



(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 I761920 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：109128774

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 24 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/36 (2006.01)**H01M4/48 (2010.01)**H01M4/505 (2010.01)**H01M4/525 (2010.01)**H01M4/131 (2010.01)**H01M10/0525 (2010.01)*

(30)優先權：2019/08/27

歐洲專利局

19193773.9

(71)申請人：德商贏創運營有限公司 (德國) EVONIK OPERATIONS GMBH (DE)

德國

(72)發明人：艾斯克 丹尼爾 ESKEN, DANIEL (DE)；荷洛葛 馬索 HERZOG, MARCEL (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201212364A

CN 108110216A

CN 108269994A

期刊 韓 Jiang Du 韓 韓 Effects of ZrO₂ Coating on LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂

Particle with Microwave Pyrolysis 韓 Volume 23 (6) 韓 Journal of

Materials Engineering and Performance 韓 June 2014 韓 pp. 2159-2163 韓

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：5 共 33 頁

(54)名稱

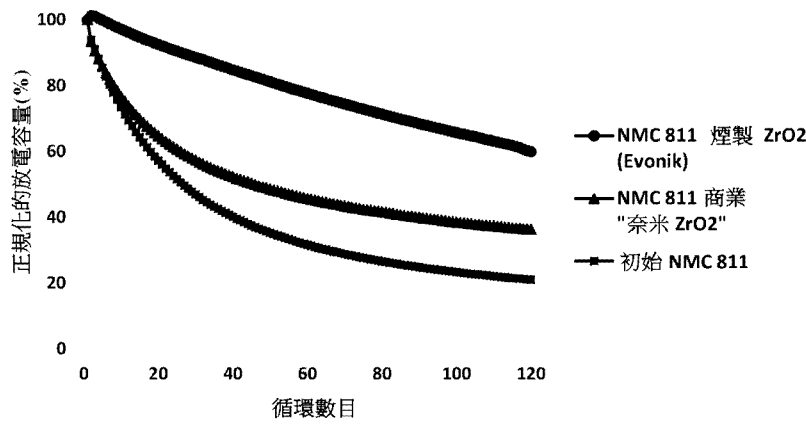
含有熱解生產的含鋨氧化物之混合鋰過渡金屬氧化物

(57)摘要

一種可在鋰電池組中作為活性正極材料之混合鋰過渡金屬氧化物的生產方法，其中 i) 過渡金屬氧化物、及/或過渡金屬氫氧化物及/或過渡金屬氧氫氧化物以及熱解生產之二氧化鋨及/或熱解生產之包含鋨的混合氧化物係利用電動混合單元進行乾混合以獲得經塗覆之前驅物混料，其中該混合單元具有每公斤該經塗覆之前驅物混料 0.05-1.5 kW 之比電功率；ii) 該經塗覆之前驅物混料與含鋰混料混合；及 iii) 該經塗覆之前驅物混料與含鋰混料之混合物係在 500 與 1400°C 之間的溫度下加熱以獲得該混合鋰過渡金屬氧化物。

Process for producing a mixed lithium transition metal oxide usable as an active positive electrode material in lithium batteries, wherein i) a transition metal oxide, and/or a transition metal hydroxide and/or a transition metal oxyhydroxide and a pyrogenically produced zirconium dioxide and/or a pyrogenically produced mixed oxide comprising zirconium are subjected to dry mixing by means of an electric mixing unit to obtain a coated precursor compound, wherein the mixing unit has a specific electrical power of 0.05 - 1.5 kW per kg of the coated precursor compound; ii) the coated precursor compound is mixed with a lithium containing compound; and iii) the mixture of the coated precursor compound and the lithium containing compound is heated at a temperature between 500 and 1400 °C to obtain the mixed lithium transition metal oxide.

指定代表圖：



【圖 5】



I761920

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含有熱解生產的含鋇氧化物之混合鋰過渡金屬氧化物

【英文發明名稱】

MIXED LITHIUM TRANSITION METAL OXIDE CONTAINING
PYROGENICALLY PRODUCED ZIRCONIUM-CONTAINING
OXIDES

【中文】

一種可在鋰電池組中作為活性正極材料之混合鋰過渡金屬氧化物的生產方法，其中 i) 過渡金屬氧化物、及/或過渡金屬氫氧化物及/或過渡金屬氧氫氧化物以及熱解生產之二氧化鋇及/或熱解生產之包含鋇的混合氧化物係利用電動混合單元進行乾混合以獲得經塗覆之前驅物混料，其中該混合單元具有每公斤該經塗覆之前驅物混料 0.05-1.5 kW 之比電功率； ii) 該經塗覆之前驅物混料與含鋰混料混合；及 iii) 該經塗覆之前驅物混料與含鋰混料之混合物係在 500 與 1400℃ 之間的溫度下加熱以獲得該混合鋰過渡金屬氧化物。

【 英文 】

Process for producing a mixed lithium transition metal oxide usable as an active positive electrode material in lithium batteries, wherein i) a transition metal oxide, and/or a transition metal hydroxide and/or a transition metal oxyhydroxide and a pyrogenically produced zirconium dioxide and/or a pyrogenically produced mixed oxide comprising zirconium are subjected to dry mixing by means of an electric mixing unit to obtain a coated precursor compound, wherein the mixing unit has a specific electrical power of 0.05 - 1.5 kW per kg of the coated precursor compound; ii) the coated precursor compound is mixed with a lithium containing compound; and iii) the mixture of the coated precursor compound and the lithium containing compound is heated at a temperature between 500 and 1400 °C to obtain the mixed lithium transition metal oxide.

【指定代表圖】第(5)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含有熱解生產的含鋇氧化物之混合鋰過渡金屬氧化物

【英文發明名稱】

MIXED LITHIUM TRANSITION METAL OXIDE CONTAINING
PYROGENICALLY PRODUCED ZIRCONIUM-CONTAINING
OXIDES

【技術領域】

本發明係關於一種可在鋰電池組中作為活性正極材料之含有熱解生產之含鋇氧化物的混合鋰過渡金屬氧化物的生產方法、藉由該方法可得之混合鋰過渡金屬氧化物、及該混合鋰過渡金屬氧化物之用途。

【先前技術】

多種能量儲存技術近來已極受公眾注意且在工業和學術中已為密集研究發展的主題。隨著能量儲存技術擴展至諸如手機、攝錄機和筆記型PC等裝置，且進一步擴展至電動車，作為此種裝置之電力供應來源的高能量密度電池組的需求正提高。二次鋰電池組是現今使用之最重要電池組類型之一。

該二次鋰電池組經常是由下列所構成：由碳材料或鋰-金屬合金製成之陽極、由鋰-金屬氧化物製成之陰極、及

電解質，其中鋰鹽被溶解在有機溶劑中。該鋰電池組之隔片在充電和放電過程中，在該正極與該負極之間，提供鋰離子通道。

與陰極材料相關之一般問題之一是在循環期間其快速老化及因此效能的損失。此現象尤其與具有高鎳含量之鎳錳鈷混合氧化物(NMC)相關。藉由數種電化學降解機轉，發生該正極材料之鈍化。由於高的去鋰化狀態的 Ni^{4+} 的還原以及氧損失所致之表面變化諸如類似 NiO 相之形成以及過渡金屬重組使該晶體結構不穩定。此種相轉變與在該陰極粒子表面顯出之起初龜裂和後續之粒子崩解相關。此外，該電解質在NMC之反應性表面分解且電解質分解產物沉積在陰極材料介面，而使電阻提高。再者，在液態電解質中普遍使用之傳導鹽 LiPF_6 與在所有商業調和物中存在之微量的 H_2O 反應以形成 HF 。該高反應性化合物藉由過渡金屬離子解離出該陰極材料表面且進入該電解質而在陰極材料中引起晶格扭變。所有這些降解機轉導致容量、效能和循環壽命降低。

