



(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 I559604 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：104118166

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 04 日

(51)Int. Cl. : H01M4/485 (2010.01)

H01M4/131 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2014/06/10

歐洲專利局

14171694.4

(71)申請人：烏明克公司 (比利時) UMICORE (BE)

比利時

優美科韓國有限責任公司 (南韓) UMICORE KOREA LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：布隆傑羅 瑪辛 BLANGERO, MAXIME (FR) ; 崔大仁 CHOI, DA-IN (KR) ; 趙宇

瑞 CHO, WOORAM (KR) ; 金智慧 KIM, JIHYE (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201025708A

US 2013-0004849A1

審查人員：謝文瑜

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：15 共 69 頁

(54)名稱

具有優異硬度強度之正電極材料

POSITIVE ELECTRODE MATERIALS HAVING A SUPERIOR HARDNESS STRENGTH

(57)摘要

用於鋰二次電池的粉末狀正電極材料，該材料具有通式 $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{1-a-b-c}\text{M}_a\text{M}'_b\text{M}''_c]_{1-x}\text{O}_{2-z}$ ；M 係組 Mn、Zr 和 Ti 中的任一種或多種元素，M' 係組 Al、B 和 Co 中的任一種或多種元素，M'' 係不同於 M 和 M' 之摻雜劑，x、a、b 和 c 係以 mol 表示，其中 $-0.02 \leq x \leq 0.02$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0.10 \leq (a+b) \leq 0.65$ 並且 $0 \leq z \leq 0.05$ ；並且其中該粉末狀材料的特徵在於具有的 BET 值為 $\leq 0.37 \text{ m}^2/\text{g}$ ， D_{max} 為 $< 50 \mu\text{m}$ ，並且對於 $P=200 \text{ MPa}$ ，硬度強度指數 $\Delta\Gamma(P)$ 為不大於 $100\% + (1-2a-b) \times 160\%$ ，其中

$$\Delta\Gamma(P) = \frac{\Gamma^P(D10_{P=0}) - \Gamma^0(D10_{P=0})}{\Gamma^0(D10_{P=0})} \times 100 \text{ (以\%)}$$

其中 $D10_{P=0}$ 係非限制粉末 ($P=0 \text{ MPa}$) 的 D10 值， $\Gamma^0(D10_{P=0})$ 係在 $D10_{P=0}$ 下非限制粉末的累積體積粒徑分佈，並且 $\Gamma^P(D10_{P=0})$ 係在 $D10_{P=0}$ 下壓制樣品的累積體積粒徑分佈，其中 P 係以 MPa 表示。

A powdery positive electrode material for a lithium secondary battery, the material having the general formula $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{1-a-b-c}\text{M}_a\text{M}'_b\text{M}''_c]_{1-x}\text{O}_{2-z}$; M being either one or more elements of the group Mn, Zr and Ti, M' being either one or more elements of the group Al, B and Co, M'' being a dopant different from M and M', x, a, b and c being expressed in mol with $-0.02 \leq x \leq 0.02$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0.10 \leq (a+b) \leq 0.65$ and $0 \leq z \leq 0.05$; and wherein the powdery material is characterized by having a BET value $\leq 0.37 \text{ m}^2/\text{g}$, a $D_{\text{max}} < 50 \mu\text{m}$, and a hardness strength index $\Delta\Gamma(P)$ of no more than $100\% + (1-2a-b) \times 160\%$ for $P=200 \text{ MPa}$, wherein

$$\Delta\Gamma(P) = \frac{\Gamma^P(D_{10P=0}) - \Gamma^0(D_{10P=0})}{\Gamma^0(D_{10P=0})} \times 100 \text{ (in \%)}$$

with $D_{10P=0}$ being the D10 value of the unconstrained powder ($P=0$ MPa), $\Gamma^0(D_{10P=0})$ being the cumulative volume particle size distribution of the unconstrained powder at $D_{10P=0}$, and $\Gamma^P(D_{10P=0})$ being the cumulative volume particle size distribution at $D_{10P=0}$ of the pressed samples with P being expressed in MPa.

指定代表圖：

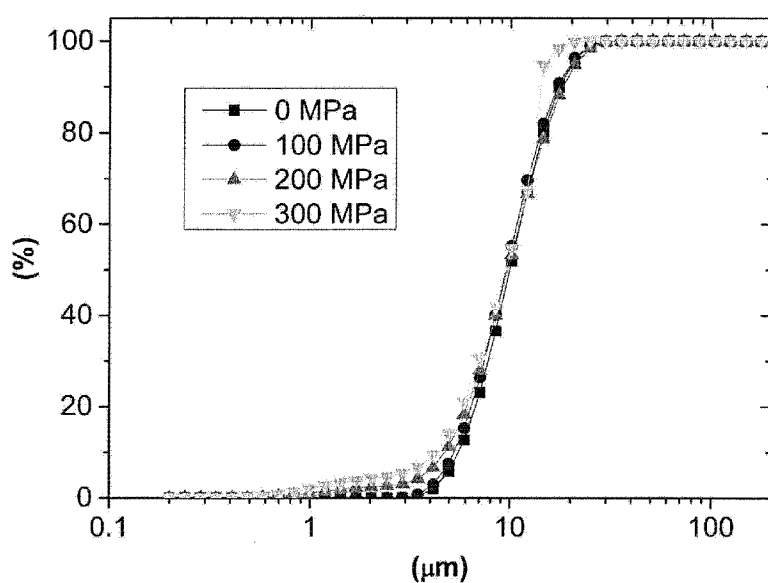


圖 1

發明摘要

※申請案號：104118166

※申請日：104 年 06 月 04 日

 ※IPC 分類：

H01M4/485(2010.01)
 H01M4/131(2010.01)
 H01M10/052(2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

具有優異硬度強度之正電極材料

Positive electrode materials having a superior hardness strength

【中文】

用於鋰二次電池的粉末狀正電極材料，該材料具有通式 $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{1-a-b-c}\text{M}_a\text{M}'_b\text{M}''_c]_{1-x}\text{O}_{2-z}$ ；M 係組 Mn、Zr 和 Ti 中的任一種或多種元素，M' 係組 Al、B 和 Co 中的任一種或多種元素，M'' 係不同於 M 和 M' 之摻雜劑，x、a、b 和 c 係以 mol 表示，其中 $-0.02 \leq x \leq 0.02$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0.10 \leq (a+b) \leq 0.65$ 並且 $0 \leq z \leq 0.05$ ；並且其中該粉末狀材料的特徵在於具有的 BET 值為 $\leq 0.37 \text{ m}^2/\text{g}$ ， $D_{\max}$ 為 $< 50 \mu\text{m}$ ，並且對於 $P = 200 \text{ MPa}$ ，硬度強度指數 $\Delta \Gamma(P)$ 為不大於 $100\% + (1-2a-b) \times 160\%$ ，其中

$$\Delta \Gamma(P) = \frac{\Gamma^P(D10_{P=0}) - \Gamma^0(D10_{P=0})}{\Gamma^0(D10_{P=0})} \times 100 \text{ (以\%)}$$

其中 $D10_{P=0}$ 係非限制粉末 ($P = 0 \text{ MPa}$) 的 D10 值， $\Gamma^0(D10_{P=0})$ 係在 $D10_{P=0}$ 下非限制粉末的累積體積粒徑分佈，並且 $\Gamma^P(D10_{P=0})$ 係在 $D10_{P=0}$ 下壓制樣品的累積體積粒徑分佈，其中 P 係以 MPa 表示。

【 英文 】

A powdery positive electrode material for a lithium secondary battery, the material having the general formula $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{1-a-b-c}\text{M}_a\text{M}'_b\text{M}''_c]_{1-x}\text{O}_{2-z}$;

M being either one or more elements of the group Mn, Zr and Ti,

M' being either one or more elements of the group Al, B and Co,

M'' being a dopant different from M and M',

x, a, b and c being expressed in mol with $-0.02 \leq x \leq 0.02$, $0 \leq c \leq 0.05$,

$0.10 \leq (a+b) \leq 0.65$ and $0 \leq z \leq 0.05$; and wherein the powdery material is

characterized by having a BET value $\leq 0.37 \text{ m}^2/\text{g}$, a $D_{\text{max}} < 50 \text{ }\mu\text{m}$, and a

hardness strength index $\Delta \Gamma(P)$ of no more than $100\% + (1-2a-b) \times 160\%$ for

$P = 200 \text{ MPa}$, wherein

$$\Delta \Gamma(P) = \frac{\Gamma^P(D10_{P=0}) - \Gamma^0(D10_{P=0})}{\Gamma^0(D10_{P=0})} \times 100 \text{ (in \%)}$$

with $D10_{P=0}$ being the D10 value of the unconstrained powder ($P=0 \text{ MPa}$),

$\Gamma^0(D10_{P=0})$ being the cumulative volume particle size distribution of the

unconstrained powder at $D10_{P=0}$, and $\Gamma^P(D10_{P=0})$ being the cumulative volume

particle size distribution at $D10_{P=0}$ of the pressed samples with P being

expressed in MPa.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

具有優異硬度強度之正電極材料

Positive electrode materials having a superior hardness strength

【技術領域】

本發明涉及金屬氧化物化合物並且涉及其製備方法。更具體來說，本發明涉及用於在鋰和鋰離子電池中使用的摻雜的金屬氧化物嵌入化合物。

【先前技術】

近年來，二次鋰離子電池由於它們相對高的重量和體積能量密度取代了其他電池系統。該等特徵對於伴有可攜式電子設備的小型化（如膝上型電腦、智慧手機或攝像機...）是特別令人希望的並且預見到適合於具有長程範圍的電動車輛（HEV 或 EV）。後者應用要求在實際工作條件下能夠維持良好的充電-放電循環壽命之電池，即在超過延伸的溫度範圍和高倍率放電下幾千次的循環。大多數可充電鋰離子電池使用不包含鋰金屬的陽極材料，例如包含碳和/或金屬合金（如矽合金、錫合金...）的材料。那麼陰極必須包含鋰，鋰可以被可逆地在充電過程中脫出並且在放電過程中嵌入以便遞送良好的循環壽命。

作為用於可充電鋰離子電池的陰極的大多數有希望的

材料是具有衍生自 α - NaFeO_2 的分層結構（空間群 $R-3m$ ）的鋰過渡金屬氧化物。自從由 Sony 在 1990 年首先將 Li 離子電池引入至消費電子產品以來； LiCoO_2 仍然是最常用的陰極材料，由於其良好的循環壽命、非常高的壓制密度（通常超過 3.7 g/cm^3 ）以及在 4.2 V 下針對石墨陽極的約 140 mAh/g 的大比容量。然而， LiCoO_2 由於其非常高且波動的價格以及相對稀缺的鈷是較不有利的，這限制了其用於新興的 EV 大市場。由於鎳的更大的可獲得性以及更低的價格，已經研究了替代性陰極活性材料如 LiNiO_2 。當與 LiCoO_2 相比時 LiNiO_2 的特徵還是更高的比容量；典型地在 4.2 V 下超過 200 mAh/g，由於過渡金屬氧化物氧化還原對的較低的電勢。 LiNiO_2 具有兩個缺點：

（i） LiNiO_2 增加了安全考慮，因為在比 LiCoO_2 更低的溫度下它與電解質具有更劇烈的放熱反應，如藉由 DSC（參見 Dahn 等人，固體離子（Solid State Ionics），69，265（1994））證實的，最終導致電池的熱失控和災害性破壞。因此，純 LiNiO_2 總體上不被選擇用於商業鋰離子電池中。

（ii）在給定的電池電壓下的更高的比容量意思係每單位 LiNiO_2 更高量的 Li 可以被可逆地脫嵌（de-intercalated），導致在充電和放電循環時晶體體積的顯著變化。該晶體體積的這種重複的大變化可能導致陰極材料的初級和二次顆粒不能夠維持此類應力。在該電極中顆粒破裂和電接觸損失可能發生，並且這最終損害 Li 離子電

