

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於鋰二次電池的正極活性材料前驅物的製備方法及
正極活性材料

【英文發明名稱】

Methods of preparing positive electrode active material precursor for
lithium secondary battery and positive electrode active material

相關申請案之交互參照

【0001】本申請案主張於韓國智慧財產局(Korean Intellectual Property Office)提出申請之韓國專利申請案 10-2017-0016346(2017年2月6日申請)及 10-2018-0014230(2018年2月5日申請)的權益，該等申請案之揭示內容係整體以引用方式併入本文。

【技術領域】

【0002】本發明係關於製備用於鋰二次電池之正極活性材料前驅物的方法以及正極活性材料。

【先前技術】

【0003】隨著技術發展以及與行動裝置相關之需求的增加，作為能源之二次電池的需求已明顯增加。在此等二次電池當中，具有高能量密度、高電壓、長循環壽命、及

低自放電率之鋰二次電池已商業化且廣為使用。

【0004】鋰過渡金屬氧化物已用作鋰二次電池之正極活性材料，該等氧化物當中，主要使用具有高操作電壓及優異容量特性的鋰鈷氧化物 LiCoO_2 。然而，由於 LiCoO_2 具有因鋰脫嵌所致之不安定晶體結構而導致非常不良的熱性質而且昂貴，因此在使用大量 LiCoO_2 作為諸如電動載具等應用的電源上有其限制。

【0005】已發展鋰錳氧化物(LiMnO_2 或 LiMn_2O_4)、磷酸鋰鐵化合物(LiFePO_4 等)或鋰鎳氧化物(LiNiO_2 等)作為用於替代 LiCoO_2 的材料。在該等材料當中，已更積極進行因約 200mAh/g 之高可逆容量而可容易獲致大容量電池的鋰鎳氧化物之研究及發展。然而， LiNiO_2 的限制在於 LiNiO_2 比 LiCoO_2 之熱安定性差，以及因外部壓力而在充電狀態下發生內部短路時，正極活性材料本身分解而造成電池破裂及起火。

【0006】因此，作為改善低熱安定性同時維持 LiNiO_2 之優異可逆容量的方法，已發展出其中一部分鎳係經鈷取代之 $\text{LiNi}_{1-\alpha}\text{Co}_\alpha\text{O}_2$ ($\alpha=0.1$ 至 0.3)，或其中一部分鎳係經錳(Mn)及鈷(Co)取代之以鎳鈷錳為底質之鋰複合金屬氧化物(下文簡稱為「NCM為底質之氧化鋰」)。再者，為了克服因金屬元素溶析造成的安全問題同時具有優異輸出特性，亦已提出具有金屬組成之濃度梯度的鋰過渡金屬氧化物。

【0007】通常，製備正極活性材料之方法可包含使用連續攪拌槽反應器(CSTR)製備正極活性材料前驅物之方法

以及使用批式反應器製備正極活性材料前驅物之方法。連續攪拌槽反應器(CSTR)於添加及共沉澱原料的同時排出由粒子構成之前驅物，而關於批式反應器，原料係根據反應器之容量添加並反應預定時間，以及在反應完成之後排出前驅物。

【0008】一般而言，CSTR法的有利之處在於容易控制金屬組成比例，但其具有的限制在於，由於原料輸入及產物排出係同時且連續進行，因此於反應器中所形成之正極活性材料的停留時間及反應時間會有變動，以及所得之粒子的大小及組成會不均勻。

【0009】因而，有採用能促進粒度控制及製備具有均勻粒度的正極活性材料前驅物之批式方法的趨勢，但即使使用批式反應器，在製備具有均勻粒度之正極活性材料前驅物上亦有困難，且生產力會明顯低於CSTR法。

【發明內容】

技術問題

【0010】本發明之一態樣提供能促進粒度控制、製備具有均勻粒度之正極活性材料前驅物以及顯著提高使用批式反應器製備用於鋰二次電池之正極活性材料前驅物的方法之生產力的方法。

技術方案

【0011】根據本發明一態樣，提供藉由使用批式反應

器製備用於鋰二次電池之正極活性材料前驅物的方法，該方法包含下列步驟：(1)於將包括過渡金屬陽離子之含過渡金屬溶液、鹼性水溶液、及含銨離子溶液連續添加至批式反應器(batch-type reactor)時形成正極活性材料前驅物粒子；(2)當該批式反應器滿時停止添加該等溶液，且使形成之正極活性材料前驅物粒子沉降(sedimenting)；(3)將該正極活性材料前驅物粒子沉降之後所形成的上清液排放至外部；(4)藉由添加該含銨離子溶液將於排放上清液時降低之pH調整至10至12；以及，(5)於再次將該包括過渡金屬陽離子之含過渡金屬溶液、該鹼性水溶液、及該含銨離子溶液連續添加至該批式反應器時使正極活性材料前驅物粒子成長(growing)。

【0012】根據本發明另一態樣，提供製備用於鋰二次電池之正極活性材料的方法，其包含在將正極活性材料前驅物與含鋰原料混合之後進行燒結(sintering)。

有利效果

【0013】根據本發明，粒度控制比起使用傳統批式法之情況更為容易，可製備具有均勻粒度之用於鋰二次電池的正極活性材料前驅物，以及解決了傳統批式法的低生產力問題之缺點。因而，可顯著提高正極活性材料之生產力。

【圖式簡單說明】

【0014】附於本說明書之以下圖式以舉例方式圖示說明本發明的較佳實例，且連同以下之本發明詳細說明一起用以使本發明之技術概念更為人瞭解，因此本發明不應僅以此等圖式中的內容解釋之。

【0015】圖1A、1B及2示意圖示根據本發明一實施態樣之製備正極活性材料前驅物之方法。

【實施方式】

【0016】下文中，將更詳細說明本發明以期更清楚瞭解本發明。在此情況下，將瞭解本說明書及申請專利範圍所使用之文字或用語不應解釋為常用字典中所界定的意義，且將進一步瞭解，該等文字或用語應解釋為具有與其在相關技術領域背景及本發明技術觀念中的意義一致之意義，基於發明人可適當界定該等文字或用語之意義以最佳地解釋本發明之原則。

【0017】本發明之製備用於鋰二次電池之正極活性材料前驅物的方法係使用批式反應器，其中該方法包含下列步驟：1)於將包括過渡金屬陽離子之含過渡金屬溶液、鹼性水溶液、及含銨離子溶液連續添加至批式反應器時形成正極活性材料前驅物粒子；2)當該批式反應器滿時停止添加該等溶液，且使形成之正極活性材料前驅物粒子沉降；3)將該正極活性材料前驅物粒子沉降之後所形成的上清液排放至外部；4)藉由添加該含銨離子溶液將於排放上清液時降低之pH調整至10至12；以及，5)於再次將該包括過渡

金屬陽離子之含過渡金屬溶液、該鹼性水溶液、及該含銨離子溶液連續添加至該批式反應器時使正極活性材料前驅物粒子成長。

【0018】下文茲更詳細描述各步驟。

【0019】首先，在用於製備正極活性材料前驅物之步驟1)中，於將包括過渡金屬陽離子之含過渡金屬溶液、鹼性水溶液、及含銨離子溶液連續添加至批式反應器時形成正極活性材料前驅物粒子。

【0020】圖1A及2示意圖示根據本發明一實施態樣之製備正極活性材料前驅物之方法。

【0021】參見圖1A，將含過渡金屬溶液、鹼性水溶液、及含銨離子溶液連續添加至批式反應器100。在連續添加含過渡金屬溶液、鹼性水溶液、及含銨離子溶液之前，可藉由先將鹼性水溶液及銨水溶液添加至批式反應器100的預定容積來調整pH值。

【0022】在本發明中，由於正極活性材料前驅物係藉由使用批式反應器製備，反應條件(諸如反應器中之反應物的濃度、溫度及停留時間(retention time))係與連續攪拌槽反應器(CSTR)的那些相同，因而可製備相對均勻產物。

【0023】含過渡金屬溶液(transition metal-containing solution)可包括選自鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)所組成之群組的至少一種過渡金屬之陽離子，例如，可包括二或更多種過渡金屬之陽離子。

【0024】含過渡金屬溶液可包括上述過渡金屬之乙酸

鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、鹵化物、硫化物、氫氧化物、氧化物或氧氫氧化物(oxyhydroxide)，且該等材料無特別限制，只要彼等可溶於水即可。

【 0025 】 例如，所含之鈷(Co)可為 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH 、 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CoSO_4 或 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，以及可使用其任一者或是其二或更多者的混合物。