已知：以一些金屬氧化物塗覆混合鋰過渡金屬氧化物粒子能抑制該電解質與該電極材料之無用反應且因此改良該鋰電池組之長期穩定性。

WO00/70694揭示塗覆有Zr、Al、Zn、Y、Ce、Sn、Ca、Si、Sr、Mg和Ti之氧化物或混合氧化物的混合過渡金屬氧化物。彼等係藉由以下方式獲得：將未經塗覆之粒子懸浮在有機溶劑中，將該懸浮液與可水解之金屬化合物的

溶液和水解溶液摻混，然後濾出，乾燥且鍛燒經塗覆之粒子。

US 2015/0340689 A1揭示用於鋰電池組之陰極活性材料(CAM)，其包含過渡金屬氧化物之核心和包括二氧化鋯之塗層。此種經塗覆之CAM一般係藉由以下方式製備：將鋰過渡金屬氧化物例如 $\text{LiNi}_{0.84}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 與具有小於1 μm 之平均粒度(average particle size)的氧硝酸鋯(IV)混合且在700°C下鍛燒所得混合物以形成塗覆有 ZrO_2 之CAM。替代具體例(比較用實例5)顯示該過渡金屬前驅物與藉由Aldrich Co供應而具有小於1 μm 之平均粒子直徑的二氧化鋯(IV)混合且在700°C下鍛燒所得之經塗覆的CAM。藉由SEM顯微鏡對這些材料的分析顯示：在該塗層中存在之 ZrO_2 粒子之平均粒度是約400 nm(圖2，分析實例1)。

US 2016/0204414 A1描述用於包括非水性電解質之電池組的CAM，其包含過渡金屬氧化物核心，其中鋯化合物存在於該核心表面上。該等實例顯示具有小於1 μm 之平均粒度的二氧化鋯於CAM之塗料的用途。

CN 105161710 A揭示CAM，其包含過渡金屬混合氧化物核心和含有具有5-100 nm粒度的氧化鋁或氧化鋯的塗層。因此，在實例4中，具有3 μm 之粒度之式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ 的前驅物係藉由球研磨，與具有20 nm粒度之 ZrO_2 混合。所得之經塗覆的CAM在580°C下鍛燒。

JP 2013235666 A描述CAM，其包含過渡金屬氧化物核

心和含有 ZrO_2 粒子且具有主要單斜晶體結構之層。因此，在實例 1 中，具有平均粒度 $D_{50}=10\ \mu\text{m}$ 之式

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粒子與具有平均粒度 $D_{50}=27\ \text{nm}$ 之 ZrO_2 粒子係以 4000 rpm 之旋轉速度混合，然後在 800°C 下鍛燒。

雖然後二項文件提及具有 20-30 nm 平均粒度之奈米結構化的 ZrO_2 粒子，但並沒有提供進一步細節諸如關於此等粒子之製備方法或來源。最可能的是，該平均粒度係關於 ZrO_2 之一級粒子。此種小的一級粒子一般被凝集且黏聚以形成在 μm 範圍中的甚大粒子。

在 *Journal of the Chinese Institute of Engineers* 之第 28 冊 7 號 1139-1151 頁 (2005) 中揭示： LiCoO_2 粉末能以具有 500-600 nm 平均粒度之 ZrO_2 塗覆，該 ZrO_2 係藉由使用溶膠－凝膠之噴霧熱解或機械熱力 (mechano-thermal) 方法所製備。在後項方法中， LiCoO_2 粉末與 ZrO_2 之乙醇分散液被音振作用 30 分鐘，接著在 50°C 下緩慢蒸發該溶劑且在 450°C 下鍛燒 10 小時。

並且，一些包含鋯之混合金屬氧化物已經被報告是用於鋰電池組中。

US2017179544A 揭示摻雜有以鋯為底質之混合金屬氧化物的鋰正極材料的製備。因此，在實例 1 中，

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.07}\text{O}_{12.0105}$ 係藉由以下方式製備：混合該金屬鹽且在 1200°C 下燒結該混合物 10 小時，接著與混合鋰過渡金屬氧化物 $\text{Li}(\text{Li}_{10/75}\text{Ni}_{18/75}\text{Co}_{9/75}\text{Mn}_{38/75})\text{O}_2$ 乾混合且隨後

在 900℃ 下加熱 20 小時以形成鋰正極材料。由此製備程序顯明：僅大尺寸之燒結的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.07}\text{O}_{12.0105}$ 粒子能用在實例中。

沒有以金屬氧化物層塗覆該活性電極之最終材料(混合鋰過渡金屬氧化物)，反而也可能將金屬氧化物塗料或摻雜劑添加至該活性電極材料之對應前驅物，接著熱處理該對應前驅物以獲得該摻雜之混合鋰過渡金屬氧化物。

WO 2012022618 揭示製造可作為鋰電池組之活性正極材料的摻雜鋁之過渡金屬氧化物粉末用的顆粒狀前驅物混料的製備，其中該前驅物混料之每一粒子包含：(a)過渡金屬氫氧化物或氧氫氧化物核心及(b)覆蓋該核心之非不定形氧化鋁塗層。

US 20130136985 A1 描述用於鋰電池組之鋰複合氧化物之製備，其中這些複合氧化物摻雜有鋇酸鋰(Li_2ZrO_3)。因此，在實例 1、15 和 16 中，將碳酸鋰、氧化鈷(Co_3O_4)、鋇酸鋰和磷酸鋰混合在一起，且所得混合物在 900℃ 下空氣中燒製，以產生摻雜 Zr 之鋰複合氧化物。此種摻雜之複合氧化物的 SEM/EDX 分析顯示：Zr 粒子不僅存在於該複合粒子表面上，也在該粒子內部。

此類型之摻雜/塗覆在改良循環效能上，當與該對應電極之表面塗覆相比時，可有額外利益。

已知以金屬氧化物諸如 Al_2O_3 、 TiO_2 和 ZrO_2 塗覆鋰電池組之陰極材料以改良電池循環效能。然而，改良電池組長壽命的實際方式常受限。因此，在二氧化鋇之情況下，

市售奈米尺度的 ZrO_2 粒子的使用常導致不均勻分布及大的黏聚 ZrO_2 粒子在核心陰極材料表面上，且因此當與非經塗覆之陰極材料相比，在循環效能上觀察到最小或沒有觀察到改良。

【發明內容】

本發明所解決之問題是提供一種製備作為用於鋰電池組中之活性陰極材料之改質的混合鋰過渡金屬氧化物(尤其是屬於高鎳 NMC 類型)的改良方法。此種改質的陰極材料應比未改質的材料提供更高循環穩定性。

在透徹實驗過程中，訝異地發現：熱解生產之二氧化鋯或熱解生產之包含鋯的混合氧化物可成功地用於混合鋰過渡金屬氧化物之合成前驅物塗料諸如過渡金屬氧化物、過渡金屬氫氧化物或過渡金屬氧氫氧化物。由此等前驅物所製備之混合鋰過渡金屬氧化物特徵在於極均勻之氧化鋯粒子分布和氧化鋯粒子之極小粒度，而使彼等良好地作為鋰電池組之活性正極材料。

