



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103620829 B

(45)授权公告日 2017.03.15

(21)申请号 201280030849.2

S·舍尔戈德

(22)申请日 2012.06.21

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103620829 A

代理人 彭立兵 林柏楠

(43)申请公布日 2014.03.05

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

13/168,516 2011.06.24 US

H01M 4/1391(2006.01)

H01M 4/525(2006.01)

H01M 4/505(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.12.23

H01M 10/0525(2006.01)

G04B 35/64(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/043479 2012.06.21

(56)对比文件

US 6004526 A,1999.12.21,

US 6004526 A,1999.12.21,

WO 2011/072397 A1,2011.06.23,

CN 101521272 A,2009.09.02,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/177833 EN 2012.12.27

(73)专利权人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

审查员 崔海洋

(72)发明人 I·佩特罗维克 A·瑟斯顿

权利要求书1页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

层状氧化物阴极组合物的合成方法

(57)摘要

使用两步骤煅烧程序制备层状氧化物阴极的方法,其中第一步骤包括使用旋转煅烧炉预煅烧。

1. 制备层状氧化物阴极组合物的方法,所述方法包括:

将锂来源和混合金属前体在第一旋转煅烧炉中预煅烧以形成预煅烧材料;其中所述第一旋转煅烧炉具有至少两个区,其中第一区具有195℃至330℃的第一温度,第二区具有340℃至750℃的第二温度,和

使所述预煅烧材料在至少750℃的温度下经受高温煅烧;

其中所述高温煅烧在箱式炉或第二旋转煅烧炉中进行;并且

其中预煅烧步骤和高温煅烧步骤各自单独进行小于12小时。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述锂来源选自碳酸锂、氢氧化锂、氧化锂、氯化锂、硝酸锂、硫酸锂、碳酸氢锂、乙酸锂、氟化锂、溴化锂、碘化锂和过氧化锂组成的组。

3. 根据权利要求1的方法,其中所述混合金属前体选自混合金属氢氧化物、金属碱式氢氧化物、金属碳酸盐和金属碱式碳酸盐组成的组。

4. 根据权利要求1的方法,其中所述混合金属前体包含 $Ni_xMn_yCo_zAl_w$ 比的镍锰钴和铝,其中 $x+y+z+w \leq 1$ ,且 $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq z < 1$ 且 $0 \leq w < 0.2$ 。

5. 根据权利要求1的方法,其中所述高温煅烧包括:

经第一时段将所述预煅烧材料加热至至少750℃的温度;和

保持所述温度第二时段。

6. 根据权利要求5的方法,其中所述温度为至少900℃。

7. 根据权利要求5的方法,其中所述第一时段为1小时或更小,且所述第二时段为3小时或更小。

8. 根据权利要求1的方法,其中所述高温煅烧在第二旋转煅烧炉中进行,其中所述第二旋转煅烧炉具有至少两个区。

9. 根据权利要求8的方法,其中所述第二旋转煅烧炉的至少两个区的每一个具有与各个其它区相同或不同的温度。

10. 根据权利要求1的方法,其中所述高温煅烧在第二旋转煅烧炉中进行,其中所述第一和第二旋转煅烧炉各自单独包含金属管或陶瓷管。

11. 根据权利要求1的方法,其中预煅烧步骤进行小于4小时且高温煅烧步骤进行小于8小时。

12. 根据权利要求1的方法,其中所述第一旋转煅烧炉具有至少三个区,其中第一区具有195℃至330℃的第一温度,第二区具有340℃至750℃的第二温度,第三区具有340℃至750℃的第三温度。

13. 根据权利要求1的方法,其中所述高温煅烧在箱式炉进行,并且其中所述第一旋转煅烧炉包含金属管或陶瓷管。

## 层状氧化物阴极组合物的合成方法

### [0001] 背景

[0002] 锂离子电池由三种组件组成：阳极、阴极和允许Li离子从阳极流向阴极(放电)或反之(充电)的电解质。存在许多已知的阴极材料，包括例如 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 。

[0003] 尽管这些阴极材料是熟知的，这些阴极的合成可能是昂贵且耗费时间的。例如，层状氧化物阴极材料如其中碳酸锂为Li来源的 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 的合成要求在箱式炉(box type furnace)、推板式隧道窑(push type tunnel kiln)或辊道窑(roller hearth kiln, RHK)中在陶瓷烧箱中在大于700℃下煅烧20-30小时。在某些情况下，这些材料可能要求双程煅烧，其中在第一与第二煅烧之间要求研磨步骤以确保原料的完全反应和良好的产物均匀性。

[0004] 鉴于与生产层状氧化物阴极的长煅烧时间有关的伴随成本，理想的是开发在较低温度下操作、要求较少的煅烧时间或二者的方法。

### [0005] 概述

[0006] 本公开内容提供合成用于二次Li离子电池中的层状氧化物阴极组合物的方法。该方法包括两个步骤：a)将“生(green)”混合物在旋转煅烧炉中在至多约750℃的温度下预煅烧；和b)将预煅烧材料在至少约750℃的温度下高温煅烧。