【 0026 】 又，所含之鎳(Ni)可為 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 NiOOH 、 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiSO_4 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、脂肪酸鎳鹽(fatty acid nickel salt)、或鎳鹵化物(nickel halide)，以及可使用其任一者或是其二或更多者的混合物。

【 0027 】 此外，所含之錳(Mn)可為氧化錳(諸如 Mn_2O_3 、 MnO_2 及 Mn_3O_4)；錳鹽(諸如 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、乙酸錳、二羧酸錳(manganese dicarboxylate)、檸檬酸錳及脂肪酸錳鹽(fatty acid manganese salt))；氧氫氧化物(oxyhydroxide)，及氯化錳，以及可使用其任一者或是其二或更多者的混合物。

【 0028 】 又，在最終製備之前驅物除了鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)之外還包含其他金屬元素(M)(例如，M包含選自由下列所組成之群組的至少一種元素：鎢(W)、鉬(Mo)、鉻(Cr)、鋁(Al)、銦(Zr)、鈦(Ti)、鎂(Mg)、鉭(Ta)及鈮(Nb))的情況下，可在含過渡金屬溶液製備期間選擇性進一步添加含金屬元素(M)原料。

【0029】含金屬元素(M)原料(metallic element(M)-containing raw material)可包括含有金屬元素(M)的乙酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、鹵化物、硫化物、氫氧化物、氧化物或氧氫氧化物，且可單獨使用其中一者或是可使用其二或更多者的混合物。例如，在M為W的情況下，可使用氧化鎢。

【0030】鹼性水溶液(aqueous alkaline solution)可包括選自由下列所組成之群組中的至少一者：鹼金屬之水合物、鹼金屬之氫氧化物、鹼土金屬之水合物、及鹼土金屬之氫氧化物。例如，鹼性水溶液可包括NaOH、KOH或Ca(OH)₂，且可使用水或者水和能與水均勻混合之有機溶劑(特別是，醇等等)的混合物作為溶劑。在此情況下，鹼性水溶液之濃度可在2M至10M的範圍。在鹼性水溶液之濃度低於2M的情況下，粒子形成時間會增加，敲緊密度(tap density)會降低，以及共沉澱產物的產率會降低。在鹼性水溶液之濃度高於10M的情況下，由於粒子因快速反應而快速成長，會難以形成均勻粒子以及敲緊密度亦會降低。

【0031】含銨離子溶液(ammonium ion-containing solution)可包括選自由下列所組成之群組的至少一者：NH₄OH、(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃、NH₄Cl、CH₃COONH₄及NH₄CO₃。可使用水或者水和能與水均勻混合之有機溶劑(特別是，醇等等)的混合物作為溶劑。

【0032】步驟(1)中之形成正極活性材料前驅物粒子可藉由包括下列步驟進行：a)藉由調整所添加之該鹼性水

溶液及含銨離子溶液的量，於pH為11至13，透過共沉澱反應(co-precipitation reaction)形成粒子核(particle nucleus)，以及b)在形成核之後，藉由調整所添加之該鹼性水溶液及含銨離子溶液的量，於pH為8至12，透過共沉澱反應使粒子成長(growing)。

【0033】換言之，在反應開始時，先添加鹼性水溶液及含銨離子溶液以將pH調整為11至13，然後可在將含過渡金屬溶液添加至反應器時形成粒子核。在此情況下，由於pH值隨著藉由添加含過渡金屬溶液而形成粒子核而改變，因此可藉由隨著含過渡金屬溶液之添加而連續添加鹼性水溶液及含銨離子溶液而控制pH值以維持在11至13。若pH值滿足上述範圍，會優先形成粒子核，且會使粒子之成長難以發生。

【0034】在粒子核形成完成之後，所添加之鹼性水溶液及含銨離子溶液的係經調整以將pH值控制在8至12之範圍，以及可於添加含過渡金屬溶液時使所形成的粒子核成長。同樣的，在此情況下，由於pH值隨著藉由添加含過渡金屬溶液而使粒子核成長而改變，因此可藉由隨著含過渡金屬溶液之添加而連續添加鹼性水溶液及含銨離子溶液而控制pH值以維持在8至12。若pH值滿足上述範圍，會難以形成新的粒子核，且會優先發生粒子之成長。

【0035】步驟(1)中之含過渡金屬溶液、鹼性水溶液、及含銨離子溶液的添加速率可滿足以下方程式1。

【0036】

[方程式 1]

$$2(V-v)/t \leq v_1+v_2+v_3 \leq 30(V-v)/t$$

【0037】於方程式 1 中， V 為批式反應器之容積 (mL)， v 為連續添加含過渡金屬溶液之前該批式反應器中所填充的溶液之體積 (mL)， t 為總反應時間 (分鐘)， v_1 為含過渡金屬溶液之添加速率 (mL/min)， v_2 為鹼性水溶液之添加速率 (mL/min)，以及， v_3 為含銨離子溶液的添加速率 (mL/min)。

【0038】例如，添加速率可滿足 $2(V-v)/t \leq v_1+v_2+v_3 \leq 10(V-v)/t$ 。

【0039】含過渡金屬溶液、鹼性水溶液、及含銨離子溶液係以滿足方程式 1 之範圍的流率添加時，反應器可在比一般填滿反應器所需時間還快約 2 至 30 倍 (例如約 2 至 10 倍) 的時間內填滿。

【0040】在含過渡金屬溶液、鹼性水溶液、及含銨離子溶液之添加速率係低至低於方程式 1 之範圍的情況，生產力 (productivity) 會降低；而在含過渡金屬溶液、鹼性水溶液、及含銨離子溶液之添加速率係大於方程式 1 之範圍的情況，則會無法穩定地形成粒子核且粒度控制 (particle size control) 會變困難。

【0041】例如，在使用 20L 之批式反應器的情況下，含過渡金屬溶液之傳統添加速率為約 5mL/min，鹼性水溶液之添加速率為約 1mL/min 及含銨離子溶液之添加速率為約 1mL/min；但在本發明一實施態樣中，含過渡金屬溶液

之添加速率(v_1)可在10mL/min至150mL/min之範圍(例如15mL/min至50mL/min)，鹼性水溶液之添加速率(v_2)可在2mL/min至30mL/min之範圍(例如3mL/min至10mL/min)，以及含銨離子溶液之添加速率(v_3)可在2mL/min至30mL/min之範圍(例如3mL/min至10mL/min)。

【0042】在本發明另一實施態樣中，粒子中具有過渡金屬組成物之濃度梯度的前驅物的製備係可藉由使用包含二或更多種過渡金屬的陽離子之第一含過渡金屬溶液以及包含二或更多種過渡金屬的陽離子但所具有之過渡金屬陽離子濃度與該第一含過渡金屬溶液的過渡金屬陽離子濃度不同之第二含過渡金屬溶液來作為含過渡金屬溶液。

【0043】圖1B示意圖示根據本發明另一實施態樣之製備正極活性材料前驅物之方法。

【0044】參見圖1B，第一含過渡金屬溶液以及第二含過渡金屬溶液(所具有之過渡金屬陽離子濃度與該第一含過渡金屬溶液的過渡金屬陽離子濃度不同)可透過混合器10混合以添加至批式反應器100。

【0045】第一及第二含過渡金屬溶液可包括二或更多種過渡金屬之陽離子，例如，可包括選自鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)所組成之群組的至少兩種過渡金屬之陽離子。

【0046】在此情況下，第一及第二含過渡金屬溶液可具有不同濃度之各過渡金屬陽離子。特別是，第一含過渡金屬溶液可為其中的Ni陽離子之濃度高於第二含過渡金屬溶液的Ni陽離子之濃度的溶液。例如，第一含過渡金屬溶

液中之Ni鹽的莫耳比可為80%或更高(以總過渡金屬鹽為基準計)，以及，第二含過渡金屬溶液中之Ni鹽的莫耳比可為70%或更低(以總過渡金屬鹽為基準計)。

【0047】又，第一含過渡金屬溶液可為其中Mn及Co之至少一種過渡金屬的陽離子濃度係低於第二含過渡金屬溶液者之溶液。例如，第一含過渡金屬溶液中之Mn及/或Co鹽的莫耳比可為20%或更少(以總過渡金屬鹽為基準計)，以及，第二含過渡金屬溶液中之Mn及/或Co鹽的莫耳比可為30%或更多(以總過渡金屬鹽為基準計)。