本發明提供一種可在鋰電池組中作為活性正極材料之混合鋰過渡金屬氧化物的生產方法，其包含以下步驟：

i) 過渡金屬氧化物、及/或過渡金屬氫氧化物及/或過渡金屬氧氫氧化物以及熱解生產之二氧化鋯及/或熱解生產之包含鋯的混合氧化物係利用混合單元進行乾混合以獲得經塗覆之前驅物混料，其中該混合單元具有每公斤該經塗覆之前驅物混料 0.05-1.5 kW 之比電功率；

ii)該經塗覆之前驅物混料與含鋰混料混合；

iii)該經塗覆之前驅物混料與含鋰混料之混合物係在500與1400℃之間的溫度下加熱以獲得該混合鋰過渡金屬氧化物。

「電動混合單元」一詞在本發明之背景下，係關於藉由電能供應所操作之任何混合裝置。

電功率是在電能藉由電路所傳送時，每單位時間的比率。「比電功率」一詞在本發明之背景下，係關於每公斤之該混合鋰過渡金屬氧化物，在該混合方法期間藉由該電動混合單元所供應之電功率。

乾混合據了解是指：在該混合方法之期間不添加或不使用液體，亦即例如基本乾粉末被混合在一起。然而，可能有微量水氣或一些其他的液態水存在於該混合原料中或這些包括結晶水。較佳地，該過渡金屬氧化物、及/或該過渡金屬氫氧化物及/或該過渡金屬氧氫氧化物以及該熱解生產之二氧化鋯及/或該熱解生產之包含鋯的混合氧化物的混合物含有按重量計低於5%，更佳地按重量計低於3%、更佳地按重量計低於1%之水及/或其他液體。

本發明之乾混合方法比包含濕塗覆(例如以含有金屬氧化物之分散液塗覆)的混合方法，具有一些利益。此一濕塗覆方法不可避免地包含溶劑之使用，該溶劑必須在該塗覆方法完成後被蒸發。因此，本發明之乾塗覆方法比由該先前技術已知之濕塗覆方法更簡單且更經濟。另一方面，令人訝異地發現：本發明之乾塗覆方法也使該含鋯之

金屬氧化物粒子更好地分布在該混合鋰過渡金屬氧化物表面上。

若所用之比電功率是每公斤該塗覆的前驅物混料低於 0.05 kW，則此使該二氧化鋯或包含鋯之混合氧化物不均勻地分布，而不能堅固地與該塗覆的前驅物混料的核心材料結合。

每公斤該塗覆的前驅物混料高於 1.5 kW 之比電功率導致較差的電化學性質。此外，該塗層會有變脆且容易破裂的危機。

該混合單元之標稱電功率可在廣範圍內(例如自 0.1 kW 至 1000 kW)變化。因此，可能使用具有 0.1-5 kW 之標稱功率的實驗室規模之混合單元或具有 10-1000 kW 之標稱電功率的生產規模之混合單元。該標稱電功率是名牌上該混合單元的最大絕對電功率。

同樣該混合單元之容積可能在廣範圍內(例如自 0.1 L 至 2.5 m³)改變。因此，可能使用具有 0.1-10 L 之容積的實驗室規模的混合單元或具有 0.1-2.5 m³ 之容積的生產規模的混合單元。

較佳地，在根據本發明之方法中，強制式混合器係呈具有高速混合工具之強化混合器形式被使用。已發現：5-30 m/s(更佳地 10-25 m/s)之混合工具速度產生最佳結果。極適合於本發明之方法的市售混合單元是例如 Henschel 混合器或 Eirich 混合器。

該混合時間較佳是 0.1 至 120 分鐘，更佳是 0.2 至 60 分

鐘，極佳是0.5至10分鐘。

該混合之後可以是該混合物之熱處理。此一處理可改良該塗料與該混合鋰過渡金屬氧化物粒子的結合。然而，此處理在根據本發明之方法中並非必須，因為在此方法中，該熱解生產之二氧化鋯或該包含鋯之混合氧化物足夠堅固地黏附於該混合鋰過渡金屬氧化物。根據本發明之方法的較佳具體例因此在該混合後不包含任何熱處理。

已發現：在該二氧化鋯和該包含鋯之混合氧化物具有 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ - $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更佳地 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ - $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 及最佳地 15 - $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 表面積時，獲得關於該氧化鋯與該塗覆之前驅物混料的黏合的最佳結果。該 BET 表面積能根據 DIN 9277:2014，藉由根據布厄特 (Brunauer-Emmett-Teller) 程序的氮吸附來測定。

在根據本發明之方法中所用之二氧化鋯和包含鋯之混合氧化物係熱解產生的，就是藉由熱解方法，也已知為「煙製 (fumed)」方法。

此種「熱解的」或「煙製的」方法包含在氫氧焰的鹼水解或焰氧化中對應金屬前驅物的反應以形成金屬氧化物。此反應起初形成高分散之約球形的一級金屬氧化物粒子，其在該反應之進一步過程中聚結以形成凝集體。該凝集體然後能累積成黏聚體。與該黏聚體(其原則上能相對容易地藉由導入能量而分成凝集體)相對地，若真有，則該凝集體進一步僅藉由密集導入能量而破裂。該金屬氧化物粉末可藉由合適研磨而部分地被破壞且轉變成對本發明

有利的奈米(nm)範圍粒子。

在EP 717008 A和WO 2009053232 A1中進一步描述熱解的二氧化鋯的製備。

在WO 2015173114 A1中進一步描述一些熱解的包含鋯的混合氧化物的製備。

熱解(尤其是焰水解)生產的二氧化鋯粉末和其他包含鋯之混合金屬氧化物能由作為Zr前驅物之鹵化鋯(較佳是氯化鋯)開始生產。ZrCl₄及在適用下之其他金屬前驅物能被蒸發，所得之蒸氣在燃燒器之混合單元中單獨地或與載劑氣體(例如氬)一同地與其他氣體(亦即空氣、氧、氫及氫)混合。使該等氣體在密閉型燃燒室的焰中互相反應以產生該二氧化鋯(或混合的二氧化鋯)和廢氣。然後，該熱廢氣和該金屬氧化物在熱交換單元中冷卻，該廢氣由該金屬氧化物分離且黏附至所得之金屬氧化物的任何殘留鹵化物係藉由以含水空氣熱處理而移除。

適合於製備該二氧化鋯或該包含鋯之混合金屬氧化物的噴焰熱解(FSP)方法可包含以下步驟：

1)含鋯前驅物之溶液例如利用空氣或惰性氣體，較佳使用多物質噴嘴來原子化，及

2)與燃燒氣體(較佳是氫及/或甲烷)和空氣混合，以及

3)使該混合物在焰中燃燒且進入被匣包圍之反應室中，

4)該熱氣和該固態產物被冷卻，然後該固態產物由該氣體移除。

藉由噴焰熱解方法生產該二氧化鋯和該包含鋯之混合氧化物所用之較佳Zr金屬前驅物是羧酸鋯，尤其是具有6至9個碳原子之脂族羧酸的羧酸鋯，例如2-乙基己酸鋯。

製造該鋯混合金屬氧化物所需之其他金屬前驅物可以是無機化合物諸如硝酸鹽、氯化物或有機化合物諸如羧酸鹽。

所用之金屬氧化物前驅物可被原子化且溶解在水或有機溶劑中。合適的有機溶劑包括甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第三丁醇、2-丙酮、2-丁酮、乙醚、第三丁基甲基醚、四氫呋喃、C1-C8-羧酸、乙酸乙酯、甲苯、石油及其混合物。

因此，在根據本發明之方法中使用之熱解生產之二氧化鋯及熱解生產之包含鋯的混合氧化物是呈凝集的一級粒子形式，其較佳具有藉由過渡電子顯微鏡(TEM)所測定之5-100 nm、更佳地10-90 nm，還更佳地20-80 nm之一級粒子之數目平均直徑。此數目平均直徑能藉由計算藉由TEM所分析之至少500個粒子的平均尺寸而測定。