池的循環壽命。

為了改進上述的問題，尤其涉及對於 LiNiO_2 安全性的那些，已經引入了不同的摻雜元素，例如電化學不活躍的離子如 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} 和 Al^{3+} （參見例如 US 6,794,085 B2）。然而，這樣一種摻雜策略時常地導致在實際電池中的比容量的減小和較低的功率，並且對於端應用不是較佳的。

更有希望的路線係 Co 和 Mn 代替 Ni（如在 US 2003/0022063 A1 中揭露的），導致具有理想化通式 $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{1-a-b}\text{Mn}_a\text{Co}_b]_{1-x}\text{O}_2$ 的所謂 NMC 類型之組合物。這個理想化的化學式明確地不考慮陽離子混合，該陽離子混合係金屬（通常以二價態的鎳）佔據鋰層中的位點的能力。總體上承認的是 Mn 係四價的，Co 係三價的並且 Ni 攜帶 $2+/3+$ 電荷。微不足道的是示出了有效地為 Ni^{3+} 的鎳離子的分數係：

$$\frac{\left(\frac{1+x}{1-x} - 2a - b\right)}{1-a-b} \text{ 其中 } \frac{1+x}{1-x} \text{ 被稱為鋰與金屬莫耳比。}$$

Ni^{3+} 莫耳含量因此等於：

$$\left(\frac{1+x}{1-x} - 2a - b\right) \times (1-x)。$$

當 Li : M 接近於 1 時，意思係對於 $x \sim 0$ （或 $-0.05 \leq x \leq 0.05$ ），該 Ni^{3+} 莫耳含量係約 $1-2a-b$ 。這個最後的運算式將被認為係在以下實例中計算有效的 Ni^{3+} 含量，其中約定的是“a”代表四價金屬陽離子（實例包括（但不限於） Mn^{4+} 、 Zr^{4+} 或 Ti^{4+} ），並且 b 代表三價金屬陽離子

（實例包括（但不限於） Co^{3+} 和 Al^{3+} ）。同樣，有效 Ni^{3+} 分數的計算可以延伸到考慮摻雜的二價金屬陽離子如 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ；可以示出該含量係藉由 $(1-2a-b)/(1-a-b-c)$ 給出的，其中 c 代表二價陽離子的莫耳含量。

在該等 NMC 材料中，當該有效的 Ni^{3+} 含量增加時，比容量增加，因此從該等材料中可逆地脫嵌的 Li 的量增加。例如，當在 4.2 與 2.7 V 之間針對石墨陽極循環時，受歡迎的組成如 111（111 代表 Ni : Mn : Co 的莫耳比，其中每莫耳產物約 0.1 莫耳 Ni^{3+} ）、532（約 0.2 莫耳 Ni^{3+} ）、622（約 0.4 莫耳 Ni^{3+} ）和 811（約 0.7 莫耳 Ni^{3+} ）典型地具有對應地 150、160、170 和 190 mAh/g 的比放電容量。

當有效的 Ni^{3+} 含量增加時，然後更多的鋰離子可逆地從該等材料中脫出，導致更高的顆粒應變。最終應變將導致顆粒破裂和電極退化，因此加速容量衰減速率並且損害該電池的循環壽命。此外，此類顆粒破裂創建新的暴露表面，該等暴露表面最終將促進在陰極上的副反應，即電解質氧化，並且進一步減少該電池的循環壽命。此類問題對於要求較高功率輸出的系統變得更加關鍵：典型地現代 EV 應用要求優於 1C 並且甚至最高達 5C 的工作 C 倍率（1C = 1h 並且 5C = 12 分鐘以完成全電池充電或放電）。陰極材料必須能夠適應由晶胞的體積變化（由於在較短的時間量內 Li 離子的嵌入和脫嵌）產生的應變。明顯地，難以設計能夠遞送大的比容量（即具有高的有效的

Ni^{3+}) 並且能夠適應較大的應變 (尤其在較大的功率下) 兩者的材料。本發明之目的係提供此類材料。

Li 離子電池的體積能量密度 (以 Wh/L 計) 不僅受陽極電極和陰極電極兩者的比放電容量 (以 mAh/g 計) 的影響, 而且還受該等電極的重量密度 (以 g/cm^3 計) 的影響。在陰極側上, 電極重量密度藉由以下確定:

(i) 陰極材料的固有特性如拍實密度 (TD) 或壓制密度, 以及,

(ii) 電極的生產過程, 例如在壓延或壓制步驟的過程中來增加電極密度。在這樣一個步驟中, 將單軸向應力施加在該電極上以便達到所希望的密度 (或孔隙率) 水平以實現高的體積能量。

本發明目的是提供能夠維持這種應力的陰極材料, 即, 具有在壓力下在製造方法過程中不破裂的並且能夠維持反復的充電-放電循環而不破裂的二次顆粒之材料。

在這個方面, US 2004/023113 A1 涉及陰極粉末的壓縮密度和抗壓強度之確定; 該等實例主要是關於 LiCoO_2 。在壓縮密度的確定中, 在 29.4 MPa 的壓力下壓縮該粉末。與目前的先前技術的電極製作要求相比此類壓力係低約 10 倍並且不代表在此方法過程中陰極材料之行為。

已知的是具有非常緻密的、非團聚的土豆形狀的顆粒的特定形態的 LiCoO_2 可以維持非常高的壓縮應力而不破裂。複合的鋰鎳錳鈷氧化物 (NMC) 具有由初級顆粒團聚

製成的非常不同形態的二次顆粒。此類二次顆粒由於是較佳的斷裂點的顆粒間晶界的出現是更易碎的。雜質如未反應的鹼金屬鹽（氫氧化物、碳酸鹽、硫酸鹽...）在晶界處累積。當全電池在大於 4 V 的電位下工作時，該等未反應的鹽分解並且溶解於該電解質中，使晶界係開放的並且未填充的，這顯著地損害該等二次顆粒的機械耐受性。當在電池中在高功率下（=在高放電 C-倍率下）工作時，包含過量的來源於電極加工的此類 Li 鹽雜質的材料展示了對機械應力較低的耐受性，並且具有差的對於適應由 Li 嵌入和脫出產生的應變的耐受性。通常接受的是有效的 Ni^{3+} 含量越高，雜質越多， LiOH 和 Li_2CO_3 主要在晶界上累積，進一步增加了二次顆粒破裂的傾向。

US 2009/0314985 A1 描述了陰極粉末的抗壓強度並且引入了粒徑分佈的 D10 值在 200 MPa 下壓縮該粉末之後應該改變不大於 1 μm 的概念。這個標準未能適當地描述具有較低 D10 值的材料之行為；尤其當 $\text{D10} < 1 \mu\text{m}$ 時。唯一的實例描述了具有 $\pm 5 \text{ mol\%}$ 的 Ni^{3+} 的 $\text{D50} = 10 \mu\text{m}$ 的 NMC 111 之行為。因為其低的有效的 Ni^{3+} 含量，NMC 111 係較不易碎的 NMC 材料之一。具有較大有效的 Ni^{3+} 含量-和較大比容量-同時保持相對低的二次顆粒脆性的材料對於現代應用是令人希望的。此外，在 US 2009/0314985 A1 中揭露的製造方法對於大規模生產係不現實的：例如描述的是使用氧氣流以及多步驟燒製，從而導致高成本和低生產量兩者。此外，未提及陰極材料的循

環壽命的改進特徵為改進的硬度強度。

【發明內容】

從一第一方面來看，本發明可以提供用於鋰二次電池之粉末狀正電極材料，該材料具有通式 $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{1-a-b-c}\text{M}_a\text{M}'_b\text{M}''_c]_{1-x}\text{O}_{2-z}$ ；

M 係組 Mn、Zr 和 Ti 中的任一種或多種元素，

M' 係組 Al、B 和 Co 中的任一種或多種元素，

M'' 係一種不同於 M 和 M' 的摻雜劑，

x、a、b 和 c 係以 mol 表示，其中 $-0.02 \leq x \leq 0.02$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0.10 \leq (a + b) \leq 0.65$ 並且 $0 \leq z \leq 0.05$ ；並且其中該粉末狀材料的特徵在於具有的 BET 值為 $\leq 0.37 \text{ m}^2/\text{g}$ ， $D_{\max}$ 為 $< 50 \text{ }\mu\text{m}$ ，並且其中該粉末狀材料的特徵在於具有對於 $P = 200 \text{ MPa}$ ，硬度強度指數(HSI) $\Delta \Gamma(P)$ 值為不大於 $100\% + (1-2a-b) \times 160\%$ ，其中

$$\Delta \Gamma(P) = \frac{\Gamma^P(D10_{P=0}) - \Gamma^0(D10_{P=0})}{\Gamma^0(D10_{P=0})} \times 100 \text{ (以\%)}$$

其中 $D10_{P=0}$ 係非限制粉末 (unconstrained powder) ($P = 0 \text{ MPa}$) 的 D10 值， $\Gamma^0(D10_{P=0})$ 係在 $D10_{P=0}$ 下非限制粉末的累積體積粒徑分佈，並且 $\Gamma^P(D10_{P=0})$ 係在 $D10_{P=0}$ 下壓制樣品的累積體積粒徑分佈，其中 P 係以 MPa 表示，以及其中，BET 為比表面積， $D_{\max}$ 為最大粒徑，D10 值表示 10% 之粉末係低於此 D10 值的粒徑。在一實施方式中， $M = \text{Mn}$ 並且 M' 係 Al 和 Co 中的任一種。在另一個實施方式中， $D_{\max} < 45 \text{ }\mu\text{m}$ 。從以下實驗中，清楚的是沒有獲得小於 $0.20 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 值。在一更具體的實施方式中， $1-a-b \geq 0.5$

並且 $1 + x < 1.000$ 。此外，該材料可包含最高達 2 mol% 的 W、Mo、Nb、Zr、或稀土元素。在一個實施方式中，該材料包含第二相 $\text{LiN}_{x'}\text{O}_{y'}$ ，其中 $0 < x' < 1$ 並且 $0 < y' < 2$ ，其中 N 係 W、Mo、Nb、Zr 和稀土元素中的任一種或多種。諸位作者推測使用適當的添加劑或摻雜劑改性的材料可以是特徵為增強的硬度強度以及還有改進的循環壽命。例如添加劑或摻雜劑 T 如 W、Mo、Nb、Zr、或稀土元素就是這種情況。此類 T 元素具有與 Li（例如 Li_2ZrO_3 、 $(\text{Li}_2\text{O})_n(\text{WO}_3)$ ，其中 $n = 1、2、3$ ；或 Li_3NbO_4 ）並且有時還與 $M = \text{Co}、\text{Ni}$ 和 Mn （如在 Li_4MWO_6 化合物中）混合的特性。此類含 T 的混合物係穩定的並且在顆粒的晶界處累積；它引起晶界穩定化，從而提供了對於應力以及在反復的電化學循環過程中更好的機械耐受性。

該材料可具有 Al_2O_3 表面塗層，產生大於 1000 ppm、或甚至大於 2000 ppm 的氧化鋁含量。根據本發明的陰極材料可具有小於 3000 ppm 的 F。在一個實施方式中，該材料可具有低於 0.5 wt%、或低於 0.25 wt%、或甚至低於 0.15 wt% 的 S wt% 含量。

在不同的實施方式中，提供了以下的特徵：

對於 $P = 300 \text{ MPa}$ ， $\Delta \Gamma(P) \leq 150 + (1-2a-b) \times 160\%$ ，
或者

對於 $P = 300 \text{ MPa}$ ， $\Delta \Gamma(P) \leq 125\% + (1-2a-b) \times 100\%$ ，或者