【0048】粒子中具有過渡金屬組成物之濃度梯度的前驅物可藉由調整第一含過渡金屬溶液及第二含過渡金屬溶液(其中的過渡金屬陽離子之濃度不同)之添加速率來製備。例如，濃度梯度可藉由逐漸降低第一含過渡金屬溶液之添加速率以及逐漸且互補地提高第二含過渡金屬溶液之添加速率而形成。特別是，具有從粒子中心往其表面逐漸改變之濃度梯度的正極活性材料前驅物粒子的形成係可藉由混合第一含過渡金屬溶液和第二含過渡金屬溶液以使第一含過渡金屬溶液對第二含過渡金屬溶液之混合比為從100體積%：0體積%逐漸改變至0體積%：100體積%。在此情況下，第一及第二含過渡金屬溶液之添加速率的總和可對應於方程式1中之含過渡金屬溶液的添加速率(v_1)。

【0049】第一含過渡金屬溶液、第二含過渡金屬溶液、含銨離子溶液及鹼性水溶液可各自獨立地添加至反應器或者可在一些溶液或所有溶液於添加至反應器前經預混

合之後再添加至反應器。例如，反應溶液的添加方式可為在使用靜態混合器(static mixer)混合第一含過渡金屬溶液與第二含過渡金屬溶液之後將第一含過渡金屬溶液及第二含過渡金屬溶液添加至反應器，且含銨離子溶液及鹼性水溶液係直接添加至反應器。

【0050】在如上述根據本發明另一實施態樣製備具有濃度梯度之前驅物的情況下，批式反應器中之pH可藉由添加至反應器之含過渡金屬溶液中所包含的Ni之組成或鹼性水溶液流率而控制。

【0051】例如，將透過混合器混合第一含過渡金屬溶液和第二含過渡金屬溶液之混合溶液，添加至批式反應器，且該批式反應器中之pH可藉由添加至反應器之該混合溶液中所包含的Ni之組成而控制。例如，在Ni之組成係於80莫耳%(mol%)至99莫耳%之範圍(例如85莫耳%至95莫耳%)的情況下，pH可於11.5至12之範圍(例如11.6至11.9)，且在此情況下，形成正極活性材料前驅物粒子之核。又，在Ni之組成係於40莫耳%至低於80莫耳%之範圍(例如60莫耳%至79莫耳%)的情況下，反應器之pH係調整為10.5至11.5(例如11至11.4)，以及在此情況下，粒子會成長。

【0052】尤其是，批式反應器中之pH滿足以下方程式2。

【0053】

[方程式2]

$$pH_0 - ([Ni]_0 - [Ni]_{t1}) \times 0.05 \leq pH_{t1} \leq pH_0 - ([Ni]_0 - [Ni]_{t1}) \times 0.005$$

【 0054 】 在式 2 中， pH_{t1} 為於時間 $t1$ 的反應器中之 pH ， pH_0 為反應器中之初始 pH ， $[Ni]_0$ 為初始添加之含過渡金屬溶液中的 Ni 之莫耳濃度，以及， $[Ni]_{t1}$ 為於時間 $t1$ 在所添加之含過渡金屬溶液中的 Ni 之莫耳濃度。

【 0055 】 方程式 2 中，於時間 $t1$ 之 pH 會接近 $pH_0 - ([Ni]_0 - [Ni]_{t1}) \times 0.02$ 。

【 0056 】 尤其是，批式反應器中之 pH 可藉由該鹼性水溶液的添加流率 (addition flow) 來控制，且鹼性水溶液的添加流率滿足以下方程式 3。

【 0057 】

[方程式 3]

$$u_{2,0} \times \{1 - (0.01 \times ([Ni]_0 - [Ni]_{t2}))\} \leq u_{2,t2} < u_{2,0}$$

【 0058 】 在式 3 中， $u_{2,t2}$ 為於時間 $t2$ 之鹼性水溶液的添加流率， $u_{2,0}$ 為鹼性水溶液的初始添加流率， $[Ni]_0$ 為初始添加之含過渡金屬溶液中的 Ni 之莫耳濃度，以及， $[Ni]_{t2}$ 為於時間 $t2$ 在所添加之含過渡金屬溶液中的 Ni 之莫耳濃度。

【 0059 】 由於形成正極活性材料前驅物之核的條件、以及使正極活性材料前驅物之核成長的條件係藉由將 pH 控制為滿足方程式 2 及 3 來區分，因此，正極活性材料前驅物之核的形成僅在 Ni 之組成係於 80 莫耳 % 至 99 莫耳 % 之範圍，即， pH 係於 11.5 至 12 之範圍時發生；而之後，粒子成長僅在 Ni 之組成係於 40 莫耳 % 至低於 80 莫耳 % 之範圍，即， pH 係於 10.5 至 11.5 之範圍時發生。因而，最終獲得之

正極活性材料前驅物的粒度及形狀是均勻的，可製備緻密(dense)正極活性材料前驅物，以及可製備具有均勻濃度梯度之前驅物。又，在正極活性材料前驅物粒子係藉由如上述透過Ni組成的改變以改變pH條件而製備之情況下，可獲得具有均勻表面的正極活性材料前驅物，而不會在粒子成長步驟中於粒子表面上成長出奈米片(nanoflake)。

【0060】其次，在步驟2)中，當批式反應器滿時停止添加溶液，且使所形成之正極活性材料前驅物粒子沉降。

【0061】參見圖2，含過渡金屬溶液、鹼性水溶液及含銨離子溶液可連續添加至批式反應器100以進行反應直到批式反應器100幾乎填滿。「批式反應器100滿」之表述可表示所添加之溶液的體積係在批式反應器100之容積的95%至100%之範圍。

【0062】在此情況下，由於反應係藉由如上述提高溶液之添加速率來進行，因此反應器可在比一般填滿反應器所需時間還快約2至10倍的時間內填滿。

【0063】在如上述於反應器100填滿時停止溶液的添加且中止反應之後，使所形成的固體，即，正極活性材料前驅物粒子沉降。當正極活性材料前驅物粒子沉降時，可以5rpm至50rpm進行攪拌。於正極活性材料前驅物粒子沉降時，由於攪拌未完全停止而是以5rpm至50rpm進行攪拌，因此細微粒子可有效移除而不會沉降，且可製備具有更均勻粒度分布的前驅物粒子。特別是，在製備具有濃度梯度之前驅物的情況下，由於濃度梯度組成(例如，粒子

中心與其表面之間的Ni濃度差)係依粒度而變化，因此可藉由有效移除細微粒子而最終確保具有均勻濃度梯度組成之前驅物粒子(例如，在粒子中心與其表面之間具有相似Ni濃度差的前驅物粒子)。

【0064】當正極活性材料前驅物粒子係如上述沉降時，會於沉降物上形成上清液(supernatant)。

【0065】其次，在步驟3)中，正極活性材料前驅物粒子沉降之後所形成的上清液係排放至外部。

【0066】在如上述排放上清液之後，將含過渡金屬溶液、鹼性水溶液及含銨離子溶液再次添加至批式反應器100之空的空間以使正極活性材料前驅物粒子成長，因而可改善生產力。

【0067】如上述，在提高溶液之添加速率的情況下，係於所形成之正極活性材料前驅物粒子沉降之後移除上清液，且再次添加該等溶液以使粒子成長，因該等溶液的添加速率快速故而即使在粒子成核步驟中使用相同大小的反應器亦可形成更多核，因在後續粒子成長步驟中藉由在移除上清液之後再次添加該等溶液以使粒子進一步成長故而粒子可在相同反應時間內進一步成長，以及前驅物粒子的產率可顯著提高。此外，由於當反應進行而未排放上清液時，含過渡金屬溶液之過渡金屬陽離子在正極活性材料前驅物粒子形成期間結晶，因此液態組分對過渡金屬陽離子的比率提高。然而，在本發明中，由於將上清液移除且再次添加含過渡金屬溶液，因此粒子可於較高過渡金屬陽離

子濃度下成長。又，由於在反應期間已形成之細微粒子可在移除上清液期間予以移除，粒度控制更加容易且可形成均勻的前驅物粒子。

【0068】其次，在步驟4)中，於上清液排放程序中降低之pH係藉由在移除上清液之後添加含銨離子溶液而調整為10至12。

【0069】在移除上清液之後，含過渡金屬溶液、鹼性水溶液及含銨離子溶液係再次添加至批式反應器100以使正極活性材料前驅物粒子成長，其中，由於在移除上清液期間pH值降低，因此重要的是於再次反應之前藉由添加含銨離子溶液以調整pH值。由於在移除上清液期間pH值降低約0.3至約1.0，因此藉由添加含銨離子溶液可將pH值調整為10至12，例如10.5至11.5。

