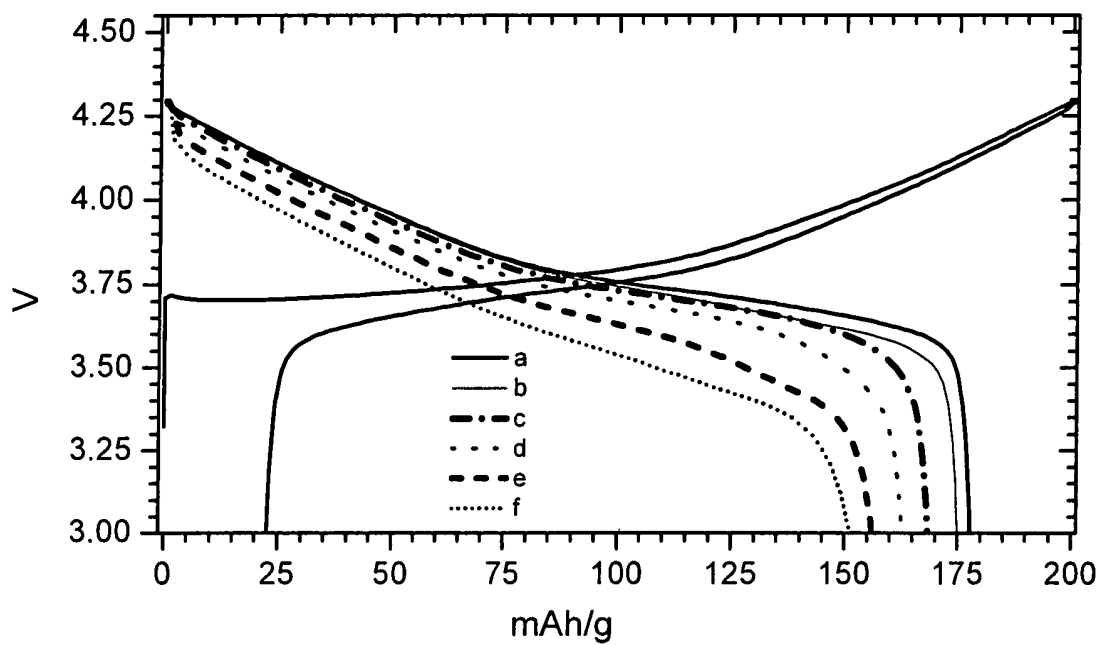


圖 6

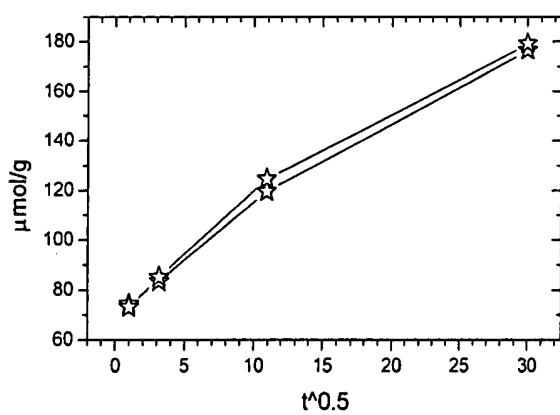


圖 7.1

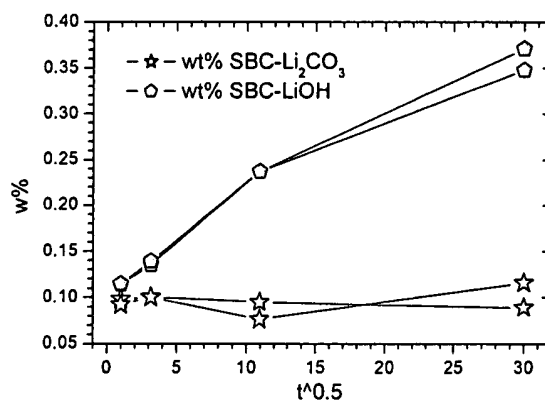


圖 7.2

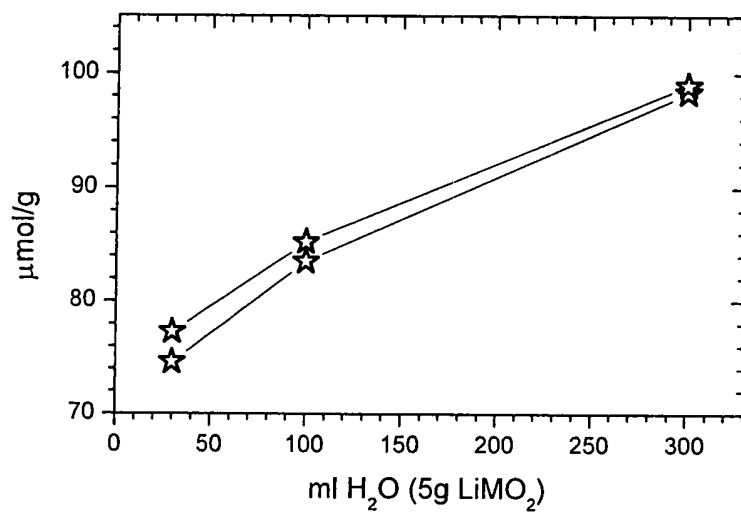


圖 8

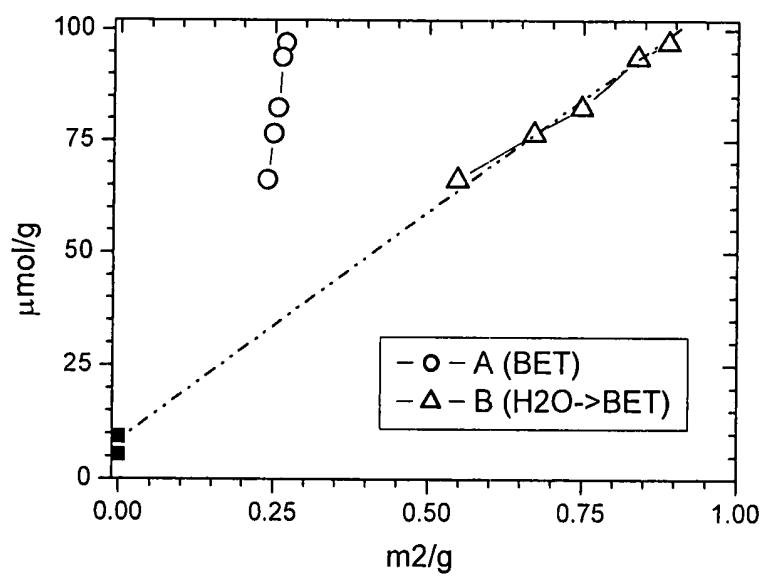


圖 9

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(6)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

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