



(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 I740864 B

(45) 公告日：中華民國 110 (2021) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：105141241

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 12 月 13 日

(51) Int. Cl. : *H01M4/505 (2010.01)**H01M4/525 (2010.01)**H01M4/62 (2006.01)**H01M4/1391 (2010.01)**H01M10/0525(2010.01)*

(30) 優先權：2016/01/04 美國

62/274,385

(71) 申請人：香港商皓智環球有限公司 (香港地區) GRST INTERNATIONAL LIMITED (HK)
香港

(72) 發明人：申培華 SHEN, PEIHUA (CN)；黃星雄 WONG, SING HUNG ERIC (CN)

(74) 代理人：侯德銘

(56) 參考文獻：

CN 103618064A

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：5 共 40 頁

(54) 名稱

製備鋰離子電池陰極材料的方法

(57) 摘要

本文提供了一種用於製備鋰離子電池的表面改性的陰極材料的方法，其中所述陰極材料包括用金屬的氧化物的薄膜包覆的鋰多元金屬複合氧化物顆粒，其中所述鋰多元金屬複合氧化物由 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 表示；並且其中 z 為 0 至 0.2； x 為 0.35 至 0.8； y 為 0.1 至 0.45；並且所述金屬是選自由 Fe、Mn、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru 及其組合構成的群組中的一種或多種元素。本文公開的陰極材料呈現出 150mAh/g 至 200mAh/g 的高初始比容量、具有良好的安全特性、並且在 1000 次循環後顯示出約 91% 優異的能量保持率。

Provided herein is a method for preparing a surface modified cathode material for lithium-ion battery, wherein the cathode material comprises lithium multi-metal composite oxide particles capped with a thin film of an oxide of the metal, wherein the lithium multi-metal composite oxide is represented by $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$; and wherein z is from 0 to 0.2; x is from 0.35 to 0.8; y is from 0.1 to 0.45; and the metal is one or more elements selected from the group consisting of Fe, Mn, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru and combination thereof. The cathode material disclosed herein exhibits a high initial specific capacity from 150 mAh/g to 200 mAh/g, possesses good safety characteristics and shows impressive energy retention of about 91% after 1000 cycles.

I740864

發明摘要

※ 申請案號: 105141241

※ 申請日: 105/12/13

H01M 4/505 (2010.01)*H01M 4/525* (2010.01)*H01M 4/62* (2006.01)*H01M 4/1391* (2010.01)※IPC 分類: *H01M 10/0525* (2010.01)

【發明名稱】 (中文/英文)

製備鋰離子電池陰極材料的方法/METHOD OF PREPARING LITHIUM ION BATTERY CATHODE MATERIAL

【中文】

本文提供了一種用於製備鋰離子電池的表面改性的陰極材料的方法，其中所述陰極材料包括用金屬的氧化物的薄膜包覆的鋰多元金屬複合氧化物顆粒，其中所述鋰多元金屬複合氧化物由 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 表示；並且其中 z 為 0 至 0.2； x 為 0.35 至 0.8； y 為 0.1 至 0.45；並且所述金屬是選自由 Fe、Mn、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru 及其組合構成的群組中的一種或多種元素。本文公開的陰極材料呈現出 150mAh/g 至 200mAh/g 的高初始比容量、具有良好的安全特性、並且在 1000 次循環後顯示出約 91% 優異的能量保持率。

【英文】

Provided herein is a method for preparing a surface modified cathode material for lithium-ion battery, wherein the cathode material comprises lithium multi-metal composite oxide particles capped with a thin film of an oxide of the metal, wherein the lithium multi-metal composite oxide is represented by $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$; and wherein z is from 0 to 0.2; x is from 0.35 to 0.8; y is from 0.1 to 0.45; and the metal is one or more elements selected from the group consisting of Fe, Mn, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr,

Ru and combination thereof. The cathode material disclosed herein exhibits a high initial specific capacity from 150 mAh/g to 200 mAh/g, possesses good safety characteristics and shows impressive energy retention of about 91% after 1000 cycles.

【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)

製備鋰離子電池陰極材料的方法/METHOD OF PREPARING LITHIUM ION BATTERY CATHODE MATERIAL

【技術領域】

【0001】 本發明涉及在可持續能源領域應用中的鋰離子電池。更具體地，本發明涉及製備具有特定組成的表面改性的電極材料的方法。

【先前技術】

【0002】 在過去的數十年中，鋰離子電池 (Lithium-ion battery, LIB) 因其優異的能量密度、長使用壽命和放電能力已經被廣泛地使用於各種應用，尤其是消費性電子產品中。LIB通常包括陽極、電解液和陰極，陰極包含呈鋰過渡金屬氧化物形式的鋰，例如， LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 。

【0003】 目前，LIB主要使用金屬氧化物作為陰極材料，其中 LiCoO_2 是最受歡迎的且是市場上成功的代表。然而，由於該陰極材料的固有材料性能，除了鈷的毒性和高材料成本之外，LIB性能的進一步增強也受到限制。 LiNiO_2 的特徵在於其高達 180mAh/g 的高比容量。但是其應用僅限於實驗研究，這是因為由於熱失控反應帶來的合成困難和安全性問題。 LiMn_2O_4 由於其高穩定性和低成本的優點而被認為是有前景的陰極材料。然而，其低充電容量和差的循環性能（特別是在高溫下）限制了該材料在小型電動電池中的應用。

【0004】 近年來，已經提出了多元鋰過渡金屬氧化物 (LNMC) (例如 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2]\text{O}_2$ 形式的三元過渡金屬氧化物) 來代替 LiCoO_2 。LNMC採用 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結構且可以被認為是對 LiCoO_2 中的 Co^{3+} 用 Ni^{2+} 和 Mn^{4+} (1:1) 進行部分取代。由於三種過渡金屬離子的協

同作用和組合的靈活性，這種作為陰極材料的多元過渡金屬氧化物被期望利用每種組分物質的優點並且甚至可能在整體性能中佔優勢。因此， LiCoO_2 逐漸被三元過渡金屬氧化物所替代，特別是在需要高功率輸出的應用中。

【0005】 然而，在使用鋰三元過渡金屬氧化物（ $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ）作為陰極活性材料的情況下，在待改進的鋰離子電池中仍然存在一些缺點，例如相變、關於熱不穩定性的安全問題、以及反復充放電循環後的容量劣化。

【0006】 已經進行了不同的嘗試以解決問題並改善作為陰極材料的 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的性能，包括粒徑控制（參見Shaju等人，*Macroporous Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂: A high-power and high-energy cathode for rechargeable lithium batteries*, *Advanced Materials*, 2006, 18, 17, 2330）、晶格摻雜（參見Hong等人，*Nano SIMS characterization of boron- and aluminum-coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials for lithium secondary ion batteries*, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, 42, 1, 41）和表面改性（參見Song等人，*Enhanced electrochemical and storage properties of La_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃-coated Li[Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O₂]*, *Electrochimica Acta*, 2011, 56, 20, 6896）。Song等人報導的塗覆陰極通過結構穩定化表現出提高的倍率特性、放電容量、熱穩定性和循環性能，並且總體性能通常比粒徑控制和晶格摻雜更有效。然而，該方法不適用於大規模生產塗覆陰極的工業規模。此外，就其初始容量的20%損失而言，使用這種陰極材料的循環壽命迄今為止小於50次循環，其對於許多期望應用（例如便攜式電子設備和電動車輛）是不足的。

【0007】 美國專利號US7,678,503B2描述了一種通過將 $(1-x)\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot x\text{Li}[\text{Mn}_{0.5-y}\text{Ni}_{0.5-y}\text{Co}_{2y}]\text{O}_2$ 組合物分散在金屬鹽前驅體溶液中用金屬氧化物改性層狀氧化物的方法。將氫氧化銨加入到金屬鹽前驅體溶液中以沉澱金屬氫氧化物。然後加熱含有金屬氫氧化物的層狀氧化物，得到表面改性的層狀氧化物。表面改性提供了改善循環容量保持率的優點。然而，使用這種陰極材料的循環壽命迄今為止小於200

次循環，因此仍然不足以用於實際應用。

【0008】 美國專利號US8,883,352B2公開了一種製備表面改性的由 $\text{Li}_w\text{N}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{F}_a$ 表示的含鋰複合氧化物的方法，其中N是選自由Co、Mn和Ni構成的群組中的至少一種元素，M是選自由Al、Zn、Sn、鹼土金屬元素和除Co、Mn和Ni以外的過渡金屬元素構成的群組中的至少一種元素。表面改性的含鋰複合氧化物顯示出容量和熱穩定性提高。但是，從電池性能，特別是充放電循環耐久性的觀點出發，該表面改性的含鋰複合氧化物仍沒有足夠的性能。

【0009】 鑑於上文，一直需要開發一種製備表面改性的三元過渡金屬氧化物作為用於鋰離子電池的陰極材料的方法，該鋰離子電池在快速充/放電條件下具有高充電/放電容量、改進的安全性和優異的循環耐久性。

【發明內容】

【0010】 通過本文所公開的各個方面和實施方案滿足了前述需求。

【0011】 在一個方面中，本文提供了一種用於製備鋰離子電池的陰極材料的方法，包括以下步驟：

- 1) 將鎳鹽、錳鹽和鈷鹽溶解在去離子水中以獲得水溶液，其中金屬元素Ni、Mn與Co之間的摩爾比為1.2-7.2：1.5-3.1：1-2.2；
- 2) 將所述水溶液加入鹼性溶液中以形成多元金屬氫氧化物顆粒的懸浮液；
- 3) 將金屬鹽的溶液加入到懸浮液中以形成固體產物，該固體產物包括在多元金屬氫氧化物顆粒的表面上的金屬氫氧化物的沉澱物；
- 4) 乾燥含有固體產物的懸浮液，以獲得多元前驅體；
- 5) 將多元前驅體與一種或多種鋰鹽混合以獲得第一混合物，其中金屬元素Li與金屬元素Ni、Mn、Co和該金屬的總量的摩爾比為1.02-1.2：1；
- 6) 將所述第一混合物分散在水性溶劑中以形成漿料；

- 7) 用均質器均質所述漿料；
- 8) 乾燥所述漿料以獲得固體混合物；
- 9) 在氧含量高於21%的氣氛下和在約600°C至約900°C的溫度下煅燒所述固體混合物約4小時至約12小時的時段，以獲得煅燒產物；以及
- 10) 將煅燒產物冷卻至室溫，粉碎所述煅燒產物，並分離具有平均粒徑D50在約5 μm 至約15 μm 範圍內的煅燒產物的顆粒，以獲得陰極材料，

其中所述陰極材料包括用所述金屬的氧化物的薄膜包覆的鋰多元金屬複合氧化物顆粒，其中所述鋰多元金屬複合氧化物由 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 表示；並且其中z為0至0.2；x為0.35至0.8；y為0.1至0.45；並且所述金屬是選自由Fe、Mn、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru及其組合構成的群組中的一種或多種元素。

【0012】 在某些實施方案中，在水溶液中的金屬元素的總摩爾濃度為約0.9mol/L至約1.6mol/L。在一些實施方案中，鹼性溶液包含選自由LiOH、NaOH、KOH、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 及其組合構成的群組中的鹼。