【0070】若於移除上清液之後再次添加含過渡金屬溶液、鹼性水溶液及含銨離子溶液以進行反應之前並未添加含銨離子溶液，則由於pH值呈降低狀態，反應係於突然添加過量鹼性水溶液以於反應開始同時補償降低之pH時進行，因而不會優先使粒子成長，而是會因為形成新粒子核而形成細微粒子，粒度分布會提高且會形成不均勻前驅物粒子。又，若於移除上清液之後未添加含銨離子溶液，則於攪拌期間沉降之正極活性材料前驅物粒子不會良好地分散於反應溶液中，但是，若添加含銨離子溶液，則含銨離子溶液會在使沉降固體良好分散中起作用。

【0071】其次，在步驟5)中，於含過渡金屬溶液、鹼

性水溶液及含銨離子溶液再次連續添加至批式反應器時使正極活性材料前驅物粒子成長。

【0072】如上述，由於正極活性材料前驅物粒子係藉由將含過渡金屬溶液、鹼性水溶液及含銨離子溶液添加至反應器中於排放上清液之後所形成之空的空間而成長，因此可改善生產力，粒度控制會更容易、且可製備均勻前驅物粒子。

【0073】於步驟5)之後，正極活性材料前驅物粒子可藉由重複步驟2)至步驟5)而進一步成長。

【0074】在本發明一實施態樣中，溶液係以滿足方程式1之流率添加至反應器時，反應器可在比一般填滿反應器所需時間還快約2至30倍(例如約2至10倍)的時間內填滿，可在相同大小的反應器中形成更多粒子核，於重複進行在隨後形成的正極活性材料前驅物粒子沉降之後移除上清液且藉由再次添加該等溶液以使粒子進一步成長的程序時可使粒子在相同反應時間內更有效率地成長，以及前驅物粒子的產率會顯著提高。

【0075】與使用相同大小的批式反應器製備正極活性材料前驅物但未進行正極活性材料前驅物粒子之沉降及移除上清液等步驟相較，如此製備之正極活性材料前驅物粒子的產率可改善100%至3,000%。尤其是，以缺乏移除上清液之程序而製備正極活性材料前驅物時的正極活性材料前驅物之產率為基準計，每移除上清液一次且再次添加該等溶液以使粒子成長，產率可提高約100%。即，例如，

移除上清液及添加該等溶液係重複5次時，產率可提高500%，以及，移除上清液及添加該等溶液係重複10次時，產率可提高1,000%。

【0076】又，最終形成之正極活性材料前驅物粒子的 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 為1.2或更低，因而可形成均勻粒子。

【0077】此外，本發明提供透過在混合如此製備之正極活性材料前驅物與含鋰原料之後燒結(sintering)的步驟製備正極活性材料的方法。

【0078】例如，碳酸鋰(Li_2CO_3)或氫氧化鋰(LiOH)可用作含鋰原料，以及正極活性材料前驅物與含鋰原料可以1：1至1：1.15之莫耳比混合。在含鋰原料係以低於上述範圍之比率混合的情況下，所製備之正極活性材料的容量會降低，以及在含鋰原料係以大於上述範圍之比率混合的情況下，由於粒子係在燒結程序期間燒結，正極活性材料之製備會變困難，容量會降低，以及在燒結之後會發生正極活性材料粒子的分離(引發正極活性材料浸漬現象(impregnation phenomenon))。

【0079】燒結可在800℃至1,000℃之溫度範圍中進行。在燒結溫度低於800℃的情況下，由於原料會因不充分反應而留在粒子中，電池的高溫安定性會降低，以及結構安定性會因體積密度及結晶度下降而降低。在燒結溫度高於1,000℃的情況下，會發生粒子的不均勻成長，以及由於粒子的大小過度增加而減少每單位面積之粒子量，電池之體積容量會降低。考慮到粒度控制、容量、及所製備

之正極活性材料粒子的安定性以及減少含鋰副產物，燒結溫度例如可在850℃至950℃之範圍。

【0080】燒結可進行5小時至35小時。在燒結時間少於5小時的情況下，由於燒結時間太短，會難以獲得高度結晶之正極活性材料；在燒結時間多於35小時的情況下，粒子的大小會過度增加且生產效率會降低。

【0081】如此製備之正極活性材料為藉由一次粒子(primary particle)之附聚(agglomeration)所形成的二次粒子(secondary particle)，且一次粒子具有柱狀結構(columnar structure)。

【0082】尤其是，具有大於1之縱橫比(aspect ratio)的柱狀結構一次粒子可朝二次粒子的中心附聚以形成球形二次粒子。

【0083】又，鋰二次電池正極可藉由包含上述正極活性材料來製備。

【0084】尤其是，正極包含正極收集器(positive electrode collector)及置於正極收集器之至少一表面的正極活性材料層，以及包含上述正極活性材料。

【0085】正極收集器無特別限制，只要其具有傳導性而不造成電池中的逆化學變化(adverse chemical change)即可，可使用例如不鏽鋼、鋁、鎳、鈦、燒製碳(fired carbon)，或是經碳、鎳、鈦、銀等中之一者表面處理的鋁或不鏽鋼。又，正極收集器通常可具有3 μ m至500 μ m之厚度，以及可在收集器的表面形成細微的不規則

(microscopic irregularities)以改善正極活性材料之附著。正極收集器例如可以各種不同形狀使用，諸如膜、片、箔、網、多孔體、發泡體(foam body)、不織布體(non-woven fabric body)等之形狀。

【0086】正極活性材料層除了上述正極活性材料以外還可包含傳導劑(conductive agent)及黏合劑。

【0087】在此情況下，正極活性材料之含量，以正極活性材料層的總重為基準計，可為80重量%至99重量%，例如85重量%至98重量%。當正極活性材料之含量係在上述範圍內時，可獲得優異容量特性。

【0088】在此情況下，使用傳導劑以對電極提供傳導性，其中，可使用任何傳導劑而無特別限制，只要其具有適合的電子傳導性且不會在電池中造成逆化學變化即可。傳導劑之具體實例可為石墨，諸如天然石墨或人造石墨；以碳為底質之材料，諸如碳黑、乙炔黑(acetylene black)、科琴碳黑(Ketjen black)、槽黑(channel black)、爐黑(furnace black)、燈黑(lamp black)、熱碳黑(thermal black)及碳纖維；諸如銅、鎳、鋁及銀等金屬之粉末或纖維；傳導性晶鬚(conductive whisker)，諸如氧化鋅晶鬚及鈦酸鉀晶鬚；傳導性金屬氧化物，諸如氧化鈦；或傳導性聚合物，諸如聚伸苯衍生物(polyphenylene derivative)，以及可使用其任一者或是其二或更多者的混合物。傳導劑之含量，以正極活性材料層的總重為基準計，通常可為1重量%至30重量%。

【0089】黏合劑改善正極活性材料粒子之間的黏著以及正極活性材料與集電器之間的黏著。黏合劑之具體實例可為聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer) (PVDF-共-HFP)、聚乙烯醇、聚丙烯腈、羧甲基纖維素(CMC)、澱粉、羥丙基纖維素、再生纖維素、聚乙烯吡咯啉酮 (polyvinylpyrrolidone)、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯單體(EPDM)、磺化EPDM、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、氟橡膠、或彼等之各種共聚物，以及可使用其任一者或是其二或更多者的混合物。黏合劑之含量，以正極活性材料層的總重為基準計，可為1重量%至30重量%。

【0090】可根據一般製備正極之方法但使用上述正極活性材料來製備正極。尤其是，用於形成正極活性材料層之組成物(其係藉由將正極活性材料，以及選擇性地黏合劑及傳導劑，溶解或分散於溶劑中所製備)，係塗布於正極收集器上，然後藉由乾燥及軋壓(rolling)經塗布的正極收集器而可製備正極。在此情況下，正極活性材料、黏合劑及傳導劑之種類及量係與前述者相同。

【0091】溶劑可為本領域中通常使用的溶劑。溶劑可包括二甲亞砜(DMSO)、異丙醇、N-甲基吡咯啉酮(NMP)、丙酮或水，且可使用其任一者或是其二或更多者的混合物。若溶劑可溶解或分散正極活性材料、傳導劑及黏合劑(考量漿液之塗布厚度及製造產率)，則所使用之溶