熱解生產之二氧化鋯和熱解生產之包含鋯的混合氧化物的凝集體的平均直徑經常是約10-1000 nm，該黏聚體之平均直徑經常是1-2 μm 。這些平均數值能在合適分散液中(例如在水性分散液中)，藉由靜態光散射(SLS)方法測定。該黏聚體及部分地凝集體能例如藉由研磨或超音波處理該粒子而受破壞以獲得具有較小粒度之粒子。

較佳地，該二氧化鋯及/或該包含鋯之混合氧化物的

平均粒子直徑 d_{50} 是 10-150 nm，更佳地 20-130 nm，還更佳地 30-120 nm，如在 25°C 下將由按重量計 5% 之該等粒子和按重量計 95% 之 0.5 g/L 之焦磷酸鈉水溶液所構成之混合物超音波處理 60 秒後，藉由靜態光散射 (SLS) 所測定的。

因此，在本發明之方法中使用之熱解生產之二氧化鋯及熱解生產之包含鋯的混合氧化物之較佳特徵在於高分散性，亦即在溫和超音波處理下形成相對小粒子的能力。在此種溫和條件下之分散相信是與該乾塗覆方法之期間的條件相關。這意謂：該氧化鋯之黏聚體在本發明之混合方法中以類似於該超音波處理之方式被破壞且能形成該過渡金屬氧化物的均勻塗層。

該二氧化鋯及/或該包含鋯之混合氧化物之粒子的跨距 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ 是 0.4-1.2，更佳是 0.5-1.1，還更佳是 0.6-1.0，如在 25°C 下將由按重量計 5% 之該粒子和按重量計 95% 之 0.5 g/L 的焦磷酸鈉水溶液構成的混合物超音波處理 60 秒後，藉由靜態光散射 (SLS) 所測定的。

因此，在本發明之方法中使用之熱解生產之二氧化鋯及熱解生產之包含鋯的混合氧化物之較佳特徵在於相對窄的粒度分布。這有助於達成高品質之氧化鋯塗層在該過渡金屬氧化物表面上。

該等 d 值 d_{10} 、 d_{50} 和 d_{90} 係普遍被用於將特定樣本之累積粒子直徑分布特徵化。例如，該 d_{10} 直徑是 10% 之樣本體積為由小於 d_{10} 粒子所構成之點的直徑，該 d_{50} 直徑是 50% 之樣本體積為由小於 d_{50} 粒子所構成之點的直徑。該 d_{50} 也已

知是該「體積中值直徑」，因為彼將該樣本按體積等分；該 d_{90} 直徑是 90% 之樣本體積為由小於 d_{90} 粒子所構成之點的直徑。

該二氧化鋯和該包含鋯之混合氧化物較佳在本質上是親水的，亦即，在其藉由熱解方法合成後，這些不藉由任何疏水劑諸如矽烷進一步處理。由此製造之粒子的純度經常是至少 96 重量 %、較佳至少 98 重量 %、更佳至少 99 重量 %。該包含鋯之金屬氧化物可包含呈二氧化鈦形式之鈦化合物。二氧化鈦之比例以 ZrO_2 計能為 1 至 4 重量 %。在本發明之方法中所用之二氧化鋯和包含鋯之金屬氧化物較佳含有比例低於 10 ppm 的元素 Cd、Ce、Fe、Na、Nb、P、Ti、Zn 以及比例低於 5 ppm 之元素 Ba、Bi、Cr、K、Mn、Sb，其中所有這些元素的比例總合小於 100 ppm。該氯化物含量以該金屬氧化物粉末質量計，較佳低於 0.5 重量 %、更佳是 0.01 至 0.3 重量 %。碳比例以該金屬氧化物粉末質量計，較佳是低於 0.2 重量 %，更佳是 0.005 重量 % 至 0.2 重量 %，還更佳是 0.01 重量 % 至 0.1 重量 %。

該包含鋯之混合氧化物可進一步包含鋰及隨意之鐳及 / 或鋁之至少一者。以下包含鋯之混合金屬氧化物是特佳的： $LiZrO_3$ 以及通式 $Li_xLa_3Zr_2M_yO_{8.5+0.5x+z}$ 之混合氧化物，其中 $6.5 \leq x \leq 8$ ，較佳是 $7.0 \leq x \leq 7.5$ ；

$0 \leq y \leq 0.5$ ，較佳是 $0 \leq x \leq 0.2$ ；

對於 $M=Hf$ 、Ga、Ge、Nb、Si、Sn、Sr、Ta 及 Ti， $z=2y$ ；

對於 $M = \text{Al}$ 、 Sc 、 V 及 Y ， $z = 1.5y$ ；

對於 $M = \text{Ba}$ 、 Ca 、 Mg 及 Zn ， $z = y$ ，

最佳是 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 。

在本發明背景中之「過渡金屬」一詞包含以下元素：
 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Nb 、 Mo 、 Ru 、
 Rh 、 Pd 、 Ag 、 Cd 、 Ta 、 W 、 Re 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Au 。較佳地，該過渡金屬係選自由鎳、錳、鈷、及其混合物組成之群組。

在本發明之方法中使用之過渡金屬氧化物較佳是通式 MO 、 M_2O_3 、 M_3O_4 或 MO_2 之化合物，其中 M 是至少一種過渡金屬，較佳是選自由鎳、錳、鈷所構成之群組者，且該過渡金屬氧化物係隨意地摻雜有至少一種選自氧化鋁、氫氧化鋁、氧氫氧化鋁、氧化鋇、氫氧化鋇、氧氫氧化鋇及其混合物之化合物。

在本發明之方法中使用之過渡金屬氫氧化物較佳是通式 $M(\text{OH})_2$ 之化合物，其中 M 是至少一種過渡金屬，較佳是選自由鎳、錳、鈷所構成之群組者，且該過渡金屬氫氧化物係隨意地摻雜有至少一種選自氧化鋁、氫氧化鋁、氧氫氧化鋁、氧化鋇、氫氧化鋇、氧氫氧化鋇及其混合物之化合物。

該過渡金屬氧氫氧化物較佳是通式 MOOH 之化合物，其中 M 是至少一種過渡金屬，較佳是選自由鎳、錳、鈷所構成之群組者，且該過渡金屬氧氫氧化物係隨意地摻雜有至少一種選自氧化鋁、氫氧化鋁、氧氫氧化鋁、氧化鋇、

氫氧化鋯、氧氫氧化鋯及其混合物之化合物。

在根據本發明之方法中較佳生產之混合鋰過渡金屬氧化物係選自由下列組成之群組：鋰-鈷氧化物、鋰-錳氧化物、鋰-鎳-鈷氧化物、鋰-鎳-錳-鈷氧化物、鋰-鎳-鈷-鋁氧化物、鋰-鎳-錳氧化物、或其混合物。

該混合鋰過渡金屬氧化物較佳具有通式 LiMO_2 ，其中 M 是選自鎳、鈷、錳之至少一種過渡金屬；更佳地， $\text{M}=\text{Co}$ 或 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z$ ，其中 $0.3 \leq x \leq 0.9$ ， $0 \leq y \leq 0.45$ ， $0 \leq z \leq 0.4$ 。