【0013】 在一些實施方案中，在步驟2)中，通過加入鹼性溶液使pH值保持在約10至約12的範圍內，並將溶液攪拌約15分鐘至約2小時的時段。

【0014】 在某些實施方案中，鎳鹽、錳鹽、鈷鹽和金屬鹽包含選自由硫酸鹽、硝酸鹽、乙酸鹽、氯化物及其組合構成的群組中的陰離子。

【0015】 在一些實施方案中，金屬鹽在溶液中的摩爾濃度為約0.1mol/L至約0.5mol/L，並將溶液攪拌約15分鐘至約2小時的時段。

【0016】 在某些實施方案中，含有固體產物的懸浮液可以通過噴霧乾燥器乾燥以獲得多元前驅體。

【0017】 在一些實施方案中，固體產物在乾燥前從懸浮液中分離，且固體產物通過微波乾燥器或微波真空乾燥器乾燥，以得到多元前驅體。

【0018】 在某些實施方案中，鋰鹽是 LiOH、Li₂CO₃、LiF 或其組合。在一些實施方案中，用於分散第一混合物的水性溶劑是水、乙醇、異丙醇、丁醇或其組合。

【0019】 在一些實施方案中，均質器是混合機、磨機、超聲發生器、轉子-定子均質器或高壓均質器。在其他實施方案中，超聲發生器是探頭式超聲發生器或超聲流動池。在更進一步的實施方案中，超聲發生器在約 10W/L 至約 100W/L 或者約 40W/L 至約 60W/L 的功率密度下運行。

【0020】 在某些實施方案中，其中將漿料均質約 1 小時至約 10 小時的時段或約 2 小時至約 4 小時的時段。

【0021】 在一些實施方案中，在步驟 8) 中，通過雙錐真空乾燥器、微波乾燥器或微波真空乾燥器進行乾燥過程。

【0022】 在某些實施方案中，固體混合物具有在約 1 μ m 至約 10 μ m 範圍內的平均粒徑 D50。

【0023】 在一些實施方案中，通過推板式隧道爐或旋轉爐進行煅燒過程。

【0024】 在某些實施方案中，通過球磨機、錘式粉碎機、氣流粉碎機或高壓分散磨機進行粉碎過程。

【0025】 在一些實施方案中，通過穿過具有約 200 目至約 400 目範圍的網篩進行分離步驟。

【0026】 在某些實施方案中，包覆在多元金屬複合氧化物顆粒的表面的金屬氧化物的薄膜具有約 500nm 至約 1 μ m 的厚度。

【圖式簡單說明】

【0027】 圖 1 示出表面改性的多元金屬氧化物陰極顆粒的示意性結構。

【0028】 圖 2 示出了本文公開的方法的實施方案。

【0029】 圖 3a、圖 3b、圖 3c 和圖 3d 分別示出實施例 1、實施例 2、實施例 3 和實施例 4 的充電和放電期間的電壓和比重的變化。

【0030】 圖 4 示出實施例 1 的全鋰離子電池的循環性能。

【0031】 圖 5 示出分別含有市售鋰多元過渡金屬氧化物陰極和實施例 1 的 2 個電池的釘刺測試結果。

本發明的詳細說明書

定義和一般術語

【0032】 本文提供了一種用於製備鋰離子電池的陰極材料的方法，包括以下步驟：

- 1) 將鎳鹽、錳鹽和鈷鹽溶解在去離子水中以獲得水溶液，其中金屬元素Ni、Mn與Co之間的摩爾比為1.2-7.2：1.5-3.1：1-2.2；
- 2) 將所述水溶液加入鹼性溶液中以形成多元金屬氫氧化物顆粒的懸浮液；
- 3) 將金屬鹽的溶液加入到懸浮液中以形成固體產物，該固體產物包括在多元金屬氫氧化物顆粒的表面上的金屬氫氧化物的沉澱物；
- 4) 乾燥含有固體產物的懸浮液，以獲得多元前驅體；
- 5) 將多元前驅體與一種或多種鋰鹽混合以獲得第一混合物，其中金屬元素Li與金屬元素Ni、Mn、Co和該金屬的總量的摩爾比為1.02-1.2：1；
- 6) 將所述第一混合物分散在水性溶劑中以形成漿料；
- 7) 用均質器均質所述漿料；
- 8) 乾燥所述漿料以獲得固體混合物；
- 9) 在氧含量高於21%的氣氛下和在約600°C至約900°C的溫度下煅燒所述固體混合物約4小時至約12小時的時段，以獲得煅燒產物；

以及

10) 將煅燒產物冷卻至室溫，粉碎所述煅燒產物，並分離具有平均粒徑D50在約5 μ m至約15 μ m範圍內的煅燒產物的顆粒，以獲得陰極材料，

其中所述陰極材料包括用所述金屬的氧化物的薄膜包覆的鋰多元金屬複合氧化物顆粒，其中所述鋰多元金屬複合氧化物由 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 表示；並且其中z為0至0.2；x為0.35至0.8；y為0.1至0.45；並且所述金屬是選自由Fe、Mn、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru及其組合構成的群組中的一種或多種元素。

【0033】 術語“鹼性溶液”是指 pH 大於 7.0、大於 7.5、大於 8.0、大於 9.0、大於 10.0、大於 11.0 或大於 12.0 的可溶性鹼的溶液。在一些實施方案中，pH 小於 12.0、小於 11.0、小於 10.0、小於 9.0 或小於 8.0。

【0034】 術語“鹼”包括可以接受來自任何質子供體的質子和/或完全或部分包含可置換的 OH^- 離子的任何分子或離子。合適的鹼的一些非限制性示例包括鹼金屬氫氧化物（例如 NaOH 、 LiOH 和 KOH ），鹼土金屬氫氧化物（例如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ），氨水（例如 NH_4OH ），鹼金屬碳酸鹽（例如 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 ），鹼金屬碳酸氫鹽（例如 NaHCO_3 和 KHCO_3 ），有機鹼（例如 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 和聚乙二醇）及其混合物。

【0035】 術語“噴霧乾燥器”是指從液體或漿料中通過用熱氣體快速乾燥來製備乾燥粉末的設備。所有噴霧乾燥器使用某種類型的霧化器或噴嘴以將液體或漿料分散成受控液滴大小的噴霧。霧化器的一些非限制性示例包括旋轉霧化器和脈衝噴射霧化器。噴嘴的一些非限制性示例包括雙流體噴嘴、壓力噴嘴和雙噴射噴嘴。

【0036】 術語“乾粉”是指通過連續乾燥（例如非水性溶液或水性溶液或者水性溶液和非水性溶液的組合的噴霧乾燥或流化床乾燥）而獲得的任何固體材料。非水性溶液可以含有一種或多種非水性溶劑。

【0037】 術語“均質器”是指可以用於材料的均質化的設備。

術語“均質化”是指使兩種或更多種物質或材料的混合物均勻地分佈在整個流體中的過程。任何常規的均質器可以用於本文所公開的方法。均質器的一些非限制性示例包括混合機、磨機、超聲發生器、轉子-定子均質器和高壓均質器。

【0038】 術語“研磨”是指通過在磨機中利用快速移動的表面碰撞而使粒徑減小的過程。在一些實施方案中，磨機是球磨機、珠磨機、氣流粉碎機或盤磨機。

【0039】 術語“錘式粉碎機”是指具有快速旋轉的錘子的裝置，該錘子重複撞擊顆粒直到顆粒被減小到能夠通過附近篩子的尺寸。

【0040】 術語“氣流粉碎機”是指用於減小顆粒物質的尺寸的裝置。待研磨的顆粒懸浮在流動的空氣流中，所夾帶的且超音速移動的顆粒然後被導向目標或其本身，從而在沒有介質或添加的溶劑的情況下得到精細的磨粒。

【0041】 術語“高壓分散磨機”是指用於進行粒徑減小工藝的裝置，其中將分散體加壓至 10000psi-50000psi，然後快速釋放壓力，導致空穴和研磨。

【0042】 術語“超聲發生器”是指可以施加超聲能量以攪拌樣品中的顆粒的設備。任何可以分散漿料中的第一混合物的超聲發生器都可以在本文中使用。超聲發生器的一些非限制性示例包括超聲波浴、探頭式超聲發生器和超聲流動池。

【0043】 術語“超聲波浴”是指借助超聲波浴的容器壁使超聲波能量穿過其而傳遞到液體樣品中的設備。

【0044】 術語“探頭型超聲發生器”是指浸沒在用於直接超聲處理的介質中的超聲探針。術語“直接超聲處理”是指超聲波直接結合到處理液體中。

【0045】 術語“超聲流動池”或“超聲反應器腔室”是指這樣的設備：通過該設備，超聲處理方法可以流通模式進行。在一些實施方

案中，超聲流動池是單程（single-pass）配置、多程（multiple-pass）配置或再循環配置。

【0046】 術語“熔爐”是指用於高溫加熱的裝置。

【0047】 術語“篩上物”是指不能通過篩的過大顆粒。

【0048】 術語“篩下物”是指篩孔尺寸小於所述分離篩網的篩孔尺寸的顆粒。

【0049】 術語“平均粒徑 D50”是指基於體積的累積 50%尺寸（D50），其是當累積曲線被繪製時在累積曲線上的 50%的點處的粒徑，使得基於體積獲得粒徑分佈以及總體積為 100%。另外，關於本發明的表面改性的含鋰複合氧化物，平均粒徑 D50 是指通過一次顆粒的相互凝聚和燒結而形成的二次顆粒的體積平均粒徑，在顆粒為僅由一次顆粒組成的情況下，平均粒徑 D50 是指一次顆粒的體積平均粒徑。此外，D10 是指基於體積的累積 10%尺寸，D90 是指基於體積的累積 90%尺寸。

【0050】 術語“用膜包覆”是指用層覆蓋或用層塗覆。

【0051】 術語“C 速率”是指在其總存儲容量方面以 Ah 或 mAh 表示的電池或電池組的充電速率或放電速率。例如，1C 的速率意味著在一個小時中利用所有的存儲能量；0.1C 意味著在一個小時中利用能量的 10%或在 10 個小時中利用全部的能量；以及 5C 意味著在 12 分鐘中利用全部的能量。

【0052】 術語“安時（Ah）”是指在說明電池的存儲容量中所使用的單位。例如，1Ah 容量的電池可以提供持續 1 小時的 1 安培的電流或者提供持續兩小時的 0.5 安培的電流等。因此，1 安時（Ah）相當於 3600 庫電荷。類似地，術語“毫安時（mAh）”也是指電池的存儲容量中所使用的單位且是安時的 1/1000。

【0053】 術語“刮片（doctor blading）”是指用於在剛性基底或柔性基底上製造大面積膜的方法。塗覆厚度可以通過在塗覆片和塗

覆表面之間的可調整的間隙寬度來控制，其允許可變的濕層厚度的沉積。

【0054】 在以下描述中，本文所公開的數字是近似值，而不管是否結合使用詞彙“約”或“近似”。它們可以變動 1%、2%、5% 或者有時 10% 至 20%。每當公開具有下限 R^L 和上限 R^U 的數值範圍時，特別公開了落入該範圍內的任何數值。具體而言，在該範圍內的以下數值被具體公開： $R=R^L+k*(R^U-R^L)$ ，其中 k 是具有 1% 增量的 1% 至 100% 的變量，即， k 是 1%、2%、3%、4%、5%、……、50%、51%、52%、……、95%、96%、97%、98%、99% 或 100%。並且，也具體公開了通過如以上所限定的兩個 R 數值所限定的任何數值範圍。

【0055】 在某些實施方案中，通過在適於溶解的任何溫度下將鎳鹽、錳鹽和鈷鹽溶解在去離子水中來製備水溶液，其中金屬元素 Ni、Mn 與 Co 之間的摩爾比為 1.2- 7.2 : 1.5-3.1 : 1-2.2。範圍“1.2-7.2”是指約 1.2 至約 7.2。範圍“1.5-3.1”是指約 1.5 至約 3.1。範圍“1-2.2”是指約 1 至約 2.2。在一些實施方案中，也可以使用水和一種或多種與水可混溶的溶劑（如聚乙二醇或醇）的混合物。