對於 $P = 300 \text{ MPa}$ ， $\Delta \Gamma(P) \leq 180\%$ ，或者

對於 $P = 300 \text{ MPa}$ ， $\Delta \Gamma(P) \leq 140\%$ ，或者

對於 $P = 300 \text{ MPa}$, $\Delta \Gamma(P) \leq 100\%$ 。

對於根據本發明之粉末狀正電極材料

- 在洗滌之後它們可具有 $> 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、或還大於 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 值 ,

- 它們可具有大於 3.0 g/cm^3 、或大於 3.2 g/cm^3 、或還大於 3.4 g/cm^3 的壓制密度 。

- 它們可具有的可溶性鹼含量為 $(\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiOH}) < 0.8 \text{ wt\%}$ 、或 $\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ wt\%} + \text{LiOH wt\%} < 0.5 \text{ wt\%}$ 、或者還有 $\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ wt\%} + \text{LiOH wt\%} < 0.3 \text{ wt\%}$ 。

- 它們可包含實質上不含大於 20 nm 孔隙、或甚至不含大於 10 nm 孔隙的二次顆粒 , 如在圖 9-10 中說明的 。

- 它們可包含含有小於 20 個大於 20 nm 的空隙或甚至小於 10 個大於 20 nm 的空隙的二次顆粒 , 如在圖 9-10 中說明的 。

- 它們可具有如藉由具有 $R-3m$ 空間群的假六方晶格定義的 (104) 峰之 FWHM 值 , 該值係大於 $0.125 \text{ } 2\theta$ 度、或大於 $0.140 \text{ } 2\theta$ 度、或甚至大於 $0.150 \text{ } 2\theta$ 度 。

- 它們可具有如藉由具有 $R-3m$ 空間群的假六方晶格定義的 (015) 峰之 FWHM 值 , 該值大於 $0.125 \text{ } 2\theta$ 度、或大於 $0.140 \text{ } 2\theta$ 度、或甚至大於 $0.150 \text{ } 2\theta$ 度 。

- 它們可具有如藉由具有 $R-3m$ 空間群的假六方晶格定義的 (113) 峰之 FWHM 值 , 該值大於 $0.16 \text{ } 2\theta$ 度、或大於 $0.18 \text{ } 2\theta$ 度、或甚至大於 $0.20 \text{ } 2\theta$ 度 。

根據本發明之陰極材料可具有 $0.1 \text{ C Efad.} \leq (1-2a-b) \times$

10%、或 $0.1C \text{ Efad.} \leq (1-2a-b) \times 5\%$ 、或 $1C \text{ Efad.} \leq (1-2a-b) \times 20\%$ （參見用於電化學測試實驗的詳細說明的部分 a）和 c））。該材料在室溫下在一全電池中可循環至少 1000 次循環、或甚至至少 1500 次循環（具有大於 80% 的保留容量）。該材料在 45°C 下在一全電池中還可循環至少 900 次循環、或甚至至少 1500 次循環（具有大於 80% 的保留容量）。

清楚的是，根據本發明之另外產品實施方式可以藉由組合之前所述不同產品實施方式所涵蓋的特徵提供。

從一第二方面來看，本發明可以提供一種結合進電極中並且具有大於 $3.0 + ((1-2a-b)/2) \text{ g/cm}^3$ 的電極密度之粉末狀正電極材料。

從一第三方面來看，本發明可以提供鋰二次電池，該鋰二次電池包括一包含鋰過渡金屬氧化物的顆粒的正電極活性材料；無 Li 的負電極，插入在該正電極與該負電極之間的隔膜；以及非水性電解質，其中該正電極活性材料的顆粒具有 $\Delta\Gamma(P)$ 值，該值對於 $P = 300 \text{ MPa}$ 不大於 $(1-2a-b) \times 180\%$ ，或者對於 300 MPa 不大於 $2(1-x)(1-a-b) \times 140\%$ 、或者甚至在 300 MPa 下小於 $(1-a-b) \times 100\%$ 。在一實施方式中，該材料具有大於 $0.16 \text{ } 2\theta$ 的 (104) 峰之 FWHM 並且證明了在室溫下至少 1000 次循環、或甚至 1500 次循環（具有大於 80% 的保留容量）。在一實施方式中，該材料具有大於 $0.16 \text{ } 2\theta$ 的 (104) 峰之 FWHM 並且展示了在 45°C 下至少 900 次循環（具有大於 80% 的保

留容量)。

從一第四方面來看，本發明可以提供用於製備根據本發明的粉末狀正電極材料之方法，該材料具有通式 $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{1-a-b-c}\text{M}_a\text{M}'_b\text{M}''_c]_{1-x}\text{O}_{2-z}$ ，並且該方法包括以下步驟：

- 提供一種或多種包含 Ni、M、M'和 M''中的任一種或多種的先質材料和一種包含 Li 的先質材料之混合物，

- 在以°C 表示的溫度 T 下燒結該混合物，其中 $(945-(248*(1-2a-b)) \leq T \leq (985-(248*(1-2a-b)))$ ，由此獲得團聚的顆粒，並且

- 粉碎該等團聚的顆粒從而獲得具有 $\text{BET} \leq 0.37 \text{ m}^2/\text{g}$ 並且 $D_{\text{max}} < 50 \text{ }\mu\text{m}$ 的一種粉末。 D_{max} 或 D_{100} 值係所獲得粉末的最大粒徑。在一實施方式中， $D_{\text{max}} < 45 \text{ }\mu\text{m}$ 。從以下實驗中，清楚的是沒有獲得小於 $0.20 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 值。

在此應該提及的是 US 2011/193013 描述了具有分層的晶體結構的粉末狀鋰過渡金屬氧化物 $\text{Li}_{1+a}\text{M}_{1-a}\text{O}_{2\pm b}\text{M}'_k\text{S}_m$ ，其中 $-0.03 < a < 0.06$ ， $b \approx 0$ ， $0 \leq m \leq 0.6$ ，m 係以 mol% 表示的，M 係一過渡金屬化合物，由至少 95% 的組 Ni、Mn、Co 和 Ti 中的任一種或多種元素組成；M' 存在於該粉末狀氧化物的表面上，並且由組 Ca、Sr、Y、La、Ce 和 Zr 中的任一種或多種元素組成。在過高的溫度下燒製具有 BET 值 $\leq 0.37 \text{ m}^2/\text{g}$ 的產物，導致孔隙率的增加，其導致硬度的減少。

此外，US 2006/233696 描述了粉末狀鋰過渡金屬氧化物，該氧化物具有組成 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 並且藉由在空氣中從混合的過渡金屬先質和 Li_2CO_3 的固相反應製備的，該粉末實際上不含 Li_2CO_3 雜質。在式 $\text{M}=\text{M}'_{1-k}\text{A}_k$ 中，其中在 $0.65 \leq a + b \leq 0.85$ 並且 $0.1 \leq b \leq 0.4$ 的條件下 $\text{M}'=\text{Ni}_{1-a-b}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_a\text{Co}_b$ ；A 係一摻雜劑；並且 $0 \leq k \leq 0.05$ ；並且在 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 的條件下 $x+y=2$ 。所製備的產物的 BET 表面積太高，導致硬度的減小。

最終，在 US 2010/112447 中，正電極活性材料包含一含有鋰以及 Ni、Mn、和 Co 之複合氧化物。Ni 的莫耳比係從 0.45 至 0.65，並且 Mn 的莫耳比係從 0.15 至 0.35。該正電極活性材料在 60 MPa 的壓縮下具有 3.3 g/cm^3 或更大並且 4.3 g/cm^3 或更小的壓制密度。該正電極活性材料在 60 MPa 的壓縮下具有 $100 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 或更大並且小於 $1000 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 的體積電阻率。然而所揭露的材料具有 1 : 1.03 或更大、或 1 : 0.95 的 $(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co}) : \text{Li}$ 比率。這個比率或者太高或者太低來允許獲得具有所希望的硬度的產物。

【圖式簡單說明】

圖 1：隨單軸向應力 P（對於實例 1， $P = 0、100、200$ 和 300 MPa ）而變化的累積粒徑分佈 Γ^P 之發展。

圖 2：隨單軸向應力 P（對於實例 1， $P = 0、100、200$ 和 300 MPa ）而變化的累積粒徑分佈 Γ^P 的發展之放

大，並且示出了確定 $\Gamma^P(D10_{P=0})$ 的步驟。

圖 3：當在 4.2 與 2.7 V 之間循環時，在室溫下 EX1、EX2 和 CEX1 的全電池循環壽命。隨循環數（#）而變化的保留容量（以最初放電容量的%計）之發展。

圖 4：當在 4.2 與 2.7 V 之間循環時，在 45°C 下 EX1、EX2 和 CEX1 的全電池循環壽命。隨循環數而變化的保留容量（以最初放電容量的%計）之發展。

圖 5：實例 1（a）、實例 2（b）和對照實例 1（c）的二次顆粒之截面 SEM 和 SEM。

圖 6：當在 4.2 與 2.7 V 之間循環時，在室溫下 EX3、EX4 和 CEX2 的全電池循環壽命。隨循環數（#）而變化的保留容量（以最初放電容量的%計）之發展。

圖 7：當在 4.2 與 2.7 V 之間循環時，在 45°C 下 EX3、EX4 和 CEX2 的全電池循環壽命。隨循環數（#）而變化的保留容量（以最初放電容量的%計）之發展。

圖 8：實例 3（頂部）和對照實例 2（底部）的二次顆粒的 SEM。

圖 9：實例 3（頂部）、實例 4（中間）和對照實例 2（底部）的二次顆粒之截面 SEM。

圖 10：實例 5（a）、實例 6（b）和對照實例 7（c）的二次顆粒之截面 SEM 和 SEM。

圖 11：當在 4.2 與 2.7 V 之間循環時，在室溫下 EX8、EX9 和 EX10 的全電池循環壽命。隨循環數（#）而變化的保留容量（以最初放電容量的%計）之發展。

圖 12：當在 4.2 與 2.7 V 之間循環時，在 45°C 下 EX8、EX9 和 EX10 的全電池循環壽命。隨循環數（#）而變化的保留容量（以最初放電容量的 % 計）之發展。

圖 13：實例 8（a）、實例 9（b）和實例 10（c）的二次顆粒之 SEM。

圖 14：示出了隨 2θ （度）而變化的衍射強度（計數）的實例 1 之 XRD 圖案。指示了 α -NaFeO₂ 晶胞（空間群 R-3m）的 003、104、015、018、110 和 113 反射的位置。

圖 15：實例 1 的 018、110 和 113 峰在 63-70 2θ 範圍內的 pseudo-Voigt 分解之實例。空心點係在減去 $K\alpha_2$ 之後的實驗數據 $I_{\text{觀察}}$ ，黑色實線係使用 3 個 pseudo-Voigt 函數擬合的輪廓 $I_{\text{計算}}$ 並且虛線代表 $(I_{\text{觀察}} - I_{\text{計算}})$ 的量。

【實施方式】

詳細說明

本發明提供了能夠在電極製作過程中維持大的機械應力並且在要求功率的應用中維持電化學應力之陰極材料。此類陰極材料在室溫和 45°C 兩者下在全電池中具有改進的循環壽命。因此，根據本發明之材料提供了重要的優點，如：

- 促進電極生產過程的先前技術水平之電極密度：陰極材料二次顆粒能夠在電極製造過程中維持高的單軸向應力，具有基本上較低的斷裂和破裂的危險，

- 循環壽命的增加：該等陰極材料的二次顆粒在電極製造之後並且在高 C-倍率下電化學循環時示出了基本上較低的斷裂和破裂，並且在該電極內維持了在該等陰極二次顆粒、黏合劑、導電劑與集電體之間的良好接觸，以及，

