



(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 201640723 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：105125483

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 23 日

(51)Int. Cl. : H01M4/505 (2010.01)

H01M4/131 (2010.01)

(30)優先權：2014/07/25 美國

62/029

(71)申請人：台灣立凱電能科技股份有限公司 (中華民國) ADVANCED LITHIUM
ELECTROCHEMISTRY CO., LTD (TW)

桃園市桃園區興華路 2-1 號

(72)發明人：黃俊銘 HUANG,CHUN-MING (TW)；林翔斌 LIN,HSIANG-PIN (TW)；謝瀚緯
HSIEH,HAN-WEI (TW)

(74)代理人：李秋成；曾國軒

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：9 共 21 頁

(54)名稱

鋰鎳錳氧正極材料之製法

METHOD OF PREPARING LITHIUM NICKEL MANGANESE OXIDE CATHODE MATERIAL

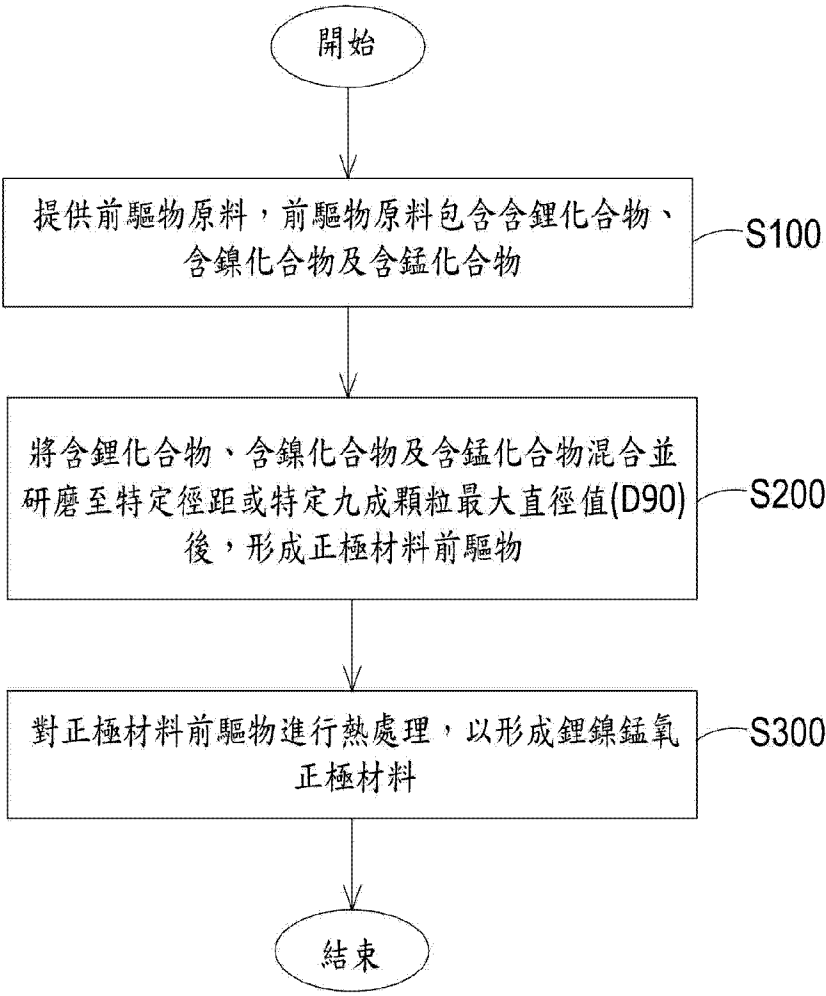
(57)摘要

本案提供一種鋰鎳錳氧正極材料之製法，其係包含下列步驟：(a)提供前驅物原料，前驅物原料包含含鋰化合物、含鎳化合物及含錳化合物；(b)將含鋰化合物、含鎳化合物及含錳化合物混合並研磨至特定徑距(Span)或特定九成顆粒最大直徑值(D_{90})後，形成正極材料前驅物，其中，特定徑距係大於或等於 1.0 及小於或等於 2.0，特定九成顆粒最大直徑值係大於或等於 0.3 微米及小於或等於 0.4 微米；以及(c)對正極材料前驅物進行熱處理，以形成鋰鎳錳氧正極材料。

