



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201815689 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：106126107

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 02 日

(51)Int. Cl.：

*C01G53/00 (2006.01)**H01M4/48 (2010.01)**H01M10/0525(2010.01)*

(30)優先權：2016/08/05

德國

102016214590.8

(71)申請人：德商贏創德固賽有限責任公司(德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：卡圖席 史蒂芬 KATUSIC, STIPAN (DE)；克瑞斯 彼得 KRESS, PETER (DE)；
威根 亞密 WIEGAND, ARMIN (DE)；艾夫 哈瑞德 ALFF, HARALD (DE)；朗
吉 托比斯 RENGGER, TOBIAS (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 17 頁

(54)名稱

製備低 BET 表面積和高填實密度之陰極材料之方法及特定陰極材料

PROCESS FOR PRODUCING A CATHODE MATERIAL OF LOW BET SURFACE AREA AND HIGH
TAMPED DENSITY AND SPECIFIC CATHODE MATERIAL

(57)摘要

製備粉狀混合氧化物 A 之方法，該狀混合氧化物 A 具有通式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{B}_d\text{Na}_e\text{O}_2$ ，其中 $0 < x \leq 0.5$ ； $0 < a \leq 1$ ； $0 \leq b \leq 1$ ； $0 < c \leq 1$ ； $0.001 \leq d \leq 0.1$ ， $0.001 < e \leq 0.2$ ，及具有 10 至 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積和 250 至 700 g/l 的填實密度，其包含 a) 提供一種包含於對應於通式之個別比例的鋰、錳、鎳和鈉之可氧化及可水解的金屬化合物及硼酸的溶液，b) 使用霧化劑氣體霧化該溶液以提供氣溶膠，c) 使該氣溶膠與火焰在反應空間中反應，其中該火焰係由燃燒氣體和空氣的混合物獲得，及其中氧的總量至少足以使該燃燒氣體和該金屬化合物完全轉化，d) 冷卻該反應流且隨後從該反應流中除去固體。

通式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{B}_d\text{Na}_e\text{O}_2$ 的粉狀混合氧化物，其中 $0 < x \leq 0.5$ ； $0 < a \leq 1$ ； $0 \leq b \leq 1$ ； $0 < c \leq 1$ ； $0.001 \leq d \leq 0.1$ ； $0.001 < e \leq 0.2$ ，其具有 0.1 至 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積，和 1000 至 2500 g/l 的填實密度，及其中具有約 5nm 深度之近表面層中的混合氧化物粒子利用 XPS-ESCA 測定的鈉濃度達到其最大值並且向內方向減小。

Process for producing a pulverulent mixed oxide A having the general formula $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{B}_d\text{Na}_e\text{O}_2$ with $0 < x \leq 0.5$ ； $0 < a \leq 1$ ； $0 \leq b \leq 1$ ； $0 < c \leq 1$ ； $0.001 \leq d \leq 0.1$ ， $0.001 < e \leq 0.2$ ，and having a BET surface area of 10 to $50 \text{ m}^2/\text{g}$ and a tamped density of 250 to 700 g/l ，which comprises a) providing a solution comprising oxidizable and hydrolysable metal compounds of lithium, manganese, nickel and sodium and boric acid in respective proportions corresponding to the general formula, b) atomizing the solution using an atomizer gas to afford an aerosol, c) reacting the aerosol with a flame in a reaction space, wherein the flame is obtained from a mixture of a combustion gas and air and where the total amount of oxygen is sufficient at least for

complete conversion of the combustion gas and the metal compounds, d) cooling the reaction stream and subsequently removing the solid from the reaction stream.

Pulverulent mixed oxide of the general formula $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{B}_d\text{Na}_e\text{O}_2$ with $0 < x \leq 0.5$; $0 < a \leq 1$; $0 \leq b \leq 1$; $0 < c \leq 1$; $0.001 \leq d \leq 0.1$; $0.001 < e \leq 0.2$, which has a BET surface area of 0.1 to 5 m²/g and a tamped density of 1000 to 2500 g/l and where the mixed oxide particles in a near-surface layer having a depth of about 5 nm the sodium concentration determined by means of XPS-ESCA is at its highest and decreases in the inward direction.