[0007] 一个实施方案包括制备层状氧化物阴极组合物的方法，所述方法包括：将锂来源和混合金属前体在第一旋转煅烧炉中预煅烧以形成预煅烧材料；和使所述预煅烧材料在第二旋转煅烧炉中在至少约750℃的温度下经受高温煅烧。在一个实施方案中，锂来源选自碳酸锂、氢氧化锂、氧化锂、氯化锂、硝酸锂、硫酸锂、碳酸氢锂、乙酸锂、氟化锂、溴化锂、碘化锂和过氧化锂。在一个实施方案中，混合金属前体选自混合金属氢氧化物、金属碱式氢氧化物(oxy-hydroxide)、金属碳酸盐和金属碱式碳酸盐(hydroxyl-carbonate)。在一个实施方案中，第一和第二旋转煅烧炉各自单独具有至少两个区。在一个实施方案中，预煅烧步骤和高温煅烧步骤各自单独进行小于12小时。在一个实施方案中，预煅烧步骤和高温煅烧步骤各自单独进行小于6小时。在一个实施方案中，预煅烧步骤和高温煅烧步骤各自单独进行小于2小时。在一个实施方案中，所述区的所述每一个具有与各个其它区相同或不同的温度。在一个实施方案中，混合金属前体包含 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{Al}_w$ 的比的镍锰钴和铝，其中 $x+y+z+w \leq 1$ ，且 $0 \leq x < 1$ ， $0 \leq y < 1$ ， $0 \leq z < 1$ 且 $0 \leq w < 0.2$ 。在一个实施方案中，高温煅烧包括：将所述预煅烧材料经第一时段加热至至少约750℃的温度；和保持所述温度第二时段。在一个实施方案中，温度为至少约900℃。在一个实施方案中，第一时段为约1小时或更小，且所述第二时段为约3小时或更小。在一个实施方案中，第一和第二旋转煅烧炉各自单独包含金属管或陶瓷管。在一个实施方案中，预煅烧和高温煅烧步骤具有约15小时或更小的聚集持续时间。

[0008] 该方法的一个实施方案包括制备层状氧化物阴极组合物的方法，所述方法包括：将锂来源和混合金属前体在旋转煅烧炉中预煅烧以形成预煅烧材料；和使所述预煅烧材料在箱式炉中在至少约750℃的温度下经受高温煅烧。在一个实施方案中，锂来源选自碳酸锂、氢氧化锂、氯化锂、氧化锂、硝酸锂、硫酸锂、碳酸氢锂、乙酸锂、氟化锂、溴化锂、碘化锂

和过氧化锂。在一个实施方案中,混合金属前体选自混合金属氢氧化物、金属碱式氢氧化物、金属碳酸盐和金属碱式碳酸盐。在一个实施方案中,旋转煅烧炉具有至少两个区。在一个实施方案中,预煅烧步骤和高温煅烧步骤各自单独进行小于12小时。在一个实施方案中,预煅烧步骤进行小于4小时且高温煅烧步骤进行小于8小时。在一个实施方案中,所述区各自为与各个其它区相同或不同的温度。在一个实施方案中,所述混合金属前体包含 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{Al}_w$ 的比的镍锰钴和铝,其中 $x+y+z+w \leq 1$ ,且 $0 \leq x < 1, 0 \leq y < 1, 0 \leq z < 1$ 且 $0 \leq w < 0.2$ 。在一个实施方案中,所述高温煅烧包括:将所述预煅烧材料经第一时段加热至至少约750℃的温度;和保持所述温度第二时段。

#### [0009] 附图简述

[0010] 当连同附图一起阅读时,会更好理解先前概述以及以下实施方案详述。为阐述起见,图中显示可能优选的一些实施方案。然而,应当理解所述实施方案不限于所示精确配置和设施。

[0011] 图1为生混合物的粉末x射线衍射图。

[0012] 图2为在空气中580℃旋转预煅烧以后生混合物的粉末x射线衍射图。

[0013] 图3为在580℃预煅烧,其后在箱式炉中在900℃下1小时高温煅烧以后所得最终产物的粉末x射线衍射图。

[0014] 图4为在625℃旋转预煅烧,其后也在旋转煅烧炉中在910℃下高温煅烧以后所得最终产物的粉末x射线衍射图。

#### [0015] 详述

[0016] 本公开内容提供合成用于二次Li离子电池中的层状氧化物阴极组合物的方法。在一个实施方案中,该方法包括两个步骤:a)将“生”混合物在旋转煅烧炉中在至多约750℃的温度下预煅烧以得到预煅烧中间体;和b)将预煅烧中间体在旋转煅烧炉中在高于约750℃的温度下高温煅烧。在一个实施方案中,方法包括两个步骤:a)将“生”混合物在旋转煅烧炉中在至多约750℃的温度下预煅烧以得到预煅烧中间体;和b)将预煅烧中间体在箱式炉中在高于约750℃的温度下高温煅烧。在一个实施方案中,生混合物包含一种或多种混合金属前体和锂来源。

[0017] 合适混合金属前体的一个实例为混合金属碱式氢氧化物,例如以“X01”由OM Group, Inc. (“OMG”)市购的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_x(\text{OH})_y$ 。合适混合金属前体的其它实例包括但不限于金属氢氧化物、金属碱式氢氧化物、金属碳酸盐和金属碱式碳酸盐。合适的锂来源包括但不限于碳酸锂( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ),以及氢氧化锂、氧化锂、氯化锂、硝酸锂、硫酸锂、碳酸氢锂、乙酸锂、氟化锂、溴化锂、碘化锂和过氧化锂。在特定实施方案中,锂来源可以为碳酸锂。