- 在高溫下改進的循環壽命。在電極壓制之後並且由於在循環時的顆粒破裂，使根據本發明能夠維持較高應力的陰極活性材料的 BET 增加最小化，並且因此這限制了表面暴露，在該表面暴露處發生副反應如在較高的電壓下電解質氧化。

用於製備根據本發明的材料之方法通常是已知的，但是它係藉由適當選擇參數如在一單步煮製過程中的燒結溫度和 Li/金屬比率（在很大程度上取決於在化合物中的 Ni^{3+} 含量），可以實現優越的硬度和其他特徵。實際上，該煮製步驟的燒結溫度受限於 $(985-(248*(1-2a-b)))^{\circ}\text{C}$ ，並且該 Li : M 比率 $(=(1+x)/(1-x))$ 係在 0.98 與 1.02 之間。還可以建立如 $(945-(248*(1-2a-b)))^{\circ}\text{C}$ 的最小燒結溫度以確保完成在先質之間的反應。發現用於限制燒結溫度的理由係溫度對顆粒的內孔隙率的直接影響。當該 Li : M 比率低於 0.98 時，由於位於 Li 位點上的 Ni 的量顯著增加，存在容量的嚴重下降。當該 Li : M 比率大於 1.02 時，該可溶性鹼含量增加，導致像在全電池中的嚴重的氣體產生問題，如在 WO 2012/107313 中討論的。

對於該方法還重要的是：在燒結之後將團聚的顆粒柔

和地粉碎或研磨以確保適當的硬度，並且，由於該研磨增加 BET 值，柔和地研磨意思係所研磨的產物的 BET 可以受限於 $\leq 0.37 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由於粉碎和研磨可導致非常高的 $D_{\max}$ （係最大的粒徑）值，從而嚴重地阻礙該容量，該研磨可以被控制以引起 $D_{\max} < 50 \text{ }\mu\text{m}$ 。

實驗概述

a) 評價鈕扣電池中的電化學特性

如下製備電極：將約 27.27 wt.% 的活性陰極材料、1.52 wt.% 的聚偏二氟乙烯聚合物（KF 聚合物 L #9305，吳羽美國公司（Kureha America Inc.））、1.52 wt.% 的導電炭黑（Super P，埃赫曼康密勞公司（Erachem Comilog Inc.））以及 69.70 wt.% 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）（來自西格瑪-奧德里奇公司（Sigma-Aldrich））藉由高速均化器緊密地混合。然後將該漿料在鋁箔上藉由一帶式流延法鋪成薄層（典型地 100 微米厚）。在蒸發該 NMP 溶劑之後，藉由使用 40 微米的間隔的輥式壓制機加工該流延膜。使用圓形的模口切刀（測量直徑 14 mm）由該膜沖出電極。然後將該等電極在 90°C 下乾燥過夜。隨後稱量該等電極以確定活性材料載量。典型地，該等電極含有 90 wt.% 的活性材料，其中活性材料載量為約 17 mg（約 $11 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ）。然後將該等電極放進充氬的手套箱並且組裝在 2325 型鈕扣電池體內。該陽極係一具有 500 微米厚度的鋰箔（來源：荷森（Hosen））；該隔膜係 Tonen

20MMS 微孔聚乙烯膜。該鈕扣電池填充有 1 M 的溶解在碳酸仲乙酯和碳酸二甲酯呈 1 : 2 的體積比率的混合物中的 LiPF_6 的溶液（來源：泰科諾賽美材料株式會社（Techno Semichem Co.））。

在 25°C 下使用 Toscat-3100 電腦控制的恆電流循環台（來自日本東洋（Toyo））循環每個電池。在表 8 中詳細說明了用於評價 EX1、EX2、EX3、EX4、CEX1 和 CEX2 的鈕扣電池測試程序 1。在表 9 中詳細說明了用於評價 EX5、EX6、EX7、EX8、EX9 和 EX10 的鈕扣電池程序 2。這兩個程序都使用 160 mA/g 的 1C 電流定義並且包括如下 3 個部分：

（i）部分 I 係在 0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C 和 3C 下在 4.3~3.0 V/Li 金屬視窗範圍內的倍率性能的評價。除了初始充電容量 CQ1 和放電容量 DQ1 係以恆電流模式（CC）測量的第一次循環之外，所有隨後的循環特徵為在充電過程中使用 0.05C 的結束電流標準的恆定電流-恆定電壓。在每一次充電和放電之間允許對於第一次循環 30 分鐘的停止時間並且對於所有隨後的循環 10 分鐘的停止時間。

不可逆容量 Q_{irr} 以 % 表示為：
$$Q_{irr} = \frac{(CQ1 - DQ1)}{CQ1} \times 100 (\%)$$

在 0.2C、0.5C、1C、2C 和 3C 下的倍率性能表示為在保留的放電容量 DQ_n （其中 $n = 2、3、4、5$ 和 6 對應地 $nC = 0.2C、0.5C、1C、2C$ 和 $3C$ ）之間的比率，如下：
$$nC - rate = \frac{DQ_n}{DQ_1} \times 100 (\%)$$
，例如 3C-倍率（以 % 計）=

$(DQ_6/DQ_1) \times 100$ 。

(ii) 部分 II 係在 1C 下的循環壽命的評價。鈕扣電池程序 1 和 2 僅僅區別在於充電截止電壓，對於程序 1 和 2 對應地是 4.5 V 和 4.3 V/Li 金屬。在 4.5 V/Li 金屬下的放電容量係在 0.1C 下循環 7 下和 1C 下循環 8 下測量的。在 0.1C 和 1C 下的容量衰減如下計算並且每 100 次循環以 % 表示：

$$0.1C \text{ QFad.} = \left(1 - \frac{DQ_{34}}{CQ_7}\right) \times \frac{10000}{27} \text{ 以 \% 計 / 100 次循環,}$$

$$1C \text{ QFad.} = \left(1 - \frac{DQ_{35}}{CQ_7}\right) \times \frac{10000}{27} \text{ 以 \% 計 / 100 次循環。}$$

在 0.1C 和 1C 下的能量衰減如下計算並且每 100 次循環以 % 表示。 $\bar{V}_n$ 係在循環 n 下的平均電壓。

$$0.1C \text{ EFad.} = \left(1 - \frac{DQ_{34} \times \bar{V}_{34}}{CQ_7 \times \bar{V}_7}\right) \times \frac{10000}{27} \text{ 以 \% 計 / 100 次循環,}$$

$$1C \text{ EFad.} = \left(1 - \frac{DQ_{35} \times \bar{V}_{35}}{CQ_7 \times \bar{V}_7}\right) \times \frac{10000}{27} \text{ 以 \% 計 / 100 次循環。}$$

(iii) 部分 III 係在 4.5 與 3.0 V/Li 金屬之間使用 1C-倍率充電和 1C-倍率放電的加速的循環壽命實驗。

容量和能量衰減如下計算：

$$1C/1C \text{ QFad.} = \left(1 - \frac{DQ_{60}}{CQ_{36}}\right) \times \frac{10000}{27} \text{ 以 \% 計 / 100 次循環,}$$

$$1C/1C \text{ EFad.} = \left(1 - \frac{DQ_{60} \times \bar{V}_{60}}{CQ_{36} \times \bar{V}_{36}}\right) \times \frac{10000}{27} \text{ 以 \% 計 / 100 次循環,}$$

b) 全電池製造

650 mAh 的袋型電池製備如下：如以上描述的製備正電極活性材料粉末，將作為正電極導電劑的超導炭黑 (Super-P) (從特密高公司 (Timcal) 可商購的 Super-P™ Li) 和石墨 (從特密高公司可商購的 KS-6) 以及作為正電極黏合劑的聚偏二氟乙烯 (從吳羽公司 (Kureha) 可

商購的 PVdF 1710) 添加到作為分散介質的 NMP (N-甲基-2-吡咯啉酮) 中，使得該正電極活性材料粉末、該正電極導電劑、與該正電極黏合劑的質量比設定為 92/3/1/4。此後，捏合該混合物來製備正電極混合物漿料。然後將所產生的正電極混合物漿料施加在由 15 μm 厚的鋁箔製成的正電極集電體的兩側上。所施加的面積的寬度係 43 mm 並且長度係 450 mm。典型的陰極活性材料載量係 13.9 mg/cm^2 。然後乾燥該電極並且使用 100 Kgf 的壓力壓延該電極。典型的電極密度係 3.2 g/cm^3 。此外，將充當正電極集電體接片 (tab) 的鋁板電弧焊接到該正電極的末端部分上。

使用可商購的負電極。簡言之，將以 96/2/2 質量比的石墨、CMC (羧基-甲基-纖維素-鈉) 和 SBR (苯乙烯-丁二烯-橡膠) 之混合物施加在銅箔的兩側上。將充當負電極集電體接片的鋁板電弧焊接到該負電極的末端部分上。典型的用於電池平衡的陰極和陽極放電容量比率係 0.75。藉由在以 1 : 2 的體積比的 EC (碳酸伸乙酯) 和 DEC (碳酸二乙酯) 的混合溶劑中以 1.0 mol/L 的濃度溶解六氟磷酸鋰 (LiPF_6) 鹽獲得了非水性電解質。

使用捲繞芯棒成螺旋形地纏繞一正電極片、負電極片、以及在它們之間插入的由 20 μm 厚度的微孔聚合物膜 (從卡爾格德 (Celgard) 可商購的 Celgard® 2320) 製成的隔膜片，以便獲得成螺旋形地纏繞的電極元件。然後在具有 -50°C 的露點的乾空氣室中將所纏繞的電極元件和該

電解質放入一鋁層壓的小袋中，使得製備了平的袋型鋰二次電池。當充電到 4.20 V 時，該二次電池的設計容量係 650 mAh。在室溫下浸漬非水性電解質溶液 8 小時。同樣在室溫下，將該電池預充電其理論容量的 15% 並且老化 1 天。然後使用 -760 mm Hg 的壓力脫氣該電池 30 秒，並且密封該鋁袋。如下製備該電池用於使用：使用 0.2C（其中 $1C = 650 \text{ mA}$ ）的電流以 CC 模式（恆定電流）充電該電池直到 4.2 V 然後 CV 模式（恆定電壓）直到到達 C/20 的截止電流，之後以 CC 模式以 0.5C 倍率放電直到下降到 2.7 V 的截止電壓。

c) 循環壽命實驗

在以下條件下在 25°C 和 45°C 兩者下將該鋰二次全電池電池組充電和放電若干次以確定它們的充電-放電循環性能：

- 以 CC 模式在 1C 倍率下進行充電直到 4.2 V，然後 CV 模式直到達到 C/20，
- 然後將該電池設定為停止 10 min，
- 以 CC 模式在 1C 倍率下完成放電直到 2.7 V，
- 然後將該電池設定為停止 10 min，
- 進行充電-放電循環直到該電池達到 80% 的保留容量。每 100 次循環，在 0.2C 倍率下以 CC 模式完成放電直到 2.7 V。