【發明說明書】

【中文發明名稱】

製備低BET表面積和高填實密度之陰極材料之方法及
特定陰極材料

【英文發明名稱】

Process for producing a cathode material of low BET surface area and
high tamped density and specific cathode material

【技術領域】

本發明關於一種製備低BET表面積和高填實密度之陰極材料之方法，及特定陰極材料本身。

【先前技術】

一種改良陰極材料的放電速率和循環穩定性之方法為將特定的摻雜元素引入陰極材料的晶格中。這些摻雜元素為具有與鋰相似的離子半徑之元素。即使鈉的離子半徑大於鋰的離子半徑，但已經發現關於放電速率和循環穩定性的正影響。

CN103915617A揭示一種藉由沈澱製備通式 $m\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3 \cdot n\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{MO}_2$ 之富鋰陰極材料之方法，其中 $0 < x+y < 1$ ， $m+n=1$ 及 $M=\text{Mn}$ 、 Ni 及 Co 。

CN103606663A揭示一種具有通式 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{M}_{2-x-y}\text{O}_2$ 之富鋰陰極材料，其中 $M=\text{Mn}$ 、 Ni 、 Co ， $0 < x < 1.5$ 及 $0 < y <$

0.5。其係藉由在球磨機中研磨金屬氧化物前驅物與鋰化合物，及利用熱液固態合成在低溫下將混合物轉化成初產物而獲得，該初產物在高溫下轉化為富鋰陰極材料。

CN103441265A揭示一種具有通式 $\text{Li}_{(1+a)}\text{NaM}_{(1-a-b)}\text{O}_{(2-c)}$ 之陰極材料，其中 $\text{M}=\text{Mn}$ 、 Ni 、 Co ，其中 $a=0-0.3$ ， $b=0-0.2$ 及 $c=0-0.2$ 。該製備包含下列步驟：（1）製備一種金屬鹽溶液，（2）溶解分散劑及鈉鹽，（3）沈澱摻雜鈉之前驅物及（4）在 $400-800^\circ\text{C}$ 下處理該前驅物歷時 1-12 小時以形成氧化的前驅物及（5）混合該氧化的前驅物與鋰鹽類，在球磨機中研磨該混合物及（6）在 $700-1000^\circ\text{C}$ 下最終處理歷時 1-40 小時。

CN102769136A揭示一種通式 $\text{Li}_{1.3-x}\text{Na}_x\text{Co}_{1-y-z}\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 之陰極材料，其中 $x=0.001-0.5$ ； $y=0.1-0.8$ ； $z=0.3-0.8$ 及 $y+z=0.4-0.9$ 。其係如下獲得：以 $0.8-1.56:0.001-0.05:0.1-0.6:0.1-0.8:0.3-0.8$ 之莫耳 $\text{Na}/\text{Co}/\text{Ni}/\text{Mn}/\text{Li}$ 比混合鈉鹽、鈷鹽、鎳鹽、錳鹽及鋰鹽，在惰性氛圍下於 $250-300^\circ\text{C}$ 燒結 3-7 小時，研磨及在 $500-900^\circ\text{C}$ 下再燒結 12-36 小時。

Journal of Alloys and Compounds 618 (2015) 629-634 報告利用碳酸鹽共沈澱法合成 $\text{Li}_{1.17-x}\text{Na}_x\text{Ni}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.63}\text{O}_2$ ($x=0$ 、 0.02 、 0.04 、 0.06 及 0.08)。

Materials Chemistry and Physics 95 (2006) 218-221 報告經由溶膠-凝膠法合成 $\text{Li}_{1.1-x}\text{Na}_x[\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$ ，其中 $x=0.05$ 、 0.1 及 0.2 。