劑的量會是足夠的，以及可使其具有在隨後用以製備正極的塗布期間可提供優異厚度均勻性的黏度。

【0092】又，作為另一方法，正極之製備係可藉由將用於形成正極活性材料層之組成物澆鑄(casting)於單獨的支撐體上，然後將從該支撐體分離之膜層合(laminating)於正極收集器上。

【0093】此外，可製備包含正極之電化學裝置。電化學裝置尤其可為電池或電容器，以及例如可為鋰二次電池。

【0094】鋰二次電池尤其包含正極、配置成面對正極之負極、配置在正極與負極之間的分隔板以及電解質，其中，正極係如前文所述。又，鋰二次電池可進一步選擇性包含容納正極、負極及分隔板之電極組的電池容器以及密封該電池容器的密封構件。

【0095】在鋰二次電池中，負極包含負極收集器及置於負極收集器上之負極活性材料層。

【0096】負極收集器無特別限制，只要其具有高傳導率且不造成電池中之逆化學變化即可；以及，可使用例如銅、不鏽鋼、鋁、鎳、鈦、燒製碳，經碳、鎳、鈦、銀等其中之一者表面處理的銅或不鏽鋼，以及鋁-鎳合金。又，負極收集器通常可具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 之厚度，以及，類似於正極收集器，可在收集器表面形成細微的不規則以改善負極活性材料之附著。負極收集器例如可以各種不同形狀使用，諸如膜、片、箔、網、多孔體、發泡體、不織布體

等之形狀。

【0097】負極活性材料層除了負極活性材料以外還選擇性包含黏合劑及傳導劑。

【0098】可使用能使鋰可逆地嵌入 (intercalating) 及脫嵌 (deintercalating) 之化合物作為負極活性材料。負極活性材料之具體實例可為碳質材料 (carbonaceous material)，諸如人造石墨、天然石墨、石墨化碳纖維 (graphitized carbon fiber) 及非晶形碳 (amorphous carbon)；可與鋰形成合金之金屬化合物，諸如矽 (Si)、鋁 (Al)、錫 (Sn)、鉛 (Pb)、鋅 (Zn)、鉍 (Bi)、銦 (In)、鎂 (Mg)、鎵 (Ga)、鎘 (Cd)、Si 合金、Sn 合金、或 Al 合金；可經摻雜鋰及未經摻雜鋰之金屬氧化物，諸如 SiO_β ($0 < \beta < 2$)、 SnO_2 、氧化釩及鋰釩氧化物 (lithium vanadium oxide)；或包含金屬化合物及碳質材料之複合物，諸如 Si-C 複合物或 Sn-C 複合物，以及，可使用其任一者或是其二或更多者的混合物。又，可使用金屬鋰薄膜作為負極活性材料。此外，低度結晶碳 (low crystalline carbon) 及高度結晶碳 (high crystalline carbon) 二者均可用作碳材料。低度結晶碳之典型實例可為軟質碳 (soft carbon) 及硬質碳 (hard carbon)，而高度結晶碳之典型實例可為不規則、平面、片狀、球形或纖維狀天然石墨或人造石墨、凝析石墨 (Kish graphite)、熱解碳 (pyrolytic carbon)、以介相瀝青 (mesophase pitch) 為底質之碳纖維、介相碳微珠 (meso-carbon microbead)、介相瀝青、以及高溫燒結之碳，諸如石油或煤瀝青 (coal tar pitch) 衍生之

焦碳(coke)。

【0099】又，黏合劑及傳導劑可與前文於正極中所述者相同。

【0100】負極活性材料層係可藉由將用於形成負極之組成物(其係藉由選擇性地將黏合劑及傳導劑以及負極活性材料溶解或分散於溶劑中所製備)塗布於負極收集器上並且乾燥經塗布之負極收集器而製備，或者可藉由將用於形成負極之組成物澆鑄於單獨的支撐體上然後將從該支撐體分離之膜層合於負極收集器上而製備。

【0101】在鋰二次電池中，分隔板(separator)將負極和正極分開且提供鋰離子之移動路徑，其中，可使用任何分隔板作為分隔板而無特別限制，只要其通常用於鋰二次電池即可，特別是，可使用具有用於電解質之高保濕能力以及對於電解質離子的轉移具有低阻力的分隔板。尤其是，可使用多孔聚合物膜例如由聚烯烴系聚合物(諸如乙烯同元聚合物(ethylene homopolymer)、丙烯同元聚合物(propylene homopolymer)、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物及乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物)製備的多孔聚合物膜，或具有彼等之二或更多層的層合結構。又，可使用典型多孔不織布(porous nonwoven fabric)，例如由高熔點玻璃纖維或聚對酞酸乙二酯纖維所形成之不織布。此外，可使用包含陶瓷組分(ceramic component)或聚合物材料之經塗布分隔板以確保耐熱性或機械強度，以及可選擇性使用具有單層或多層結構之分隔板。

【0102】又，本發明中所使用之電解質可包含可用於製備鋰二次電池之有機液態電解質、無機液態電解質、固態聚合物電解質、凝膠型聚合物電解質、固態無機電解質、或熔融型無機電解質，但本發明不限於此。

【0103】尤其是，電解質可包含有機溶劑及鋰鹽。

【0104】可使用任何有機溶劑作為該有機溶劑而無特別限制，只要其可用作為電池之電化學反應中所牽涉的離子可透過彼移動的介質即可。尤其是，可使用下列作為有機溶劑：以酯為底質之溶劑，諸如乙酸甲酯、乙酸乙酯、 γ -丁內酯及 ϵ -己內酯；以醚為底質之溶劑，諸如二丁基醚或四氫呋喃；以酮為底質之溶劑，諸如環己酮；以芳族烴為底質之溶劑，諸如苯及氟苯；或以碳酸酯為底質之溶劑，諸如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(methylethyl carbonate)(MEC)、碳酸乙甲酯(ethylmethyl carbonate)(EMC)、碳酸伸乙酯(ethylene carbonate)(EC)及碳酸伸丙酯(propylene carbonate)(PC)；以醇為底質之溶劑，諸如乙醇及異丙醇；腈(nitrile)，諸如R-CN(其中，R為直鏈、支鏈或環狀C2-C20烴基以及可包含雙鍵芳族環或醚鍵)；醯胺，諸如二甲基甲醯胺；二噁啉(dioxolane)，諸如1,3-二噁啉；或環丁砜。在此等溶劑當中，可使用以碳酸酯為底質之溶劑，例如可提高電池之充電/放電性能的具有高離子傳導性(ionic conductivity)及高介電常數(dielectric constant)之環狀碳酸酯(例如，碳酸伸乙酯或碳酸伸丙酯)的混合物，以及，以低黏度直鏈

碳酸酯為底質之化合物(例如，碳酸乙甲酯、碳酸二甲酯或碳酸二乙酯)。在此情況下，環狀碳酸酯及鏈碳酸酯係以約1：1至約1：9之體積比混合時，電解質溶液之性能會很優異。

【0105】可使用鋰鹽而無特別限制，只要其為能提供鋰二次電池中所使用之鋰離子的化合物即可。尤其是，可使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCl 、 LiI 或 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 作為鋰鹽。可使用濃度範圍在0.1M至2.0M的鋰鹽。在包含於上述範圍內之鋰鹽濃度的情況下，由於電解質可具有適當傳導性及黏度，可獲得電解質之優異性能以及鋰離子可有效地移動。

【0106】為了改善電池之壽命特性、抑制電池電容降低以及改善電池之放電容量，除了電解質組分以外，可進一步將至少一種添加劑添加至電解質，例如以碳酸鹵代仲烷酯(halo-alkylene carbonate)為底質之化合物(諸如碳酸二氟仲乙酯(difluoroethylene carbonate))、吡啶、亞磷酸三乙酯(triethylphosphite)、三乙醇胺、環狀醚(cyclic ether)、乙二胺、正乙二醇二甲醚(n-glyme)、六磷酸三醯胺(hexaphosphoric triamide)、硝苯衍生物(nitrobenzene derivative)、硫、醌亞胺染料(quinone imine dye)、N-取代之噁唑啉酮(N-substituted oxazolidinone)、N,N-取代之咪唑啉(N,N-substituted imidazolidine)、乙二醇二烷基醚

(ethylene glycol dialkyl ether)、銨鹽、吡咯、2-甲氧基乙醇(2-methoxy ethanol)、三氯化鋁(aluminum trichloride)。在此情況下，添加劑之含量，以電解質的總重為基準計，可為0.1重量%至5重量%。