【0056】 在本文中可以使用任何能夠在去離子水中溶解鎳鹽、錳鹽和鈷鹽的溫度。在一些實施方案中，鎳鹽、錳鹽和鈷鹽可以在室溫下通過在去離子水中攪拌而溶解以獲得水溶液。在某些實施方案中，本文所公開的水溶液可以通過在約 30°C 至約 80°C、約 35°C 至約 80°C、約 40°C 至約 80°C、約 45°C 至約 80°C、約 50°C 至約 80°C、約 55°C 至約 80°C、約 55°C 至約 70°C、約 45°C 至約 85°C 或約 45°C 至約 90°C 的溫度下加熱來製備。在一些實施方案中，溶解溫度小於 30°C、小於 25°C、小於 22°C、小於 20°C、小於 15°C 或小於 10°C。

【0057】 本文公開的鎳鹽、錳鹽和鈷鹽可以包括選自由氯化物、碘化物、溴化物、硝酸鹽、硫酸鹽、亞硫酸鹽、磷酸鹽、氯酸鹽、乙酸鹽、甲酸鹽及其組合構成的群組中的陰離子。鎳鹽的一些非限制性示例包括乙酸鎳、碳酸鎳、硝酸鎳、硫酸鎳和氯化鎳。錳鹽的一些非限制性示例包括氯化錳、硫酸錳、硝酸錳、乙酸錳和甲酸錳。鈷鹽的一些

非限制性示例包括乙酸鈷、碳酸鈷、硝酸鈷、硫酸鈷和氯化鈷。

【0058】 水溶液中的鎳鹽、錳鹽和鈷鹽的濃度可以是任何濃度，只要其不超過臨界飽和濃度即可。在某些實施方案中，金屬元素在水溶液中的總摩爾濃度為約 0.9mol/L 至約 1.6mol/L、約 1.0mol/L 至約 1.6mol/L、約 1.1mol/L 至約 1.6mol /L、約 1.2mol/L 至約 2.0mol/L、約 1.3mol/L 至約 2.0mol/L、約 1.1mol/L 至約 2.5mol/L 或約 1.2mol/L 至約 2.5mol/L。

【0059】 可以將水溶液加入攪拌的鹼性溶液中，以在室溫下形成多元金屬氫氧化物顆粒的懸浮液（參見圖 2）。在一些實施方案中，可以在任何高溫下將水溶液加入攪拌的鹼性溶液中。在某些實施方案中，可以在低於室溫的任何溫度下將水溶液加入攪拌的鹼性溶液中。

【0060】 在一些實施方案中，通過泵將水溶液加入鹼性溶液中。在本文中可以使用任何能夠將水溶液轉移到鹼性溶液中的泵。泵的一些非限制性示例包括管狀隔膜泵、波紋管泵、蠕動泵和隔膜泵。

【0061】 在某些實施方案中，通過泵將水溶液以約 1mL/秒至約 3mL/秒、約 2mL/秒至約 4mL/秒、從約 1mL/秒至約 2mL/秒或約 2mL/秒至約 3mL/秒的流速加入鹼性溶液中。在某些實施方案中，流速為約 0.5mL/秒、約 1mL/秒、約 1.5mL/秒、約 2mL/秒、約 2.5mL/秒或約 3mL/秒。在進一步的實施方案中，流速是恆定的。

【0062】 在一些實施方案中，鹼性溶液包括選自由鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、鹼土金屬氫氧化物、鹼土金屬碳酸鹽、鹼土金屬碳酸氫鹽、有機鹼及其組合構成的群組中的鹼。在進一步的實施方案中，鹼選自由 LiOH、NaOH、KOH、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 及其組合構成的群組。在更進一步的實施方案中，鹼選自由 LiOH、NaOH、KOH、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及其組合構成的群組。

【0063】 通過加入本文公開的鹼性溶液，在添加水溶液期間，步驟 2) 中的 pH 保持在約 10 至約 12 的範圍內。在一些實施方案中，

溶液的 pH 為 10 至 11.5。在某些實施方案中，pH 為 10 至 11。在某些實施方案中，pH 為 11 至 12。在一些實施方案中，多於一個 pH 傳感器可以用於監測 pH 值。

【0064】 在某些實施方案中，在加入水溶液之後，可以將溶液進一步攪拌一個時段，至足以形成多元金屬氫氧化物顆粒的懸浮液。在某些實施方案中，該時段為約 15 分鐘至約 2 小時、約 30 分鐘至約 2 小時、約 1 小時至約 2 小時、約 1 小時至約 3 小時、約 1 小時至約 4 小時或約 1 小時至約 5 小時。

【0065】 在形成多元金屬氫氧化物顆粒的懸浮液後，金屬鹽溶液被加入到該懸浮液中以形成包括在多元金屬氫氧化物顆粒的表面的金屬氫氧化物沉澱物的固體產物（參見圖 2）。

【0066】 在一些實施方案中，金屬鹽包括選自由 Fe、Mn、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru、鹼土金屬元素、過渡金屬元素及其組合構成的群組中的至少一種金屬元素。在進一步的實施方案中，過渡金屬元素選自周期表中第 4 族、第 5 族、第 6 族、第 7 族、第 8 族、第 9 族、第 10 族或第 11 族的過渡金屬。在某些實施方案中，金屬元素是選自由 Fe、Mn、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru 及其組合構成的群組中的至少一種元素。在一些實施方案中，金屬元素是選自由 Fe、Al、Mg、Ce、La 及其組合構成的群組中的至少一種元素。

【0067】 在某些實施方案中，金屬鹽包括選自由氯化物、碘化物、溴化物、硝酸鹽、硫酸鹽、亞硫酸鹽、磷酸鹽、氰酸鹽、乙酸鹽、甲酸鹽及其組合構成的群組中的陰離子。

【0068】 在一些實施方案中，用於製備金屬鹽的溶液的溶劑是水。在其他實施方案中，溶劑是水和一種或多種可與水混溶的溶劑（例如聚乙二醇和醇）的混合物。

【0069】 在本文中可以使用任何可以在去離子水中溶解金屬鹽的溫度。在一些實施方案中，金屬鹽可以在室溫下通過在去離子水中攪拌來溶解，以獲得金屬鹽的溶液。在一些實施方案中，金屬鹽的溶液可

以通過在約 30°C 至約 80°C、約 35°C 至約 80°C、約 40°C 至約 80°C、約 45°C 至約 80°C、約 50°C 至約 80°C、約 55°C 至約 80°C、約 55°C 至約 70°C、約 45°C 至約 85°C 或約 45°C 至約 90°C 的溫度下加熱來製備。在某些實施方案中，溶解溫度小於 30°C、小於 25°C、小於 22°C、小於 20°C、小於 15°C 或小於 10°C。

【0070】 在一些實施方案中，金屬鹽在溶液中的摩爾濃度為約 0.05mol/L 至約 0.5mol/L、約 0.1mol/L 至約 0.5mol/L、約 0.2mol/L 至約 0.5mol/L、約 0.3mol/L 至約 0.6mol/L、約 0.3mol/L 至約 0.7mol/L 或約 0.4mol/L 至約 0.7mol/L。

【0071】 在某些實施方案中，通過泵將金屬鹽的溶液加入到懸浮液中。本文可以使用任何能夠將金屬鹽的溶液轉移到懸浮液中的泵。泵的一些非限制性示例包括管狀隔膜泵、波紋管泵、蠕動泵和隔膜泵。

【0072】 在一些實施方案中，通過泵將金屬鹽的溶液以約 1mL/秒至約 5mL/秒、約 2mL/秒至約 5mL/秒、約 3mL/秒至約 5mL/秒或約 0.5mL/秒至約 5mL/秒的流速加入到懸浮液中。在某些實施方案中，流速為約 1mL/秒、約 2mL/秒、約 3mL/秒、約 4mL/秒或約 5mL/秒。在某些實施方案中，流速是恆定的。

【0073】 可以將包含在多元金屬氫氧化物顆粒的表面上的金屬氫氧化物的沉澱物的固體產物的形成進行一個時段，至足以形成固體產物（參見圖 2）。在一些實施方案中，該時段為約 15 分鐘至約 2 小時、約 30 分鐘至約 2 小時、約 1 小時至約 2 小時、約 1 小時至約 3 小時、約 1 小時至約 4 小時、約 1 小時至約 5 小時或約 1 小時至約 1.5 小時。

【0074】 本文所公開的方法允許在同一鍋中形成多元金屬氫氧化物顆粒以及在多元金屬氫氧化物顆粒的表面上的金屬氫氧化物。一鍋反應簡化了整個過程，且節省了時間和成本。

【0075】 在一些實施方案中，固體產物可以從懸浮液中分離，然後乾燥。通過乾燥器進行乾燥過程以獲得多元前驅體（參見圖 2）。本文可以使用任何可乾燥固體產物的乾燥器。合適的乾燥器的一些非限

制性示例包括微波乾燥器或微波真空乾燥器。

【0076】 在某些實施方案中，微波乾燥器或微波真空乾燥器在約 5kW 至約 15kW、約 6kW 至約 20kW、約 7kW 至約 20kW、約 15kW 至約 70kW、約 20kW 至約 90kW、約 30kW 至約 100kW 或約 50kW 至約 100kW 的功率下運行。

【0077】 在一些實施方案中，乾燥步驟可以進行一個時段，至足以乾燥固體產物。在一些實施方案中，乾燥時間為約 3 分鐘至約 2 小時、約 5 分鐘至約 2 小時、約 10 分鐘至約 3 小時、約 10 分鐘至約 4 小時、約 15 分鐘至約 4 小時或約 20 分鐘至約 5 小時。

【0078】 在某些實施方案中，固體產物可以在不分離的情況下乾燥。本文可以使用任何可乾燥濕固體產物的乾燥器。在一些實施方案中，通過噴霧乾燥器進行乾燥過程以獲得多元前驅體。可使用用於噴霧乾燥的標準設備進行噴霧乾燥。乾燥過程可以根據用於進料/成品的設備和工具而變化。

【0079】 下文提出用於噴霧乾燥預乾燥溶液或分散體的示例性步驟。然而，本領域技術人員將理解，根據例如但不限於預乾燥溶液或分散體和噴霧乾燥設備，可以對步驟或過程做出修改。

【0080】 首先，將噴霧乾燥器的空氣流量設定為所需的操作速率。該速率取決於待噴霧乾燥的所需量。在噴霧乾燥系統內的期望壓降以及噴霧乾燥設備的幾何形狀和尺寸可以通過本領域已知的熱和能量平衡來計算。通過熱交換器將空氣加熱。熱交換器的熱負荷被適當地調節，以便在噴霧室的出口處獲得目標溫度。在一些實施方案中，該溫度為約 50°C 至約 120°C、約 60°C 至約 120°C、約 60°C 至約 100°C、約 60°C 至約 90°C、約 70°C 至約 120°C、約 70°C 至約 100°C、約 70°C 至約 80°C、約 80°C 至約 120°C、約 90°C 至約 120°C、約 90°C 至約 110°C、約 100°C 至約 110°C 或約 110°C 至約 130°C。在某些實施方案中，可以使用具有高焓的惰性氣體，例如氮氣。在某些實施方案中，具有高焓的空氣或惰性氣體具有約 0.5 個大氣壓至約 0.99 個大氣壓。在某些實施方案中，具有

高焓的空氣或惰性氣體小於約 0.99 個大氣壓。在某些實施方案中，具有高焓的空氣或惰性氣體具有約 0.5 個大氣壓至約 1.5 個大氣壓。

【0081】 接著，將噴霧乾燥器的噴嘴中的霧化空氣流速設定為期望的操作值。該流速取決於噴嘴的種類和幾何形狀以及所得到的干粉未顆粒的所需性能。

【0082】 然後將含水的預乾燥溶液的進料速率增加至期望的流速。進料速率被適當地調節，以便在噴霧室的出口獲得目標溫度。在一些實施方案中，該溫度為約 50°C 至約 120°C、約 60°C 至約 120°C、約 60°C 至約 100°C、約 60°C 至約 90°C、約 70°C 至約 120°C、約 70°C 至約 100°C、約 70°C 至約 80°C、約 80°C 至約 120°C、約 90°C 至約 120°C、約 90°C 至約 110°C、約 100°C 至約 110°C 或約 110°C 至約 130°C。

