



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I603527 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 21 日

(21) 申請案號：105112158 (22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 19 日  
 (51) Int. Cl. : **H01M4/505 (2010.01)** **H01M4/525 (2010.01)**  
 (30) 優先權：2015/04/23 歐洲專利局 15164844.1  
 (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：熊倉慎一 KUMAKURA, SHINICHI (JP) ; 保羅森 詹斯 PAULSEN, JENS (DE) ;  
 張靜 ZHANG, JING (CN)  
 (74) 代理人：林志剛  
 (56) 參考文獻：  
 TW 201508981A TW 201511393A  
 TW 201513430A  
 審查人員：蘇家弘  
 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：7 共 30 頁

## (54) 名稱

鋰離子可充電電池組用之陰 (正) 極材料

CATHODE MATERIAL FOR A LITHIUM-ION RECHARGEABLE BATTERY

## (57) 摘要

一種用於一可充電電池組的正極，其包含一鋰金屬氧化物粉末，該鋰金屬氧化物粉末具有一層狀晶體結構且具有式  $\text{Li}_x\text{Tm}_y\text{Hm}_z\text{O}_6$ ，其中  $3 \leq x \leq 4.8$ ， $0.60 \leq y \leq 2.0$ ， $0.60 \leq z \leq 2.0$ ，且  $x+y+z=6$ ，其中 Tm 為由 Mn、Fe、Co、Ni、及 Cr 所組成之群組之一或多種過渡金屬；且其中 Hm 為由 Zr、Nb、Mo、及 W 所組成之群組之一或多種金屬。鋰金屬氧化物粉末可包含摻雜劑且具有式  $\text{Li}_x\text{Tm}_y\text{Hm}_z\text{M}''_m\text{O}_{6-\delta}\text{A}_\delta$ ，其中 A 為由 F、S、或 N 所組成之群組之一或多種元素；且 M'' 為由 Ca、Sr、Y、La、Ce、及 Zr 所組成之群組之一或多種金屬，其中  $\delta > 0$  或  $m > 0$ ， $\delta \leq 0.05$ ， $m \leq 0.05$  且  $x+y+z+m=6$ 。

A positive electrode for a rechargeable battery, comprising a lithium metal oxide powder having a layered crystal structure and having the formula  $\text{Li}_x\text{Tm}_y\text{Hm}_z\text{O}_6$ , with  $3 \leq x \leq 4.8$ ,  $0.60 \leq y \leq 2.0$ ,  $0.60 \leq z \leq 2.0$ , and  $x+y+z=6$ , wherein Tm is one or more transition metals of the group consisting of Mn, Fe, Co, Ni, and Cr; wherein Hm is one or more metals of the group consisting of Zr, Nb, Mo and W. The lithium metal oxide powder may comprise dopants and have the formula  $\text{Li}_x\text{Tm}_y\text{Hm}_z\text{M}''_m\text{O}_{6-\delta}\text{A}_\delta$ , wherein A is either one or more elements of the group consisting of F, S or N; and M'' is either one or more metal of the group consisting of Ca, Sr, Y, La, Ce and Zr, with either  $\delta > 0$  or  $m > 0$ ,  $\delta \leq 0.05$ ,  $m \leq 0.05$  and  $x+y+z+m=6$ .

公告本
-----

## 發明摘要

※申請案號：105112158

※申請日：105年04月19日

※IPC分類：H01M 4/505 (2010.01)  
H01M 4/525 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰離子可充電電池組用之陰(正)極材料

Cathode material for a lithium-ion rechargeable battery

● 【中文】

一種用於一可充電電池組的正極，其包含一鋰金屬氧化物粉末，該鋰金屬氧化物粉末具有一層狀晶體結構且具有式  $\text{Li}_x\text{Tm}_y\text{Hm}_z\text{O}_6$ ，其中  $3 \leq x \leq 4.8$ ， $0.60 \leq y \leq 2.0$ ， $0.60 \leq z \leq 2.0$ ，且  $x+y+z=6$ ，其中 Tm 為由 Mn、Fe、Co、Ni、及 Cr 所組成之群組的一或多種過渡金屬；且其中 Hm 為由 Zr、Nb、Mo、及 W 所組成之群組的一或多種金屬。鋰金屬氧化物粉末可包含摻雜劑且具有式  $\text{Li}_x\text{Tm}_y\text{Hm}_z\text{M}''_m\text{O}_{6-\delta}\text{A}_\delta$ ，其中 A 為由 F、S、或 N 所組成之群組的一或多種元素；且 M'' 為由 Ca、Sr、Y、La、Ce、及 Zr 所組成之群組的一或多種金屬，其中  $\delta > 0$  或  $m > 0$ ， $\delta \leq 0.05$ ， $m \leq 0.05$  且  $x+y+z+m=6$ 。

## 【英文】

A positive electrode for a rechargeable battery, comprising a lithium metal oxide powder having a layered crystal structure and having the formula  $\text{Li}_x\text{Tm}_y\text{Hm}_z\text{O}_6$ , with  $3 \leq x \leq 4.8$ ,  $0.60 \leq y \leq 2.0$ ,  $0.60 \leq z \leq 2.0$ , and  $x+y+z=6$ , wherein Tm is one or more transition metals of the group consisting of Mn, Fe, Co, Ni, and Cr; wherein Hm is one or more metals of the group consisting of Zr, Nb, Mo and W. The lithium metal oxide powder may comprise dopants and have the formula  $\text{Li}_x\text{Tm}_y\text{Hm}_z\text{M}''_m\text{O}_{6-\delta}\text{A}_\delta$ , wherein A is either one or more elements of the group consisting of F, S or N; and M'' is either one or more metal of the group consisting of Ca, Sr, Y, La, Ce and Zr, with either  $\delta > 0$  or  $m > 0$ ,  $\delta \leq 0.05$ ,  $m \leq 0.05$  and  $x+y+z+m=6$ .

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

# 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)

鋰離子可充電電池組用之陰(正)極材料

Cathode material for a lithium-ion rechargeable battery

## 【技術領域】

[0001] 本發明關於一種粉末狀鋰金屬氧化物，其可應用在可充電鋰電池組(battery)中作為一種陰極材料。更具體而言，此材料含有重金屬及過渡金屬、具有高容量、且係結構穩定的。

## 【先前技術】

[0002] 隨著鋰離子電池組市場的強勁發展，對於結合低成本、高能量、及良好循環能力等的陰極材料有所需求。在早期階段，商業 Li 離子電池組大多採用  $\text{LiCoO}_2$  (縮寫為 LCO) 作為陰極材料。LCO 由位在  $\text{CoO}_6$  八面體平板(slab)之間的鋰離子層組成，具有空間群  $R-3m$ 。使用 LCO 陰極之電池組可提供高容量，例如當在 3V 至 4.3 V 循環時為 150 mAh/g 至 160 mAh/g。商業 LCO 的製造也相對容易。然而，LCO 具有嚴重的缺點，其主要的一個缺點是 Co 資源的相對稀少。根據「The Cobalt Development Institute」，目前已經有超過 30% 的全球 Co 使用量係用於電池組應用。LCO 的熱穩定性仍是個顧慮，這使得其在高

溫操作或過度充電的例子中容易熱失控 (thermal runaway)。已提出並開發具有不同結構的一些種類材料，像  $\text{LiMPO}_4$  橄欖石族（也稱為 LFP，其中  $M = \text{Fe}$ ），然而這些材料在高能量鋰離子電池組中並不普遍，且僅大多被考慮在高功率應用的例子中。