【0107】如前所述，由於包含根據本發明之正極活性材料的鋰二次電池穩定地展現優異放電容量(discharge capacity)、輸出特性及容量保持率(capacity retention)，因此該鋰二次電池適用於可攜式裝置諸如行動電話、筆記型電腦及數位相機，以及電動車諸如油電混合載具(HEV)。

【0108】因而，根據本發明另一實施態樣，提供包括鋰二次電池作為單元電池之電池模組(battery module)以及包括該電池模組之電池組(battery pack)。

【0109】電池模組或電池組可用作下列之至少一中型及大型裝置的電源：電動工具；電動車，包括電動載具(electric vehicle)(EV)、油電混合載具及插電式油電混合載具(plug-in hybrid electric vehicle)(PHEV)；或儲能系統。

【0110】本發明之鋰二次電池的形狀無特別限制，但可使用利用罐(can)之圓筒型(cylindrical type)、稜柱型(prismatic type)、袋型(pouch type)或硬幣型(coin type)。

【0111】依據本發明之鋰二次電池不僅可用於用作為小型裝置之電源的電池組電池(battery cell)，亦可用作為包含複數個電池組電池之中型及大型電池模組中的單元電池。

【0112】下文茲將以本發明所屬領域的普通技術之人士可容易進行的方式更詳細說明本發明的實例。然而，本發明可以許多不同形式體現，且不應解釋為侷限於本文中所述之實例。

【0113】實施例1

【0114】在水中以使鎳：鈷：錳之莫耳比為80：10：10的量混合 NiSO_4 、 CoSO_4 及 MnSO_4 ，以製備具有2M濃度之含過渡金屬溶液。將含有含過渡金屬溶液之容器連接至設於60℃的20L批式反應器。此外，分別製備25重量%之 NaOH 水溶液及15重量%之 NH_4OH 水溶液並連接至反應器。

【0115】將4L去離子水置入批式反應器，然後採用氮氣以2L/min之速率吹洗該反應器以移除溶於水中的氧，且在該反應器中產生非氧化氣氛。然後，添加20ml之50重量%的 NaOH 水溶液及500mL之15重量%的 NH_4OH 水溶液，然後以500rpm之速度及60℃之溫度進行攪拌，以使pH維持在12.0。

【0116】隨後，分別以25ml/min、4ml/min及5ml/min之速率添加含過渡金屬溶液、 NaOH 水溶液及 NH_4OH 水溶液，並且反應30分鐘以形成以鎳錳鈷為底質之複合金屬氫氧化物粒子的核。然後，pH維持在11至12，分別以25ml/min、4ml/min及5ml/min之速率添加含過渡金屬溶液、 NaOH 水溶液及 NH_4OH 水溶液，以引發以鎳錳鈷為底質之複合金屬氫氧化物粒子的成長。隨後，該反應維持8

小時以使以鎳錳鈷為底質之複合金屬氫氧化物成長，且反應器(20L)是滿的。

【0117】然後，停止添加含過渡金屬溶液、NaOH水溶液及NH₄OH水溶液，以及在產物於45rpm攪拌下沉降之後，將上清液排放至外部。

【0118】在排放上清液之後，添加500mL之15重量%之NH₄OH水溶液以使pH為11.5。然後，pH維持在11至12，再次分別以25ml/min、4ml/min及4ml/min之速率添加含過渡金屬溶液、NaOH水溶液及NH₄OH水溶液，以引發以鎳錳鈷為底質之複合金屬氫氧化物粒子的成長。於移出上清液之後，粒子成長程序總共重複5次，且將所得之以鎳錳鈷為底質之複合金屬氫氧化物粒子分離、清洗然後於120℃之烘箱中乾燥以製備Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂前驅物。

【0119】實施例2

【0120】作為含過渡金屬溶液，係在水中以使鎳：鈷：錳之莫耳比為90：5：5的量混合NiSO₄、CoSO₄及MnSO₄以製備具有2M濃度的第一含過渡金屬溶液，以及在水中以使鎳：鈷：錳之莫耳比為50：25：25的量混合NiSO₄、CoSO₄及MnSO₄以製備具有2M濃度的第二含過渡金屬溶液。將含有第一及第二含過渡金屬溶液的容器分別連接至靜態混合器，以及將批式反應器(20L)連接至該靜態混合器的出口側。此外，分別製備25重量%之NaOH水溶液及15重量%之NH₄OH水溶液並連接至反應器。

【0121】將4L去離子水置入批式反應器，然後採用氮

氣以5L/min之速率吹洗該反應器以移除溶於水中的氧，且在該反應器中產生非氧化氣氛(non-oxidizing atmosphere)。然後，添加20ml之50重量%的NaOH水溶液及500mL之15重量%的NH₄OH水溶液，然後以500rpm之速度及60℃之溫度進行攪拌，以使pH維持在12.0。

【0122】然後，使第一及第二含過渡金屬溶液之添加速率的總和等於實施例1之含過渡金屬溶液的添加速率，但第一及第二含過渡金屬溶液之添加方式係使第一含過渡金屬溶液的添加速率在整個反應中逐漸降低以及第二含過渡金屬溶液的添加速率在整個反應中逐漸提高，並且，以與實施例1相同方式製備具有Ni_{0.60}Co_{0.20}Mn_{0.20}(OH)₂之平均組成及濃度梯度(其中，從粒子中心至其表面，Ni係逐漸減少而Co和Mn係逐漸增加)的前驅物，但該具有濃度梯度之前驅物係藉由在改變透過靜態混合器添加至反應器之含過渡金屬溶液的鎳濃度、pH及NaOH水溶液的流率(如表1中所列)下進行反應而製備。

【0123】實施例3

【0124】以與實施例2相同方式製備具有Ni_{0.60}Co_{0.20}Mn_{0.20}(OH)₂之平均組成及濃度梯度(其中，從粒子中心至其表面，Ni係逐漸減少而Co和Mn係逐漸增加)的前驅物，但該具有濃度梯度之前驅物係藉由在改變透過靜態混合器添加至反應器之含過渡金屬溶液的鎳濃度、pH及NaOH水溶液的流率(如表1中所列)下進行反應而製備。

【0125】實施例4

【0126】以與實施例1相同方式製備前驅物，但在產物於產物沉降期間於10rpm攪拌下沉降之後，將上清液排放至外部。

【0127】實施例5

【0128】以與實施例1相同方式製備前驅物，但在產物於產物沉降期間於50rpm攪拌下沉降之後，將上清液排放至外部。

【0129】比較例1

【0130】以與實施例1相同方式製備前驅物，但分別以5ml/min、1ml/min及1ml/min之速率添加含過渡金屬溶液、NaOH水溶液及NH₄OH水溶液以維持反應40小時，並使以鎳錳鈷為底質之複合金屬氫氧化物成長直到反應器(20L)滿為止，不進行移出上清液及再次引發粒子成長的程序。

【0131】比較例2

【0132】以與實施例1相同方式製備前驅物，但產物係在產物沉降期間於停止攪拌下沉降，在移除上清液之後不添加NH₄OH水溶液，以及再次添加含過渡金屬溶液、NaOH水溶液及NH₄OH水溶液。

【0133】比較例3

【0134】作為含過渡金屬溶液，係在水中以使鎳：鈷：錳之莫耳比為90：5：5的量混合NiSO₄、CoSO₄及MnSO₄以製備具有2M濃度的第一含過渡金屬溶液，以及在水中以使鎳：鈷：錳之莫耳比為50：25：25的量混合

NiSO₄、CoSO₄及MnSO₄以製備具有2M濃度的第二含過渡金屬溶液。將含有第一及第二含過渡金屬溶液的容器分別連接至靜態混合器，以及將批式反應器(20L)連接至該靜態混合器的出口側。此外，分別製備25重量%之NaOH水溶液及15重量%之NH₄OH水溶液並且連接至反應器。以與比較例1相同方式製備具有Ni_{0.60}Co_{0.20}Mn_{0.20}(OH)₂之平均組成及濃度梯度(其中，從粒子中心至其表面，Ni係逐漸減少而Co和Mn係逐漸增加)的前驅物，但該具有濃度梯度之前驅物係藉由在改變透過靜態混合器添加至反應器之含過渡金屬溶液的鎳濃度、pH及NaOH水溶液的流率(如表1中所列)下進行反應而製備。