WO2016/083142揭示一種於聚集初級粒子之形式的粉

狀陰極材料，其包含組成 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{D}_d\text{O}_2$ 及包含 H 及 N 作為非金屬組分且 H 含量為 0.01%-0.1 重量和 N 含量為 0.002%-0.05 重量 % 之混合氧化物粉末，其中 D 尤其可為 B 及 / 或 Na 且 $0 < x \leq 0.2$ ； $0 < a \leq 1$ ； $0 \leq b \leq 1$ ； $0 \leq c \leq 1$ ， $0 \leq d \leq 0.2$ 。其係如下製備：藉由使用氮及包含鋰化合物和至少一種選自由 Mn、Ni 及 Co 所組成群組之其他金屬化合物和至少一種摻雜劑化合物的溶液以製備氣溶膠及使該氣溶膠在高溫區中反應。一特佳摻雜劑組分為 Al。此方法的一缺點為所獲得之陰極材料的填實密度常常太低。

以鋰混合氧化物為主的陰極材料將具有高填實密度，以在給定的能量容量下保持小的電池體積。US2005/106463 揭示一種用於鋰二次電池之電極材料，其包含鋰 / 過渡金屬混合氧化物及硼。

電極材料具有 0.1 至 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面積和 1.6 g 至 $3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的填實密度。電極材料係如下製備：藉由將鋰化合物、鎳化合物、錳化合物、鈷化合物和硼酸的混合物以所要的化學計量比混合，由其製備在水中之分散液，並研磨該分散液直到達 $30 \text{ }\mu\text{m}$ 之粒徑。隨後將其噴霧乾燥。將如此獲得的材料在高溫下進行熱處理。填實密度隨熱處理之類型而變化。US2005/106463 中所引用之方法包含許多步驟。

藉由這些引用的方法經由火焰噴霧熱裂解法獲得之粉末為有用的電極材料。然而，該粉末的缺點為過低的填實密度，其隨後會僅隨著能量損失而改變，如果有的話。

【發明內容】

因此，本發明的一目的為提供一種導致粉末的高填實密度且具有良好的電化學數據之方法。

本發明提供一種製備粉狀混合氧化物A之方法，該粉狀混合氧化物具有通式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{B}_d\text{Na}_e\text{O}_2$ ，其中 $0 < x \leq 0.5$ ； $0 < a \leq 1$ ； $0 \leq b \leq 1$ ； $0 < c \leq 1$ ； $0.001 \leq d \leq 0.1$ ， $0.001 < e \leq 0.2$ ；及具有10至50 m^2/g 的BET表面積和250至700 g/l 的填實密度，

其包含

- a) 提供一種包含於對應於該通式之個別比例的鋰、錳、鎳和鈉之可氧化及可水解的金屬化合物和硼酸的溶液，
- b) 使用霧化劑氣體霧化該溶液以提供氣溶膠，
- c) 使該氣溶膠與火焰在反應空間中反應，其中該火焰係由燃燒氣體和空氣的混合物獲得，及其中氧的總量至少足以使該燃燒氣體和該金屬化合物完全轉化，
- d) 冷卻該反應流且隨後從該反應流中除去固體。

混合氧化物應理解為係指所有混合氧化物組分的緊密混合物。這因此非常實質上為原子級之混合物，而不是氧化物的物理混合物。混合氧化物粒子通常於聚集初級粒子的形式。

該方法此外特別適合於製備混合氧化物A，其中符合

條件 $1 \leq a/b \leq 2$; $0.1 \leq a/c \leq 0.5$; $0.1 \leq b/c \leq 0.5$; $0.7 \leq a+b+c \leq 0.8$ 及 $x+a+b+c+d+e=1$ 中之至少一者。

此外，該方法特別適合於製備混合氧化物 A，其中符合條件 $d+e \geq 0.05$ 及 $d < e$ 中之至少一者。

亦發現將氨引入反應空間是有利的。此在當氨為霧化劑氣體的成分時最容易達成。似乎在火焰噴霧熱裂解期間粒子產生過程中氨的加入影響混合氧化物 A 的初級粒子之聚集結構且因此在後續的熱處理中導致特別高的填充密度之值和特別低的 BET 表面積之值。霧化劑氣體中氨之濃度較佳為 0.01 至 0.5 kg/m^3 (STP)。