該通式 LiMO_2 之混合鋰過渡金屬氧化物能進一步摻雜有其他金屬氧化物，特佳摻雜有氧化鋁及/或氧化鋯。

該混合鋰過渡金屬氧化物較佳具有 2 至 20 μm 之數目平均粒子直徑。數目平均粒子直徑能根據 ISO 13320:2009，藉由雷射繞射粒度分析來測定。

相對於該過渡金屬氧化物、及/或過渡金屬氫氧化物及/或過渡金屬氧氫氧化物以及該二氧化鋯及/或該包含鋯之混合氧化物的所用混合物的總重量，該二氧化鋯及/或該包含鋯之混合氧化物的比例是按重量計 0.05% 至 5%。

若該二氧化鋯及/或該包含鋯之混合氧化物的比例低於 0.05 重量%，則經常不能觀察到該塗層之有益效果。在其高於 5 重量% 的情況下，經常沒有觀察到多於 5 重量% 之額外的該鋯塗層量的有益效果。

該經塗覆之前驅物混料較佳具有 10 至 200 nm 之塗層厚度，如藉由 TEM 分析所測定的。

在根據本發明之方法的步驟 ii) 中使用的含鋰混料較佳係選自由氧化鋰、氫氧化鋰、烷氧化鋰、碳酸鋰、或其混合物構成之群組。

在本發明方法之步驟 iii) 中，該經塗覆之前驅物混料和該含鋰混料的混合物較佳在 500°C 與 1350°C (更佳在 550°C 與 1300°C、甚至更佳在 600°C 與 1250°C、還更佳在 650°C 與 1200°C) 之間的溫度下加熱，以獲得該混合鋰過渡金屬氧化物。

本發明進一步提供可在鋰電池組中作為活性正極材料的混合鋰過渡金屬氧化物，其含有數目平均粒度 d_{50} 為 10 nm-150 nm (較佳是 20 nm-130 nm，更佳是 30 nm-120 nm) 之熱解生產之二氧化鋯及/或熱解生產之包含鋯的混合氧化物。該熱解生產之二氧化鋯及/或該熱解生產之包含鋯的混合氧化物之數目平均粒度 d_{50} 能藉由過渡電子顯微鏡 (TEM) 分析所測定且對應於本發明之方法所用之熱解生產之二氧化鋯及/或熱解生產之包含鋯之混合氧化物的平均粒度 d_{50} 值，其能在 25°C 下將由按重量計 5% 之該粒子和按重量計 95% 之 0.5 g/L 的焦磷酸鈉水溶液構成的混合物超音波處理 60 秒後，藉由靜態光散射 (SLS) 所測定。

本發明之混合鋰過渡金屬氧化物較佳可藉由根據本發明之方法獲得。

本發明進一步提供一種用於混合鋰過渡金屬氧化物之經塗覆之前驅物混料，其含有具有 10 nm-150 nm 之數目平均粒度 d_{50} 之熱解生產之二氧化鋯及/或熱解生產之包含鋯

之混合氧化物在該經塗覆之前驅物的表面上。

在根據本發明之方法的較佳具體例中，上述的混合鋰過渡金屬氧化物、經塗覆之前驅物混料、熱解生產之二氧化鋯及/或熱解生產之包含鋯之混合氧化物、及過渡金屬氧化物、氫氧化物和氧氫氧化物的進一步較佳特徵，在根據本發明之混合鋰過渡金屬氧化物、經塗覆之前驅物混料、活性正極材料和該鋰電池組方面，也是對應材料本身的較佳特徵，不管其製備方法為何。

本發明進一步提供一種用於鋰電池組之活性正極材料，其包含根據本發明之混合鋰過渡金屬氧化物。

該鋰電池組之活性正極(陰極)經常包括電流收集器和在該電流收集器上所形成之活性陰極材料層。

該電流收集器可以是鋁箔、銅箔、鎳箔、不銹鋼箔、鈦箔、塗覆有傳導材料之聚合物基材、或其組合。

該活性正極材料可包括能可逆嵌入(intercalating)/嵌出(deintercalating)鋰離子的材料且是在此技術中是習知的。此種活性陰極材料可包括過渡金屬氧化物諸如包含Ni、Co、Mn、V或其他過渡金屬及隨意之鋰的混合氧化物。特佳的是包含鎳、錳和鈷(NMC)之混合鋰過渡金屬氧化物。

本發明進一步提供一種鋰電池組，其包含本發明之混合鋰過渡金屬氧化物。

本發明之鋰電池組除了該陰極之外，還可含有陽極、隨意之隔片及包含鋰鹽或鋰混料的電解質。

該鋰電池組之陽極可包含普遍用在二次鋰電池組中之能可逆嵌入/嵌出鋰離子之任何適合的材料。其一般實例是包括結晶碳之含碳材料諸如天然或人造之類似片狀的石墨、薄片、球或纖維類型石墨；非結晶碳諸如軟碳、硬碳、介相(mesophase)瀝青碳化物、燒製之炭及類似者、或其混合物。此外，鋰金屬或轉換材料(例如Si或Sn)能作為陽極活性材料。

該鋰電池組之電解質能呈液體、凝膠或固體形式。

該鋰電池組之液態電解質可包含在該鋰電池組中普遍使用之任何適合的有機溶劑諸如無水碳酸乙二酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸丙二酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、 γ 丁內酯、二甲氧基乙烷、碳酸氟乙二酯、碳酸乙烯基乙二酯、或其混合物。

該凝膠電解質包括凝膠化的聚合物。

該鋰電池組之固態電解質可包含氧化物(例如鋰金屬氧化物)、硫化物、磷酸鹽、或固態聚合物。

該鋰電池組之電解質經常含有鋰鹽。此種鋰鹽實例包括六氟磷酸鋰(LiPF_6)、雙2-(三氟甲基磺基)醯亞胺鋰(LiTFSI)、過氯酸鋰(LiClO_4)、四氟硼酸鋰(LiBF_4)、 Li_2SiF_6 、三氟甲磺酸鋰、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 及其混合物。

本發明進一步提供根據本發明之混合鋰過渡金屬氧化物作為鋰電池組之活性正極材料的用途。

【圖式簡單說明】

[圖 1]顯示該煙製 ZrO_2 之粒度分布。

[圖 2]顯示該「奈米 ZrO_2 」之粒度分布。

[圖 3]顯示在藉由使用煙製 ZrO_2 (實例 1) 所製備之塗覆有 ZrO_2 之 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 上的 Zr (白色) 的 SEM-EDX 測繪 (mapping)。

[圖 4]顯示塗覆有「奈米 ZrO_2 」(比較用實例 1) 之 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的分析結果。

[圖 5]顯示與摻雜有商業「奈米 ZrO_2 」之 NMC 811 比較，且做為參考，與未摻雜(初始)之 NMC 811 比較，摻雜有煙製 ZrO_2 之 NMC 811 (Evonik) 的循環效能。

【實施方式】

實例

起始材料

具有 40 至 60 m^2/g 之比表面積 (BET) 的煙製 ZrO_2 係藉由根據 WO 2009053232 A1 之實例 1 的噴焰熱解所製造。

具有 $\geq 35 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 表面積的商業「奈米 ZrO_2 」粉末 (粒度 20 至 30 nm) 係由 ChemPUR Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH 所提供。

Linyi Gelon LIB Co 提供商業混合鋰鎳錳鈷氫氧化物粉末 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ ，其具有 0.35 至 0.65 m^2/g 之 BET 表面積、中等粒子直徑 $d_{50} = 11.0 \pm 2 \text{ }\mu\text{m}$ (藉由靜態雷射散射方法所測定)。

不同 ZrO_2 類型的粒度分布

煙製 ZrO_2 或商業「奈米 ZrO_2 」粉末 (5 wt%) 的樣本被分散在焦磷酸鈉 (0.5 g/L) 之蒸餾水溶液中且在 25°C 下之外部超音波浴 (160W) 中處理 1 分鐘。