【 0135】

表 1

			8 小時	16 小時	24 小時	32 小時	40 小時
實施例 2	[Ni] ₀ =90 mol% pH ₀ =12.0 v _{2,0} =20	[Ni] _{t1} , [Ni] _{t2}	89	86	83.6	78	62
		pH _{t1}	11.96	11.8	11.7	11.5	11
		v _{2,t2}	19.8	19.4	18.8	17.6	15.0
實施例 3	[Ni] ₀ =90 mol% pH ₀ =12.0 v _{2,0} =20	[Ni] _{t1} , [Ni] _{t2}	78	63	57	52	51
		pH _{t1}	11.7	11.4	11.2	11.0	10.8
		v _{2,t2}	18	15	14	13	12.5
比較例 3	[Ni] ₀ =90 mol% pH ₀ =11.8 v _{3,0} =18.8	[Ni] _{t1} , [Ni] _{t2}	89	86	83.6	78	62
		pH _{t1}	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8
		v _{2,t2}	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8

【 0136】[實驗實例：產率查驗]

【0137】為了對實施例1至5以及比較例1至3中所製備之正極活性材料前驅物的生產力進行比較，測量實施例1至5以及比較例1至3中所形成之前驅物的量。其結果係呈現於表2。

【0138】

[表2]

	所形成之前驅物的量 (g)	根據典型產率(對照實例1) 之產率改善比率(%)
實施例 1	12,000	500
實施例 2	12,000	500
實施例 3	12,000	500
實施例 4	12,000	500
實施例 5	12,000	500
比較例 1	2,000	100
比較例 2	11,000	450
比較例 3	2,000	100

【0139】參見表2，與比較例1及3相較，關於實施例1至5(其中，根據本發明之實施態樣，該等溶液的添加速率提高，於反應器滿時移出上清液，且藉由在添加含銨離子溶液之後再次添加該等溶液以重複進行使粒子成長的程序)，即使在相同時間內使用相同大小的反應器，其產率亦顯著改善。又，與比較例2(其中，於移出上清液之後，並未藉由添加NH₄OH水溶液以將pH調整為10至12)相較，實施例1至5之產率有改善。

【0140】[實驗實例：粒度分布查驗]

【0141】為了查驗實施例1至5以及比較例1至3中所製備的正極活性材料前驅物之粒度分布 (particle size distribution)，使用Malvern Instruments之Mastersizer 3000測量實施例1至5以及比較例1至3中所形成的前驅物之粒徑。其結果係呈現於表3。

【0142】

[表3]

	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	(D ₉₀ -D ₁₀) /D ₅₀
實施例 1	13	18.3	24.1	0.61
實施例 2	12.5	18.6	25.4	0.69
實施例 3	13.2	18.4	26.7	0.73
實施例 4	13.6	18.8	28	0.77
實施例 5	14	19.1	29.5	0.81
比較例 1	5	18	29	1.33
比較例 2	4	18	30	1.44
比較例 3	3.2	15.6	32.8	1.89

【0143】參見表3，關於實施例1至5(其中，根據本發明之實施態樣，該等溶液的添加速率提高，於反應器滿時移出上清液，且藉由在添加含銨離子溶液之後再次添加該等溶液以使粒子成長)，與比較例1及3相較，實施例1至5顯示較窄之粒度分布，因此可瞭解形成了更均勻之前驅物。關於比較例2(其中，並未在中間添加含銨離子溶液)，由於係在移出上清液之後pH值降低的狀態下再次添加溶液而進行反應，因此未抑制粒子核之形成。因而形成細微粒子，且顯示非常不均勻之粒度分布。

【符號說明】

【0144】

10：混合器

100：批式反應器



I648222

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於鋰二次電池的正極活性材料前驅物的製備方法及
正極活性材料

【英文發明名稱】

Methods of preparing positive electrode active material precursor for
lithium secondary battery and positive electrode active material

【中文】

本發明提供藉由使用批式反應器製備用於鋰二次電池之正極活性材料前驅物的方法，該方法包括下列步驟：1) 於將包括過渡金屬陽離子之含過渡金屬溶液、鹼性水溶液、及含銨離子溶液連續添加至批式反應器時形成正極活性材料前驅物粒子；2) 當該批式反應器滿時停止添加該等溶液，且使形成之正極活性材料前驅物粒子沉降；3) 將該正極活性材料前驅物粒子沉降之後所形成的上清液排放至外部；4) 藉由添加該含銨離子溶液將於排放上清液時降低之pH調整至10至12；以及，5) 於再次將該包括過渡金屬陽離子之含過渡金屬溶液、該鹼性水溶液、及該含銨離子溶液連續添加至該批式反應器時使正極活性材料前驅物粒子成長；以及，提供使用彼製備正極活性材料的方法。

【英文】

The present invention provides a method of preparing a positive electrode active material precursor for a lithium secondary battery by using a batch-type reactor, which includes the steps of 1) forming positive electrode active material precursor particles while continuously adding a transition metal-containing solution including a transition metal cation, an aqueous alkaline solution, and an ammonium ion-containing solution to a batch-type reactor, 2) stopping the addition of the solutions when the batch-type reactor is full and sedimenting the positive electrode active material precursor particles formed; 3) discharging a supernatant formed after the sedimentation of the positive electrode active material precursor particles to an outside; 4) adjusting a pH, which has been reduced in the discharging of the supernatant, to 10 to 12 by adding the ammonium ion-containing solution; and 5) growing the positive electrode active material precursor particles while continuously again adding the transition metal-containing solution including a transition metal cation, the aqueous alkaline solution, and the ammonium ion-containing solution to the batch-type reactor, and a method of preparing a positive electrode active material using the same

【指定代表圖】第(2)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

100：批式反應器

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種藉由使用批式反應器製備用於鋰二次電池之正極活性材料前驅物的方法，該方法包含下列步驟：

(1)於將包括過渡金屬陽離子之含過渡金屬溶液、鹼性水溶液、及含銨離子溶液連續添加至該批式反應器時形成正極活性材料前驅物粒子；

(2)當該批式反應器滿時停止添加該等溶液，且使形成之正極活性材料前驅物粒子沉降(sedimenting)；

(3)將該正極活性材料前驅物粒子沉降之後所形成的上清液排放至外部；

(4)藉由添加該含銨離子溶液將於排放上清液時降低之pH調整至10至12；以及

(5)於再次將該包括過渡金屬陽離子之含過渡金屬溶液、該鹼性水溶液、及該含銨離子溶液連續添加至該批式反應器時使正極活性材料前驅物粒子成長。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之方法，其中，於步驟(3)中，正極活性材料前驅物粒子沉降時，以5rpm至50rpm進行攪拌。

【第3項】

如申請專利範圍第1項之方法，其中，步驟(1)中之該含過渡金屬溶液、該鹼性水溶液、及該含銨離子溶液的添加速率滿足方程式1：

[方程式 1]

$$2(V-v)/t \leq v_1+v_2+v_3 \leq 30(V-v)/t$$

其中，於方程式 1 中，V 為該批式反應器之容積 (mL)，v 為連續添加該含過渡金屬溶液之前該批式反應器中所填充的溶液之體積 (mL)，t 為總反應時間 (分鐘)， v_1 為該含過渡金屬溶液之添加速率 (mL/min)， v_2 為該鹼性水溶液之添加速率 (mL/min)，以及， v_3 為該含銨離子溶液的添加速率 (mL/min)。

【第 4 項】

如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該含銨離子溶液包含選自由下列所組成之群組的至少一者： NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、及 NH_4CO_3 。

【第 5 項】

如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，步驟 (1) 中之形成正極活性材料前驅物粒子係包括下列步驟：

(a) 藉由調整所添加之該鹼性水溶液及含銨離子溶液的量，於 pH 為 11 至 13，透過共沉澱反應形成粒子核，以及

(b) 在形成核之後，藉由調整所添加之該鹼性水溶液及含銨離子溶液的量，於 pH 為 8 至 12，透過共沉澱反應使粒子成長。

【第 6 項】

如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，步驟 (1) 中之該含過渡金屬溶液包括選自鎳 (Ni)、錳 (Mn) 及鈷 (Co) 所組成之群組的至少一種過渡金屬之陽離子。

【第7項】

如申請專利範圍第1項之方法，其中，步驟(1)中之該含過渡金屬溶液包括包含二或更多種過渡金屬的陽離子之第一含過渡金屬溶液以及包含二或更多種過渡金屬的陽離子但所具有之過渡金屬陽離子濃度與該第一含過渡金屬溶液的過渡金屬陽離子濃度不同之第二含過渡金屬溶液。