【0083】 在一些實施方案中，乾燥步驟可以進行一個時段，至足以乾燥固體產物。在一些實施方案中，乾燥時間為約 15 分鐘至約 5 小時、約 30 分鐘至約 5 小時、約 1 小時至約 5 小時、約 3 小時至約 5 小時、約 4 小時至約 5 小時或約 4 小時至約 6 小時。

【0084】 多元前驅體可以與一種或多種鋰鹽混合以獲得第一混合物（參見圖 2）。鋰鹽的一些非限制性示例包括 LiF、LiCl、LiBr、LiI、LiOH、Li₂CO₃、LiHCO₃、Li₂NO₃、Li₂SO₄、LiHSO₄、Li₃PO₄、Li₂HPO₄ 和 LiH₂PO₄。在一些實施方案中，鋰鹽是 LiOH、Li₂CO₃、LiF 或其組合。

【0085】 在一些實施方案中，金屬元素 Li 與金屬元素 Ni、Mn、Co 和金屬的總量的摩爾比為 1.02-1.2:1。範圍“1.02-1.2”是指約 1.02 至約 1.2。

【0086】 本文可以使用任何可將多元前驅體與一種或多種鋰鹽混合以獲得第一混合物的設備。在一些實施方案中，用於混合的設備是磨機。磨機的一些非限制性示例包括球磨機、珠磨機、磨碎機、砂磨機、臥式磨機、立式磨機和振動磨機。在某些實施方案中，諸如球、卵石、小石頭、砂粒或其它介質的介質與待混合的樣品材料一起用於攪拌混合

物中。在一些實施方案中，所述球由鋼、不銹鋼、陶瓷或橡膠製成。

【0087】 使用磨機的混合過程可以達到粉碎、研磨和混合材料的效果，因為介質與樣品材料的碰撞使顆粒破碎成更小的塊。通過控制時間、施加的能量和研磨介質的尺寸，幾乎可以獲得任何尺寸的顆粒。

【0088】 在一些實施方案中，介質磨機（media mill）可在沒有添加任何液體的情況下進行乾式操作。在某些實施方案中，介質磨機可以在具有額外的分散劑的溶劑或水中操作。

【0089】 在混合步驟之後，第一混合物可以分散在水性溶劑中以形成漿料（參見圖 2）。在一些實施方案中，水性溶劑是含有水和醇或者任何可與水混溶的溶劑的溶液。醇的一些非限制性示例包括 C₁-C₄ 醇、甲醇、乙醇、異丙醇、正丙醇和丁醇及其組合。

【0090】 在某些實施方案中，水性溶劑是含有作為主要組分的水以及除了水之外作為次要組分的揮發性溶劑（例如，醇、低級脂肪酮、低級烷基乙酸酯等）的溶液。在某些實施方案中，水的量為水和水之外的溶劑的總量的至少 50%、至少 55%、至少 60%、至少 65%、至少 70%、至少 75%、至少 80%、至少 85%、至少 90% 或至少 95%。在一些實施方案中，水的量為水和水之外的溶劑的總量的至多 55%、至多 60%、至多 65%、至多 70%、至多 75%、至多 80%、至多 85%、至多 90% 或至多 95%。在一些實施方案中，水性溶劑僅由水組成，即水在水性溶劑中的比例為 100 體積%。

【0091】 任何可與水混溶的溶劑可以被用作次要組分。次要組分（即，水之外的溶劑）的一些非限制性示例包括醇、低級脂肪酮、低級烷基乙酸酯及其組合。醇的一些非限制性示例包括 C₁-C₄ 醇，例如甲醇、乙醇、異丙醇、正丙醇、丁醇及其組合。低級脂肪酮的一些非限制性示例包括丙酮、二甲基酮和甲基乙基酮。低級烷基乙酸酯的一些非限制性示例包括乙酸乙酯、乙酸異丙酯和乙酸丙酯。

【0092】 在某些實施方案中，揮發性溶劑或次要組分是甲基乙基酮、乙醇、乙酸乙酯或其組合。

【0093】 在一些實施方案中，水性溶劑是水和一種或多種可與水混溶的次要組分的混合物。在某些實施方案中，水性溶劑是水和選自乙醇、異丙醇、正丙醇、叔丁醇、正丁醇及其組合的次要組分的混合物。在一些實施方案中，水和次要組分的體積比為約 51:49 至約 100:1。

【0094】 在某些實施方案中，水性溶劑是水。水的一些非限制性示例包括自來水、瓶裝水、純淨水、純水、蒸餾水、去離子水、D₂O 或其組合。在一些實施方案中，水性溶劑是去離子水。在某些實施方案中，水性溶劑不含醇、脂肪酮、烷基乙酸酯或其組合。

【0095】 漿料可以通過均質器被均質化（參見圖 2）。本文可以使用任何可以使漿料均質化的設備。在一些實施方案中，均質器是混合機、磨機、超聲發生器、轉子-定子均質器或高壓均質器。

【0096】 在一些實施方案中，均質器是超聲發生器。在本文中可以使用任何可以施加超聲能量以攪拌和分散樣品中的顆粒的超聲發生器。在一些實施方案中，超聲發生器是探頭式超聲發生器或超聲流動池。

【0097】 在某些實施方案中，超聲流動池可以以單程、多程或再循環模式運行。在一些實施方案中，超聲流動池可包括水冷套以輔助維持所需的溫度。可替選地，可使用分離的熱交換器。在某些實施方案中，該流動池可以由不銹鋼或玻璃製成。

【0098】 在一些實施方案中，漿料被均質化持續約 1 小時至約 10 小時、約 2 小時至約 4 小時、約 15 分鐘至約 4 小時、約 30 分鐘至約 4 小時、約 1 小時至約 4 小時、約 2 小時至約 5 小時、約 3 小時至約 5 小時或約 2 小時至約 6 小時的時段。

【0099】 在某些實施方案中，超聲發生器在約 10W/L 至約 100W/L、約 40W/L 至約 60W/L、約 20W/L 至約 100W/L、約 30W/L 至約 100W/L、約 40W/L 至約 80W/L、約 40W/L 至約 70W/L、約 40W/L 至約 50W/L 或約 50W/L 至約 60W/L 的功率密度下運行。

【0100】 通過系統的連續流在批類型的處理上具有多個優點。

通過借助超聲流動池的超聲處理，處理能力變得明顯更高。在流動池中材料的保持時間可以通過調整流速來調節。

【0101】 通過再循環模式的超聲處理，在再循環配置中材料通過流動池被再循環多次。再循環增大了累積的暴露時間，這是因為在單程配置中液體通過超聲流動池一次。

【0102】 多程模式具有多流動池配置。該佈置允許單程處理而無需再循環或者多次通過系統。該佈置提供了等於所利用的流動池的數量的額外的生產率放大系數。

【0103】 本文所公開的均質化過程降低或者消除了多元前驅體和一種或多種鋰鹽的潛在的聚集且提高了漿料中各種成分的分散。

【0104】 可以通過乾燥器使漿料乾燥以獲得固體混合物（參見圖 2）。本文可以使用任何可使漿料乾燥的乾燥器。在一些實施方案中，通過雙錐真空乾燥器、微波乾燥器或微波真空乾燥器進行乾燥過程。

【0105】 在一些實施方案中，乾燥器是微波乾燥器或微波真空乾燥器。在一些實施方案中，微波乾燥器或微波真空乾燥器在約 5kW 至約 15kW、約 6kW 至約 20kW、約 7kW 至約 20kW、約 15kW 至約 70kW、約 20kW 至約 90kW、約 30kW 至約 100kW 或約 50kW 至約 100kW 的功率下操作。

【0106】 在某些實施方案中，乾燥步驟可以進行一個時段，至足以使漿料乾燥。在一些實施方案中，乾燥時間為約 3 分鐘至約 2 小時、約 5 分鐘至約 2 小時、約 10 分鐘至約 3 小時、約 10 分鐘至約 4 小時、約 15 分鐘至約 4 小時或約 20 分鐘至約 5 小時。

【0107】 在一些實施方案中，可以在氧含量高於 21% 的氣氛下煅燒固體混合物，以獲得煅燒產物（參見圖 2）。在某些實施方案中，煅燒過程中的氧含量為至少 22%、至少 25%、至少 30%、至少 32%、至少 34%、至少 36%、至少 40%、至少 45%、至少 50%、至少 55%、至少 60%、至少 65%、至少 70%、至少 75%、至少 80%、至少 85%、至少 90%、至少 95% 或至少 99%。在一些實施方案中，煅燒過程中的氧

含量為至多 25%、至多 30%、至多 35%、至多 40%、至多 45%、至多 50%、至多 55%、至多 60%、至多 65%、至多 70%、至多 75%、至多 80%、至多 85%、至多 90%、至多 95%或至多 99%。在某些實施方案中，煨燒過程中的氧含量為 100%。通常，金屬氫氧化物完全轉化為相應的金屬氧化物的反應時間隨著氧含量的增加而減少。

【0108】 本文可以使用任何能夠煨燒固體混合物的熔爐或乾燥箱。在一些實施方案中，通過熔爐進行煨燒過程。熔爐的一些非限制性示例包括箱式爐、推板式隧道爐和旋轉爐。在一些實施方案中，熔爐可在大氣壓下操作。在一些實施方案中，熔爐可在惰性氣氛中操作。

【0109】 在一些實施方案中，熔爐包括用於攪拌粉末狀固體的攪拌裝置。在某些實施方案中，攪拌裝置包括旋轉葉片或槳葉。

【0110】 在旋轉爐和配備有攪拌裝置的熔爐中的熱傳遞通常比靜止熔爐中的熱傳遞有效得多，因為它們給予了向粉末狀固體提供攪動的好處。攪拌機制確保粉末狀固體的均勻加熱。這克服了在箱式爐中處理所通常經歷的長反應時間的問題，因此降低了操作成本。

【0111】 在一些實施方案中，可在約 600°C 至約 900°C、約 650°C 至約 900°C、約 700°C 至約 900°C、約 650°C 至約 850°C、約 700°C 至約 850°C 或約 750°C 至約 850°C 的溫度下乾燥固體混合物。

【0112】 在某些實施方案中，煨燒過程的溫度以約 1°C/分鐘至約 5°C/分鐘、約 2°C/分鐘至約 5°C/分鐘、約 3°C/分鐘至約 5°C/分鐘、約 2°C/分鐘至約 6°C/分鐘、約 3°C/分鐘至約 6°C/分鐘或約 1°C/分鐘至約 4°C/分鐘的升溫速率逐漸升高。

【0113】 在一些實施方案中，煨燒過程的乾燥時間為約 4 小時至約 12 小時、約 5 小時至約 12 小時、約 6 小時至約 12 小時、約 7 小時至約 12 小時、約 6 小時至約 12 小時、約 8 小時至約 12 小時、約 6 小時至約 11 小時或約 7 小時至約 11 小時。

【0114】 在某些實施方案中，固體混合物的平均粒徑 D50 為約 1 μ m 至約 10 μ m、約 2 μ m 至約 10 μ m、約 3 μ m 至約 10 μ m、約 1 μ m 至約