圖 1 顯示該煙製 ZrO_2 之粒度分布且圖 2 顯示「奈米 ZrO_2 」之粒度分布，彼等係藉由使用雷射繞射粒度分析儀 (HORIBA LA-950) 之靜態雷射繞射方法 (SLS) 所分析。對於煙製 ZrO_2 ，偵測到單模態及極窄粒度分布 ($d_{10}=0.06014\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d_{50}=0.07751\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d_{90}=0.11406\text{ }\mu\text{m}$ 、跨距 $=(d_{90}-d_{10})/d_{50}=0.7$)，但對於 ChemPUR 之「奈米 ZrO_2 」，偵測到廣散布之雙模態分布，此顯示大的非分散粒子 ($d_{10}=0.10769\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d_{50}=3.16297\text{ }\mu\text{m}$ 、 $d_{90}=5.80804\text{ }\mu\text{m}$ 、跨距 $=(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1.8$)。

實例 1

在高強度的實驗室混合器 (具有 0.5 L 混合單元之 Somakon 混合器 MP-GL) 中，該 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 粉末 (217.8 g) 與 2.2 g (1.0 wt%) 之該煙製 ZrO_2 粉末混合，首先以 500 rpm (比電功率：350 W/kg 之 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$) 混合 1 分鐘以均勻混合該二種粉末。之後，該混合強度被提高至 2000 rpm (比電功率：800 W/kg 之 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、在該混合單元中該混合工具之尖端速度：10 m/s)，且該混合持續 5 分鐘以使該 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 粒子被 ZrO_2 乾塗覆。

比較用實例 1

確實重複實例 1 之程序，但僅有一差異，就是使用「奈米 ZrO_2 」粉末代替煙製 ZrO_2 。

藉由 SEM-EDX 對經塗覆 ZrO_2 之混合過渡金屬氫氧化物的分析

圖 3 顯示在藉由使用煙製 ZrO_2 (實例 1) 所製備之經塗覆 ZrO_2 之 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 上的 Zr (白色) 的 SEM-EDX 測繪，圖 4 顯示塗覆有「奈米 ZrO_2 」(比較用實例 1) 之 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的分析結果。圖 3 和 4 之軸顯示：x 軸 = 粒子直徑；左邊的 y 軸 = 單位為 % 之體積，右邊的 y 軸 = 單位為 % 之累積體積。乾塗覆有煙製 ZrO_2 之 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 顯出 ZrO_2 完全且均勻覆蓋所有的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 粒子。沒有偵測到較大的 ZrO_2 黏聚體，此顯示奈米結構化之煙製 ZrO_2 之良好分散性。另外，在該 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 粒子旁沒有發現游離之未黏附的 ZrO_2 粒子，此指明在塗層與該基材 ($\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$) 之間強的黏合。相比之下，圖 5 顯示：僅「奈米 ZrO_2 」之細 ZrO_2 粒子黏附至 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 粒子表面。較大之 ZrO_2 粒子並非分散的且因此未黏附定位在該 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 粒子旁。結果，該 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 粒子未完全地被氧化鋯所覆蓋。

混合鋰過渡金屬氧化物之製備

為供製備混合鋰過渡金屬氧化物(NMC)，該未摻雜之 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 與 Li_2CO_3 以 1:0.54 之莫耳比率混合。該混合物在 600°C 下預熱 7 小時且進一步在 870°C 下退火 15 小時，以獲得該混合鋰過渡金屬氧化物。

確實重複該程序，但僅有一差異，就是使用摻雜有「奈米 ZrO_2 」和「煙製 ZrO_2 」之 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 粉末代替未摻雜之 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 。

電極之製備

用於電化學測量之電極係藉由在惰性氣體下摻混 90 wt% 之 NMC 與 5 wt% 之聚二氟亞乙烯黏合劑(PVDF 5130，製造商：Solef)和 5 wt% 之傳導性碳黑(SUPER PLi，製造商：TIMCAL)所製備。使用 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)作為溶劑。將該漿料澆鑄在鋁箔上且在加熱板上 120°C 空氣下乾燥 20 分鐘。之後，該電極片在真空爐中 120°C 下乾燥 2 小時。直徑 12 mm 之圓形電極由較大的片壓出，然後在 2 個滾筒之間，以 90 psi 之壓力壓平，且再次在真空爐中 120°C 下乾燥 12 小時以移除任何殘留的水和 NMP。

鋰電池組之組合

用於該循環試驗之鋰電池組電池在充滿氬之手套盒(GLOVEBOX SYSTEMTECHNIK GmbH)中，被組合成 CR2032 型之硬幣電池(MTI Corporation)。使用鋰金屬(ROCKWOOD LITHIUM GmbH)作為該陽極材料。使用

Celgard 2500作為隔片。使用 25 μL 之 1M的 LiPF_6 於碳酸乙二酯和碳酸甲乙酯 (50:50 wt/wt；SIGMA-ALDRICH)中所成之溶液作為電解質。該等電池以雷管鉗(MTI)鎖住。

電流恆定循環試驗

使用在 3.0至 4.3 V之切斷電壓下的 MACCOR電池組循環器，在 25°C 下測量該組合的鋰電池組之電流恆定循環效能。該電池在 0.5 C/0.5 C下循環以供長期穩定性試驗。(0.5 C的比率對應於 0.7 mAh/cm^2 之電流密度)。為供計算該容量和該比電流，僅考慮該活性材料之質量。

摻雜有煙製 ZrO_2 之 NMC 811 (Evonik)的循環效能與摻雜有商業「奈米 ZrO_2 」之 NMC 811比較，且做為參考，與未摻雜(初始)之 NMC 811比較。由該結果(圖 5)顯明：該煙製 ZrO_2 之摻雜明顯地改良 NMC之穩定性和循環壽命。具有摻雜有「奈米 ZrO_2 」之 NMC的電池顯示明顯較差的循環效能。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種可在鋰電池組中作為活性正極材料之混合鋰過渡金屬氧化物的生產方法，其包含以下步驟：

i)過渡金屬氧化物、及/或過渡金屬氫氧化物及/或過渡金屬氧氫氧化物以及熱解生產之二氧化鋯及/或熱解生產之包含鋯之混合氧化物係利用電動混合單元進行乾混合以獲得經塗覆之前驅物混料，

其中相對於該過渡金屬氧化物、及/或過渡金屬氫氧化物及/或過渡金屬氧氫氧化物與該二氧化鋯及/或該包含鋯之混合氧化物之所用混合物的總重量，該二氧化鋯及/或該包含鋯之混合氧化物的比例是按重量計0.05%-5%，

其中該混合單元具有每公斤該經塗覆之前驅物混料0.05-1.5 kW之比電功率；

ii)該經塗覆之前驅物混料與含鋰混料混合；以及

iii)該經塗覆之前驅物混料與含鋰混料之混合物係在500與1400℃之間的溫度下加熱以獲得該混合鋰過渡金屬氧化物。

【請求項2】如請求項1之方法，其中該過渡金屬係選自由鎳、錳、鈷、及其混合物所構成的群組。

【請求項3】如請求項1至2之方法，其中用於生產該混合鋰過渡金屬氧化物之二氧化鋯及/或包含鋯之混合氧化物的BET表面積是5-200 m²/g。

【請求項4】如請求項1之方法，其中用於生產該混合鋰過渡金屬氧化物之二氧化鋯及包含鋯之混合氧化物是呈

黏聚的一級粒子形式，其具有藉由過渡電子顯微鏡(TEM)所測定之 5-100 nm 的一級粒子的數目平均直徑(numerical mean diameter)。

【請求項5】如請求項1之方法，其中用於生產該混合鋰過渡金屬氧化物之二氧化鋯及/或包含鋯之混合氧化物之粒子的平均粒度(mean particle size) d_{50} 是 10-150 nm，其係在 25℃ 下將由按重量計 5% 之該粒子和按重量計 95% 之 0.5 g/L 的焦磷酸鈉水溶液構成的混合物超音波處理 60 秒後，藉由靜態光散射(SLS)所測定的。