在第 n 次循環下的保留容量計算為在循環 n 下所獲得的放電容量與在循環 1 下所獲得的放電容量的比率。

d) XRD

XRD 圖案係在一 Rigaku D/MAX 2200 PC X 射線衍射儀上以 0.02 度的步長在 17-144 2θ 範圍內記錄的。掃描速度設定為每分鐘 1.0 度。具有 $\theta/2\theta$ Bragg Brentano 幾何學的測角儀具有 185 mm 的半徑。銅靶 X 射線管係在 40 KV 和 40 mA 下操作。衍射束單色儀（基於彎曲的石墨晶體）被用於去除 KBeta Cu 輻射。所收集的 XRD 圖案包括使用常規的閃爍計數器檢測器具有以 $\frac{1}{2}$ 的 $I\alpha_2/I\alpha_1$ 強度比的典型的波長 $K\alpha_1 = 1.5405 \text{ \AA}$ 和 $K\alpha_2 = 1.5443 \text{ \AA}$ 的 $K\alpha$ Cu 輻射。入射光束光學設置包括 10 mm 發散高度限制的狹縫（DHLS）、1 度發散狹縫（DS）和 5 度豎直索勒狹縫。衍射光束光學設置包括 1 度反散射狹縫（SS）、5 度豎直索勒狹縫和 0.3 mm 接收狹縫（RS）。不同材料的結晶度係從（003）和（104）峰的半峰全寬（FWHM）計算的，其中 hkl 密勒指數（miller indices）對應於具有 R-3m 空間群的 O3 類型六方晶格，如由 J.J. Braconnier、C. Delmas、C. Fouassier、和 P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull.（材料研究報告）15，1797（1980）定義的。藉由對於（003）和（104）峰對應地在 17 與 20 之間的 2θ 以及在 43 與 43.5 之間的 2θ 使用如在來自日本理學（Rigaku）的“積分分析 v6.0”軟體中實施的 Sonneveld-Visser 演算法進一步減去背景貢獻並且消除 $K\alpha_2$ 確定 FWHM 上。

已經使用如下 pseudo-Voigt 函數在消除 $K\alpha_2$ 之後藉由局部擬合實驗強度 I_{obs} 計算了 015、018、110 和 113 反

射的 FWHM :

$$I_{\text{calc.}}(2\theta) = I_0 + \sum_{i=1}^n I_i \left(\mu_i \left(\frac{2}{\pi} \right) \left(\frac{FWHM_i}{4(2\theta - 2\theta_{0,i})^2 + FWHM_i^2} \right) + (1 - \mu_i) \frac{\sqrt{4\ln(2)}}{\sqrt{\pi}FWHM_i} e^{\left(-\frac{4\ln(2)}{FWHM_i^2} (2\theta - 2\theta_{0,i})^2 \right)} \right)$$

其中 :

I_0 係背景值 (以計數計) ,

n 係在間距上所考慮的衍射峰的數目 ,

I_i 、 μ_i 、 $2\theta_{0,i}$ 和 $FWHM_i$ 對應地是峰 i (其中 $i = 1 \dots n$) 的 pseudo-Voigt 分佈的高度 (以計數計) 、 Lorentzian-Gaussian 混合比率、 $2\theta_0$ 位置 (以 2θ 度計) 和 FWHM (以 2θ 度計) 。

在 $63 \sim 70$ 2θ 範圍上使用 $n = 3$ 個峰擬合的這樣 pseudo-Voigt 的實例示出於圖 15 中。018、110 和 113 峰與平方相關係數 R^2 很好地擬合，超過 99.5%。諸位作者強調在這樣條件下的 FWHM 確定係一繁瑣的操作並且可以使用大量不同的學術/開放式/商業的軟體完成。

e) 材料硬度評價

材料硬度係藉由在單軸向應力下的粒徑發展估算的，如下：

- 將陰極活性材料放入不銹鋼造粒模 (pellet die) 中並且施加 100、200 和 300 MPa 的單軸向壓力。然後使用手指輕輕地散開所獲得的粒料以獲得用於鐳射粒徑分佈測量的疏鬆的粉末。使用強解聚方法 (如瑪瑙研鉢) 不適合

於這個步驟，因為該等顆粒將進一步破碎並且細顆粒的分數將增加。

- 在將粉末分散在水性介質之後，該鐳射粒徑分佈使用 Malvern Mastersizer 2000（具有 Hydro 2000 MU 濕分散附件）測量。為了改進該粉末在該水性介質中的分散，施用足夠的超音波輻照，對於 12 的超音波位移典型地 1 分鐘，並且攪拌並且引入一適當的表面活性劑。

- 硬度強度指數(HSI)定義如下：

$$\Delta\Gamma(P) = \frac{\Gamma^P(D10_{P=0}) - \Gamma^0(D10_{P=0})}{\Gamma^0(D10_{P=0})} \times 100 \text{ (以 \%)}$$

其中：

- $D10_{P=0}$ 係非限制粉末（ $P = 0 \text{ MPa}$ ）的 $D10$ 值，
- $\Gamma^0(D10_{P=0})$ 係在 $D10_{P=0}$ 下非限制粉末的累積體積粒徑分佈。注意，根據定義 $\Gamma^0(D10_{P=0})$ 總是等於 10%。
- $\Gamma^P(D10_{P=0})$ 係在 $D10_{P=0}$ 下使用 $P = 100$ 、200 和 300 MPa 壓制樣品的累積體積粒徑分佈。這個值可以藉由在圖上直接讀數或藉由使用擬合函數的局部近似確定。

在單軸向壓縮應力之後 $\Gamma^P(D10_{P=0})$ 值的增加係顆粒已經破裂成更小顆粒的直接證據。 $\Delta \Gamma(P)$ 係與 $\Gamma^0(D10_{P=0})$ 相比 $\Gamma^P(D10_{P=0})$ 的相對增加並且以 % 表示。因此在 $\Gamma^P(D10_{P=0})$ 上的變化和 $\Delta \Gamma(P)$ 係用於確定根據本發明之陰極粉末的 HSI 的定量測量。對於實例 1，隨單軸向應力而變化的累積粒徑的此類發展示出於圖 1 中，並且在圖 2 中更明確（還參見以下）。在一實施方式中，根據本發明之

粉末狀鋰混合的金屬氧化物具有增加了不大於 $100\% + (1-2a-b) \times 160\%$ (在 200 MPa 下)、在另一個實施方式中 $150\% + (1-2a-b) \times 160\%$ (在 300 MPa 下) 並且在再另一個實施方式中 $125\% + (1-2a-b) \times 100\%$ (在 300 MPa 下) 的 $\Delta \Gamma(P)$ 值；其中在陰極化合物 $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{1-a-b-c}\text{M}_a\text{M}'_b\text{M}''_c]_{1-x}\text{O}_{2-z}$ 中， a 和 b 係對應地是 Mn 和 Co 的莫耳含量。

f) 壓制密度

如下測量壓制密度：將 3 克粉末填充到具有 1.300 cm 直徑 “d” 的造粒模中。施加 2.8 噸（對應於 207 MPa 的壓力）的單軸向荷載持續 30 秒。在釋放該荷載之後，測量所壓制粉末的厚度 “t”。然後如下計算球粒密度：

$$3/(\pi \times (d/2)^2 \times t), \text{ 以 } \text{g/cm}^3 \text{ 計。}$$

此外，測量了在 300 MPa 荷載下的粉末的密度並且給出了關於由於二次顆粒破裂成更小的顆粒的壓制密度增加的資訊。具體地，更小的顆粒藉由填充二次顆粒填料的空隙而增加了表觀密度。二次顆粒破裂並且創造的細粉越多，密度越大。這個特性在表中被列為在 300 MPa 下的密度並且如下計算： $3/(\pi \times (d/2)^2 \times t)$ ，以 g/cm^3 計；其中 “d” 係該模口的直徑（等於 1.3 cm）並且 “t” 係在 300 MPa 荷載下該粒料的厚度。

g) BET 比表面積

該比表面積採用布魯諾爾-埃米特-泰勒（Brunauer-Emmett-Teller）（BET）法使用 Micromeritics Tristar 3000 測量。在測量之前，將 3 g 粉末樣品在 300°C 下真空

乾燥持續 1 h，以便去除吸附的物種。“真實的” BET 如下測量：將 10 g 粉末樣品浸入至 100 g 水中並且室溫下攪拌 10 分鐘。然後使用具有抽吸的布氏過濾去除水溶液。收集洗滌的粉末並且在 120°C 下乾燥 3 h。然後使用與同前相同的實驗條件測量洗滌的粉末的真實的 BET。一旦所有的 Li 鹽（如 LiOH、Li₂CO₃、Li₂SO₄、...）在高於 4 V 的電位下已經溶解於該電解質中，真實的 BET 被認為代表了在全電池中看到的 BET。在這種情況下，寶貴的定性資訊在顆粒的微孔性上給出；例如預期的是孔越小，真實的 BET 越大。

h) 殘餘 Li₂CO₃ 和 LiOH 滴定

鹼含量係一材料表面特性，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（隨著鹼性化合物溶解），並且該鹼藉由 pH 滴定來定量。滴定的結果係“可溶性鹼含量”（SBC）。可以如下測量可溶性鹼的含量：當 Ni³⁺含量 < 0.4 時將 100 ml 去離子水添加到 20 g 的陰極粉末中並且當 Ni³⁺含量 ≥ 0.4 時將 100 ml 去離子水添加到 4 g 的陰極粉末中，隨後攪拌 10 分鐘。然後藉由使用具有抽吸的布氏過濾去除水溶液，由此獲得 > 90 g 的包含可溶性鹼的澄清溶液。在攪拌下在以 0.5 ml/min 的速率添加 0.1 M HCl 的過程中藉由記錄 pH 特徵曲線直到 pH 達到 3 滴定可溶性鹼之含量。藉由滴定以低濃度溶解在去離子水中的 LiOH 和 Li₂CO₃ 的

適合的混合物獲得了基準電壓特徵曲線。在幾乎所有的情況下，觀察到兩個不同的平臺。具有在 pH 8~9 之間的端點 γ_1 （以 mL 計）的上平臺係 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ 接著是 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ，具有在 pH 4~6 之間的端點 γ_2 （以 mL 計）的下平臺是 $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ 。在第一和第二平臺 γ_1 之間的拐點以及在第二平臺 γ_2 之後的拐點是從該 pH 特徵曲線的導數 dpH/dVol 的相應的最小值獲得的。該第二拐點總體上接近於 pH 4.7。然後以 LiOH 和 Li_2CO_3 重量百分數表示的結果如下：

$$\begin{aligned}\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ wt\%} &= \frac{73.8909}{1000} \times (\gamma_2 - \gamma_1); \\ \text{LiOH wt\%} &= \frac{23.9483}{1000} \times (2 \times \gamma_1 - \gamma_2)^\circ.\end{aligned}$$

i) 用於硫滴定的 ICP

使用 Agilent 720 系列設備使用電感耦合電漿原子發射光譜法（ICP-OES）測量硫含量。分析結果以重量百分數表示。

在以下實例中進一步對本發明進行說明：

實例 1

藉由使用常規的高溫燒結製備實例 1（EX 1）的粉末狀陰極材料。以 1.01 的 Li : M 莫耳比混合 Li_2CO_3 （凱密特爾（Chemetall））和具有 5/3/2 的 Ni/Mn/Co 莫耳比的優美科公司（Umicore）大量生產的金屬羥基氧化物先質，產生 $\text{Li}_{1.005}\text{Ni}_{0.498}\text{Mn}_{0.299}\text{Co}_{0.199}\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_{1.005}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]_{0.995}\text{O}_2$ 的通用組成。使用試用規模的裝置使該混合物在 910°C 的

溫度下反應持續 10 小時。然後將燒結的餅粉碎並且分類以便獲得非團聚粉末，其中平均粒徑 D50 為 $9.9\ \mu\text{m}$ 。

電化學和物理特性示出於表 1 至 7 中。

實例 2

藉由使用常規的高溫燒結製備實例 2 (EX 2) 的粉末狀陰極材料。以 1.01 的 Li : M 莫耳比混合 Li_2CO_3 (凱密特爾) 和具有 5/3/2 的 Ni/Mn/Co 莫耳比的優美科公司大量生產的金屬羥基氧化物先質，產生 $\text{Li}_{1.005}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]_{0.995}\text{O}_2$ 的通用組成。使用試用規模的裝置使該混合物在 930°C 的溫度下反應持續 10 小時。然後將燒結的餅粉碎並且分類以便獲得非團聚粉末，其中平均粒徑 D50 為 $10\ \mu\text{m}$ 。