另一較佳實施態樣提供火焰及氣溶膠在反應空間內至少部分空間上彼此分離。例如，可藉由圍繞引入反應空間的氣溶膠的鐘罩來達成空間分離。由點燃火焰所形成的產物（基本上為水）和由氣溶膠所形成的粒子（反應產物）僅在稍後的時刻匯集在一起。如此獲得的粒子在隨後的熱處理中呈現有利的燒結性能。

所使用的溶液應具有盡可能高的濃度。目的為達成產量和粉末性質之間的最佳平衡。這些藉由以 Li、Ni、Mn 和 Co 的總和為基準計從 5 至 20 重量 % 的範圍符合根據本發明之方法的要求為最佳。溶液在霧化劑氣體中的濃度較佳為 0.1 至 1 kg/標準 m^3 及特佳為 0.3 至 0.7 kg/標準 m^3 。

所使用之燃燒氣體可為氫、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷及其混合物。較佳者為使用氫。

含氧氣體一般為空氣。在根據本發明之方法中，應選

擇氧的量為至少足以使燃燒氣體和所有金屬化合物完全轉化。使用過量的氧通常是有利的。此過量有利地表示為所存在的氧/燃燒氣體所需的氧之比且稱為 λ 。 λ 較佳為1.1至6.0，特佳為2.0至4.0。

當金屬化合物和硼酸存在於溶液中時，對本發明是有利的。可加熱該溶液以達到溶解度及達到用於霧化溶液的適合黏度。原則上可能使用任何可氧化的可溶性金屬化合物。此等可為無機金屬化合物，諸如硝酸鹽類、氯化物、溴化物或有機金屬化合物，諸如烷氧化物或羧酸鹽類。所使用的烷氧化物可為乙氧化物、正丙氧化物、異丙氧化物、正丁氧化物及/或三級丁氧化物。所使用的羧酸鹽類可為以乙酸、丙酸、丁酸、己酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛酸、2-乙基己酸、戊酸、癸酸及/或月桂酸為主之化合物。在一較佳實施態樣中，使用至少一種金屬硝酸鹽。

溶劑較佳可選自由下列所組成之群組：水、 C_5 - C_{20} -烷類、 C_1 - C_{15} -烷羧酸類及/或 C_1 - C_{15} -醇類。特佳可使用水或水和有機溶劑之混合物。所使用的有機溶劑，或有機溶劑混合物中所使用的組分較佳可為醇類諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇或三級丁醇、二醇類諸如乙二醇、戊二醇、2-甲基戊烷-2,4-二醇、 C_1 - C_{12} -羧酸，例如乙酸、丙酸、丁酸、己酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛酸、2-乙基己酸、戊酸、癸酸、月桂酸。亦可使用苯、甲苯、石腦油及/或酒精。較佳者為水溶劑。

本發明另外提供一種製備通式A的粉狀混合氧化物B之方法，該通式A具有通式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{B}_d\text{Na}_e\text{O}_2$ ，其中 $0 < x \leq 0.5$ ； $0 < a \leq 1$ ； $0 \leq b \leq 1$ ； $0 < c \leq 1$ ； $0.001 \leq d \leq 0.1$ ； $0.001 < e \leq 0.2$ ；且具有0.1至5 m^2/g ，較佳0.3至2 m^2/g 的BET表面積，及1000至2500 g/l ，較佳1100至2000 g/l 的填實密度，其包含使該粉狀混合氧化物A在700℃至1100℃，較佳800℃至1000℃的溫度下進行熱處理持續2至36小時，較佳1至10小時。

混合氧化物B之製備因此包含製備混合氧化物A之步驟。總之，具有通式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{B}_d\text{Na}_e\text{O}_2$ 之粉狀混合氧化物B的製備，其中 $0 < x \leq 0.5$ ； $0 < a \leq 1$ ； $0 \leq b \leq 1$ ； $0 < c \leq 1$ ； $0.001 \leq d \leq 0.1$ ， $0.001 < e \leq 0.2$ ；及具有從0.1至5 m^2/g ，較佳0.3至3 m^2/g 的BET表面積，及從1000至2500 g/l ，較佳1100至2000 g/l 的填實密度，包含一種方法，其包含