【第8項】

如申請專利範圍第7項之方法，其中，具有濃度梯度之正極活性材料前驅物粒子係藉由逐漸降低該第一含過渡金屬溶液之添加速率以及逐漸提高該第二含過渡金屬溶液之添加速率而形成。

【第9項】

如申請專利範圍第8項之方法，其中，於該具有濃度梯度之正極活性材料前驅物粒子形成期間，該批式反應器中之pH滿足方程式2：

[方程式2]

$$pH_0 - ([Ni]_0 - [Ni]_{t1}) \times 0.05 \leq pH_{t1} \leq pH_0 - ([Ni]_0 - [Ni]_{t1}) \times 0.005$$

其中，在式2中， pH_{t1} 為於時間 $t1$ 的反應器中之pH， pH_0 為反應器中之初始pH， $[Ni]_0$ 為初始添加之含過渡金屬溶液中的Ni之莫耳濃度，以及， $[Ni]_{t1}$ 為於時間 $t1$ 在所添加之含過渡金屬溶液中的Ni之莫耳濃度。

【第10項】

如申請專利範圍第9項之方法，其中，該批式反應器

中之pH係藉由該鹼性水溶液的添加流率(addition flow)來控制，且該鹼性水溶液的添加流率滿足方程式3：

[方程式3]

$$v_{2,0} \times \{1 - (0.01 \times ([Ni]_0 - [Ni]_{t2}))\} \leq v_{2,t2} < v_{2,0}$$

其中，在式3中， $v_{2,t2}$ 為於時間 $t2$ 之鹼性水溶液的添加流率， $v_{2,0}$ 為鹼性水溶液的初始添加流率， $[Ni]_0$ 為初始添加之含過渡金屬溶液中的Ni之莫耳濃度，以及， $[Ni]_{t2}$ 為於時間 $t2$ 在所添加之含過渡金屬溶液中的Ni之莫耳濃度。

【第11項】

如申請專利範圍第1項之方法，其中，該鹼性水溶液包含選自由下列所組成之群組中的至少一者：鹼金屬之水合物、鹼金屬之氫氧化物、鹼土金屬之水合物、及鹼土金屬之氫氧化物。

【第12項】

如申請專利範圍第1項之方法，其中，於步驟(5)之後，重複進行步驟(2)至步驟(5)。

【第13項】

如申請專利範圍第1項之方法，其中，相較於藉由使用相同大小之批式反應器但不沉降正極活性材料前驅物粒子及移除上清液而製備正極活性材料前驅物，該製備正極活性材料前驅物的方法之產率改善100%至3,000%。

【第14項】

如申請專利範圍第1項之方法，其中，最終形成之正極活性材料前驅物粒子具有的 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 為1.2或更低。

【 第 15 項 】

一種製備用於鋰二次電池之正極活性材料的方法，該方法包含在將如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項所製備的正極活性材料前驅物與含鋰原料混合之後進行燒結。

圖 1A

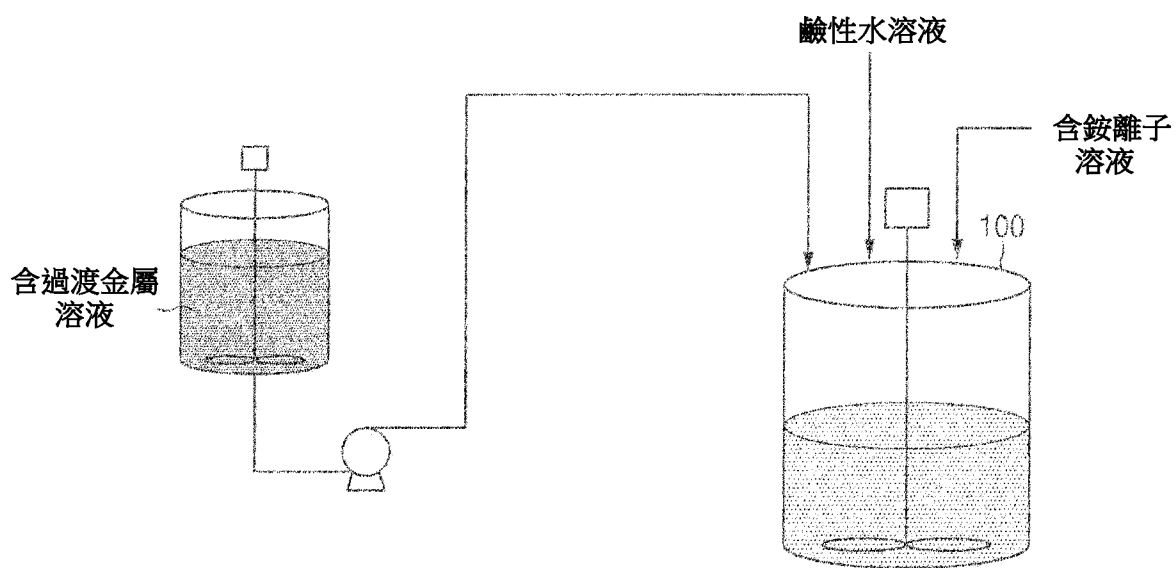


圖 1B

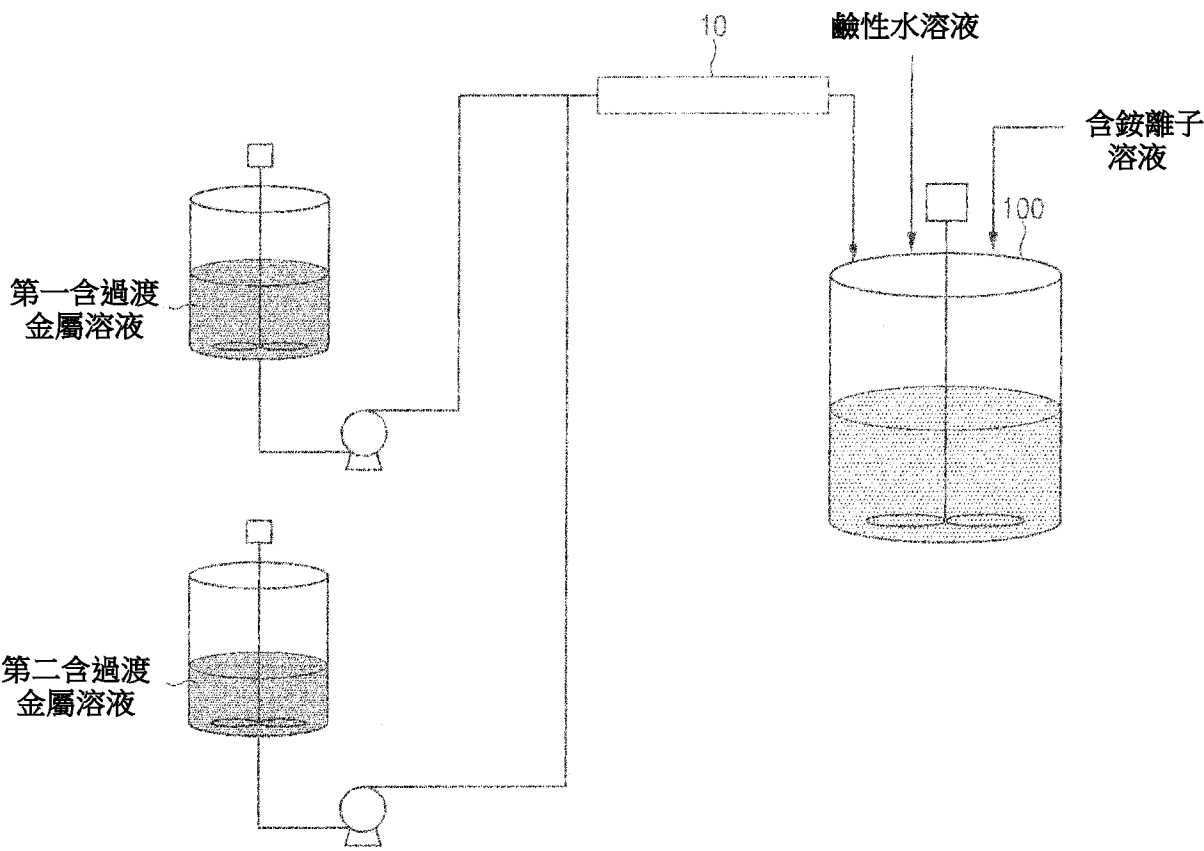


圖 2