【請求項6】如請求項1之方法，其中用於生產該混合鋰過渡金屬氧化物之二氧化鋯及/或包含鋯之混合氧化物之粒子的跨距 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ 是 0.4-1.2，其係在 25℃ 下將由按重量計 5% 之該粒子和按重量計 95% 之 0.5 g/L 的焦磷酸鈉水溶液構成的混合物超音波處理 60 秒後，藉由靜態光散射(SLS)所測定的。

【請求項7】如請求項1之方法，其中該包含鋯之混合氧化物進一步包含鋰及隨意之鐳及/或鋁之至少一者。

【請求項8】如請求項1之方法，其中該過渡金屬氫氧化物是通式 $M(OH)_2$ 之化合物，其中 M 是選自由鎳、錳、鈷所構成之群組中的至少一種過渡金屬，且該過渡金屬氫氧化物係隨意摻雜選自氧化鋁、氫氧化鋁、氧氫氧化鋁、氧化鋯、氫氧化鋯、氧氫氧化鋯及其混合物的至少一種化合物。

【請求項9】如請求項1之方法，其中該過渡金屬氧氫

氧化物是通式 MOOH 之化合物，其中 M 是選自由鎳、錳、鈷所構成之群組中的至少一種過渡金屬，且該過渡金屬氧氫氧化物係隨意摻雜選自氧化鋁、氫氧化鋁、氧氫氧化鋁、氧化鋯、氫氧化鋯、氧氫氧化鋯及其混合物的至少一種化合物。

【請求項 10】如請求項 1 之方法，其中該混合鋰過渡金屬氧化物係選自由鋰-鈷氧化物、鋰-錳氧化物、鋰-鎳-鈷氧化物、鋰-鎳-錳-鈷氧化物、鋰-鎳-鈷-鋁氧化物、鋰-鎳-錳氧化物、或其混合物構成之群組。

【請求項 11】如請求項 1 之方法，其中該含鋰混料係選自由氧化鋰、氫氧化鋰、烷氧化鋰、碳酸鋰、或其混合物構成之群組。

【請求項 12】一種由如請求項 1 之方法所生產的可在鋰電池組中作為活性正極材料之混合鋰過渡金屬氧化物，其含有具有 10 nm-150 nm 之數目平均粒度 (number average particle size) d_{50} 之熱解生產之二氧化鋯及/或熱解生產之包含鋯之混合氧化物。

【請求項 13】一種用於如請求項 12 之混合鋰過渡金屬氧化物之經塗覆之前驅物混料，其含有具有 10 nm-150 nm 之數目平均粒度 d_{50} 之熱解生產之二氧化鋯及/或熱解生產之包含鋯之混合氧化物在該經塗覆之前驅物的表面上。

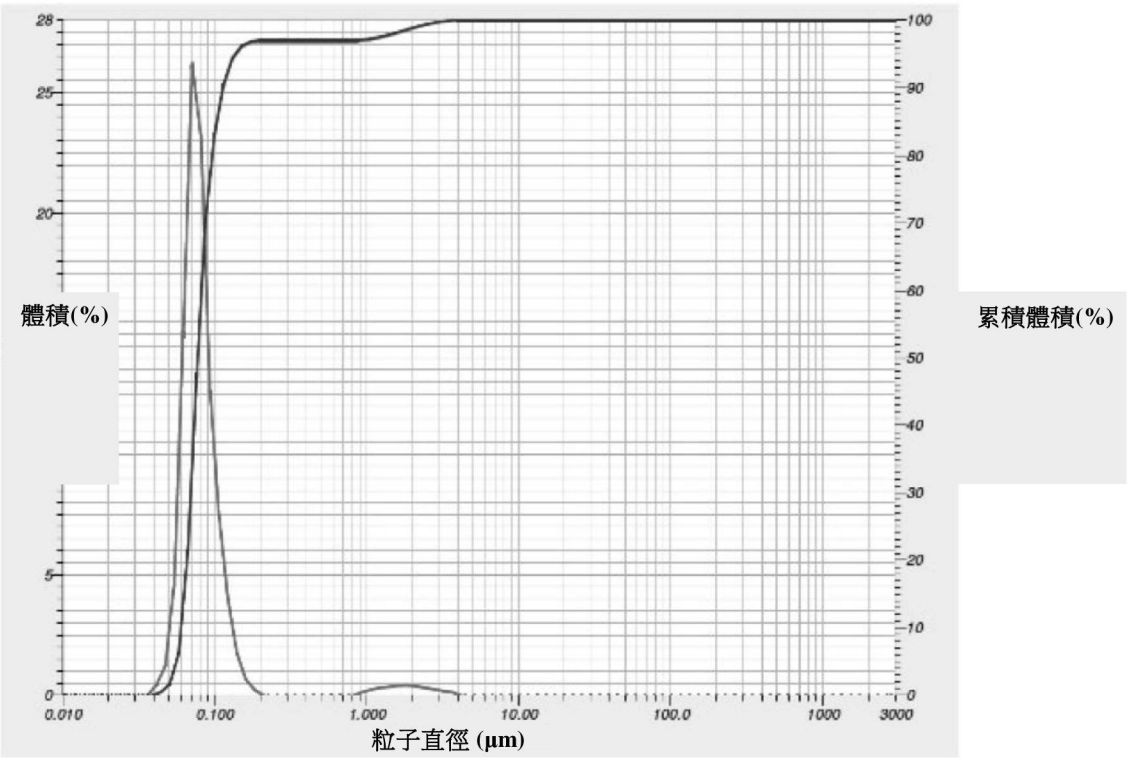
【請求項 14】一種用於鋰電池組之活性正極材料，其包含如請求項 12 之混合鋰過渡金屬氧化物。