9 μm 、約 1 μm 至約 8 μm 、約 1 μm 至約 7 μm 、約 2 μm 至約 11 μm 或約 3 μm 至約 11 μm 。

【0115】 在煅燒步驟之後，煅燒產物可以被冷卻至室溫，隨後粉碎該煅燒產物並分離煅燒產物的顆粒以獲得陰極材料（參見圖 2）。

【0116】 在一些實施方案中，通過以降溫速率逐漸降低溫度來冷卻煅燒產物。在某些實施方案中，煅燒過程的溫度以約 1 $^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 至約 5 $^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 、約 2 $^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 至約 5 $^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 、約 3 $^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 至約 5 $^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 、約 2 $^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 至約 6 $^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 、約 3 $^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 至約 6 $^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 或約 1 $^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 至約 4 $^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的降溫速率逐漸降低。

【0117】 通過煅燒產物的顆粒對固體表面的撞擊、通過顆粒-顆粒碰撞或通過導致空化的快速壓力變化，獲得粉碎或研磨。本文可以使用任何可粉碎煅燒產物的破碎機。在一些實施方案中，通過研磨設備進行粉碎過程。研磨設備的一些非限制性示例包括錘式粉碎機、氣流粉碎機和高壓分散磨機。

【0118】 在任何粉碎或研磨過程中，所得到的粒徑分佈是高斯分佈，並且在大多數情況下比期望的更寬。在這些情況下，對磨碎的材料進行後處理以將其分離成期望的粒徑。

【0119】 在一些實施方案中，可以使用篩網或篩子分離煅燒產物的粉碎顆粒。將材料置於篩網上，然後搖動篩網以允許較小的顆粒流過。“篩上物”是留在篩網上的顆粒，“篩下物”是穿過篩網的顆粒。

【0120】 小於 100 μm 的顆粒通常難以以高速率篩分。在這些情況下，使用空氣分級器分離顆粒。該設備通過施加相對的空氣流和離心力來操作。通過平衡這兩種力，可以將具有不同尺寸的顆粒彼此分離。通常可獲得低至 2 μm 的良好分離。根據篩網的尺寸或分級器速率，分級可以低至 1 磅/小時到高達數千磅/小時。

【0121】 在一些實施方案中，通過穿過約 200 目至約 400 目範圍的網篩進行分離步驟。在進一步的實施方案中，可以使用兩個不同篩孔尺寸的篩子進行分離步驟兩次。煅燒產物的粉碎顆粒穿過具有所需

篩孔尺寸的網篩。來自第一分離步驟的煨燒產物的分離顆粒然後可以通過具有更小篩孔的第二網篩以進一步減小顆粒的尺寸。在更進一步的實施方案中，來自第二分離步驟的煨燒產物的分離顆粒可以穿過篩孔尺寸繼續變小的網篩。

【0122】 在一些實施方案中，可以通過使用空氣分級器分離煨燒產物的粉碎顆粒。在某些實施方案中，可以用網篩和空氣分級器進行分離步驟兩次。煨燒產物的粉碎顆粒通過所需篩孔尺寸的網篩。來自第一分離步驟的煨燒產物的分離顆粒然後可以通過空氣分級器以進一步減小顆粒的尺寸。

【0123】 在某些實施方案中，分離的細顆粒可以進一步在第二分級中進行氣體分級，其中較大尺寸的顆粒被分離、然後收集以形成一組顆粒，該一組顆粒適於隨後篩選成各種商業上可用的尺寸或用於回收到空氣分級器用於進一步分級。

【0124】 圖 1 示出通過本文所公開的方法合成的表面改性的多元金屬氧化物陰極顆粒 (1) 的示意性結構。表面改性的多元金屬氧化物陰極顆粒 (1) 包括金屬氧化物的薄膜 (2) 和鋰多元金屬複合氧化物顆粒 (3)。

【0125】 在一些實施方案中，煨燒產物的分離顆粒的平均粒徑 D_{50} 在約 $5\mu\text{m}$ 至約 $15\mu\text{m}$ 、約 $6\mu\text{m}$ 至約 $15\mu\text{m}$ 、約 $7\mu\text{m}$ 至約 $15\mu\text{m}$ 、約 $5\mu\text{m}$ 至約 $14\mu\text{m}$ 、約 $5\mu\text{m}$ 至約 $13\mu\text{m}$ 、約 $5\mu\text{m}$ 至約 $12\mu\text{m}$ 、約 $4\mu\text{m}$ 至約 $14\mu\text{m}$ 、約 $4\mu\text{m}$ 至約 $15\mu\text{m}$ 或約 $5\mu\text{m}$ 至約 $16\mu\text{m}$ 的範圍內。

【0126】 在某些實施方案中、在鋰多元金屬複合氧化物顆粒表面上包覆的金屬氧化物的薄膜選自由 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 TiO_2 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 RuO_2 及其組合構成的群組。

【0127】 在一些實施方案中，包覆在鋰多元金屬複合氧化物顆粒的表面的金屬氧化物的薄膜的厚度為約 500nm 至約 $1\mu\text{m}$ 。在某些實施方案中，金屬氧化物薄膜的厚度為約 250nm 至約 $1\mu\text{m}$ 、約 600nm 至約 $1.2\mu\text{m}$ 、約 750nm 至約 $1.5\mu\text{m}$ 、約 850nm 至約 $2\mu\text{m}$ 或約 $1\mu\text{m}$ 至約

2 μm 。

【0128】 金屬氧化物的薄膜允許電解液中的鋰離子通過，而不影響通過表面的鋰離子傳導性。同時，金屬氧化物的薄膜充當陰極表面上的保護層，這防止內部的陰極材料與電解液反應。

【0129】 通過本文公開的方法製備的陰極材料表現出在高的充電和放電速率下優異的耐久循環能力和安全性能，而不會犧牲其比容量，其比容量通常在約 150mAh/g 至約 200mAh/g 的範圍內。

【0130】 爲了例證本發明的實施方案給出以下的實施例，其不用來將本發明限制爲所列舉的具體實施方式。除非相反指明，否則所有的部分和百分比是按重量計。所有的數值是近似值。當給出數值範圍時，應該理解，所聲明的範圍之外的實施方式仍落在本發明的範圍內。在各個實施例中描述的特定細節不應該被理解成本發明的必要特徵。

【實施方式】

具體實施方式

【0131】 平均粒徑 D50 通過激光散射粒徑分佈測量設備所測量的頻率分佈和累積體積分佈曲線來獲得。在粉末充分分散在水性介質中的同時，通過使用 MicroBrook 2000LD 粒徑分析儀（從美國的 Brookhaven Instruments Cooperation 獲得）測量粒徑分佈來進行粒徑的測量。

【0132】 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 分析是通過在固體表面上物理吸附氣體（例如氮氣、氫氣和氦氣）並且通過計算對應於表面上的單分子層的吸附氣體的量來評價給定粉末材料的比表面積的技術。可以通過體積流量或連續流步驟測量所吸附的氣體的量。該技術包括外部面積和孔面積評估以確定以 m^2/g 爲單位的總比表面積。通過使用 SA 3100 表面積和孔徑分析儀（從美國的 Beckman Coulter 公司獲得）進行測量。

【0133】 釘刺測試是獲得假定模擬內部短路的鋰離子電池的安

全性的重要方法，其廣泛用於電池工業和電池用戶社區。其涉及以規定的速度驅動金屬釘通過帶電的鋰離子電池。如果穿刺後通過視覺確認沒有煙霧或火焰，則認為電池已經合格。使具有 3mm 直徑和 80° 錐角的不銹鋼釘以 1cm/秒的速度通過在 95% 的電量狀態下的測試電池來進行測試。

【0134】 購買化學品並且收到時使用。

實施例 1

多元金屬氫氧化物顆粒的製備

【0135】 通過將 55g 硫酸鎳、51.8g 硫酸錳和 51.3g 硫酸鈷溶解在 1L 去離子水中製備水溶液。從中國阿拉丁工業公司獲得三種金屬硫酸鹽。通過將 10g NaOH 和 210g NH₄OH 溶解在 5L 去離子水中製備鹼性溶液。然後通過加入 NaOH 和 NH₄OH 將鹼性溶液的 pH 值調節至約 11.9。通過隔膜泵（從美國的 Cole-Parmer 獲得）以 1mL/秒的速率向含有攪拌的鹼性溶液的玻璃反應槽中加入所述水溶液，以獲得多元金屬（Ni-Mn-Co）氫氧化物顆粒的懸浮液。監測 pH 值並通過加入 NH₄OH 使 pH 值維持在高於 10。

多元前驅體的製備

【0136】 通過將 40g 硫酸鐵（Fe₂(SO₄)₃）、10.2g 硫酸鋁（Al₂(SO₄)₃）和 2.8g 硫酸鏷 La₂(SO₄)₃）溶解在 1L 去離子水中製備金屬鹽的溶液。三種金屬硫酸鹽從中國的阿拉丁工業公司獲得。向多元金屬氫氧化物顆粒的懸浮液中緩慢加入所述金屬鹽的溶液。然後獲得固體產物，該固體產物包含在 Ni-Mn-Co 氫氧化物顆粒表面上的氫氧化鐵、氫氧化鋁和氫氧化鏷的混合物的沉澱物。將固體產物從懸浮液中過濾，然後通過 2.45GHz 的微波乾燥器（型號 ZY-4HO，從中國廣東的 Zhiya Industrial Microwave Equipment 有限公司獲得）乾燥，從而獲得 92g 多元前驅體。

陰極材料的製備

【0137】 將多元前驅體與 31.8g LiOH 粉末（從中國的阿拉丁工業公司獲得）通過球磨機混合 1 小時以獲得第一混合物。將第一混合物分散在 500mL 去離子水中以形成漿料。使用輸入功率為 200W 的超聲波探頭（NP2500，來自中國廣州的新力超聲波電子設備有限公司）將漿料均質化約 2.5 小時。然後將漿料通過 2.45GHz 的微波乾燥器乾燥約 15 分鐘，以獲得固體混合物。將該固體混合物在包含約 32%-34% 的氧氣的流動氣氛中，在以約 0.5 轉/秒的速度旋轉的旋轉爐（型號 KY-R-SJQ130，從中國陝西省的鹹陽陶瓷工業研究院的熱工裝備中心獲得）中，在 800°C 下煅燒約 8 小時，以獲得煅燒產物，其中旋轉爐的溫度以 3°C/分鐘的加熱速率從室溫升至 800°C。然後將煅燒產物以 3°C/分鐘至 5°C/分鐘的速率冷卻至室溫。冷卻後，通過氣流粉碎機（型號 LNJ-6A，從中國四川省的綿陽流能粉體設備有限公司獲得）粉碎煅燒產物約 1 小時，然後通過 400 目篩，以獲得金屬（Fe、Al、La）氧化物改性的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.34}\text{Co}_{0.31}\text{O}_2$ 陰極材料，該陰極材料的平均粒徑 D50 為 13.5 μm 、D10 為 7.8 μm 、D90 為 20.6 μm 和通過 BET 方法所獲得的比表面積為 0.58 m^2/g 。

電化學測量

【0138】 通過實施例 1 中描述的方法製備的陰極材料的電化學性能在以裝配在氬氣填充的手套箱中的 CR2032 鈕扣型鋰電池中測試。為了製備工作電極，通過將溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）中的聚偏二氟乙烯（PVDF）溶液與炭黑和陰極材料充分混合來製備漿料。將由 94 重量%的通過實施例 1 中所述的方法製備的陰極材料、3 重量%的炭黑和 3 重量%的聚偏二氟乙烯組成的漿料澆鑄到作為集流器的鋁箔上，並在 80°C 下真空乾燥 5 小時。在乾燥之後，將塗覆的鋁箔切割成用於鈕扣型電池組件的圓盤形電極。500 μm 厚度的金屬鋰箔用作負極。電解液是在以體積比為 1:1:1 的碳酸亞乙酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）和碳酸二甲酯（DMC）的混合物中的 LiPF_6 （1M）溶液。

【0139】 使用多通道電池測試器（BTS-4008-5V10mA，從中國的 Neware Electronics Co.Ltd 獲得）以恆流模式分析鈕扣型電池。在