[0018] 在一个实施方案中,可将混合金属前体和锂来源混合使得锂:金属摩尔比可以为约0.5至约2.0,在其它实施方案中为约0.75至约1.5。在特定实施方案中,Li:金属比可以为约1.15。当计算Li:金属比时,金属的摩尔量等于存在的过渡金属的总摩尔量之和。例如,在 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_x(\text{OH})_y$ 中,金属的摩尔量(假定1摩尔总材料)为 $(1/3)*3$ ,或1。为实现1.15的Li/金属比,会需要约0.575摩尔的 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。

[0019] 在一个实施方案中,生混合物可通过将锂和混合金属前体混合而形成。然后将生混合物在旋转煅烧炉中预煅烧。不同于通常的箱式炉或其它连续式煅烧设备,旋转煅烧炉引发预煅烧方法期间的混合并使全部生混合物暴露于旋转煅烧设备的气氛下。煅烧气氛可

以为空气、富氧空气(即氧气含量大于约21体积%的空气)、纯氧气或其它氧化气氛。令人惊讶地发现该混合步骤与例如使用其中对于煅烧方法的持续时间需要将生混合物保持在静止位置的辊道窑或其它炉煅烧相比充分降低总煅烧时间。不愿受任何特定理论束缚,认为生混合物在旋转煅烧炉气氛下更大的暴露增强锂来源、混合金属前体与煅烧气氛如氧气之间的反应速率。

[0020] 预煅烧步骤和/或高温煅烧步骤的持续时间可各自单独或组合地为小于约12小时,在某些实施方案中,小于约6小时,小于约2小时,或甚至小于约1小时。例如,在一个实施方案中,预煅烧步骤在小于12小时内进行,且高温煅烧步骤在小于12小时内进行。在一个实施方案中,预煅烧步骤和/或高温煅烧步骤可各自单独或组合地为约15分钟至约12小时,在某些实施方案中,约15分钟至约6小时、约15分钟至约2小时,或甚至约15分钟至约1小时。在另一实施方案中,预煅烧步骤在小于4小时内进行且高温煅烧进行小于8小时。在另一实施方案中,预煅烧步骤在约15分钟至小于4小时内进行且高温煅烧进行约15分钟至小于8小时。

[0021] 预煅烧可在至少约750℃的温度下进行。在一个实施方案中,预煅烧步骤和高温煅烧步骤可在第一和第二旋转煅烧炉中进行,其中第一和第二旋转煅烧炉可以为相同的煅烧炉或不同的煅烧炉。在一个实施方案中,预煅烧步骤和高温煅烧步骤可各自单独地包括多于一个子步骤。

[0022] 在一个实施方案中,给定旋转煅烧炉可具有一个或多个区,包括至少两个区。例如,在某些实施方案中,旋转煅烧炉可具有3-6个区或者更多。在特定实施方案中,旋转煅烧炉可具有三个区。分区旋转煅烧炉的使用容许保持温度梯度,或者作为选择,当设法保持整个旋转煅烧炉中恒温时,可用于提供更好的温度控制。在一个实施方案中,各个区可具有与各个其它区相同或不同的温度。

[0023] 在具有三个区的实施方案中,第一区可具有约195至约330℃的温度,包括其间所有全部和部分增量。在特定实施方案中,第一区中的温度可以为约200℃、250℃、300℃或325℃。

[0024] 在特定实施方案中,第二和第三区可具有独立地为约340至约750℃的温度,包括其间所有全部和部分增量。在特定实施方案中,第二和第三区中的温度可独立地为约350℃、450℃、500℃、550℃、580℃、600℃、650℃、700℃和750℃。在特定实施方案中,第二和第三区可具有相同的温度。

[0025] 旋转预煅烧可在具有陶瓷或金属管的旋转煅烧炉中进行。令人惊讶地发现,使用具有金属管的旋转煅烧炉不增加预煅烧中间体中的杂质如Fe、Cr、Cu或Zn。如果存在的话,该性质的杂质可妨碍所得层状氧化物材料的性能。在一个实施方案中,第一和第二煅烧炉可各自单独地具有陶瓷或金属管。

[0026] 当碳酸锂用作锂来源时,由预煅烧步骤得到的中间体可能含有少量残余碳酸锂,如通过粉末x射线衍射("XRD")所观察到的。例如参见图2。不愿受任何特定理论束缚,认为残余锂来源,特别是碳酸锂的减少、过渡金属的部分氧化和中间体的形成产生预煅烧以后所得粉末的堆积密度与预煅烧以前的生混合物相比至多约60%的提高。

[0027] 预煅烧中间体的粉末XRD显示近似最终产物的粉末XRD图的微晶层状结构。尽管存在结构类似性,为实现可充电电池中的最佳功能,层状结构必须为完全结晶的。因此,在预

煅烧以后,可使预煅烧中间体经受高温煅烧。高温煅烧可在包含空气、富氧空气、纯氧气、臭氧的气氛或其它氧化气氛中在高于约750℃至约1000℃的温度下进行。在一个实施方案中,高温煅烧可包括将预煅烧材料经第一时段加热至至少约750℃的温度,和保持该温度第二时段。在特定实施方案中,高温煅烧可在至少约900℃的温度下进行。