【請求項 15】一種鋰電池組，其包含如請求項 12 之混

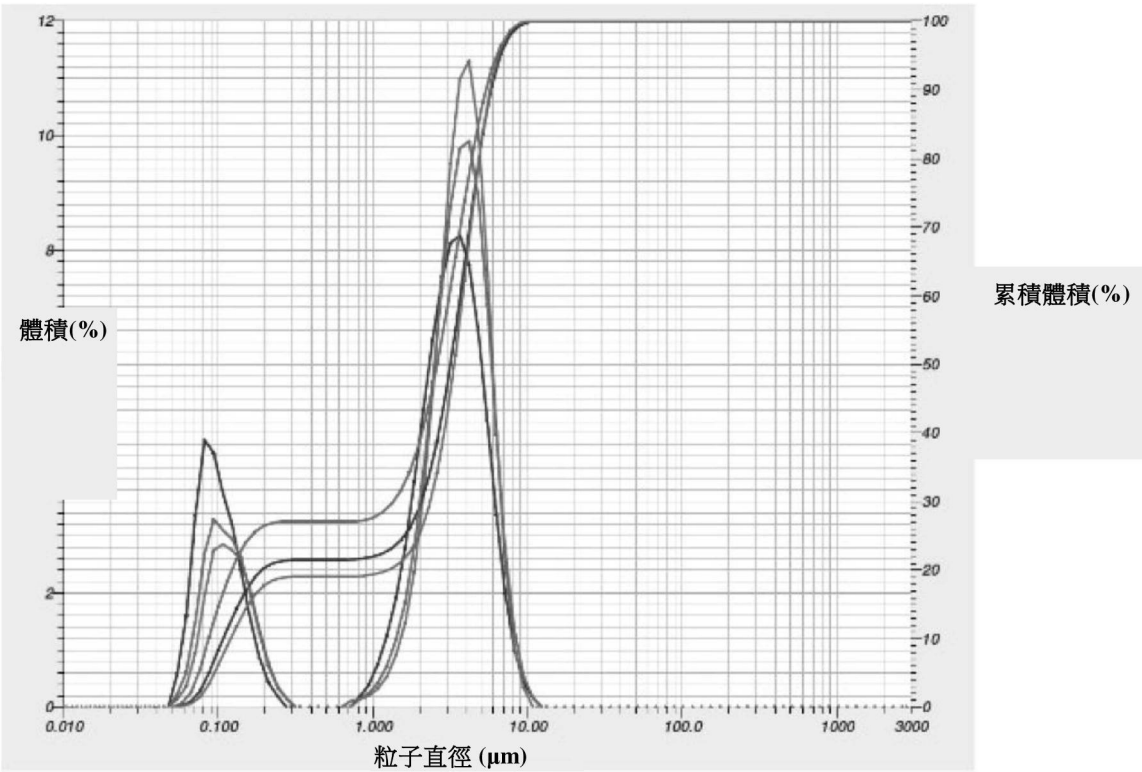
合鋰過渡金屬氧化物。

【請求項 16】一種如請求項 12 之混合鋰過渡金屬氧化物作為鋰電池組之活性正極材料的用途。

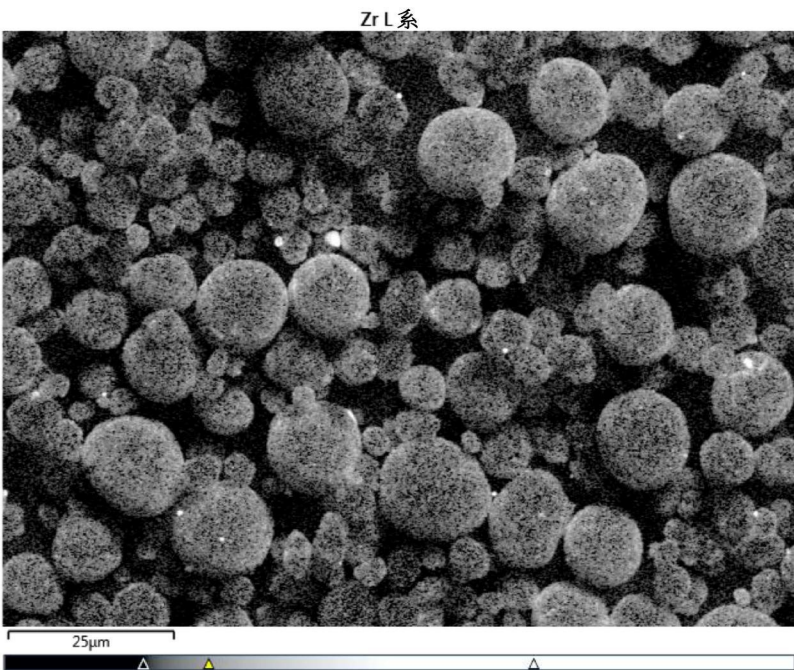
【發明圖式】



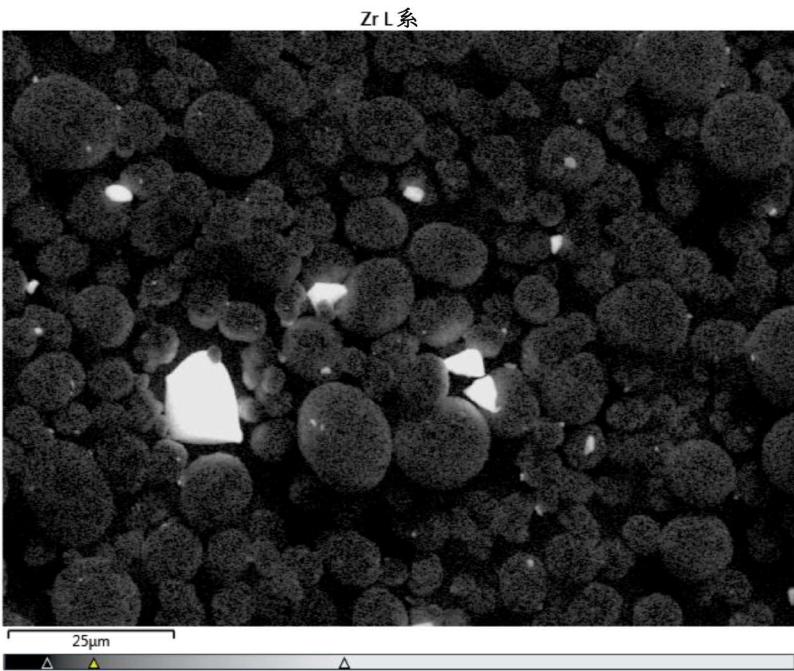
【圖 1】



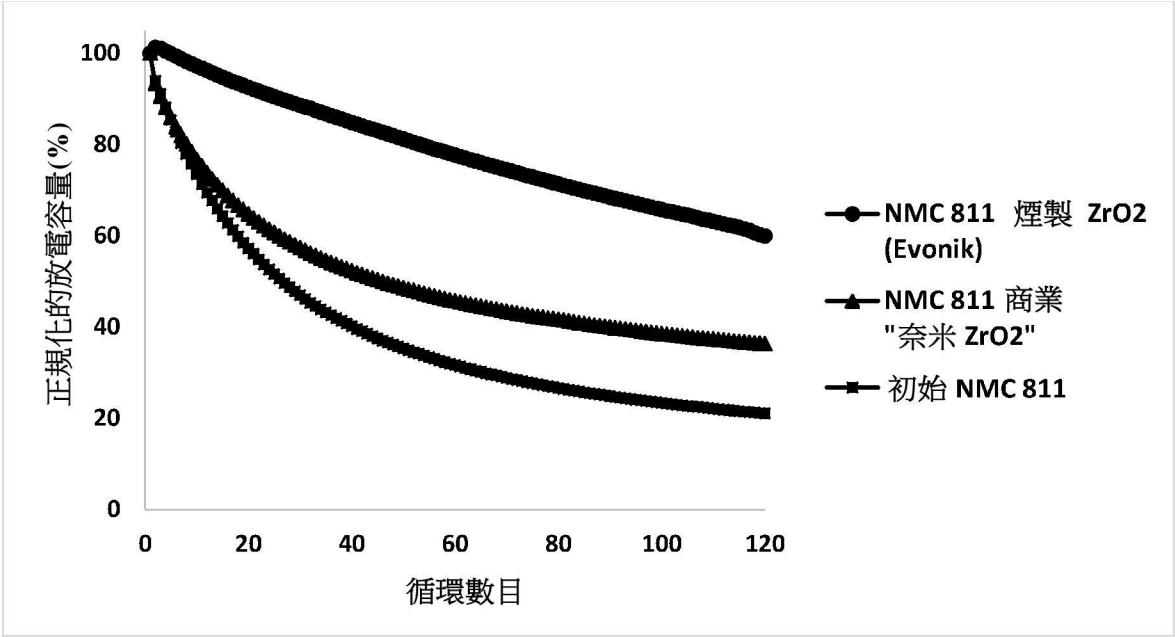
【圖 2】



【圖 3】



【圖 4】



【圖 5】