[0003] 在高能量應用中，層狀材料仍然普遍。為了尋找用於減輕高成本及改進 LCO 穩定性的組成替代品已經進行多次嘗試。其中，近幾年已出現之 LCO 的主要替代品是鋰鎳錳鈷氧化物（簡稱為 NMC）。NMC 材料也像 LCO 具有層狀結構及空間群  $R-3m$ 。因為 Ni 及 Mn 較為充沛，所以加入 Ni 及 Mn 使價格減低。因為隨著 Ni 的量增加，NMC 的放電容量當在 3V 至 4.4 V 循環時可達成 200 mAh/g，所以 NMC 的放電容量變得比 LCO 高得多。但同時熱穩定性隨著 Ni 含量的增加而降低，其導致材料更難被製造。因為 NMC 的製備需要特殊的前驅物，所以比 LCO 更複雜。混合過渡金屬氫氧化物或碳酸鹽的前驅物必須被製備為具有 NMC 目標組成。此外，相對於 LCO，NMC 具有低的固態 Li 離子擴散常數。這對某些組成物而言會限制最大的可能粒徑，並造成相對大的比表面積，其會增強過渡金屬在電解質中的溶解，也引起電解質分解或電池組劣化的其他問題。亦令人擔憂的是 NMC 材料具有陽離子混合的問題，其意味著有高量的 Ni 在 Li 3a 位點上（該些位點係層內主要由 Li 原子填充的位點），而這可能惡化其等之電化學性能。因此，對於 NMC 在鋰離子電

池組中作為陰極材料之用途，仍有待解決的問題。

[0004] 考慮到電池組市場中的大量需求及鋰離子技術的進一步發展，仍對新的陰極材料感興趣。新材料必須有贏過目前技術的潛力，並帶來可能的改進，而目前的技術，如 LCO、NMC、及 LFP 是成熟的，而不預期有大幅改進。在 LCO、LFP、及 NMC 的例子中，可逆的鋰離子被限制為每莫耳過渡金屬小於一個莫耳。最近，一些研究揭示了每單元式具有更高量可交換鋰的新穎陰極材料。WO2011/034508A1 揭露一種具有層狀結構的陰極材料，其命名為 NaCl 型，並具有式  $\text{Li}_2\text{VTiO}_4$  或  $\text{Li}_2\text{VAIO}_4$ 。各單元化學式的此種層狀材料容納(hosts)兩個鋰離子，並在鋰離子電池組中呈現優異的電化學活性。在文獻中，例如於「Journal of solid state chemistry, 2003, 172 (1): 171-1772」及「Journal of power sources, 2009, 189, 81-88」中，亦描述一組具有層狀結構  $\text{Li}_2\text{MTiO}_4$  (M= Fe、Mn、Ni、Co) 的陰極材料。其等之理論容量係超過 300 mAh/g。然而，其等之應用性受限於不適合大量生產之困難且精確的合成。

[0005]  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  基複合物材料  $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_2)$  最近以大於 220 mAh/g 之容量引起了關注，其係報導於「Journal of Material Chemistry, 2007, 17, 3112-3125」中。該等鋰富集氧化物基本上被認為由兩種不同的層狀氧化物  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  及  $\text{LiMO}_2$  組成，且該等鋰富集氧化物有可能允許各過渡金屬循環超過一個鋰離子。然而，這種材料

仍處於早期階段。它必須克服一些挑戰以實現在商業鋰離子電池組中的應用，例如在循環期間的結構變化及電壓衰退。此種材料不同於其他陰極材料之處為其具有大於 1 的鋰對過渡金屬的比率，其等係鋰富集的。鋰富集材料在第一充電循環期間可能顯示出不可逆的結構變化。Ceder 小組進一步發展此概念，例如在「Advanced Energy Material, 2014, 4, 1400478」，Ceder 等人歸納具有式單元  $\text{LiMO}_2$  之鋰金屬氧化物的立方岩鹽狀結構，其中 M 通常表示一或多種金屬物種。他們提出支持 Li 過量的鋰金屬氧化物作為高容量電極材料的擴散模式。根據此一理論，具有式  $\text{Li}_{1.233}\text{Mo}_{0.467}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$  的 Li 過量材料係揭示於「ScienceXpress, 2014, 1246432」及 WO2014/055665 中。此種材料在 3V 至 4.3 V 的第一循環在 C/20 具有 265.6 mAh/g 的顯著高容量。然而，由於在第一循環之後初始層狀結構轉變成無序結構，此高容量在隨後的循環中迅速減弱。此外，此種材料顯示非常大的極化，該極化係藉由非常傾斜的電壓曲線表現。極化是指在電壓曲線中之充電及放電之間的電壓間隙(voltage gap)。大量極化表示大量能量損失。這也是由在循環期間陽離子無序化所引起。其與以下相符：需要有一種更穩定的層狀結構材料，而該更穩定的層狀結構材料在循環期間允許較少極化並維持其層狀結構。

[0006] 層狀結構是指一種晶體結構，也被稱為「有序岩鹽結構(ordered rocksalt structure)」，其在緊密堆積

的氧晶格內含有與金屬 M 層交替的鋰陽離子層。良好層狀之結構具有小程度的陽離子混合，陽離子混合是在鋰層上存在非鋰金屬陽離子。一個穩定的層狀晶體結構是指允許在充電期間從鋰層提取鋰（「脫嵌(de-intercalated)」）及放電期間再插入鋰的材料，藉此保持層狀晶體結構完整。具體而言，僅有非鋰陽離子從金屬平板到鋰平板的受限傳輸。具有陽離子混合之良好層狀之穩定晶體結構是獲得優良電化學性能的較佳結構。在具有一般空間群 R-3m 之層狀氧化物中，布拉格峰(003)對(104)的積分強度比率(I003/I104)（我們使用六角索引符號(hexagonal indexing notation)）與陽離子混合位準強烈相關。高的 I003/I104 數值表示具有低陽離子混合之穩定的層狀結構，咸信其避免在第一循環期間的結構轉變並減少極化。

[0007] 同樣的趨勢適用於從空間群 R-3m 衍生的其他鋰富集層狀結構。其等具有藉由引入陽離子序化至 R-3m 的結構而得到之超結構(superstructure)，如藉由加入有著具有空間群 C2/m 的岩鹽型層狀結構之  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 。有許多衍生自 R-3m 的潛在層狀超結構。藉由小心地控制陽離子混合位準，當應用在電池組中作為陰極材料時，這些有潛力的結構很有可能在循環期間具有高穩定性及小量的極化。

[0008] 因此，本發明的目的是提供層狀鋰富集過渡金屬氧化物，其具有之式係具有大量能被（脫嵌）嵌入的鋰、具有結構及電化學性質，例如高度序化、穩定晶體結

構、及優良循環能力，彼對其等在可充電鋰離子電池組中作為陰極材料之用途係相當有前景的。

### 【發明內容】

[0009] 從第一態樣觀之，本發明可提供以下產物實施例：

實施例 1：一種用於可充電電池組的正極，其包含鋰金屬氧化物粉末，該鋰金屬氧化物粉末具有一層狀晶體結構且具有式  $\text{Li}_x\text{Tm}_y\text{Hm}_z\text{O}_6$ ，其中  $3 \leq x \leq 4.8$ ， $0.60 \leq y \leq 2.0$ ， $0.60 \leq z \leq 2.0$ ，且  $x+y+z=6$ ，其中 Tm 為由 Mn、Fe、Co、Ni、及 Cr 所組成之群組的一或多種過渡金屬；其中 Hm 為由 Zr、Nb、Mo、及 W 所組成之群組的一或多種金屬。顯而易見的，該材料是電中性的。

[0010] 實施例 2：該鋰金屬氧化物粉末可進一步包含摻雜劑，該摻雜劑具有式  $\text{Li}_x\text{Tm}_y\text{Hm}_z\text{M}''_m\text{O}_{6-\delta}\text{A}_\delta$ ，其中 A 是由 F、S、或 N 所組成之群組的一或多種元素；且 M'' 為由 Ca、Sr、Y、La、Ce、及 Zr 所組成之群組的一或多種金屬，其中  $\delta > 0$  或  $m > 0$ ， $\delta \leq 0.05$ ， $m \leq 0.05$  且  $x+y+z+m=6$ 。具有摻雜劑的優點可為結構及熱穩定性的改進、或鋰離子傳導性的增強。

[0011] 實施例 3：在使用 Cu-K $\alpha$  線作為 X 光源的 X 光粉末繞射測定法中，該鋰金屬氧化物粉末可具有在  $18.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰及在  $43.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰之間的繞射峰強度比率 R，其中  $R=I_1/I_2$ ，其中  $I_1$  為在  $18.5 \pm 1.5^\circ$  的最大