- a) 提供一種包含於對應於該通式之個別比例的鋰、錳、鎳和鈉之可氧化及可水解的金屬化合物和硼酸的溶液，
- b) 使用霧化劑氣體霧化該溶液以提供氣溶膠，
- c) 使該氣溶膠與火焰在反應空間中反應，其中該火焰係由燃燒氣體和空氣的混合物獲得，及其中氧的總量至少足以使該燃燒氣體和該金屬化合物完全轉化，
- d) 冷卻該反應流且隨後從該反應流中除去固體及

- e) 使該固體在700℃至1100℃，較佳800℃至1000℃的溫度下進行熱處理持續2至36小時，較佳1至10小時。

混合氧化物B具有高於混合氧化物A的結晶度。

本發明另外提供一種通式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{B}_d\text{Na}_e\text{O}_2$ 之特定粉狀混合氧化物B，其中 $0 < x \leq 0.5$ ； $0 < a \leq 1$ ； $0 \leq b \leq 1$ ； $0 < c \leq 1$ ； $0.001 \leq d \leq 0.1$ ； $0.001 < e \leq 0.2$ ，其具有0.1至5 m^2/g 的BET表面積及從1000至2500 g/l 的填實密度及其中具有約5nm深度之近表面層中的混合氧化物粒子利用XPS-ESCA測定的鈉濃度達到其最大值並且向內方向減小。鈉在表面的高比例在混合氧化物使用於鋰離子電池時可具有有利的效果。

為了檢測近表面層中的鈉，進行大面積（1 cm^2 ）XPS/ESCA分析（XPS=x射線光電子光譜法；ESCA=化學分析之電子光譜法）。

評估係根據來自英國Teddington國家物理實驗室之DIN技術報告第39號，DMA(A)97的一般性建議，以及迄今為止來自"Oberflächen- und Mikrobereichsanalysen" [Surface and Area Microanalyses] 工作委員會NMP816（DIN）之標準化相關的發現。此外，考慮專業文獻中存在的各個比較光譜。該等值係藉由考慮各種情況下所給之電子級的相對靈敏度因子之背景扣除來計算。數字以面積百分比報告。準確度可以相對 $\pm 5\%$ 估計。

本發明另外提供一種特定粉狀混合氧化物作為鋰離子

電池中之陰極材料的用途。

【實施方式】

實施例

對於各個實施例1至3，用水作為溶劑製備包含表1中所指定的鹽和硼酸的溶液。

使用噴嘴從溶液和霧化劑空氣製備氣溶膠，該氣溶膠被霧化進入反應空間。氫/氧氣火焰在此燃燒，且氣溶膠在其中反應。冷卻後，於過濾器從氣態物質分離固體。

在3至10小時內，在旋轉爐中將固體加熱至800℃至960℃的溫度歷時4至6小時。

表1陳述製備陰極材料的所有相關參數。

表2顯示所製備之混合氧化物的BET表面積和填實密度。

因此，就本發明實施例1和比較例2和3而言，混合氧化物A（即來自火焰噴霧熱解）的BET表面積和填實密度為相似。作為唯一摻雜元素的鈉（實施例3）不產生足夠高的填實密度或足夠低的BET表面積。硼作為唯一的摻雜元素（實施例2），關於BET表面積和填實密度，混合氧化物A和B產生類似於藉由根據本發明之方法製備的混合氧化物之值。相比之下，來自實施例的混合氧化物B不具有鈉摻雜的正電化學性質。