C/20 下完成 1 個循環後，將它們以 C/2 的速率充電和放電。在 2.0V 和 4.6V 之間、在 25°C 下以 C/2 的電流密度下進行電池的充電/放電循環測試。放電容量為 156mAh/g。在圖 3a 中示出充電/放電測試的結果。

實施例 2

多元金屬氫氧化物顆粒的製備

【0140】 通過將 70g 硫酸鎳、46.9g 硫酸錳和 24.8g 硫酸鈷溶解在 1L 去離子水中製備水溶液。通過將 185g NH_4OH 溶解在 5L 去離子水中製備鹼性溶液。然後通過加入 NH_4OH 將鹼性溶液的 pH 值調節至約 11。通過隔膜泵以 2mL/秒的速率向含有攪拌的鹼性溶液的玻璃反應槽中加入所述水溶液，以獲得多元金屬 (Ni-Mn-Co) 氫氧化物顆粒的懸浮液。監測 pH 值並通過加入 NH_4OH 使 pH 值維持在高於 10。

多元前驅體的製備

【0141】 通過將 42g 硫酸錳 (IV) ($\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$)、6.4g 硫酸鎂 (MgSO_4) 和 9g 硫酸鈾 (IV) ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) 溶解在 1L 去離子水中製備金屬鹽的溶液。從中國的阿拉丁工業公司獲得三種金屬硫酸鹽。向多元金屬氫氧化物顆粒的懸浮液中緩慢加入所述金屬鹽的溶液。然後獲得固體產物，該固體產物包含在 Ni-Mn-Co 氫氧化物顆粒表面上的氫氧化錳、氫氧化鎂和氫氧化鈾的混合物的沉澱物。將固體產物的懸浮液通過具有 200°C-250°C 的入口氣體溫度和 110°C-120°C 的出口溫度的噴霧乾燥器 (型號 YC-015, 從中國的 Pilotech Instrument and Equipment 有限公司獲得) 乾燥，從而獲得 82.3g 多元前驅體。

陰極材料的製備

【0142】 將多元前驅體與 95g Li_2CO_3 粉末 (從中國的阿拉丁工業公司獲得) 通過球磨機混合 1.5 小時以獲得第一混合物。將第一混合物分散在 500mL 去離子水中以形成漿料。使用輸入功率為 300W 的超聲波探頭將漿料均質化約 4 小時。然後將漿料通過 2.45GHz 的微波乾燥器乾燥約 10 分鐘，以獲得固體混合物。將固體混合物在包含約

28%-30%的氧氣的流動氣氛中，在以約 0.5 轉/秒的速度旋轉的旋轉爐中，在 850°C 下煅燒約 13 小時，以獲得煅燒產物，其中旋轉爐的溫度以 2°C/分鐘的加熱速率從室溫升至 850°C。然後將煅燒產物以 3°C/分鐘至 5°C/分鐘的速率冷卻至室溫。冷卻後，通過氣流粉碎機將煅燒產物粉碎約 1.5 小時，然後通過 400 目篩，以獲得金屬 (Mn、Mg、Ce) 氧化物改性的 $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.51}\text{Mn}_{0.34}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 陰極材料，該陰極材料的平均粒徑 D50 為 14.2 μm 、D10 為 8.3 μm 、D90 為 21.1 μm 和通過 BET 方法所獲得的比表面積為 0.46 m^2/g 。

電化學測量

【0143】 通過實施例 2 中描述的方法製備的陰極材料的電化學性能在通過實施例 1 中描述的方法裝配的 CR2032 鈕扣型鋰電池中測試。

【0144】 在利用實施例 2 中描述的方法製備的陰極材料裝配 CR2032 鈕扣型鋰電池之後，使用多通道電池測試器以恆流模式分析鈕扣型電池。在 C/20 下完成 1 個循環後，將它們以 C/2 的速率充電和放電。在 2.0V 和 4.6V 之間、在 25°C 下以 C/2 的電流密度下進行電池的充電/放電循環測試。放電容量為 164.9mAh/g。在圖 3b 中示出充電/放電測試的結果。

實施例 3

多元金屬氫氧化物顆粒的製備

【0145】 通過將 135g 硫酸鎳、39.2g 硫酸錳和 18.6g 硫酸鈷溶解在 1L 去離子水中製備水溶液。通過將 200g NH_4OH 溶解在 5L 去離子水中製備鹼性溶液。然後通過加入 NH_4OH 將鹼性溶液的 pH 值調節至約 11.5。通過隔膜泵以 1.5mL/秒的速率向含有攪拌的鹼性溶液的玻璃反應槽中加入所述水溶液，以獲得多元金屬 (Ni-Mn-Co) 氫氧化物顆粒的懸浮液。監測 pH 值並通過加入 NH_4OH 將 pH 值維持在高於 10。

多元前驅體的製備

【0146】 通過將 28g 硫酸鋅 (ZnSO_4)、7g 硫酸鈦 ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) 和 3.7g 硫酸鋯 ($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$) 溶解在 1L 去離子水中製備金屬鹽的溶液。從中國的阿拉丁工業公司獲得三種金屬硫酸鹽。向多元金屬氫氧化物顆粒的懸浮液中緩慢加入所述金屬鹽的溶液。然後獲得固體產物，該固體產物包含在 Ni-Mn-Co 氫氧化物顆粒表面上的氫氧化鋅、氫氧化鈦和氫氧化鋯的混合物的沉澱物。將固體產物從懸浮液中過濾，然後通過 2.45GHz 的微波乾燥器乾燥，從而獲得 102.5g 多元前驅體。

陰極材料的製備

【0147】 將多元前驅體與 40g LiOH 粉末通過球磨機混合 1.3 小時以獲得第一混合物。將第一混合物分散在 500mL 去離子水中形成漿料。使用輸入功率為 150W 的超聲波探頭將漿液均質化約 5.5 小時。然後將漿料用 2.45GHz 的微波乾燥器乾燥約 20 分鐘，以獲得固體混合物。將該固體混合物在包含約 45%-50% 的氧氣的流動氣氛中，在以約 0.5 轉/秒的速度旋轉的旋轉爐中，在 650°C 下煅燒約 5 小時，以獲得煅燒產物，其中旋轉爐的溫度以 1°C/分鐘的加熱速率從室溫升至 650°C。然後將煅燒產物以 3°C/分鐘至 5°C/分鐘的速率冷卻至室溫。冷卻後，通過氣流粉碎機粉碎煅燒產物約 1.5 小時，然後通過 400 目篩，以獲得金屬 (Zn、Ti、Zr) 氧化物改性的 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.78}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.07}\text{O}_2$ 陰極材料，該陰極材料的平均粒徑 D50 為 12.5 μm 、D10 為 7.1 μm 、D90 為 19.3 μm 和通過 BET 方法所獲得的比表面積為 0.66 m^2/g 。

電化學測量

【0148】 通過實施例 3 中描述的方法製備的陰極材料的電化學性能在通過實施例 1 中描述的方法裝配的 CR2032 鈕扣型鋰電池中測試。

【0149】 在利用實施例 3 中所述的方法製備的陰極材料裝配 CR2032 鈕扣型鋰電池之後，使用多通道電池測試器以恆流模式分析鈕扣型電池。在 C/20 下完成 1 個循環後，將它們以 C/2 的速率充電和放電。在 2.0V 和 4.6V 之間、在 25°C 下以 C/2 的電流密度下進行電池的充

電/放電循環測試。放電容量為 180.9mAh/g。在圖 3c 中示出充電/放電測試的結果。

實施例 4

多元金屬氫氧化物顆粒的製備

【0150】 通過將 80g 硫酸鎳、16g 硫酸錳和 29.5g 硫酸鈷溶解在 1L 去離子水中製備水溶液。三種金屬硫酸鹽從中國的阿拉丁工業公司獲得。通過將 20.2g NaOH 和 75.5g NH₄OH 溶解在 5L 去離子水中製備鹼性溶液。然後通過加入 NaOH 和 NH₄OH 將鹼性溶液的 pH 值調節至約 11.7。通過隔膜泵（從美國的 Cole-Parmer 獲得）以 1mL/秒的速率向含有攪拌的鹼性溶液的玻璃反應槽中加入所述水溶液，以獲得多元金屬（Ni-Mn-Co）氫氧化物顆粒的懸浮液。監測 pH 值並通過加入 NH₄OH 將 pH 值維持在高於 10。

多元前驅體的製備

【0151】 通過將 20g 硫酸鈦（IV）（Ti(SO₄)₂）、9.8g 硫酸鋁（Al₂(SO₄)₃）和 3.2g 硫酸鏷（La₂(SO₄)₃）溶解在 1L 去離子水中製備金屬鹽溶液。三種金屬硫酸鹽從中國的阿拉丁工業公司獲得。向多元金屬氫氧化物顆粒的懸浮液中緩慢加入所述金屬鹽的溶液。然後獲得固體產物，該固體產物包含在 Ni-Mn-Co 氫氧化物顆粒表面上的氫氧化鈦、氫氧化鋁和氫氧化鏷的混合物的沉澱物。將固體產物從懸浮液中過濾，然後通過 2.45GHz 的微波乾燥器（型號 ZY-4HO，從中國廣東的 Zhiya Industrial Microwave Equipment 有限公司獲得）乾燥，從而獲得 98g 多元前驅體。

陰極材料的製備

【0152】 將多元前驅體與 42.8g Li₂CO₃ 粉末（從中國的阿拉丁工業公司獲得）通過球磨機混合 1 小時以獲得第一混合物。將第一混合物分散在 500mL 去離子水中以形成漿料。使用輸入功率為 200W 的超聲波探頭（NP2500，來自中國廣州的新力超聲波電子設備有限公司）將漿料均質化約 2.5 小時。然後將漿料通過 2.45GHz 的微波乾燥器乾燥

約 15 分鐘，以獲得固體混合物。將該固體混合物在包含約 40%-45% 的氧氣的流動氣氛中，在以約 0.5 轉/秒的速度旋轉的旋轉爐（型號 KY-R-SJQ130，從中國陝西省的鹹陽陶瓷工業研究院的熱工裝備中心獲得）中，在 750°C 下煅燒約 10 小時，以獲得煅燒產物，其中旋轉爐的溫度以 3°C/分鐘的加熱速率從室溫升至 750°C。然後將煅燒產物以 3°C/分鐘至 5°C/分鐘的速率冷卻至室溫。冷卻後，通過氣流粉碎機（型號 LNJ-6A，從中國四川省的綿陽流能粉體設備有限公司獲得）粉碎煅燒產物約 1 小時，然後通過 400 目篩，以獲得金屬（Ti、Al、La）氧化物改性的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.61}\text{Mn}_{0.19}\text{Co}_{0.21}\text{O}_2$ 陰極材料，該陰極材料的平均粒徑 D50 為 14.5 μm 、D10 為 6.8 μm 、D90 為 19.6 μm 和通過 BET 方法所獲得的比表面積為 0.45 m^2/g 。

電化學測量

【0153】 通過實施例 4 中描述的方法製備的陰極材料的電化學性能在以裝配在氬氣填充的手套箱中的 CR2032 鈕扣型鋰電池中測試。為了製備工作電極，通過將溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）中的聚偏二氟乙烯（PVDF）溶液與炭黑和陰極材料充分混合來製備漿料。將由 94 重量%的通過實施例 4 中所述的方法製備的陰極材料、3 重量%的炭黑和 3 重量%的聚偏二氟乙烯組成的漿料澆鑄到作為集流器的鋁箔上，並在 80°C 下真空乾燥 5 小時。在乾燥之後，將塗覆的鋁箔切割成用於鈕扣型電池組件的圓盤形電極。具有 500 μm 厚度的金屬鋁箔用作負極。電解液是在以體積比為 1:1:1 的碳酸亞乙酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）和碳酸二甲酯（DMC）的混合物中的 LiPF_6 （1M）溶液。