峰的積分強度，而  $I_2$  為在  $43.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰的積分強度，其中  $R > 0.55$ 。在此實施例中，較佳係  $R$  大於 0.7、大於 1.0、至少 1.5、或甚至至少 2.0。較大的  $R$  數字表示層狀結構的較高度序化。

[0012] 實施例 5：此處  $x \geq 3$  且  $Hm = Nb$ 。

[0013] 實施例 6：此處  $x = 4$  或大約 4，且  $Hm$  為  $W$  或  $Mo$ ，且  $Tm$  為  $Cr$  或  $Mn$ 。在此實施例中，較佳係在使用  $Cu-K\alpha$  線作為 X 光源之 X 光粉末繞射測定法中，該鋰金屬氧化物粉末具有在  $18.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰及在  $43.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰之間的繞射峰強度比率  $R$ ，其中  $R = I_1/I_2$ ，其中  $I_1$  為在  $18.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰的積分強度，而  $I_2$  為在  $43.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰的積分強度，且其中  $R \geq 1.5$ 。

[0014] 實施例 7：此處  $x = 4$  或大約 4、 $Hm = W$ 、且  $Tm$  為  $Mn$  或  $Ni_n Mn_m Co_c$ ，其中  $0 \leq n \leq 1$ ， $0 \leq m' \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ，且  $n + m' + c = 1$ 。在此實施例中，較佳係在使用  $Cu-K\alpha$  線作為 X 光源之 X 光粉末繞射測定法中，該鋰金屬氧化物粉末具有在  $18.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰及在  $43.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰之間的繞射峰強度比率  $R$ ，其中  $R = I_1/I_2$ ，其中  $I_1$  為在  $18.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰的積分強度，而  $I_2$  為在  $43.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰的積分強度，且其中  $R \geq 1.5$ 。

[0015] 實施例 8：該電極可包含具有一層狀結構之一鋰金屬氧化物粉末，其中該等陽離子被氧八面體地圍繞，且其中該等  $Li$  及  $Tm$  原子係分布在圍繞  $O_6$  八面體的八面體位點中，在一可充電電池組中，在相對  $Li^+/Li$  之 2.7 至

4.3 V 的電位範圍的充電及放電的循環期間，維持該結構。

[0016] 實施例 9：此處  $x=4$  或大約 4、 $Tm=Ni$ 、 $Hm=W$ 、且該結構為  $C2/m$ 。在此有序的岩鹽結構中，陽離子可被氧八面體地圍繞，且存在邊緣共享之  $LiO_6$  八面體 (octahedron) 的 2d Li 層。

[0017] 實施例 10：該鋰金屬氧化物粉末具有結晶學密度  $>4.1 \text{ g/cm}^3$ 。

[0018] 上文所述的個別實施例之各者可與在其之前描述之一或多個實施例結合。

[0019] 從第二態樣觀之，本發明可提供包含根據本發明之不同產物實施例的正極的可充電電池組。

### 【圖式簡單說明】

[0020]

圖 1：所製備的  $Li_4NiWO_6$  陰極材料的 X 光粉末繞射 (XRD) 圖譜

圖 2：  $Li_4NiWO_6$  在 3.0 V 及 4.1 V 之間的充電/放電曲線

圖 3：  $Li_4NiWO_6$  在 3.0 V 及 4.1 V 之間的循環性能

圖 4：  $Li_4NiWO_6$  在 3.0 V 及 4.1 V 之間的移地 (ex-situ) XRD 圖譜

圖 5：  $Li_4NiWO_6$  在 1.5 V 及 4.9 V 之間的移地 XRD 圖譜

圖 6：Li<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>NbO<sub>6</sub> 陰極材料的移地 XRD 圖譜

圖 7：層狀陰極材料(a) Li<sub>4</sub>MnWO<sub>6</sub>、(b) Li<sub>4</sub>Ni<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>WO<sub>6</sub>、及(c) Li<sub>4</sub>CrMoO<sub>6</sub> 的 XRD 圖譜。

### 【實施方式】

[0021] 本發明聚焦在新穎層狀材料的發現，其可在鋰離子電池組的應用中被用作為陰極材料。考量到大量的每式可用 Li 離子的好處，而對於像 Li<sub>4</sub>MM'O<sub>6</sub> 之層狀材料群組進行了研究，其中 M 指的是諸如 Ni 及 Mn 的過渡金屬。在本發明中，所謂的重金屬，如 W、Zr、Nb、或 Mo，被引入作為組分 M'。該等重金屬具有至高達 +6 的高價態，且有可能穩定像在化合物 Li<sub>4</sub>WO<sub>5</sub>、Li<sub>4</sub>MoO<sub>5</sub>、及 Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> 中的 Li 富集層狀結構。當應用在電池組中作為陰極材料，為了獲得優良循環能力，穩定的結晶結構是必然要求。威信加入該等重金屬也將穩定 Li<sub>4</sub>MM'O<sub>6</sub> 的層狀結構。一些所描述的鋰金屬氧化物粉末是先前技術已知的，但從未發展其等在鋰可充電電池組中之用途。例如，Mandal 在 Chem. Mater. **2005**; *17*, 2310-2316 中描述 Li<sub>4</sub>MWO<sub>6</sub> 鈣鈦礦；Mather 在 Journal of Solid State Chemistry **124**, 214-219 (1996) 中描述 Li<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>NbO<sub>6</sub> 岩鹽結構；Vega-Glez 在 Revista Mexicana de Fisica **51** (3) 299-303 中描述岩鹽 Li<sub>(3-3x)</sub>Co<sub>4x</sub>Nb<sub>(1-x)</sub>O<sub>4</sub> 結構；

根據本發明的材料具有通式 Li<sub>x</sub>Tm<sub>y</sub>Hm<sub>z</sub>O<sub>6</sub> (Tm 為過渡金屬，而 Hm 為重金屬)，其中 x=3 至 4.8，y=0.60 至

2.0， $z=0.60$  至 2.0， $x+y+z=6$ ，然而其中當另外的雜質或摻雜劑存在時， $x$ 、 $y$  及  $z$  的值可能有小量偏差；Tm 為一或多種過渡金屬 Mn、Fe、Co、Ni、Cr、Ti、及 V；且 Hm 為一或多種重金屬 Zr、Nb、Mo、W、及 Ru。在結構中可能有一些摻雜劑，此導致了式  $\text{Li}_x\text{Tm}_y\text{Hm}_z\text{O}_{6-\delta}\text{A}_\delta$ ，其中 A 為 F、S、或 N 中的一或多者。材料也可以含有金屬摻雜劑，且具有通式  $\text{Li}_x\text{Tm}_y\text{Hm}_z\text{M}''_m\text{O}_{6-\delta}\text{A}_\delta$ ，其中 M'' 為 Ca、Sr、Y、La、Ce、及 Zr 中的一或多者，且  $x+y+z+m=6$ 。當應用在電池組中時，此材料群組含有超過一個用於脫嵌的可用鋰離子。在一些實施例中，可用鋰離子的量達至多 4 個，而過渡金屬的氧化還原反應，如  $\text{Ni}^{2+}$  氧化成  $\text{Ni}^{4+}$ 、或  $\text{Cr}^{2+}$  氧化成  $\text{Cr}^{6+}$ ，使四個鋰離子的可逆釋放及吸收可能發生，這對於實現高容量係相當有前景的。

[0022] 根據本發明的材料都具有層狀結構。在層內的原子分布造成了鋰層與 Li/Tm/Hm 層交替之結構。在各層中，所有的陽離子係被氧八面體地圍繞。具體而言，如果晶體結構為  $r\text{-}3\text{M}$ ，Li 及 Tm 原子統計上分布在相同八面體位點，圍繞  $\text{HmO}_6$  的八面體。如果晶體結構為  $r\text{-}3\text{M}$  的超結構，則 Li/Tm/Hm 在金屬平板內可能顯示陽離子序化。陽離子序化成良好層狀的結構是與電化學性能（如循環能力）相關的關鍵因素，因為要獲得優良循環性能，高度有序結構是必需的。層狀結構的序化可以藉由研究在 X 光繞射圖譜的布拉格峰比率來評估，具體而言為分別在  $18.5\pm 1.5^\circ$  及  $43.5\pm 1.5^\circ$  的峰之積分強度之比率，此等之各