電化學和物理特性示出於表 1 至 7 中。

對照實例 1：

藉由使用常規的高溫燒結製備對照實例 1 (CEX 1) 的粉末狀陰極材料。以 1.01 的 Li : M 莫耳比混合 Li_2CO_3 (凱密特爾) 和具有 5/3/2 的 Ni/Mn/Co 莫耳比的優美科公司大量生產的金屬羥基氧化物先質，產生 $\text{Li}_{1.005}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]_{0.995}\text{O}_2$ 的通用組成。使用試用規模的裝置使該混合物在 950°C 的溫度下反應持續 10 小時。然後將燒結的餅粉碎並且分類以便獲得非團聚粉末，其中平均粒徑 D50 為 $10\ \mu\text{m}$ 。

電化學和物理特性示出於表 1 至 7 中。

實例 3

藉由使用常規的高溫燒結製備實例 3 (EX 3) 的粉末狀陰極材料。以 1.01 的 Li : M 莫耳比混合 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (SQM) 和具有 6/2/2 的 Ni/Mn/Co 莫耳比的優美科公司大量生產的金屬羥基氧化物先質，產生 $\text{Li}_{1.005}\text{Ni}_{0.597}\text{Mn}_{0.199}\text{Co}_{0.199}\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_{1.005}[\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}]_{0.995}\text{O}_2$ 的通用組成。使用試用規模的裝置使該混合物在 860°C 的溫度下反應持續 10 小時。然後將燒結的餅粉碎並且分類以便獲得非團聚粉末，其中平均粒徑 D50 為 $11.6 \mu\text{m}$ 。

電化學和物理特性示出於表 1 至 7 中。

實例 4

藉由使用常規的高溫燒結製備實例 4 (EX 4) 的粉末狀陰極材料。以 1.01 的 Li : M 莫耳比混合 Li_2CO_3 (凱密特爾) 和具有 6/2/2 的 Ni/Mn/Co 莫耳比的優美科公司大量生產的金屬羥基氧化物先質，產生 $\text{Li}_{1.005}[\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}]_{0.995}\text{O}_2$ 的通用組成。使用試用規模的裝置使該混合物在 870°C 的溫度下反應持續 10 小時。然後將燒結的餅粉碎並且分類以便獲得非團聚粉末，其中平均粒徑 D50 為 $12.8 \mu\text{m}$ 。

電化學和物理特性示出於表 1 至 7 中。

對照實例 2：

藉由使用常規的高溫燒結製備對照實例 2 (CEX 2) 的粉末狀陰極材料。以 1.01 的 Li : M 莫耳比混合 Li_2CO_3 (凱密特爾) 和具有 6/2/2 的 Ni/Mn/Co 莫耳比的優美科公司大量生產的金屬羥基氧化物先質，產生 $\text{Li}_{1.005}[\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}]_{0.995}\text{O}_2$ 的通用組成。使用試用規模的裝置使該混合物在 890°C 的溫度下反應持續 10 小時。然後將燒結的餅粉碎並且分類以便獲得非團聚粉末，其中平均粒徑 D50 為 $12.8\ \mu\text{m}$ 。

電化學和物理特性示出於表 1 至 7 中。

實例 5、6 和 7

該等實例將證明顆粒脆性和循環壽命可以藉由改變 Li : M 組成受到影響。藉由使用常規的高溫燒結製備實例 5、6 和 7 (EX 5、6 和 7) 的粉末狀陰極材料。混合 Al_2O_3 粉末、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (SQM) 和具有 84.2/15.8 的 Ni/Co 莫耳比的優美科公司大量生產的 Ni、Co 羥基氧化物先質，以便實現對於 EX5、EX6 和 EX7 對應地 81.7/15.3/3.0 的 Ni/Co/Al 莫耳比和等於 0.98、1.00 和 1.02 的 Li : M。在 775°C 的溫度下在 O_2 流 ($4\ \text{m}^3/\text{Kg}$) 中使用實驗室規模的設備進行熱處理持續 10 小時。然後將燒結的餅粉碎並且分類以便獲得非團聚粉末，其中平均粒徑 D50 為約 12 至 $13\ \mu\text{m}$ 。電化學和物理特性示出於表 1 至 7 中。截面 SEM 和顆粒 SEM 示出於圖 8 中。

實例 8、9 和 10

該等實例將證明顆粒脆性和循環壽命可以藉由改變 Li : M 組成和摻雜劑濃度受到影響。藉由使用常規的高溫燒結製備實例 8、9 和 10 (EX 8、9 和 10) 的粉末狀陰極材料。混合 Al_2O_3 粉末、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (SQM) 和具有 84.2/15.8 的 Ni/Co 莫耳比的優美科公司大量生產的 Ni-Co 羥基氧化物先質，以便實現對於 EX8 和 EX9 對應地 81.7/15.3/3.0 的 Ni/Co/Al 莫耳比和等於 0.98 和 1.00 的 Li : M 並且對於 EX10 的 82.8/15.5/1.7 的 Ni/Co/Al 莫耳比和等於 1.00 的 Li : M。在 775°C 的溫度下在 O_2 流 ($4 \text{ m}^3/\text{Kg}$) 中使用中試規模的設備進行熱處理持續 10 小時。然後將燒結的餅粉碎並且分類以便獲得非團聚粉末，其中平均粒徑 D50 為約 12 至 13 μm 。電化學和物理特性示出於表 1-7 中。室溫和 45°C 的全電池性能對應地在圖 11 和 12 中示出。顆粒 SEM 在圖 13 中示出。

實例 11、12、13、14 和 15

藉由以 1.01 的 Li : M 莫耳比混合 Li_2CO_3 (凱密特爾) 和具有 5/3/2 的 Ni/Mn/Co 莫耳比的優美科公司大量生產的金屬羥基氧化物先質製備 200 g 的陰極材料並且使用馬弗爐在 910°C 下使該混合物反應 10 小時。該通用組成係 $\text{Li}_{1.010}\text{Ni}_{0.495}\text{Mn}_{0.297}\text{Co}_{0.198}\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_{1.010}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]_{0.990}\text{O}_2$ 。

然後將燒結的餅粉碎並且使用 270 目尺寸篩 ($53 \mu\text{m}$)

開口) 篩分 20 g 粉碎的產物，產生實例 11 (EX11)。
 $D_{\max} = D_{100}$ 係 799.5 μm 並且如不經過該篩的材料的重量部分確定的篩上粒分數 (oversize fraction) 係 60.7%。
 BET 係 0.250 m^2/g 。

使用 Cremania CG-01 150W 研磨機研磨 20 g 粉碎的產物 15 秒，產生實例 12 (EX12)。 $D_{\max}$ 係 38.7 μm 並且如不經過該篩的材料的重量部分確定的篩上粒分數係 9.0%。BET 係 0.299 m^2/g 。

使用 Cremania CG-01 150W 研磨機研磨 20 g 粉碎的產物 30 秒，產生實例 13 (EX13)。 $D_{\max}$ 係 38.2 μm 並且如不經過該篩的材料的重量部分確定的篩上粒分數係 6.2%。BET 係 0.294 m^2/g 。

使用 Cremania CG-01 150W 研磨機研磨 20 g 粉碎的產物 60 秒，產生實例 14 (EX14)。 $D_{\max}$ 係 33.1 μm 並且如不經過該篩的材料的重量部分確定的篩上粒分數係 4.4%。BET 係 0.343 m^2/g 。

使用 Cremania CG-01 150W 研磨機研磨 20 g 粉碎的產物 300 秒，產生實例 15 (EX15)。 $D_{\max}$ 係 32.0 μm 並且如不經過該篩的材料的重量部分確定的篩上粒分數係 0.0%。BET 係 0.821 m^2/g 。

EX11 至 EX15 的物理特性在表 10 中示出。

由於團聚的顆粒，粉碎的產物 EX11 具有最低的 BET 和最大的篩上粒分數以及最大的 $D_{\max}$ 值。EX11 具有提供低的產品生產量 (由於大的篩上粒分數) 和差的製成均

勻電極的能力（由於大尺寸的團聚體）的問題。因此 EX11 不適合於作為鋰電池陰極材料的應用並且要求適當的解聚。

藉由增加研磨時間（從 15 至 300 秒）製備 EX12 至 EX15，其結果係篩上粒分數和 D_{max} 連續減小並且 BET 連續增加。篩上粒部分的減少係一積極作用，因為產品生產量增加。然而，BET 增加不是令人希望的，因為與電解質的寄生反應速率增加。特別地，諸位作者預期由於 BET 表面增加在 EX15 中的副反應將比在 EX14 中的進行的快約 2.4 倍。因此，在本發明的實施方式中，僅僅研磨條件的特定選擇允許控制 D_{max} 、BET 和篩上粒分數。

討論：

EX1、EX2 和 CEX1

具體地 EX1、EX2 和 CEX1 的特徵為具有不同的 $\Delta\Gamma(P = 300 \text{ MPa})$ 值，從 83.7%（對於 EX1）、116.4%（對於 EX2）增加至 266.4%（對於 CEX1）（在 EX1 的情況下表 3 中的數據係衍生自圖 1 和 2，對於 EX2 與 CEX1 獲得了相似的圖）。這個 $\Delta\Gamma(P)$ 的發展指示了與 EX1 和 EX2 相比當在 CEX1 中施加 200 MPa 和 300 MPa 的單軸向應力時，更多的顆粒破裂成更小的顆粒。

鈕扣電池循環壽命示出了（在表 1 中）容量衰減和能量衰減兩者在 4.5 V 下從 EX1、EX2 至 CEX1 增加。具體地，在較高充電/放電 1C 和 1C/1C 倍率下循環穩定性的改

進係更顯著的。

使用 EX1、EX2 和 CEX1 的全電池電池組如在實驗概述中描述的製造。對於 EX1、EX2 和 CEX1 實現了約 3.20 g/cm^3 的電極密度，其非常接近於當在 208 MPa 下壓制時粉末的密度值。在室溫下隨循環數而變化的保留容量的發展示出於圖 3 中，並且在 45°C 下示出於圖 4 中（對於每一者，頂部的點線係用於 Ex1，中間的是用於 Ex2 並且底部的線係用於 CEX1）。EX1 示出了最好的保留容量，其中在室溫下在 2000 次循環之後保留容量優於 80% 以及在 45°C 下在 816 次循環之後保留容量優於 80%（表 5）。在要求長循環壽命的應用如電動車輛或隔離柵存儲的情況下，這樣高的保留容量係特別非常適合的。相對地，CEX1 證明了差的全電池循環性能。

結論：在室溫和 45°C 兩者下循環時，在 $P=200$ 和 300 MPa 下的 $\Delta r(P)$ 的減小非常好地與在 4.5 V 下的鈕扣電池衰減的減小和全電池保留容量的改進相符。

SEM 圖像（圖 5）的細緻觀察示出了：

(i) 與 EX1（圖 5a）相比在 CEX1（圖 5c）的情況下，初級顆粒的尺寸更發展。這係與 003、104、015、018、110 和 118 的 FWHM 的增加相一致，這歸因於相干域的較小尺寸，因此初級顆粒的較小尺寸（表 7 和圖 14-15）。

(ii) 與 EX1 和 EX2 相比，在 CEX1 的顆粒內部，奈米空隙和孔（典型地 10~100 nm 尺寸）的密度更高。

EX1、EX2 和 CEX1 具有接近 $0.30 \text{ m}^2/\text{g}$ 的類似的 BET 值（表 4）。然而，它們真實的 BET 非常不同並且與 CEX1 相比 EX1 和 EX2 實質上高了約 $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。那麼奈米孔的存在在 EX1 和 EX2 中也是預期的，但是具有比 CEX1 中的材料小得多的特徵尺寸。