[0028] 在某些实施方案中,高温煅烧可使用烧箱以在温度下约16小时的煅烧特征进行。在某些实施方案中,高温煅烧进行小于约10小时。在其它实施方案中,高温煅烧进行约6小时,在其它实施方案中,约3小时。作为选择,高温煅烧可在旋转或摆式窑(rotary or pendulum kiln)中进行。在这类炉中的方法通常需要小于约6小时,在某些实施方案中,小于约4小时,或甚至小于2小时。

[0029] 上述两步骤方法的优点包括由于更高的产量而导致的总方法成本的显著降低。另外,上述方法容许通过方法中各步骤的时间和温度的合适选择而微调微晶大小方面的产物性能。认为本文所述方法同样产生具有比通过现有技术方法制备的层状氧化物更大的均匀性的产物。

[0030] 尽管本文所述方法带有与美国公开No.2009/0289218所述方法的一些类似性,该方法可容易地区别于本文所述方法。特别地,美国公开No.2009/0289218所述方法用于制备根据通式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 的尖晶石型Li-Mn复合物。这类化合物以及用于制备它的前体与通过本文所述方法制备的 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 材料化学和结构上不同。鉴于化学结构和性能的实质性区别,技术人员不会通过美国公开No.2009/0289218的公开内容获得本文所述方法的信息。

[0031] 再者,美国公开No.2009/0289218公开了尖晶石型Li-Mn复合物可以在连续炉中制备。连续炉本质上不同于本文所述方法中所用的旋转煅烧炉。例如,连续炉通常包括辊道窑或“推板”式窑。两种窑都要求使用烧箱,所述烧箱将煅烧的混合物牢固地保持在一个地方。而本文所述方法在预煅烧步骤期间使用旋转煅烧炉。如本文中别处所述,旋转煅烧炉引发预煅烧方法期间的混合并使预煅烧混合物暴露于预煅烧环境中的氧气下。令人惊讶地发现该暴露充分降低煅烧所需时间的总量。美国公开No.2009/0289218既没有教导也没有建议旋转煅烧炉的使用。

[0032] 定义

[0033] 如本文所用,以下术语各自具有与它在该部分中有关的含义。

[0034] 冠词“一个/一种(a/an)”在本文中指一个/一种或多于一个/一种(即至少一个/一种)的具有该冠词的文法对象。例如,“一种元素”意指一种元素或多于一种元素。

[0035] 如本文所用,“纯氧气”指包含至少约99体积%或更多双原子氧的气体。

[0036] 术语“生混合物”意指能够通过预煅烧和煅烧步骤处理以产生层状氧化物组合物的量的锂来源和混合金属前体的混合物。

[0037] 短语“富氧空气”意指氧气含量大于约21体积%的空气。

[0038] 术语“约”意指给定数值的 $\pm 5\%$ 。

## 实施例

[0039] 现在参考以下实施例进一步描述本文所述制备层状氧化物的方法。这些实施例仅用于阐述,且本文所述用于制备它的阴极和方法硬决不理解为限于这些实施例,而是应当

理解为包括由于本文提供的教导而获悉的任何和所有变化方案。

[0040] 实施例1 预煅烧方法和结果

[0041] 由 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (6.248Kg)和混合金属碱式氢氧化物前体 $[\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_x(\text{OH})_y]$  (13.565Kg)组成的生混合物通过将 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 和 $[\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_x(\text{OH})_y]$ 结合使得形成具有约1.15的Li:金属比(目标)的混合物而制备。Li:金属比基于Li的总摩尔量与过渡金属的总摩尔量,即Ni、Co和Mn的摩尔量之和计算。分析实际混合物包含5.74重量%Li、14.20重量%Ni、14.50重量%Co和13.60重量%Mn。所测量的Li/Me比为1.12。通过Bunsen滴定测定,生混合物中过渡金属的平均氧化态为2.53。

[0042] 然后使生混合物在具有金属管的三区旋转煅烧炉中经受旋转煅烧。在旋转煅烧炉中的总停留时间为约1.5至约2.5小时,其中材料由于旋转煅烧炉的旋转而在区之间自由移动。煅烧期间各个区的温度显示于表1中。表1还包括所得预煅烧中间体中Li、Ni、Co和Mn的分析结果。这些结果显示随着预煅烧方法的温度而提高的Li、Ni、Co和Mn的绝对浓度。这预期为将 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 从生混合物中排出,产生富含Li和过渡金属的中间体。预煅烧中间体的分析还显示Li/Me比为大约恒定的,且Li不会由于金属旋转煅烧炉管腐蚀而损失。预煅烧中间体中没有发现来自管的杂质如Fe、Cr、Cu和Zn的可测量的提高。

[0043] 表1进一步显示根据先前提提供的程序,预煅烧以后的平均过渡金属氧化态为大于约2.85。这表示显著的过渡金属氧化程度,其中完全形成的层状氧化物材料具有约3的氧化态。