者為在該區域中之最大峰。為了獲得具有低陽離子混合的有序結構，布拉格峰的比率應大於 0.55、較佳地 0.7、或甚至 0.9。在一些實施例中，峰的比率為 1.5 或更高、1.7 或更高、甚至 2.0 或更高。比率的實際上限為大約 2.5 附近。

[0023] 本發明觀察到當應用在電池組中時，根據本發明的材料具有相對穩定的層狀結構。在循環期間，基本上維持層狀結構，這是與商業陰極材料 LCO 及 NMC 類似的行為，且可信是對於在電池組中的循環穩定性之重要因素。在一個實施例中， $\text{Li}_4\text{NiWO}_6$  的組成物在 2.7V 至 4.3 V 的電位範圍內充電/放電的第 1 循環期間保持具有 C2/m 空間群的層狀結構。該層狀結構僅在像  $\geq 4.9$  V 之更高電壓或像  $\leq 1.5$  V 之更低電壓才開始崩塌。亦觀察到在  $18.5 \pm 1.5^\circ$  ((001)面) 及  $43.5 \pm 1.5^\circ$  ((131)面) 的布拉格峰比率在充電期間改變。當充電至高電壓，該峰比率減小。所以結構的序化在充電期間下降，且結構有崩塌的風險。甚至更糟的是，如果原始材料在層狀結構中具有特定量的陽離子混合，一旦充電時，該結構甚至會在低電壓崩塌。因此，這再次證明在電池組中，層狀結構的序化對於材料的電化學性能有重要效果。高度有序的材料在有良好循環能力之電池組應用中是較佳的。

#### 鈕扣型電池(cell)測試

[0024] 在鈕扣型電池中以小規模電化學測試層狀鋰

富集過渡金屬氧化物粉末如下：將原始粉末與碳以 4:1（活性材料:碳）之比率混合，並一起球磨 12 小時。將活性混合物與黏合劑材料進一步摻合成 72:10:18（活性材料:黏合劑:碳）的組成，並裝載在鋁箔上。負極是具有 500  $\mu\text{m}$  之厚度的鋰箔（來源：Hosen）。電極的活性負載為 2.5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 。放置分隔件（來自 SK Innovation）於正極及負極之間。使用 EC/DMC (1:2) 中之 1M  $\text{LiPF}_6$  作為電解質，並滴在分隔件及電極之間。將所製備的鈕扣型電池在 3.0V 至 4.1 V 的電位範圍內充電/放電 40 個循環。電流密度為 14.5  $\text{mA}/\text{g}$ （對應於 C/20，其中 1C 表示於一小時內的完整充電或放電）。當根據本發明的層狀鋰金屬氧化物用作為正極時，本發明觀察到鈕扣型電池的優良循環能力。在一個實施例中，在 3V 至 4.1 V 的電位範圍內， $\text{Li}_4\text{NiWO}_6$  的鈕扣型電池測試顯示放電容量在 40 個循環後幾乎係恆定的。

#### 移地 XRD 鈕扣型電池測試

[0025] 在鈕扣型電池中以小規模電化學充電後，通過 X 光繞射移地測試根據本發明的層狀鋰富集過渡金屬氧化物粉末。鈕扣型電池係如上所述製造。如表 1 中所示，將製備的電池在 14.5  $\text{mA}/\text{g}$  的電流密度下電化學測試。然後將鈕扣型電池拆解，且藉由 X 光繞射測試陰極電極。

表 1：移地 XRD 時程(Ex-situ XRD schedule)

測試 N°	充電電壓(V)	放電電壓(V)
1	4.1	-
2	4.3	-
3	4.9	-
4	4.9	3.5
5	4.9	2.7
6	4.9	1.5

### X 光繞射測試

[0026] 陰極材料是用 X 光繞射進行測試以確認結構性質。XRD 測試是在 Ultima IV 裝置(Rigaku corp.)執行，且 X 光源為 Cu-K $\alpha$ 。本發明提供具有像商業陰極材料 LCO 及 NMC 的層狀結構之陰極材料。在 LCO 及 NMC 的例子中，其等具有空間群 R-3m，而其等層結構的序化可以藉由在 XRD 圖譜中的布拉格峰(003)對(104)的積分強度的比率來評估。類似於 LCO 及 NMC，根據本發明的材料也可以藉由這類峰比率來評估以確認層狀結構的序化。在本發明的經測量圖譜中，選擇位於  $2\theta$  等於  $18.5\pm 1.5^\circ$  及  $43.5\pm 1.5^\circ$  的布拉格峰，各為該區域中之最大峰。可計算這兩個峰的積分強度比率而給出層狀結構的序化度表示。高峰比率意謂著該層狀結構是高度有序的，而低峰比率表示在層狀結構中的序化較差。

[0027] 本發明進一步於下列實例中說明：

#### 實例 1：Li<sub>4</sub>NiWO<sub>6</sub> 的製備及電化學性質

此實例呈現層狀陰極材料 Li<sub>4</sub>NiWO<sub>6</sub>。此材料係依照

以下程序製備：

1. 摻合前驅物：將 1.25% 過量氫氧化鋰單水合物 ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) 與 恰當比例的  $\text{WO}_3$  及 乙酸鎳 ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 粉末均勻摻合以獲得化學計量組成。
2. 燒結：混合後，將混合物在  $1000^\circ\text{C}$ 、在乾燥空氣下燒結 12 小時。以 5 L/min 的流率將乾燥空氣連續泵入該燒結設備中。
3. 後處理：燒結後，將經燒結材料壓碎並過篩，從而獲得非積聚的粉末。

[0028] 所得到的粉末被標記為 E1，並藉由 X 光繞射研究。

[0029] 圖 1 顯示所得到的 XRD 圖譜 ( $2\ \text{Th} = 2\ \theta$ )，連同藉由 TOPAS 3.0 軟體得到的 Rietveld 精算擬合曲線。具有  $\text{C2/m}$  空間群的單一相擬合在經測量圖譜中。精算給出一層狀結構，其中 Li 層與 Li/Ni/W 層交替。選擇在  $18.5^\circ$  的布拉格峰 (001) 及在  $43.7^\circ$  的布拉格峰 (131) 來評估結構的序化。該等布拉格峰的比率大約是 1.8，其值在下表 2 中給出。如在「X 光繞射測試 (X-ray diffraction test)」中所述，大比率表示層狀結構的高度序化。因此，E1 樣本具有高度有序的層狀結構。

[0030] 在如「鈕扣型電池測試 (Coin cell test)」中描述的在鈕扣型電池中測試 E1 的電化學性能。圖 2 (以 V 表示之電壓對以 mAh/g 表示之容量) 顯示基於 E1 的鈕扣

型電池的第一循環曲線，充電是連續線，放電是虛線。觀察到相對低的極化。充電及放電曲線大致平行表示在循環期間未發生重大結構變化。放電容量約為 90 mAh/g。圖 3（以 mAh/g 表示的放電容量對循環數 N）呈現鈕扣型電池的循環性能。觀察到在 40 個循環期間放電容量幾乎係恆定的。這表示了當 E1 被用作為陰極材料時電池組的優良循環能力，該良好循環能力與 E1 的高度有序層狀結構有關。因此，此實例顯示根據本發明且具有式  $\text{Li}_4\text{NiWO}_6$  的層狀陰極材料具有優良的循環穩定性。即使相比於例如 LCO，單位重量之比容量不夠高，但考慮到在組成物中有高重量的鎢，單位體積的比容量將是相當可觀的。