【0154】 使用多通道電池測試器（BTS-4008-5V10mA，從中國的 Neware Electronics 有限公司獲得）以恆流模式分析鈕扣型電池。以 C/20 完成 1 個循環後，將它們以 C/2 的速率充電和放電。在 2.0V 和 4.6V 之間、在 25°C 下以 C/2 的電流密度進行電池的充電/放電循環測試。放電容量為 168.1mAh/g。在圖 3d 中示出充電/放電測試的結果。

實施例 5

軟包全鋰離子電池的裝配

正極的製備

【0155】 通過混合 94 重量%的通過實施例 1 中所述的方法製備的陰極材料、作為導電劑的 3 重量%的炭黑 (SuperP; Timcal Ltd, Bodio, 瑞士)和作為粘合劑的 3 重量%的聚偏二氟乙烯(PVDF; Solef[®] 5130, Solvay S.A., 比利時), 然後分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP; 純度 $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, 美國)中以形成固含量為 50 重量%的漿料, 來製備正極漿料。然後使用刮刀塗布機 (型號 MSK-AFA-III, 從中國的 Shenzhen KejingStar Technology Ltd.獲得) 將漿料均勻地鋪展在作為集流器的鋁箔上, 並在 50°C 下乾燥 12 小時, 以獲得陰極鋁片。

負極的製備

【0156】 通過混合 90 重量%的硬碳 (HC; 99.5%純度, Ruifute Technology Ltd., 深圳, 廣東, 中國)、作為粘合劑的 5 重量%的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和作為導電劑的 5 重量%的炭黑, 然後分散在 N-甲基-2-吡咯烷酮中以形成固含量為 50 重量%的另一種漿料, 來製備負極漿料。然後使用刮刀塗布機將漿料均勻地鋪展在作為集流器的銅箔上, 並在 50°C 下乾燥 12 小時, 以獲得陽極銅片。

軟包電池的裝配

【0157】 在乾燥之後, 使用所得到的陰極片和陽極片分別通過切割成 6cm \times 8cm 大小的方形片來製備陰極和陽極。電解液是在以體積比為 1:1:1 的碳酸亞乙酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 混合物中的 LiPF₆ (1M) 溶液。將鈕扣型電池在濕度和氧含量 $<1\text{ppm}$ 的高純度氬氣氛中裝配。在電解液填充之後, 將軟包電池真空密封, 然後使用具有標準圓形形狀的沖壓工具機械壓制。

電化學測量

額定容量

【0158】 與 Li⁺/Li 相比, 在 2.0V 和 4.6V 之間, 在多通道電池

測試器上，在 25°C 下以 C/2 的電流密度下恆流地測試該電池。每個電池的額定容量為約 5Ah。

循環性能

【0159】 通過在 3.0V 和 4.3V 之間以 1C 的恆定電流速率下充電和放電，測試由通過實施例 1 中描述的方法製備的陰極材料製成的軟包電池的循環性能。循環性能的測試結果在圖 4 中示出。在 1000 次循環之後的容量保持率是初始值的約 91%。這種優異的循環性顯然是由於通過實施例 1 中描述的方法製備的表面改性的陰極材料的穩定性。

釘刺測試

【0160】 對由通過實施例 1 中所述的方法製備的陰極材料製成的軟包電池和由多元過渡金屬 (Ni、Mn、Co) 氧化物陰極材料製成的市售電池 (由中國山東恆宇新能源有限公司獲得) 進行安全性測試。兩種電池具有相同的 10Ah 容量和 160mm (L) × 120mm (W) × 10mm (T) 的尺寸並且處於高於 95% 的充電狀態。圖 5 示出了釘刺測試後兩種電池的狀態，其中 (4) 為市售鋰多元過渡金屬氧化物陰極電池；(5) 是由本發明的表面改性的陰極材料製成的軟包電池；(6) 是電池 (4) 中的穿孔；和 (7) 是軟包電池 (5) 中的穿孔。由通過實施例 1 中描述的方法製備的陰極材料製成的軟包電池的針刺測試顯示出沒有產生煙霧或著火，而市售電池在釘刺穿之後立即著火。因此，由本發明的陰極材料製成的電池在釘刺測試中實現了沒有煙霧或著火的高水平的安全性。

【0161】 儘管結合有限數量的實施方案已經描述了本發明，然而一個實施方案的特定特徵不應該限制本發明的其他實施方案。在一些實施方案中，所述方法可包括大量的本文沒有提及的步驟。在其他實施方案中，所述方法不包括或者基本上不含有本文未列舉的任何步驟。所描述的實施方案存在變型和變化。所附的申請專利範圍意在涵蓋落在本發明的範圍內的所有這些變化和變型。

申請專利範圍

1. 一種用於製備鋰離子電池的陰極材料的方法，包括以下步驟：

1) 將鎳鹽、錳鹽和鈷鹽溶解在去離子水中以獲得水溶液，其中金屬元素 Ni、Mn 與 Co 之間的摩爾比為 1.2-7.2 : 1.5-3.1 : 1-2.2；

2) 將所述水溶液加入鹼性溶液中以形成多元金屬氫氧化物顆粒的懸浮液；

3) 將金屬的鹽的溶液加入到所述懸浮液中以形成固體產物，所述固體產物包括在所述多元金屬氫氧化物顆粒的表面的所述金屬的氫氧化物的沉澱物；

4) 乾燥含有所述固體產物的懸浮液，以獲得多元前驅體；

5) 將所述多元前驅體與一種或多種鋰鹽混合以獲得第一混合物，其中金屬元素 Li 與所述金屬元素 Ni、Mn、Co 和所述金屬的總量的摩爾比為 1.02- 1.2 : 1；

6) 將所述第一混合物分散在水性溶劑中以形成漿料；

7) 用均質器均質所述漿料；

8) 乾燥所述漿料以獲得固體混合物；

9) 在氧含量高於 21% 的氣氛下和在約 600°C 至約 900°C 的溫度下煅燒所述固體混合物約 4 小時至約 12 小時的時段，以獲得煅燒產物；以及

10) 將所述煅燒產物冷卻至室溫，粉碎所述煅燒產物，並分離所述具有粒徑 D50 在約 5 μ m 至約 15 μ m 範圍內的煅燒產物的顆粒，以獲得所述陰極材料，

其中，所述陰極材料包括用所述金屬的氧化物的薄膜包覆的鋰多元金屬複合氧化物顆粒，其中，所述鋰多元金屬複合氧化物由 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 表示；並且其中，z 為 0 至 0.2；x 為 0.35 至 0.8；y 為 0.1 至 0.45；並且所述金屬是選自由 Fe、Mn、Al、Mg、Zn、Ti、La、Ce、Sn、Zr、Ru 及其組合構成的群組中的一種或多種元素，

步驟 2) 和步驟 3) 在空氣氣氛下進行，以及

所述方法不需要添加表面活性劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，所述水溶液中的所

述金屬元素的總摩爾濃度為約 0.9mol/L 至約 1.6mol/L。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，所述鹼性溶液包含選自由 LiOH、NaOH、KOH、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 K_2CO_3 、 KHCO_3 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 及其組合構成的群組中的鹼。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，在步驟 2) 中的 pH 值通過加入所述鹼性溶液而保持在約 10 至約 12 的範圍內，並將所述溶液攪拌約 15 分鐘至約 2 小時的時段。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，所述鎳鹽、所述錳鹽、所述鈷鹽和所述金屬的鹽包含選自由硫酸鹽、硝酸鹽、乙酸鹽、氯化物及其組合構成的群組中的陰離子。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，所述金屬的鹽在所述溶液中的摩爾濃度為約 0.1mol/L 至約 0.5mol/L，並將所述溶液攪拌約 15 分鐘至約 2 小時的時段。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，通過噴霧乾燥器進行步驟 4) 中的乾燥過程。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，所述固體產物在乾燥前從所述懸浮液中分離，且所述固體產物通過微波乾燥器或微波真空乾燥器乾燥。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，所述鋰鹽是 LiOH、 Li_2CO_3 、LiF 或其組合。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，用於分散所述第一混合物的水性溶劑是水、乙醇、異丙醇、丁醇或其組合。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，所述均質器是混合機、磨機、超聲發生器、轉子-定子均質器或高壓均質器。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述的方法，其中，所述超聲發生器是探頭式超聲發生器或超聲流動池。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，將所述漿料均質約 1 小時至約 10 小時的時段或約 2 小時至約 4 小時的時段。

14. 如申請專利範圍第 11 項所述的方法，其中，所述超聲發生器在約 10W/L 至約 100W/L 或約 40W/L 至約 60W/L 的功率密度下運行。

15. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，通過雙錐真空乾燥器、微波乾燥器或微波真空乾燥器進行步驟 8) 中的乾燥過程。

16. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，所述固體混合物的粒徑 D50 在約 1 μ m 至約 10 μ m 的範圍內。

17. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，通過推板式隧道爐或旋轉爐進行煅燒過程。

18. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，通過球磨機、錘式粉碎機、氣流粉碎機或高壓分散磨機進行粉碎過程。

19. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，通過穿過約 200 目至約 400 目範圍的網篩進行分離步驟。

20. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中，包覆在所述鋰多元金屬複合氧化物顆粒的表面的所述金屬的氧化物的薄膜的厚度為約 500nm 至約 1 μ m。