表3顯示以XPS-ESCA測定之根據本發明和比較例之混合氧化物粉末的鈉濃度。與比較例相比，根據本發明之混

合氧化物粉末於表面處具有最高的鈉濃度。

表1：原料及反應條件

		根據本發明	比較例	
實施例		1	2	3
x		0.15	0.20	0.10
a		0.13	0.13	0.13
b		0.1275	0.13	0.13
c		0.54	0.54	0.54
d		0.0025	0.005	-
e		0.05	-	0.10
溶液				
硝酸鋰	重量%	14.86	13.01	14.17
硝酸鎳(II)	重量%	4.48	4.10	4.47
硝酸錳(II)	重量%	18.11	16.58	18.06
硝酸鈷(II)	重量%	4.37	4.00	4.35
硝酸鈉	重量%	0.80	-	1.59
總金屬	重量%	10.12	9.68	10.24
硼酸	重量%	1.00	1.00	-
通過料量	kg/h	6.65	7	7
霧化劑空氣 (AA)	m³ (STP)/h	13	13	13
NH ₃	kg/h	1.5	1.5	1.5
通過料量/AA	kg/m³ (STP)	1/1.85	1/1.85	1/1.85
NH ₃ /AA	kg/m³ (STP)	1/8.33	1/8.33	1/8.33
用於製備混合氧化物A之火焰噴霧熱裂解法				
氫	m³ (STP)/h	15	15	15
空氣	m³ (STP)/h	75	75	75
λ		2.97	2.97	2.97
T _{火焰} ^{a)}	°C	776	787	774
混合氧化物A的退火				
T _爐	°C	475/825	850	475/825
t _{退火}	h	3/3	2	3/3

a) 火焰溫度；H2和空氣進入反應空間之進料點下方10 cm測量

表2：混合氧化物A和B的BET表面積、填實密度

		根據本發明	比較例	
實施例		1	2	3
混合氧化物A的BET ^{a)}	m ² /g	33	33	32
混合氧化物B的BET ^{a)}	m ² /g	2.4	2.2	12
BET之減少	%	93	93	63
混合氧化物A的填實密度 ^{b)}	g/l	440	515	590
混合氧化物B的填實密度 ^{b)}	g/l	1278	1237	859
填實密度之增加	%	290	240	145

a) 根據DIN ISO 9277之BET表面積； b)根據DIN EN ISO 787/11之填實密度

表3：混合氧化物B中之鈉濃度

		根據本發明	比較例
實施例		1	3
近表面	原子%	0.9	0.7
濺射	原子%	< 0.1	0.7

【發明摘要】

【中文發明名稱】

製備低BET表面積和高填實密度之陰極材料之方法及
特定陰極材料

【英文發明名稱】

Process for producing a cathode material of low BET surface area and
high tamped density and specific cathode material

【中文】

製備粉狀混合氧化物A之方法，該狀混合氧化物A具有通式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{B}_d\text{Na}_e\text{O}_2$ ，其中 $0 < x \leq 0.5$ ； $0 < a \leq 1$ ； $0 \leq b \leq 1$ ； $0 < c \leq 1$ ； $0.001 \leq d \leq 0.1$ ， $0.001 < e \leq 0.2$ ，

及具有10至50 m^2/g 的BET表面積和250至700 g/l 的填實密度，

其包含

- a) 提供一種包含於對應於通式之個別比例的鋰、錳、鎳和鈉之可氧化及可水解的金屬化合物及硼酸的溶液，
- b) 使用霧化劑氣體霧化該溶液以提供氣溶膠，
- c) 使該氣溶膠與火焰在反應空間中反應，其中該火焰係由燃燒氣體和空氣的混合物獲得，及其中氧的總量至少足以使該燃燒氣體和該金屬化合物完

全轉化，

d) 冷卻該反應流且隨後從該反應流中除去固體。

通式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{B}_d\text{Na}_e\text{O}_2$ 的粉狀混合氧化物，其中 $0 < x \leq 0.5$ ； $0 < a \leq 1$ ； $0 \leq b \leq 1$ ； $0 < c \leq 1$ ； $0.001 \leq d \leq 0.1$ ； $0.001 < e \leq 0.2$ ，其具有 0.1 至 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積，和 1000 至 2500 g/l 的填實密度，及其中具有約 5 nm 深度之近表面層中的混合氧化物粒子利用 XPS-ESCA 測定的鈉濃度達到其最大值並且向內方向減小。

【英文】

Process for producing a pulverulent mixed oxide A having the general formula

$\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{B}_d\text{Na}_e\text{O}_2$ with $0 < x \leq 0.5$; $0 < a \leq 1$; $0 \leq b \leq 1$; $0 < c \leq 1$; $0.001 \leq d \leq 0.1$, $0.001 < e \leq 0.2$,

and having a BET surface area of 10 to $50 \text{ m}^2/\text{g}$ and a tamped density of 250 to 700 g/l , which comprises

- providing a solution comprising oxidizable and hydrolysable metal compounds of lithium, manganese, nickel and sodium and boric acid in respective proportions corresponding to the general formula,
- atomizing the solution using an atomizer gas to afford an aerosol,
- reacting the aerosol with a flame in a reaction space, wherein the flame is obtained from a mixture of a combustion gas and air and where the total amount of oxygen is sufficient at least for complete conversion of the combustion gas and the metal compounds,
- cooling the reaction stream and subsequently removing the solid from the reaction stream.