#### 實例 2： $\text{Li}_4\text{NiWO}_6$ 在充電及放電期間的晶體結構

[0031] 此實例研究在充電/放電循環期間樣本 E1 的晶體結構穩定性。E1 的移地 XRD 測試係按照「移地 XRD 測試(Ex-situ XRD test)」中的描述處理。圖 4 顯示在 3.0 及 4.1 V 之間的第 1 循環的移地 XRD 圖譜。圖譜(a)是指被浸泡於電解質中之後的 E1，這意謂著 E1 陰極被組裝於鈕扣型電池中及然後拆解，而無像充電/放電的任何電化學處理。圖譜(b)係對應於在鈕扣型電池中被充電到至高達 4.1 V 後的 E1 樣本。圖譜(c)呈現在 3.0 至 4.1 V 的範圍中的一個充電/放電循環之後、從鈕扣型電池提取之 E1 樣本的 XRD 圖譜。可以看出該等圖譜彼此相當類似，因此在第 1 循環期間，E1 的層狀結構維持不變。

[0032] 圖 5 顯示在 1.5 及 4.9 V 之間的第 1 循環的移地 XRD 圖譜。圖譜 (a) 指的是經浸泡之 E1 樣本，而圖譜 (b) 至 (g) 指的是在充電/放電期間在不同截止電壓從鈕扣型電池提取之 E1 樣本。圖譜 (b) 至 (d) 係分別充電至 4.1 V、4.3 V、及 4.9 V，對應於表 1 中的測試 N° 1 至 N° 3。圖譜 (e) 至 (g) 為首先充電至 4.9 V，然後分別放電至 3.5 V、2.7 V、及 1.5 V，對應於表 1 中的測試 N° 4 至 N° 6。比較圖譜 (a) 至 (f)，除了在對應於充電到 4.9 V 之樣本的圖譜 (d) 中的微小變化外，基本上沒有變化。因此直到充電到 4.9 V 時，層狀結構保持完整。在放電期間，該結構保持一層狀特徵直到 1.5 V。在 1.5 V (圖譜 (g))，我們觀察到峰變寬，因此層狀結構開始崩塌。層狀結構的一致性表示優良循環穩定性，這已在商業陰極材料如 LCO 及 NMC 中被觀察到。而 E1 樣本呈現層狀結構的優良一致性，這提供對其高度循環穩定性的支持。

[0033] 從圖譜 (a) 至圖譜 (c)，層結構被保留，但可清楚地觀察到在  $18.5^\circ$  的布拉格峰的強度減小，而在  $43.7^\circ$  的布拉格峰的強度增加。這造成在  $18.5 \pm 1.5^\circ$  布拉格峰對在  $43.5 \pm 1.5^\circ$  之峰的強度比率 R 從 (a) 至 (c) 減小。因此，層狀結構的序化在充電期間逐漸減弱。此可簡單地解釋為因為一旦充電時越來越多的鋰被提取，所以應該有越來越多的空位，該些空位造成了陽離子混合的可能性，而陽離子混合的可能性破壞了層狀結構的穩定性。隨著進一步充電，像高達 4.9 V，由於過度脫鋰，層狀結構開始崩塌。

### 實例 3：Li<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>NbO<sub>6</sub> 的製備及結構性質

[0034] 此實例呈現層狀陰極材料 Li<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>NbO<sub>6</sub>。此材料係依照以下程序製備：

1. 摻合前驅物：將 2.5% 過量氫氧化鋰單水合物 (LiOH·H<sub>2</sub>O)、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及乙酸鎳 (Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) 粉末以正好的比例均勻摻合以獲得化學計量組成。
2. 燒結：混合後，將混合物在 1000°C、在乾燥空氣下燒結 12 小時。以 5 L/min 的流率將乾燥空氣連續泵入該燒結設備中。
3. 後處理：燒結後，將經燒結材料壓碎並過篩，從而獲得非積聚的粉末。所得到的粉末被標記為 E2。

[0035] 藉由改變燒結條件而得到其它二個樣本，標記為 E3 及 E4。E3 指的是在 1000°C 下燒結 24 小時的樣本，而 E4 指的是在 1100°C 燒結 12 小時的樣本。E2、E3、及 E4 係按照「X 光繞射測試 (X-ray diffraction test)」中的程序測試。圖 6 顯示所得到的 XRD 圖譜，其中 (a)、(b)、及 (c) 分別對應於樣本 E2、E3、及 E4。所有圖譜皆擬合成具有空間群 Fddd 之單一相，具有如樣本 E1 之層狀結構。藉由選擇在 19.0° ( (111) 面 ) 及 43.2° ( (206) 面 ) 的布拉格峰評估結構的序化。E2、E3、及 E4 的峰比率 R 都小於 0.8 (見表 2)，這表示有大量陽離子混合。層狀結構的不良序化一般無法造成優良的電化學性

能。然而，從圖譜中可以看出峰比率從(a)至(c)改進著，因此藉由改變溫度及其它條件，而改進  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  材料的序化度是可能的。如在實例 1 中所討論的，高度有序的層狀結構可為優良電化學性能之表示。在  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  的組成物中，Ni 的化學計量數量是二個。在  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  的化合物中，由於各  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$  氧化還原反應可允許二個 Li 離子參與脫鋰/鋰化，所以全部三個鋰離子都可被（脫嵌）嵌入。因此，此材料有可能具有高容量。E2、E3、及 E4 的電化學測試顯示這些相是電化學活性的，且當在 1.5 至 4.9 V 的範圍中循環時，第一循環的放電容量約在 40 mAh/g。如上所討論，如果層狀特徵能進一步改良，優良電化學性能是可能的。

#### 實例 4：其他層狀材料的製備

[0036] 層狀鋰金屬氧化物粉末  $\text{Li}_4\text{MnWO}_6$  係按照如實施例 1 中所述之相同程序製備，除了 Ni 源被為  $\text{MnO}_2$  的 Mn 源置換。所得到的粉末被標記為 E5。類似於 E5，層狀粉末  $\text{Li}_4\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{WO}_6$  係以相同程序製備，除了 Mn 源被  $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{OOH}$  置換。此粉末被標記為 E6。第三種材料  $\text{Li}_4\text{CrMoO}_6$  亦以與 E5 相同之方法製備，前驅物被換成  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、及  $\text{MoO}_3$ 。所得到的粉末被標記為 E7。

[0037] 圖 7 顯示 E5、E6、及 E7 的 XRD 圖譜，其等分別對應於圖譜(a)、(b)、及(c)。該等圖譜都擬合成具有

層狀結構的單一相。位於  $18.5\pm 1.5^\circ$  及  $43.5\pm 1.5^\circ$  的峰比率 R 在表 2 中給出，且係非常高。該等大峰比率表示 E5、E6、及 E7 樣本具有高度有序的層狀結構。樣本 E3 及 E6 具有與樣本 E1 類似的組成。

[0038] 在 E5 中，Mn 離子具有與在 E1 中之 Ni 相同的價態，這應該在電化學活性中扮演主要角色。因此，E5 可能具有與 E1 類似的電化學行為，該類似的電化學行為係在鈕扣型電池測試中有高度循環穩定性。針對 E6，其相當於 E1 但將部分 Ni 取代成 Mn 及 Co 以達成過渡金屬比率 3:1:1 (Ni:Mn:Co)。已觀察到以 Mn 及 Co 取代 Ni 可穩定結構並提供優良循環能力。因此，在 Li 離子電池組的應用中 E6 有可能具有作為陰極材料之優良穩定性。

[0039] 在 E7 樣本中，Cr 及 Mo 兩者都有可提高至 +6 的各種價態，因而這種材料可以是高度電化學活性的。一般而言，相比於 Mo 離子，Cr 離子具有較大的可能性在電化學行為中扮演主要角色。在脫鋰/鋰化期間， $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{6+}$  的氧化還原對可允許所有在式中的 Li 離子參與，這可造成在 Li 離子電池組中的高容量。因此，樣本 E7 在電池組應用中具有作為陰極材料的高潛力。

表 2：布拉格峰的比率概觀

樣本 ID	簡寫的組成物	在 $18.5\pm 1.5^\circ$ 的峰的積分面積(Integr. area)	在 $43.5\pm 1.5^\circ$ 的峰的積分面積	比率 R
E1	Li-Ni-W	411.2	231.3	1.78
E2	Li-Ni-Nb	50.2	471.3	0.11
E3	Li-Ni-Nb	103.5	453.8	0.23
E4	Li-Ni-Nb	268.2	475.2	0.56
E5	Li-Mn-W	290.0	187.8	1.54
E6	Li-NMC622-W	525.7	256.8	2.05
E7	Li-Cr-Mo	304.2	146	2.08