[0044] 表1

[0045]

| 试样 | 区 1<br>(°C) | 区 2<br>(°C) | 区 3<br>(°C) | Li<br>(重量%) | Ni<br>(重量%) | Co<br>(重量%) | Mn<br>(重量%) | Li/Me* | 平均<br>氧化态 |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------|-----------|
| A  | 200         | 350         | 350         | 5.85        | 15.00       | 15.40       | 14.20       | 1.09   | 2.89      |
| B  | 250         | 350         | 450         | 6.45        | 16.10       | 16.30       | 15.20       | 1.12   | 2.86      |
| C  | 250         | 450         | 450         | 6.88        | 16.80       | 17.20       | 15.90       | 1.14   | 2.91      |
| D  | 300         | 500         | 500         | 7.28        | 18.00       | 18.30       | 17.00       | 1.13   | 2.93      |
| E  | 325         | 550         | 550         | 7.67        | 18.50       | 19.20       | 17.80       | 1.15   | 2.95      |
| F  | 325         | 580         | 580         | 7.66        | 18.60       | 19.20       | 18.00       | 1.14   | 2.95      |

[0046] \*=摩尔比;  $\text{Me}=\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}$

[0047] 实施例2 在箱式炉中高温煅烧

[0048] 然后使预煅烧方法中产生的材料在箱式炉中在空气中根据表2所述条件高温煅烧。所得最终材料的典型粉末XRD显示于图3中。分析所得材料具有给定行中所示的Li、Ni、Co和Mn含量。还计算最终产物的Li:金属比。还计算烧失量(“LOI”)。LOI(重量%)通过将试样称重、将试样加热至800°C并再次将试样称重而测定。任何观察到的重量损失提供高温煅烧材料中游离碳酸锂和/或氢氧化锂的量的近似值。

[0049] 表2

[0050]

| 进料 | 目标温度<br>(°C) | 上升<br>(小时) | 保持<br>(小时) | Li<br>(重量%) | Ni<br>(重量%) | Co<br>(重量%) | Mn<br>(重量%) | Li/Me* | LOI<br>(%) |
|----|--------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------|------------|
| E  | 950          | 2          | 4          | 7.68        | 19.90       | 20.40       | 18.80       | 1.08   | 0.42       |
| F  | 950          | 2          | 2          | 7.78        | 19.80       | 20.40       | 19.00       | 1.09   | 0.38       |
| G  | 900          | 2          | 2          | 7.79        | 19.60       | 20.30       | 18.50       | 1.11   | 0.4        |
| H  | 900          | 2          | 1          | 7.90        | 20.00       | 20.40       | 18.80       | 1.11   | 0.48       |
| I  | 900          | 2          | 4          | 7.89        | 19.90       | 20.37       | 18.56       | 1.11   | 0.35       |
| J  | 900          | 2          | 2          | 7.72        | 19.60       | 20.00       | 18.40       | 1.10   | 0.44       |
| K  | 900          | 2          | 1          | 7.85        | 19.90       | 20.30       | 18.69       | 1.11   | 0.49       |
| L  | 900          | 2          | 4          | 7.93        | 20.20       | 20.50       | 18.90       | 1.10   | 0.42       |

[0051] \*=摩尔比;Me=Ni+Co+Mn

[0052] 烧失量3 在旋转煅烧炉中高温煅烧

[0053] 生混合物根据实施例1所述程序制备。然后将该混合物在625°C下在流动空气气氛中预煅烧。然后立即使所得预煅烧中间体在具有流动空气气氛的旋转煅烧炉中经受三区高温煅烧。煅烧炉温度区设置描述于表3中。

[0054] 表3

[0055]

| 区 | 温度(°C) |
|---|--------|
| 1 | 700    |
| 2 | 910    |
| 3 | 910    |

[0056] 预煅烧中间体在高温旋转煅烧炉中的总停留时间为约1小时。该方法的所得最终层状氧化物产物为结构与根据标准方法产生的材料相同的高度结晶材料。参见实施例,图4。

[0057] 也分析所得产物以测定其中所含的杂质含量。使用两类试样测定杂质的量。试样A由从煅烧炉中排出的产物的第一个约15分钟期间收集的材料中取得。试样B则从在高温旋转煅烧方法的其余期间收集的大批材料中取得。

[0058] 表4

[0059]

| 材料   | Li<br>(重量%) | Ni<br>(重量%) | Co<br>(重量%) | Mn<br>(重量%) | Li/Me* | Cr<br>(ppm) | Fe<br>(ppm) |
|------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------|-------------|-------------|
| 试样 A | 8.07        | 19.90       | 20.30       | 18.90       | 1.13   | 26          | 31          |
| 试样 B | 7.95        | 20.30       | 20.60       | 18.60       | 1.11   | <10         | <10         |

[0060] \*=摩尔比;Me=Ni+Co+Mn

[0061] 试样A和试样B显示与中间体组合物一致的Li/Me比,因此不存在管中的锂损失。然而,Fe和Cr杂质在试样A与B之间变化。具体而言,试样A包含分别31ppm和26ppm的轻微升高



的量的Fe和Cr。相反,试样B不显示与在非旋转式煅烧炉中经受高温煅烧的试样相比可测量的Fe和Cr提高。

[0062] 不愿受任何特定理论束缚,认为试样A与试样B中Fe和Cr浓度区别是由于方法开始时旋转煅烧炉的管中初始牺牲涂层的形成。由于该涂层形成,随后的材料不直接暴露于金属管,因此不含提高含量的这些不想要的杂质。

[0063] 将本文引用的各个和每个专利、专利申请和出版物的公开内容通过引用全部并入本文中。

[0064] 当参考具体实施方案时,显然本领域技术人员可不偏离其精神和范围地设计其它实施方案和变化方案。所附权利要求书意欲解释为包括所有这类实施方案和等效变化方案。