圖式

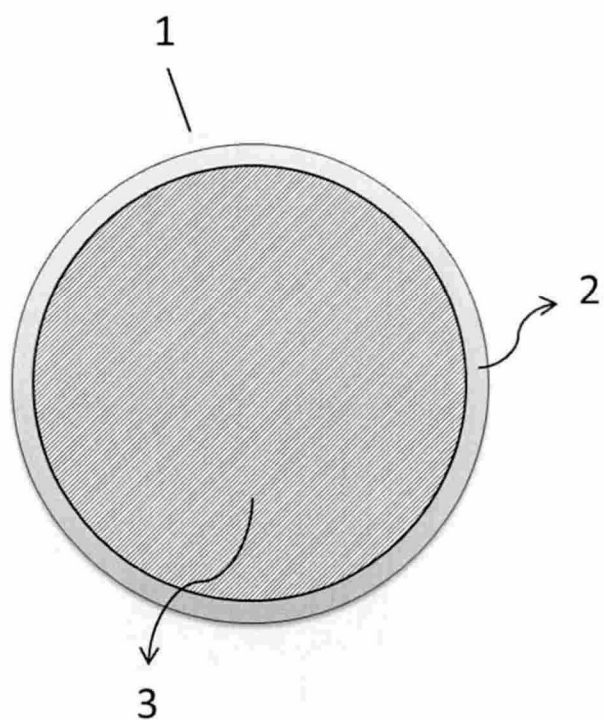


圖 1

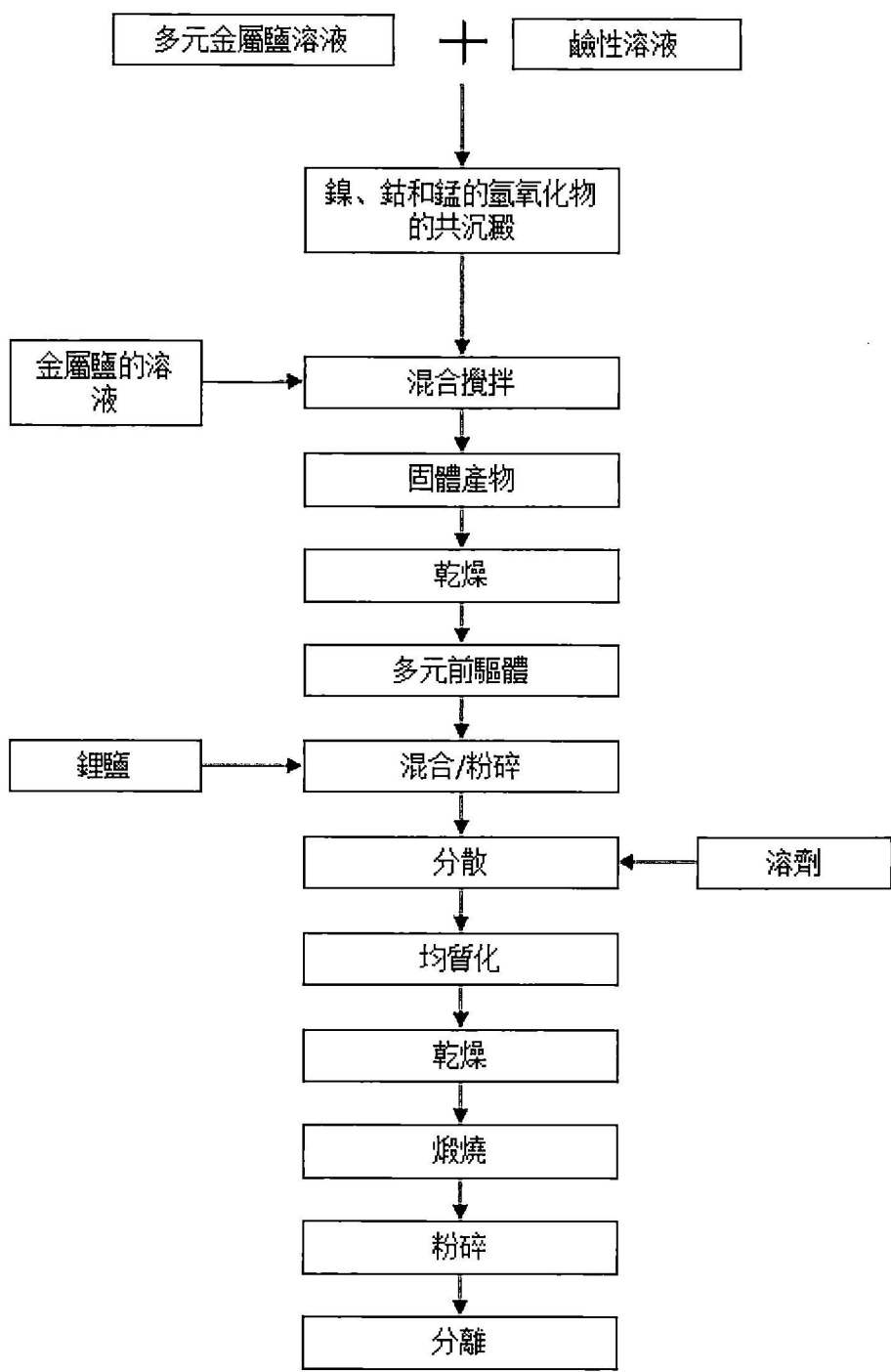


圖 2

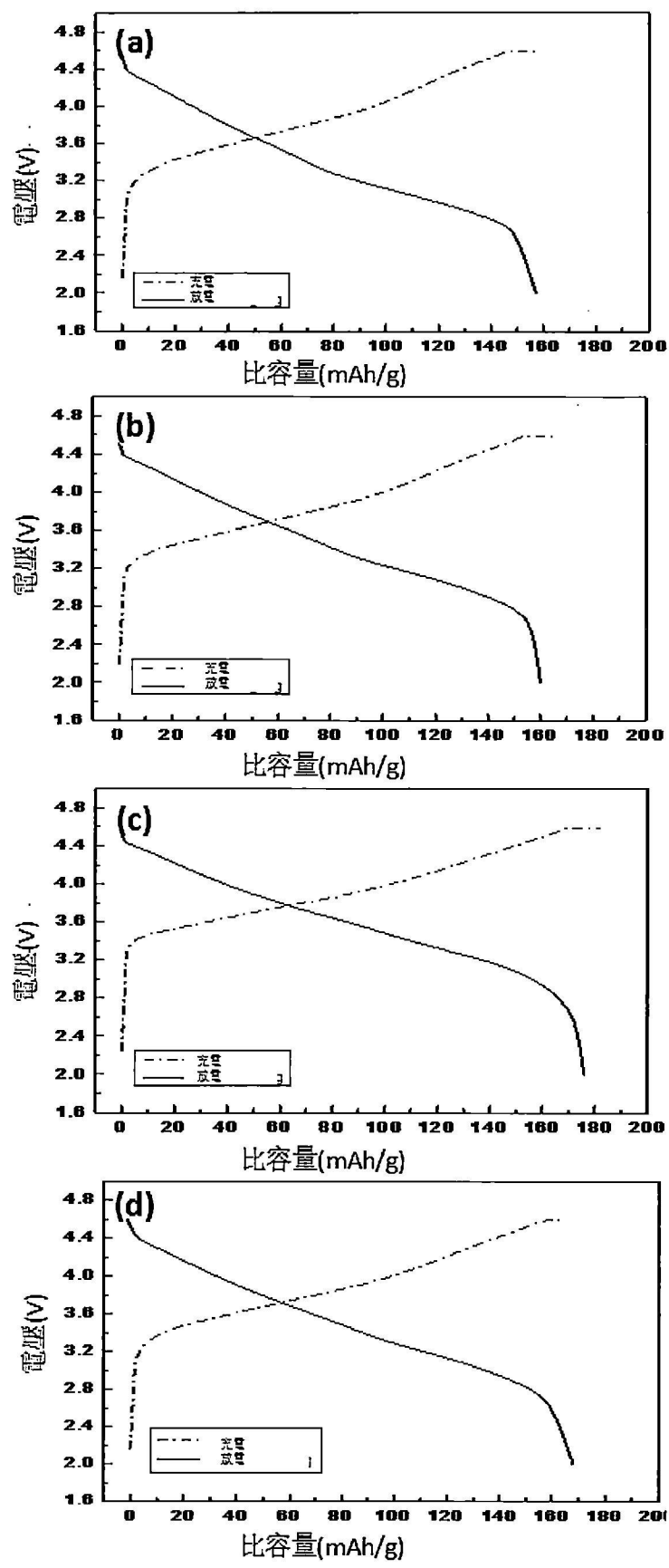


圖 3

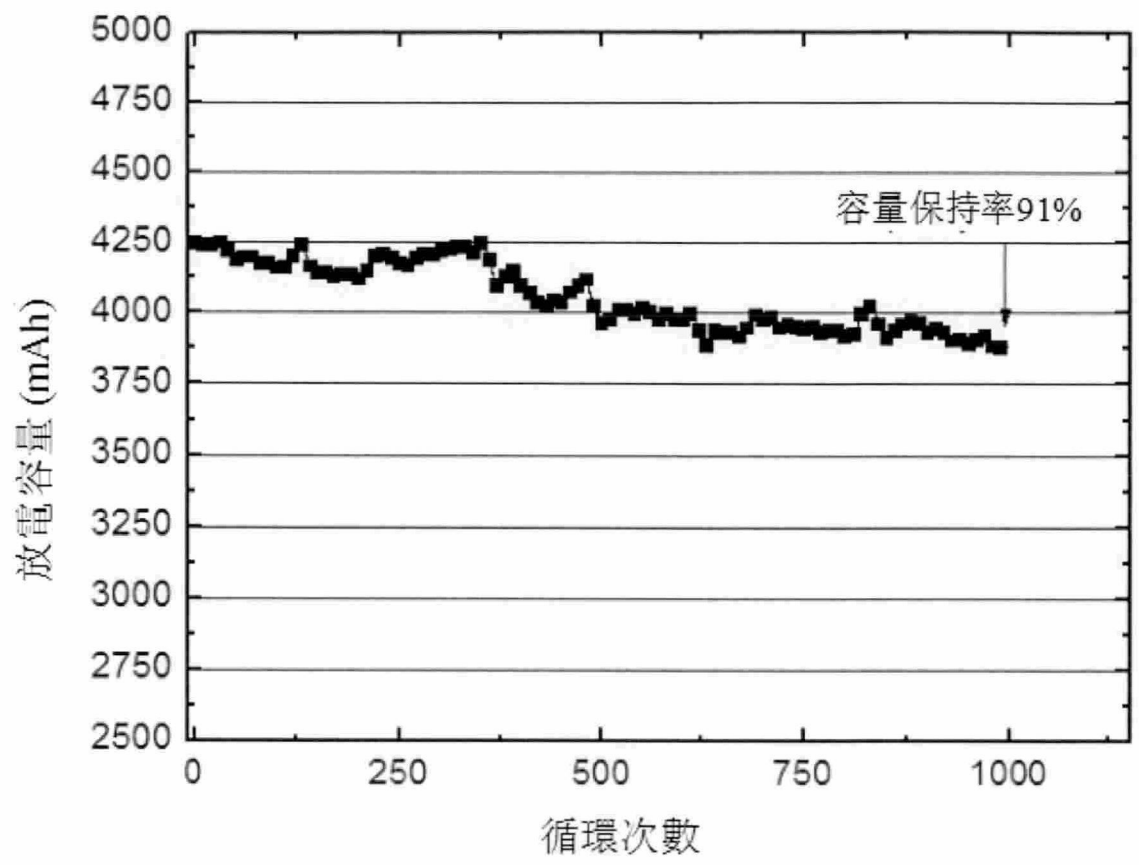


圖 4

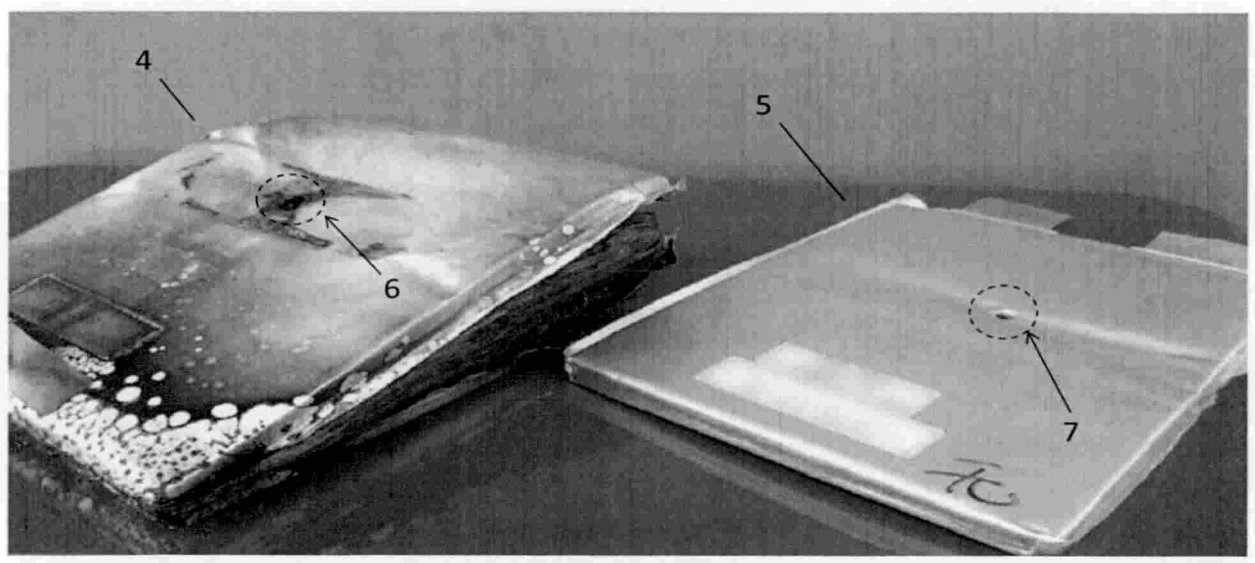


圖 5