[0040] 根據本發明的鋰金屬氧化物基於 Topas 精算計算具有高結晶學密度，即單位電池質量除以單位電池體積，如表 3 中所示。這樣高的結晶學密度值將允許實現在電池組中的高體積容量值。

表 3：TOPAS 精算之晶體密度的概觀

組成	Li-Ni-W	Li-Mn-W	Li-Cr-Mo	Li-NMC-W	Li-Ni-Nb
樣本 ID	E1	E5	E7	E6	E2
密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	5.65	6.401	4.103	5.695	5.715

## 申請專利範圍

1. 一種用於可充電電池組的正極，該正極包含一鋰金屬氧化物粉末，該鋰金屬氧化物粉末具有一層狀晶體結構且具有式  $\text{Li}_x\text{Tm}_y\text{Hm}_z\text{O}_6$ ，其中  $3 \leq x \leq 4.8$ ， $0.60 \leq y \leq 2.0$ ， $0.60 \leq z \leq 2.0$ ，且  $x+y+z=6$ ，其中 Tm 為由 Mn、Fe、Co、Ni、及 Cr 所組成之群組的一或多種過渡金屬；且其中 Hm 為由 Zr、Nb、Mo、及 W 所組成之群組的一或多種金屬。

2. 如申請專利範圍第 1 項之正極，其中該鋰金屬氧化物粉末包含摻雜劑，並具有式  $\text{Li}_x\text{Tm}_y\text{Hm}_z\text{M}''_m\text{O}_{6-\delta}\text{A}_\delta$ ，其中 A 為由 F、S、或 N 所組成之群組的一或多種元素；且 M'' 為由 Ca、Sr、Y、La、Ce、及 Zr 所組成之群組的一或多種金屬，其中  $\delta > 0$  或  $m > 0$ ， $\delta \leq 0.05$ ， $m \leq 0.05$  且  $x+y+z+m=6$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之正極，其中在使用 Cu-K $\alpha$  線作為 X 光源之 X 光粉末繞射測定法中，該鋰金屬氧化物粉末具有在  $18.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰及在  $43.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰之間的繞射峰強度比率 R，其中  $R=I_1/I_2$ ，其中  $I_1$  為在  $18.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰的積分強度，而  $I_2$  為在  $43.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰的積分強度，其中  $R > 0.55$ 。

4. 如申請專利範圍第 3 項之正極，其中  $R > 1.0$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 項之正極，其中  $x \geq 3$  且  $\text{Hm}=\text{Nb}$ 。

6. 如申請專利範圍第 2 項之正極，其中  $x \geq 3$  且  $\text{Hm}=\text{Nb}$ 。

7. 如申請專利範圍第 1 項之正極，其中  $x=4$  且  $H_m$  為 W 或 Mo，且  $T_m$  為 Cr 或 Mn。

8. 如申請專利範圍第 2 項之正極，其中  $x=4$  且  $H_m$  為 W 或 Mo，且  $T_m$  為 Cr 或 Mn。

9. 如申請專利範圍第 1 項之正極，其中  $x=4$ ， $H_m=W$ ，且  $T_m$  為 Mn 或  $Ni_nMn_mCo_c$ ，其中  $0 \leq n \leq 1$ ， $0 \leq m' \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ，且  $n+m'+c=1$ 。

10. 如申請專利範圍第 2 項之正極，其中  $x=4$ ， $H_m=W$ ，且  $T_m$  為 Mn 或  $Ni_nMn_mCo_c$ ，其中  $0 \leq n \leq 1$ ， $0 \leq m' \leq 1$ ， $0 \leq c \leq 1$ ，且  $n+m'+c=1$ 。

11. 如申請專利範圍第 7 項之正極，其中在使用 Cu-K $\alpha$  線作為 X 光源之 X 光粉末繞射測定法中，該鋰金屬氧化物粉末具有在  $18.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰及在  $43.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰之間的繞射峰強度比率  $R$ ，其中  $R=I_1/I_2$ ，其中  $I_1$  為在  $18.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰的積分強度，而  $I_2$  為在  $43.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰的積分強度，且其中  $R \geq 1.5$ 。

12. 如申請專利範圍第 9 項之正極，其中在使用 Cu-K $\alpha$  線作為 X 光源之 X 光粉末繞射測定法中，該鋰金屬氧化物粉末具有在  $18.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰及在  $43.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰之間的繞射峰強度比率  $R$ ，其中  $R=I_1/I_2$ ，其中  $I_1$  為在  $18.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰的積分強度，而  $I_2$  為在  $43.5 \pm 1.5^\circ$  的最大峰的積分強度，且其中  $R \geq 1.5$ 。

13. 如申請專利範圍第 1 項之正極，其中該鋰金屬氧化物粉末具有一層狀結構，其中該等陽離子被氧八面體地

圍繞，且其中該等 Li 及 Tm 原子係分布在圍繞  $\text{HmO}_6$  八面體的八面體位點中，在一可充電電池組中，在相對  $\text{Li}^+/\text{Li}$  之 2.7 至 4.3 V 的電位範圍的充電及放電的循環期間，維持該結構。

14. 如申請專利範圍第 1 項之正極，其中  $x=4$ ， $\text{Tm}=\text{Ni}$ ， $\text{Hm}=\text{W}$ ，且該結構為  $\text{C2/m}$ 。

15. 如申請專利範圍第 2 項之正極，其中  $x=4$ ， $\text{Tm}=\text{Ni}$ ， $\text{Hm}=\text{W}$ ，且該結構為  $\text{C2/m}$ 。