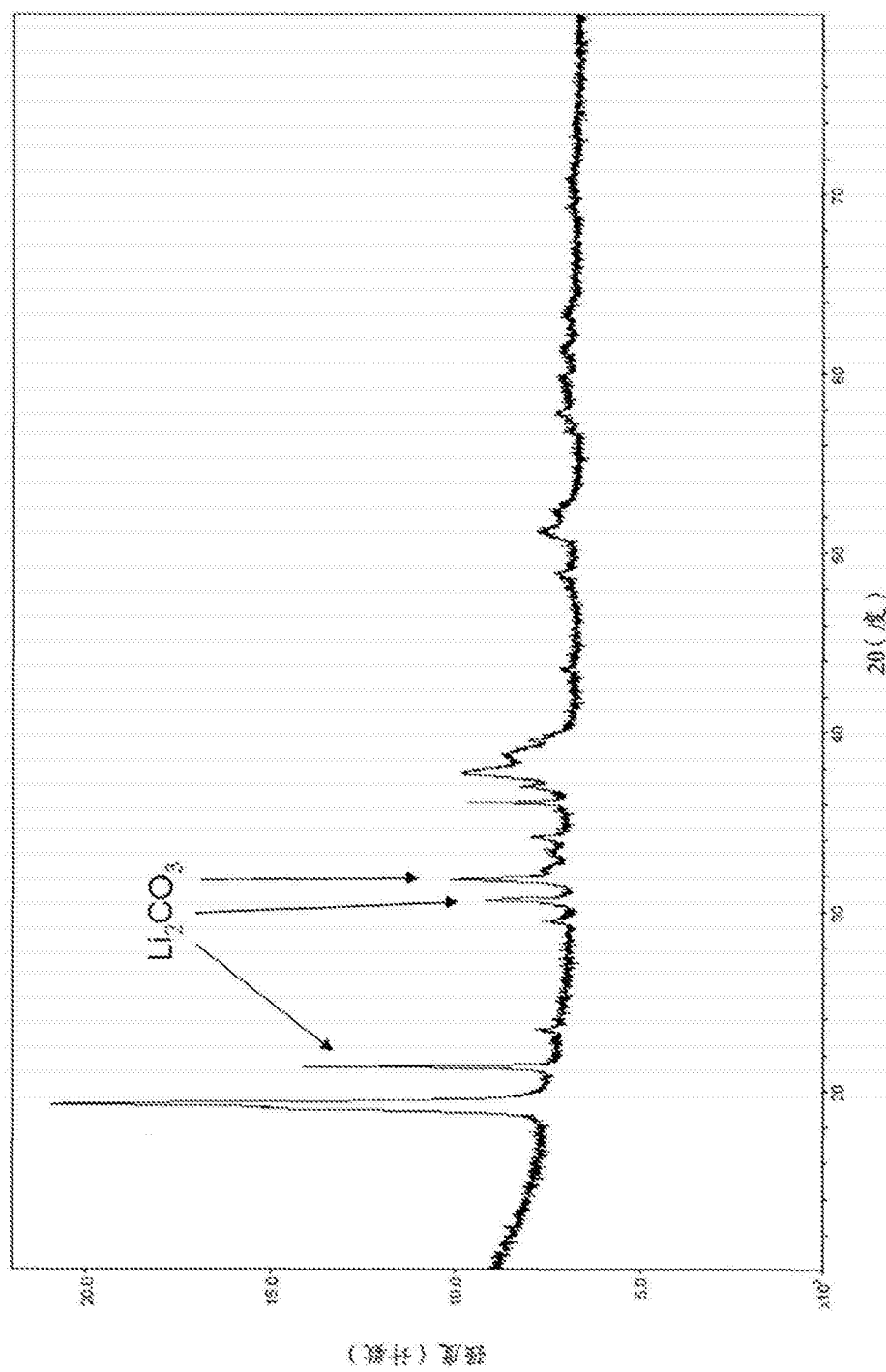


图1