作者的觀點係與 EX1 和 EX2 相比，對於 CEX1 在電化學循環時，較大的結晶度和內孔隙率的存在以及具有大濃度和大特徵尺寸（典型地超過 10 nm 尺寸）的空隙係增強顆粒破裂的因素，並且因此使該等顆粒對於單軸向應力較不耐受性並且更易碎。在本發明中示出的是顆粒的內孔隙率可以藉由過程條件並且在這種情況下藉由降低燒結溫度控制。如隨後在其他實例中示出的，其他適合的參數包括不同的 $\text{Li} : \text{M}$ 比率和不同的雜質（如鋰鹽基物種）含量，該等參數影響晶界的穩定性並且因此增加了脆性。例如，過量的 LiOH 、 Li_2CO_3 和 Li_2SO_4 導致該等物種在晶界處的累積，晶界的不穩定以及最終增加的脆性。

總之，EX1 和 EX2 係本發明的實施方式；CEX1 係一對照實例。

EX3、EX4 和 CEX2

同樣地，EX3、EX4 和 CEX2 遵循與 EX1、EX2 和 CEX1 相同的在循環穩定性與顆粒脆性之間的關係： $\Delta\Gamma(P)$ 越低，鈕扣電池和全電池循環壽命越好。具體地，EX3 係優越的，在室溫和 45°C 下分別超過 1400 次循環和超過

1000 次循環（圖 6-7）。當熱處理溫度增加時，觀察到在顆粒內相同的空隙夾雜物和晶粒裂紋（圖 8-9）。然而，EX3、EX4 和 CEX2 與 EX1、EX2 和 CEX1 的不同在於更大量的有效的 Ni^{3+} ，EX1、EX2 和 CEX1 中是 0.2 並且在 EX3、EX4 和 CEX2 中是 0.4。與 EX1、EX2 和 CEX1 相比，這個較高的 Ni^{3+} 含量產生約 10 mAh/g 的較高的 CQ1 和 DQ1 值。殘餘的 LiOH 和 Li_2CO_3 含量還大量增加。具體地，EX1 和 EX3 具有類似的結晶度（如藉由 XRD FWHM 值示出的）但是 EX3 的顆粒具有比 EX1 更多破裂的傾向。其結果係，尤其在室溫下，EX3 的鈕扣電池和全電池電化學特性不如 EX1。與 EX1 相比 EX3 在 45°C 下的更好的循環壽命可能藉由關於電解質氧化（由於不同的 Ni/Mn/Co 組成）不同的表面化學性質而解釋並且這不被諸位作者很好地理解；但超過 EX4 和 CEX2 的改進被認為是與較低的脆性相關。

EX5、EX6 和 EX7

EX5、EX6 和 EX7 不同在於它們增加的 Li : M 比率並且其結果係很多特性不同。嚴格地並且如在前言中解釋的，有效的 Ni^{3+} 含量隨著 Li : M 增加，但是在這種情況中該 Ni^{3+} 含量將被認為是恆定的並且等於 0.817。鈕扣電池評價示出了 DQ1 隨著 Li : M 比率不斷地增加，但是與此同時 0.1C 和 1C Qfad 和 Efad 兩者退化。注意到在 4.5 V 下的 1C/1C 循環壽命不允許區別產品；充電和放電的深

度，意味著從陰極材料可逆地脫出的 Li 的量太高，這拉平了差異。殘餘的 LiOH 和 Li_2CO_3 含量也隨著 Li : M 增加。截面 SEM (圖 10) 示出了在顆粒內的空隙的密度和尺寸隨著 Li : M 增加。XRD FWHM 值 (表 7) 也隨著 Li : M 減小而增加，意思係結晶度隨著 Li : M 減小。

$\Delta\Gamma(P)$ 硬度特性 (表 3) 示出了更複雜的行為：如從 SEM 和 XRD 預期的，EX5 具有最低的 $\Delta\Gamma(P)$ 和最好的鈕扣電池特性。EX6 和 EX7 具有比 EX5 更大的 $\Delta\Gamma(P)$ 值，儘管是相同的。EX7 的粒徑分佈的仔細檢查顯示了 $< 3 \mu\text{m}$ 體積分數係大約 2% 並且比 EX5 和 EX6 更高。實際上，儘管所有的樣品具有在 $10\sim 14 \mu\text{m}$ 之間接近的 D50，但是 EX7 係這項研究的特徵為這個 $< 3 \mu\text{m}$ 分數的高值的唯一實例。諸位作者相信在粉末的後處理步驟過程中產生了該等細顆粒並且該等細顆粒係 EX7 超過 EX6 的更易碎特徵的證據。作為結論，對於 EX5、EX6 和 EX7，隨著 Li : M 增加的殘餘鹼含量和增加的結晶度導致更大的顆粒脆性。

EX8、EX9 和 EX10

對應地，EX8 和 EX9 試圖在中試規模上複製 EX5 和 EX6，以便測量全電池特性。儘管在 EX8 與 EX5 之間以及 EX9 與 EX6 之間在特性上存在系統的偏移，但是在 EX8 與 EX9 之間的差異與對於 EX5 和 EX6 所報導的一致。與 EX9 相比，EX8 示出了 0.1C 和 1C Qfad 和 Efad 鈕扣電池衰減的顯著改進並且再次與 $\Delta\Gamma(P)$ 的減小很好地匹

配。對於 EX8 展示的，全電池循環壽命在室溫下是類似的但是在 45°C 下改進了約 10%更多的循環。參見圖 11-12。截面 SEM 示出於圖 13 中。

與 EX9 相比，EX10 具有更低的 Al 和 Co 含量，導致更高的 Ni^{3+} 含量。EX10 的 $\Delta r(p)$ 大幅度增加超過 EX9 並且 0.1C 和 1C Qfad 和 Efad 鈕扣電池和全電池室溫和 45°C 循環穩定性降低。

表 1：使用程序 1 (4.3-4.5-4.5 V/Li 金屬) 之鈕扣電池評價。

樣品	在 4.3 V 下的容量和速率					在 4.5 V 下的容量和衰減速率 (每 100 次循環)						
	QC1	QD1	Qirr	速率 (每 0.1C)			QD7 0.1C	QD8 1C	容量衰減 (%)			能量衰減 (%)
	mAh/g	mAh/g	%	1C (%)	2C (%)	3C (%)	mAh/g	mAh/g	0.1C	1C	1C/1C	1C 1C/1C
Ex1	190.4	166.5	12.5	91.5	87.5	84.7	192.5	177.1	-2.4	1.1	18.1	-0.9 4.5 24.2
Ex2	191.3	170.6	10.8	92.0	88.4	86.0	195.2	180.9	1.0	5.2	20.1	2.3 9.2 26.6
CEX1	193.5	170.4	11.9	91.7	88.0	85.6	195.2	180.0	4.8	9.5	24.1	6.3 13.9 31.3
EX3	198.6	179.6	9.6	91.4	88.0	85.8	201.1	185.0	-0.5	2.8	14.5	0.5 5.0 18.7
EX4	200.9	178.2	11.3	92.5	89.5	87.4	199.9	185.1	4.5	9.1	20.2	5.5 11.7 25.1
CEX2	200.0	178.2	10.9	92.0	88.9	86.8	200.4	185.6	3.9	9.8	21.4	5.1 12.8 26.7



表 2：使用程序 2 (4.3-4.3-4.5 V/Li 金屬) 之鈕扣電池評價。

在 4.3 V 下的容量和速率							在 4.3 V 和 4.5 V 下的容量和衰減速率 (每 100 次循環)					
樣品	QC1	QD1	Qirr	速率 (每 0.1C)			容量衰減 (%)			能量衰減 (%)		
	mAh/g	mAh/g	%	1C (%)	2C (%)	3C (%)	0.1C	1C	1C/1C (4.5 V)	0.1C	1C	1C/1C (4.5 V)
EX5	221.1	188.1	14.9	92.5	89.4	86.8	2.6	7.6	22.3	3.6	9.0	27.7
EX6	221.3	194.7	12.0	91.7	88.9	87.4	6.3	8.8	23.6	6.5	9.4	28.6
EX7	221.3	195.8	11.5	92.7	89.9	88.5	9.8	12.9	23.4	10.0	13.7	27.7
EX8	220.7	190.1	13.9	91.7	88.4	85.6	-3.6	2.0	21.4	-2.5	3.2	26.7
EX9	222.5	194.7	12.5	80.2	89.6	87.6	0.7	5.9	17.8	1.5	6.8	22.4
EX10	223.1	201.4	9.7	91.0	88.4	86.9	11.8	12.2	21.3	11.6	12.7	26.2

表 3 : 脆性特性。

様品	Li : M (1+x)/(1-x)	a	b	Ni ³⁺ 1-2a-b (mol%)	$\Delta\Gamma(P)$ P = 200 MPa (%)	$\Delta\Gamma(P)$ P = 300 MPa (%)	(1) (%)	(2) (%)	(3) (%)
EX1	1.010	0.3	0.2	0.200	56.4	83.7	132	182	145
EX2	1.010	0.3	0.2	0.200	83.8	116.4	132	182	145
CEX1	1.010	0.3	0.2	0.200	223.4	266.4	132	182	145
EX3	1.010	0.2	0.2	0.400	78.5	112.9	164	214	165
EX4	1.010	0.2	0.2	0.400	122.8	184.2	164	214	165
CEX2	1.010	0.2	0.2	0.400	218.6	242.8	164	214	165
EX5	0.980	0	0.183	0.817	68.4	97.4	230,72	280,72	206,7
EX6	1.000	0	0.183	0.817	98.0	137.0	230,72	280,72	206,7
EX7	1.020	0	0.183	0.817	91.2	135.5	230,72	280,72	206,7
EX8	0.985	0	0.183	0.817	77.9	109.4	230,72	280,72	206,7
EX9	1.000	0	0.183	0.817	130.3	168.2	230,72	280,72	206,7
EX10	1.000	0	0.172	0.828	174.0	219.3	232,48	282,48	207,8

(1) 對於 P = 200 MPa , 100% + (1-2a-b) × 160%

(2) 對於 P = 300 MPa , 150% + (1-2a-b) × 160%

(3) 對於 P = 300 MPa , 125% + (1-2a-b) × 100%



表 4：物理特性。

樣品	LiOH wt%	Li ₂ CO ₃ wt%	S wt%	BET (m ² /g)	真實的 BET (m ² /g)	壓制密度 (g/cm ³)	電極密度 (g/cm ³)	在 300 MPa 下 的密度 (g/cm ³)
EX1	0.12	0.06	0.1149	0.30	1.29	3.21	3.19	3.35
EX2	0.12	0.09	0.1129	0.37	1.49	--	3.21	3.44
CEX1	0.08	0.06	0.1123	0.28	0.93	3.28	3.19	3.61
EX3	0.33	0.16	0.1188	0.25	--	3.28	3.36	3.45
EX4	0.20	0.17	0.1179	0.32	--	3.40	3.30	3.50
CEX2	0.22	0.17	0.1497	--	--	3.25	3.28	3.57
EX5	0.38	0.21	0.0517	0.28	2.15	--	--	3.50
EX6	0.46	0.30	0.0499	0.30	2.21	--	--	3.58
EX7	0.52	0.44	0.0491	0.34	2.51	--	--	3.56
EX8	0.35	0.24	0.0508	0.24	1.76	3.40	3.41	3.49
EX9	0.37	0.24	0.0497	0.23	1.93	3.40	3.47	3.50
EX10	0.25	0.20	0.0503	0.28	--	3.46	3.51	3.84

表 5：在室溫 和 45°C 下在全電池中達到 80%保留容量的循環數。

樣品	RT 循環數	45°C 循環數
EX1	> 2000	816
EX2	1075	735
CEX1	938	614
EX3	1450	> 1000
EX4	1230	567
CEX2	1139	567
EX5	--	--
EX6	--	--
EX7	--	--
EX8	1658	453
EX9	1681	409
EX10	1024	329