16. 如申請專利範圍第 1 項之正極，其中該鋰金屬氧化物粉末具有結晶學密度  $>4.1 \text{ g/cm}^3$ 。

圖式

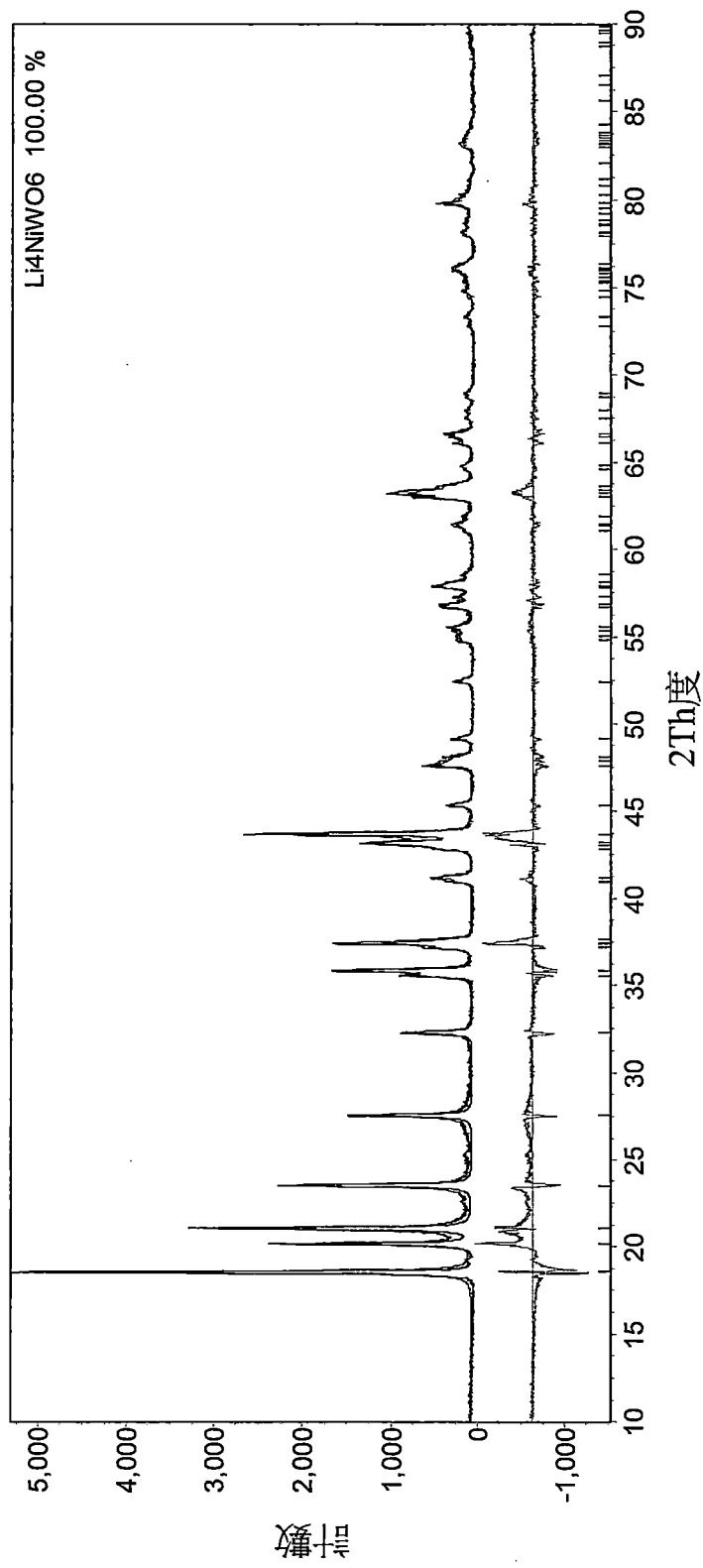


圖 1

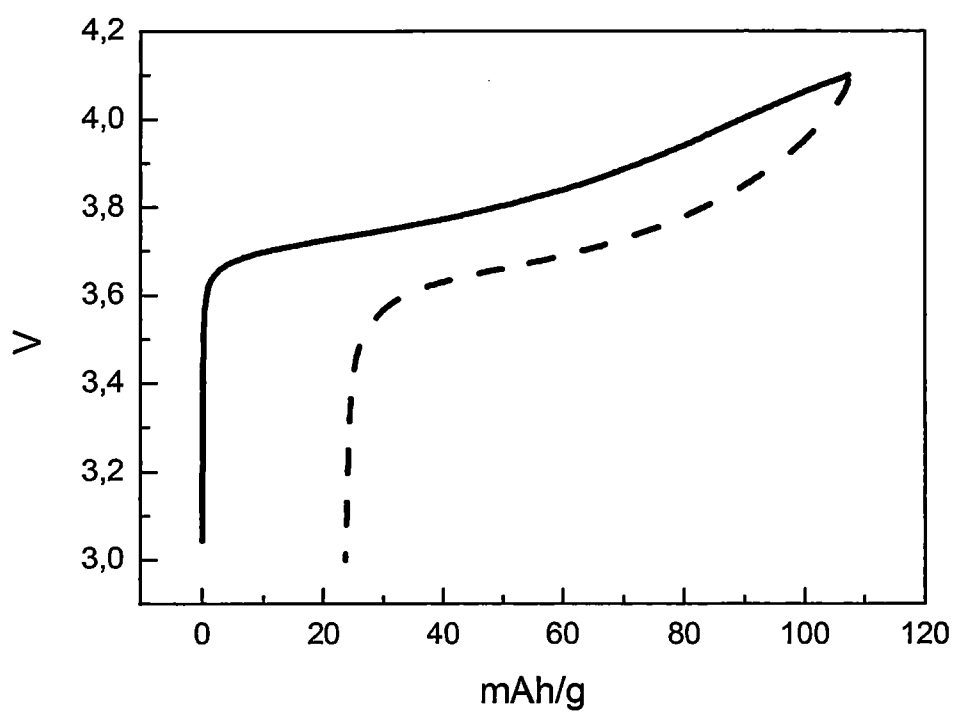


圖 2

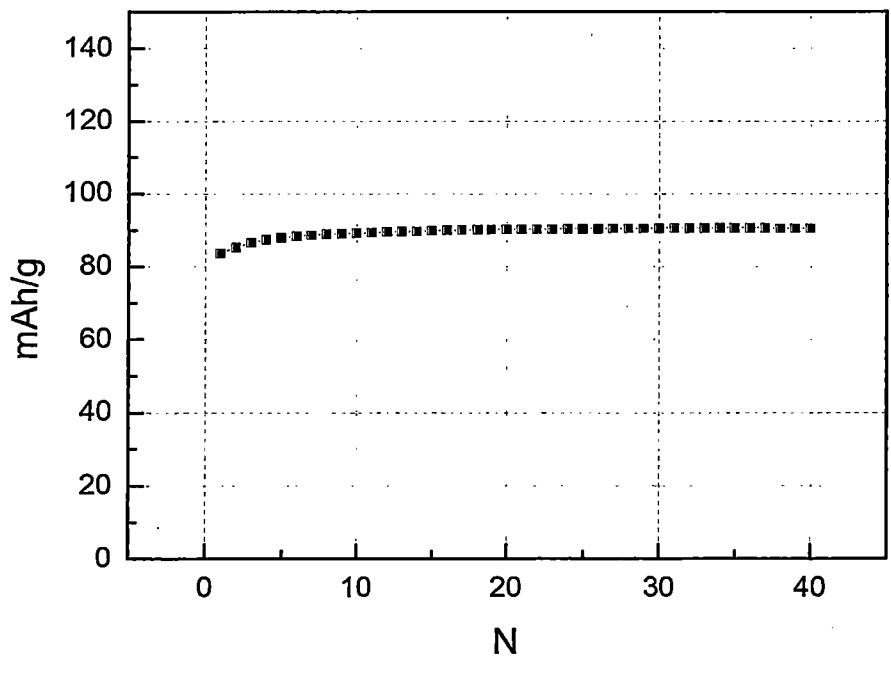