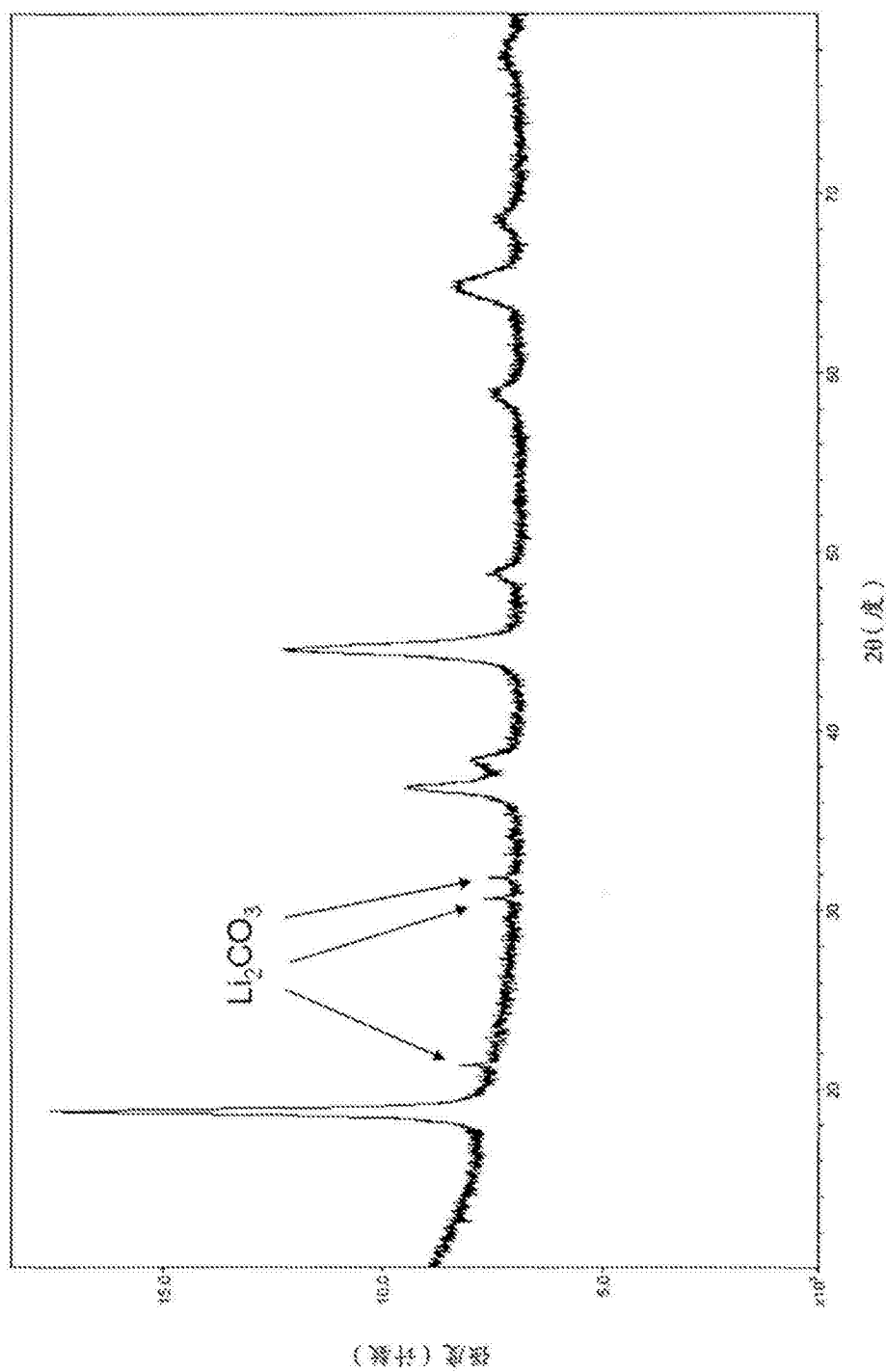


图2

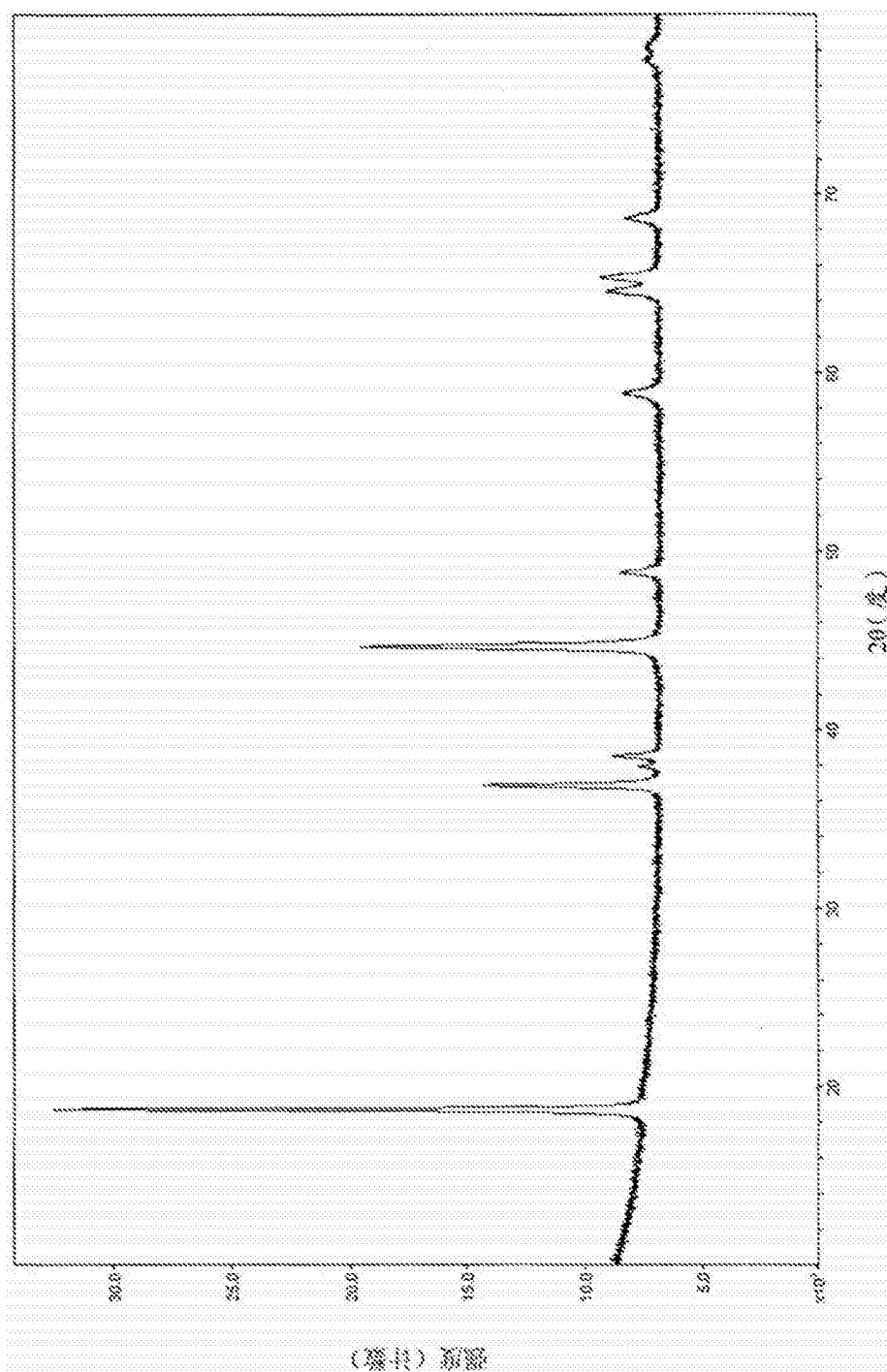