表 6：粒徑分佈。

樣品	體積分數 < 1 μm (%)	體積分數 < 3 μm (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	D99 (μm)	D100 (μm)
EX1	0.0	0.0	5.6	9.9	17.4	24.6	32.3
EX2	0.0	0.0	5.6	10.0	17.6	25.2	33.3
CEX1	0.0	0.0	7.1	12.4	21.5	30.3	38.2
EX3	0.0	0.0	6.4	11.7	20.6	29.2	38.5
EX4	0.0	0.0	7.3	12.8	21.9	30.6	38.1
CEX2	0.0	0.0	8.1	14.4	24.9	34.8	45.1
EX5	0.0	0.0	6.9	12.4	22.0	31.4	38.7
EX6	0.0	0.0	7.2	13.0	22.9	32.8	42.7
EX7	0.6	2.0	6.9	12.8	22.6	32.2	38.8
EX8	0.0	0.0	7.1	12.9	22.7	32.4	39.6
EX9	0.0	0.0	7.6	13.2	22.9	32.4	39.7
EX10	0.0	0.0	7.7	13.6	23.7	33.4	42.7

表 7：003、104、015、018、110 和 113 峰的 FWHM 和 2θ 位置。單位係 2θ 度。

樣品	2θ 003	FWHM 003	2θ 104	FWHM 104	2θ 015	FWHM 015	2θ 018	FWHM 018	2θ 110	FWHM 110	2θ 113	FWHM 113
EX1	18.63	0.146	44.38	0.175	48.53	0.173	64.26	0.209	64.89	0.183	68.18	0.206
EX2	18.65	0.140	44.40	0.165	48.55	0.162	64.28	0.206	64.92	0.174	68.21	0.196
CEX1	18.65	0.134	44.39	0.148	48.55	0.141	64.28	0.178	64.90	0.161	68.19	0.171
EX3	18.69	0.192	44.45	0.180	48.62	0.171	64.39	0.212	64.98	0.198	68.28	0.217
EX4	18.67	0.140	44.44	0.163	48.61	0.154	64.38	0.196	64.98	0.174	68.27	0.190
CEX2	18.68	0.136	44.44	0.155	48.61	0.150	64.38	0.191	64.97	0.170	68.26	0.186
EX5	18.72	0.140	44.49	0.158	48.67	0.142	64.51	0.190	64.99	0.186	68.30	0.188
EX6	18.73	0.136	44.50	0.149	48.69	0.137	64.53	0.164	65.00	0.165	68.32	0.175
EX7	18.73	0.136	44.51	0.144	48.69	0.132	64.54	0.155	65.02	0.156	68.34	0.162
EX8	18.71	0.141	44.49	0.160	48.67	0.150	64.50	0.191	65.00	0.189	68.31	0.195
EX9	18.73	0.138	44.51	0.156	48.69	0.146	64.53	0.181	65.03	0.174	68.34	0.184
EX10	18.71	0.131	44.47	0.154	48.66	0.143	64.50	0.179	64.96	0.170	68.28	0.172



表 8：用於評價 EX1、EX2、EX3、EX4、CEX1 和 CEX2 之鈕扣電池程序 1。1C 定義係 160 mA/g。

類型	循環數 "n"	充電				放電			
		C 倍率	結束電流	停止 (min)	V/Li 金屬 (V)	C 倍率	結束電流	停止 (min)	V/Li 金屬 (V)
部分 I： 倍率性能	1	0.10	--	30	4.3	0.10	--	30	3.0
	2	0.25	0.05C	10	4.3	0.20	--	10	3.0
	3	0.25	0.05C	10	4.3	0.50	--	10	3.0
	4	0.25	0.05C	10	4.3	1.00	--	10	3.0
	5	0.25	0.05C	10	4.3	2.00	--	10	3.0
	6	0.25	0.05C	10	4.3	3.00	--	10	3.0
部分 II： 1C 循環壽命	7	0.25	0.1C	10	4.5	0.10	--	10	3.0
	8	0.25	0.1C	10	4.5	1.00	--	10	3.0
	9~33	0.50	0.1C	10	4.5	1.00	--	10	3.0
	34	0.25	0.1C	10	4.5	0.10	--	10	3.0
	35	0.25	0.1C	10	4.5	1.00	--	10	3.0
部分 III： 1C/1C 循環 壽命	36~60	1.00	--	10	4.5	1.00	--	10	3.0

表 9：用於評價 EX5、EX6、EX7、EX8、EX9 和 EX10 之鈕扣電池程序 2。1C 定義係 160 mA/g。

類型	循環數 "n"	充電				放電			
		C 倍率	結束電流	停止 (min)	V/Li 金屬 (V)	C 倍率	結束電流	停止 (min)	V/Li 金屬 (V)
部分 I： 倍率性能	1	0.10	--	30	4.3	0.10	--	30	3.0
	2	0.25	0.05C	10	4.3	0.20	--	10	3.0
	3	0.25	0.05C	10	4.3	0.50	--	10	3.0
	4	0.25	0.05C	10	4.3	1.00	--	10	3.0
	5	0.25	0.05C	10	4.3	2.00	--	10	3.0
	6	0.25	0.05C	10	4.3	3.00	--	10	3.0
	7	0.25	0.1C	10	4.3	0.10	--	10	3.0
部分 II： 1C 循環壽命	8	0.25	0.1C	10	4.3	1.00	--	10	3.0
	9~33	0.50	0.1C	10	4.3	1.00	--	10	3.0
	34	0.25	0.1C	10	4.3	0.10	--	10	3.0
	35	0.25	0.1C	10	4.3	1.00	--	10	3.0
	36~60	1.00	--	10	4.5	1.00	--	10	3.0
部分 III： 1C/1C 循環 壽命									



表 10：EX11 至 EX15 之物理特性。

樣品	D50 (μm)	D99 (μm)	D100 (μm)	wt% 篩上粒 (wt%)	BET (m ² /g)
EX11	18.1	544.2	799.5	60.7%	0.250
EX12	12.4	31.2	38.7	9.0%	0.299
EX13	12.1	30.0	38.2	6.2%	0.294
EX14	10.9	26.5	33.1	4.4%	0.343
EX15	10.2	23.9	32.0	0.0%	0.821

申請專利範圍

1. 一種用於鋰二次電池的粉末狀正電極材料，該材料具有通式 $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{1-a-b-c}\text{M}_a\text{M}'_b\text{M}''_c]_{1-x}\text{O}_{2-z}$ ；

M 係組 Mn、Zr 和 Ti 中的任一種或多種元素，

M' 係組 Al、B 和 Co 中的任一種或多種元素，

M'' 係不同於 M 和 M' 的摻雜劑，

x、a、b 和 c 係以 mol 表示，其中 $-0.02 \leq x \leq 0.02$ 、 $0 \leq c \leq 0.05$ 、 $0.10 \leq (a+b) \leq 0.65$ 並且 $0 \leq z \leq 0.05$ ；並且其中該粉末狀材料的特徵在於具有的 BET 值為 $\leq 0.37 \text{ m}^2/\text{g}$ ， $D_{\max}$ 為 $< 50 \text{ }\mu\text{m}$ ，以及對於 $P = 200 \text{ MPa}$ ，硬度強度指數 $\Delta \Gamma(P)$ 為不大於 $100\% + (1-2a-b) \times 160\%$ ，其中

$$\Delta \Gamma(P) = \frac{\Gamma^P(D10_{P=0}) - \Gamma^0(D10_{P=0})}{\Gamma^0(D10_{P=0})} \times 100 (\text{以}\%)$$

其中 $D10_{P=0}$ 係非限制粉末 ($P=0 \text{ MPa}$) 的 D10 值， $\Gamma^0(D10_{P=0})$ 係在 $D10_{P=0}$ 下非限制粉末的累積體積粒徑分佈，並且 $\Gamma^P(D10_{P=0})$ 係在 $D10_{P=0}$ 下壓制樣品的累積體積粒徑分佈，其中 P 係以 MPa 表示，以及其中，BET 為比表面積， $D_{\max}$ 為最大粒徑，D10 值表示 10% 之粉末係低於此 D10 值的粒徑。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之粉末狀正電極材料，其中 $M' = \text{Mn}$ 並且 M'' 係 Al 和 Co 中的任一種。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之粉末狀正電極材料，其中對於 $P = 300 \text{ MPa}$ ， $\Delta \Gamma(P) \leq 150\% + (1-2a-b) \times 160\%$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之粉末狀正電極材

料，其中對於 $P = 300 \text{ MPa}$ ， $\Delta \Gamma(P) \leq 125\% + (1-2a-b) \times 100\%$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之粉末狀正電極材料，其中或者：

對於 $P = 300 \text{ MPa}$ ， $\Delta \Gamma(P) \leq 180\%$ ，或者

對於 $P = 300 \text{ MPa}$ ， $\Delta \Gamma(P) \leq 140\%$ ，或者

對於 $P = 300 \text{ MPa}$ ， $\Delta \Gamma(P) \leq 100\%$ 。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之粉末狀正電極材料，其中 $1-a-b \geq 0.5$ 並且 $1+x < 1$ 。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之粉末狀正電極材料，在洗滌之後具有 $> 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 值。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之粉末狀正電極材料，具有大於 3.0 g/cm^3 的壓制密度。

9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之粉末狀正電極材料，包含最高達 $2 \text{ mol\%}$ 的 W、Mo、Nb、Zr、或稀土元素。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之粉末狀正電極材料，具有的可溶性鹼含量 ($\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiOH}$) 為 $< 0.8 \text{ wt\%}$ 。

11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之粉末狀正電極材料，包含實質上不含大於 20 nm 孔隙之二次顆粒。

12. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之粉末狀正電極材料，包含含有小於 20 個大於 20 nm 的空隙之二次顆粒。

13. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之粉末狀正電極

材料，具有如藉由 R-3m 空間群的假六方晶格定義的 (104) 峰之 FWHM 值，該值係大於 0.125 2θ 度。

14. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之粉末狀正電極材料，具有如藉由 R-3m 空間群的假六方晶格定義的 (015) 峰之 FWHM 值，該值係大於 0.125 2θ 度。

15. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之粉末狀正電極材料，具有如藉由 R-3m 空間群的假六方晶格定義的 (113) 峰之 FWHM 值，該值係大於 0.16 2θ 度。

16. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之粉末狀正電極材料，具有第二相 $\text{LiN}_{x'}\text{O}_{y'}$ ，其中 $0 < x' < 1$ 並且 $0 < y' < 2$ ，其中 N 係 W、Mo、Nb、Zr 和稀土元素中的任一種或多種。

17. 一種用於製備根據申請專利範圍第 1 或 2 項所述之粉末狀正電極材料之方法，該材料具有通式

$\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{1-a-b-c}\text{M}_a\text{M}'_b\text{M}''_c]_{1-x}\text{O}_{2-z}$ ，該方法包括以下步驟：

- 提供一種或多種包含 Ni、M、M'和 M''中的任一種或多種之先質材料和包含 Li 的先質材料之混合物，

- 在以 °C 表示的溫度 T 下燒結該混合物，其中 $(945 - (248 * (1 - 2a - b)) \leq T \leq (985 - (248 * (1 - 2a - b)))$ ，由此獲得團聚的顆粒，並且

- 粉碎該等團聚的顆粒從而獲得具有 $\text{BET} \leq 0.37 \text{ m}^2/\text{g}$ 並且 $D_{\text{max}} < 50 \text{ }\mu\text{m}$ 之粉末。

18. 如申請專利範圍第 17 項所述之方法，其中，一

種或多種先質材料為羥基氧化物先質。