圖 3

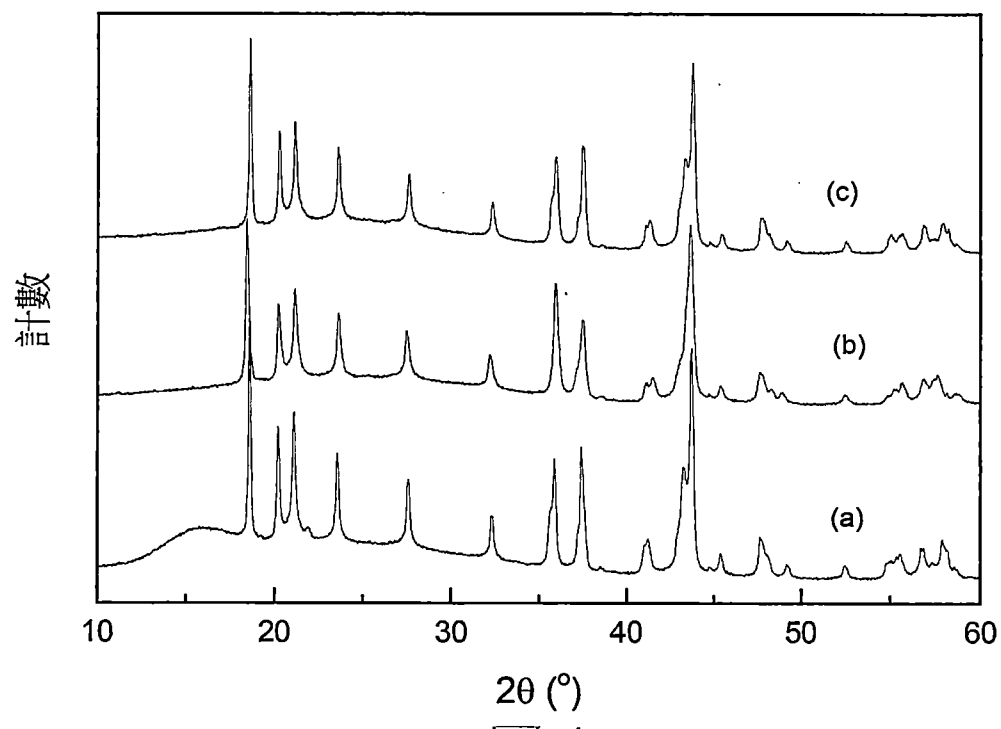


圖 4

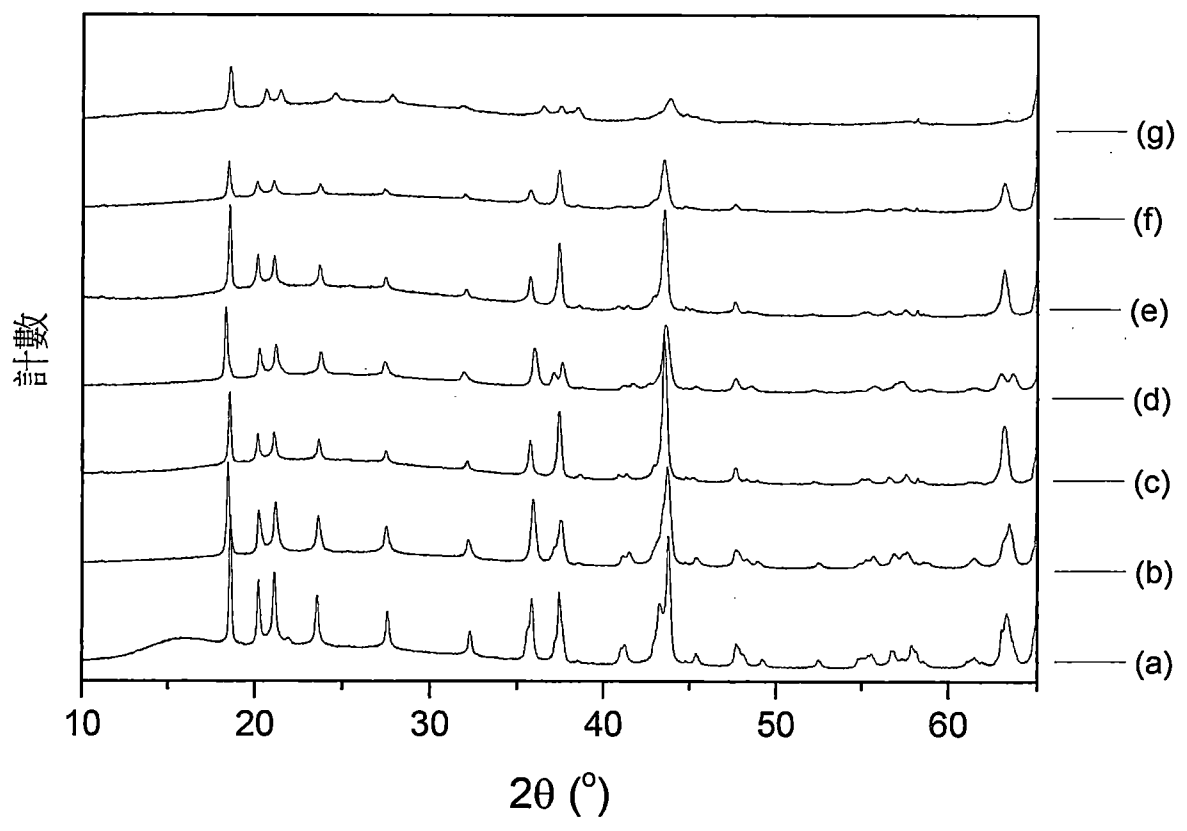


圖 5

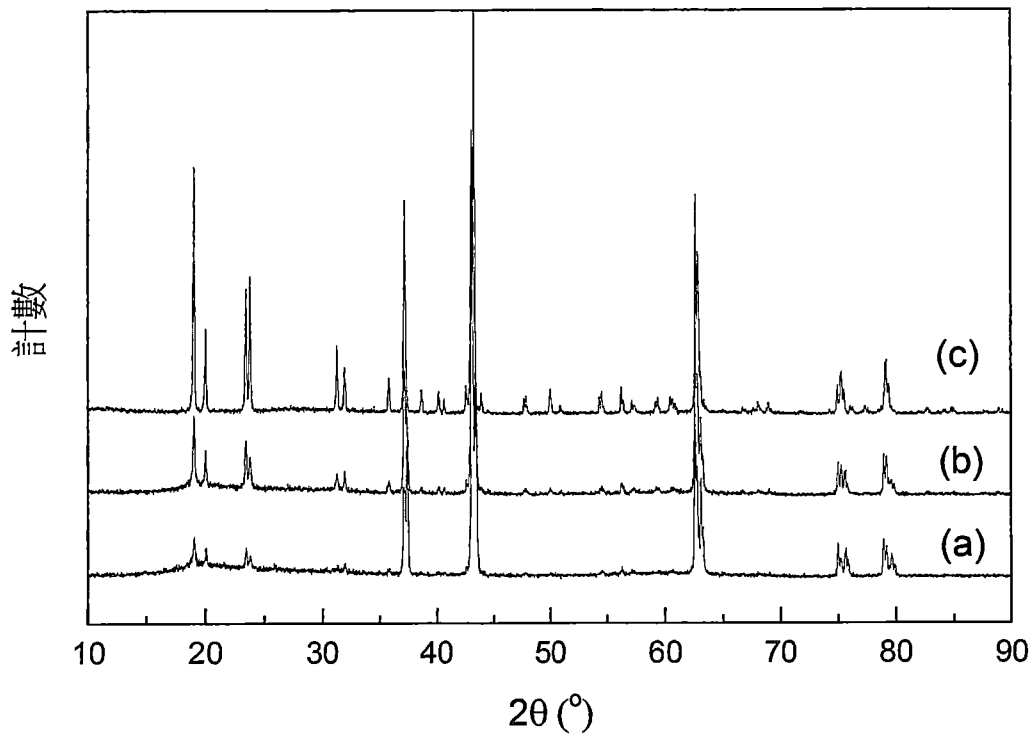


圖 6

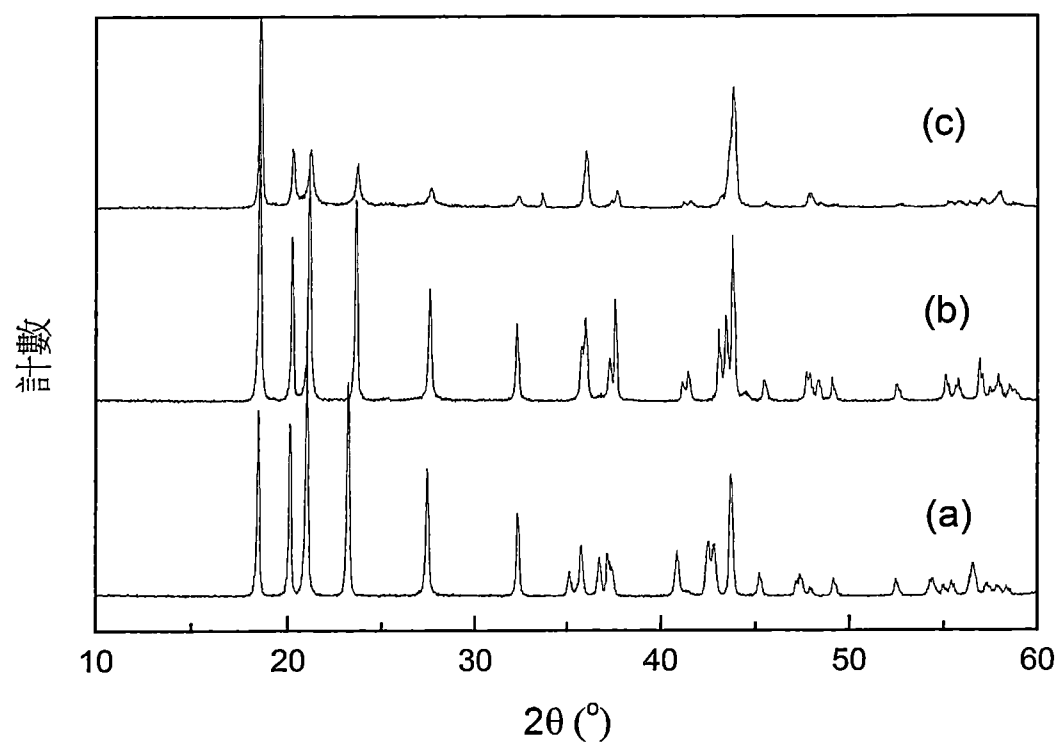


圖 7