图3

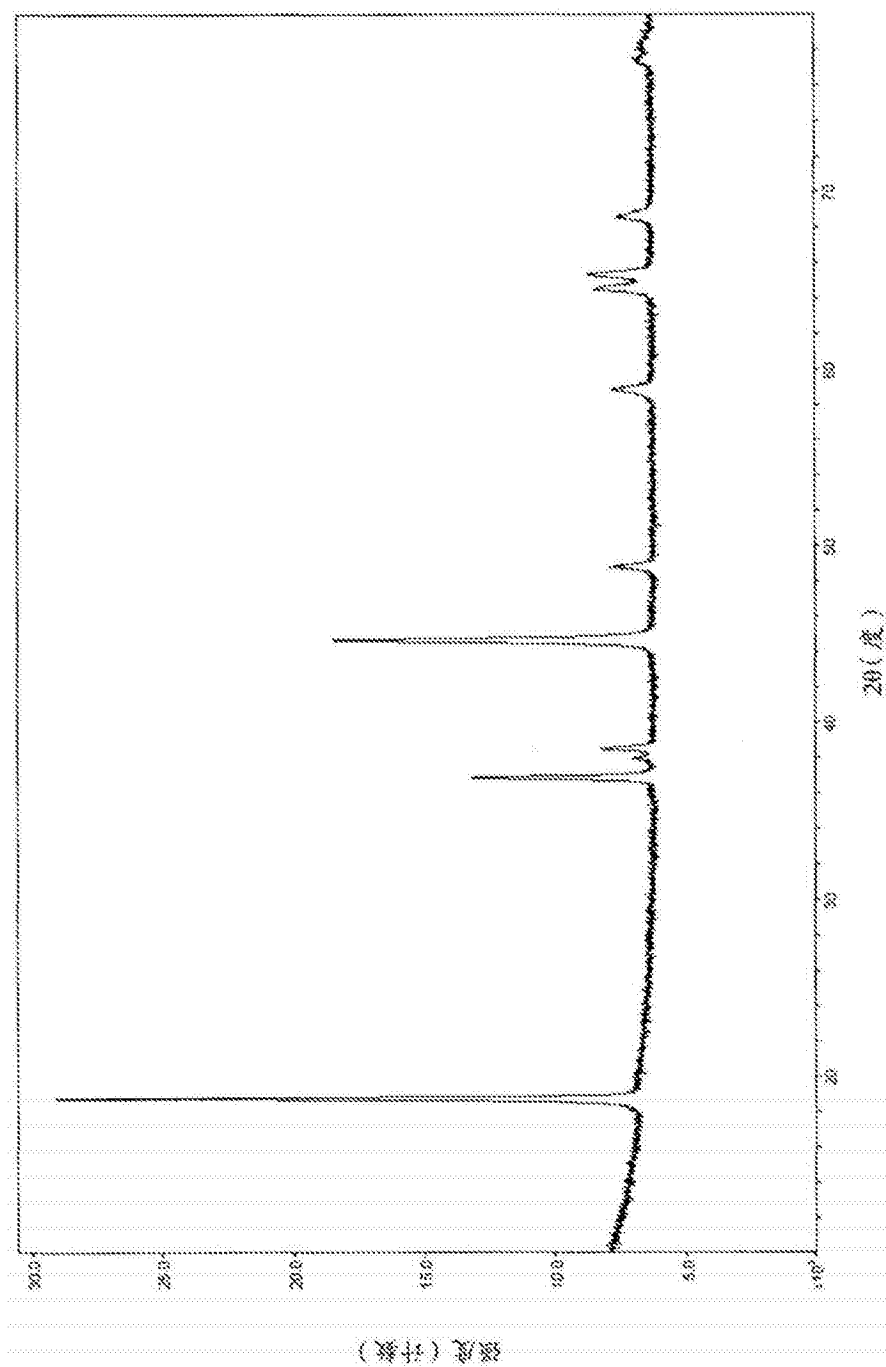


图4