Pulverulent mixed oxide of the general formula $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{B}_d\text{Na}_e\text{O}_2$ with $0 < x \leq 0.5$; $0 < a \leq 1$; $0 \leq b \leq 1$; $0 < c \leq 1$; $0.001 \leq d \leq 0.1$; $0.001 < e \leq 0.2$, which has a BET surface area of 0.1 to $5 \text{ m}^2/\text{g}$ and a tamped density of 1000 to 2500 g/l and where the mixed oxide particles in a near-surface layer having a depth of about 5 nm the sodium concentration determined by means of XPS-ESCA is at its highest and decreases in the inward direction.

【指定代表圖】無

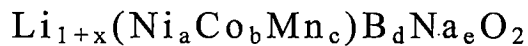
【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種製備粉狀混合氧化物A之方法，該粉狀混合氧化物具有通式



其中 $0 < x \leq 0.5$; $0 < a \leq 1$; $0 \leq b \leq 1$; $0 < c \leq 1$;
 $0.001 \leq d \leq 0.1$, $0.001 < e \leq 0.2$;

及具有 10 至 50 m^2/g 的 BET 表面積和 250 至 700 g/l 的填實密度，

其包含

- a) 提供一種包含於對應於該通式之個別比例的鋰、錳、鎳和鈉之可氧化及可水解的金屬化合物和硼酸的溶液，
- b) 使用霧化劑氣體霧化該溶液以提供氣溶膠，
- c) 使該氣溶膠與火焰在反應空間中反應，其中該火焰係由燃燒氣體和空氣的混合物獲得，及其中氧的總量至少足以使該燃燒氣體和該金屬化合物完全轉化，
- d) 冷卻該反應流且隨後從該反應流中除去固體。

【第2項】

根據申請專利範圍第1項之方法，其中

霧化劑氣體中的溶液濃度較佳為 0.1 至 1 kg/m^3 (STP)。

【第3項】

根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中
將氮引入反應空間。

【第4項】

根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中
該火焰及該混合物在反應空間內至少部分空間上彼此
分離。

【第5項】

根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中
所存在的氧/用於燃燒該燃燒氣體所需的氧之比為1.1
至6。

【第6項】

一種製備粉狀混合氧化物B之方法，該粉狀混合氧化
物B具有通式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{B}_d\text{Na}_e\text{O}_2$

其中 $0 < x \leq 0.5$ ； $0 < a \leq 1$ ； $0 \leq b \leq 1$ ； $0 < c \leq 1$ ；
 $0.001 \leq d \leq 0.1$ ； $0.001 < e \leq 0.2$ ；

0.1至5 m^2/g 的BET表面積，及

1000至2500 g/l 的填實密度，

其包含使該粉狀混合氧化物A在700°C至1100°C的溫度
下進行熱處理持續2至36小時。

【第7項】

一種具有下面通式之粉狀混合氧化物B，

$\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{B}_d\text{Na}_e\text{O}_2$

其中 $0 < x \leq 0.5$ ； $0 < a \leq 1$ ； $0 \leq b \leq 1$ ； $0 < c \leq 1$ ；
 $0.001 \leq d \leq 0.1$ ； $0.001 < e \leq 0.2$ ，其具有0.1至5 m^2/g 的

BET表面積，和1000至2500 g/l的填實密度，及

其中具有約5nm深度之近表面層中的混合氧化物粒子利用XPS-ESCA測定的鈉濃度達到其最大值並且向內方向減小。

【第8項】

一種根據申請專利範圍第7項之粉狀混合氧化物B之用途，其係作為鋰離子電池中的陰極材料。