A method of preparing a lithium nickel manganese oxide cathode material includes steps of providing a precursor material, which includes a lithium compound, a nickel compound and a manganese compound, putting the lithium compound, the nickel compound and the manganese compound together, grinding them until a span value or a D_{90} value becomes a specific span value or a specific D_{90} value, then forming a cathode material precursor, and heating the cathode material precursor to form the lithium nickel manganese oxide cathode material. The specific span value is greater than or equal to 1.0 and less than or equal to 2.0, the specific D_{90} value is greater than or equal to 0.3 mm and less than or equal to 0.4 mm.

指定代表圖：

符號簡單說明：
S100、S200、
S300 . . . 步驟



第1圖



【發明摘要】

【中文發明名稱】 鋰鎳錳氧正極材料之製法

【英文發明名稱】 METHOD OF PREPARING LITHIUM NICKEL

MANGANESE OXIDE CATHODE MATERIAL

【中文】

本案提供一種鋰鎳錳氧正極材料之製法，其係包含下列步驟：(a)提供前驅物原料，前驅物原料包含含鋰化合物、含鎳化合物及含錳化合物；(b)將含鋰化合物、含鎳化合物及含錳化合物混合並研磨至特定徑距(Span)或特定九成顆粒最大直徑值(D₉₀)後，形成正極材料前驅物，其中，特定徑距係大於或等於1.0及小於或等於2.0，特定九成顆粒最大直徑值係大於或等於0.3微米及小於或等於0.4微米；以及(c)對正極材料前驅物進行熱處理，以形成鋰鎳錳氧正極材料。

【英文】

A method of preparing a lithium nickel manganese oxide cathode material includes steps of providing a precursor material, which includes a lithium compound, a nickel compound and a manganese compound, putting the lithium compound, the nickel compound and the manganese compound together, grinding them until a span value or a D₉₀ value becomes a specific span value or a specific D₉₀ value, then forming a cathode material precursor, and heating the cathode material precursor to form the lithium nickel manganese oxide cathode material. The specific span value is greater than or equal to 1.0 and less than or equal to 2.0, the specific D₉₀ value is greater than or equal to 0.3 mm and less than or equal to 0.4 mm.

【指定代表圖】 第1圖

【代表圖之符號簡單說明】

S100、S200、S300：步驟

【發明說明書】

【中文發明名稱】 鋰鎳錳氧正極材料之製法

【英文發明名稱】 METHOD OF PREPARING LITHIUM NICKEL
MANGANESE OXIDE CATHODE MATERIAL

【技術領域】

【0001】 本案係關於一種鋰鎳錳氧正極材料之製法，尤指一種將正極材料前驅物研磨至特定徑距(Span)後進行燒結，以形成鋰鎳錳氧正極材料之方法。

【先前技術】

【0002】 隨著電子產品的多元化發展，使得可攜式能源的需求與日俱增，例如消費性電子產品、醫療器材、電動腳踏車、電動汽車、電動手工具等領域，都需要可攜式電源以作為其電力來源。目前可攜式能源則以能夠重複使用的二次電池應用較為廣泛，而在現有二次電池種類中，因鋰離子二次電池具有高體積比電容、無污染、循環充放特性良好，且無記憶效應等優點較具發展潛力。

【0003】 尖晶石相鋰錳氧的延伸化合物，鋰鎳錳氧正極材料擁有了高安全性與長時間循環壽命的優點。近幾年來，鋰鎳錳氧材料由於其具備4.7V的高工作電壓平台，因而被廣泛的研究。

【0004】 於工業應用時，製造鋰鎳錳氧正極材料常採用固態反應法。固態反應法是一種製程簡單，原料便宜且易於量產的粉體製造技術，其原理主要是使原料在熱處理過程中，離子擴散而形成欲合成的產物，常常被應用於結構陶瓷、電子陶瓷與能源產業的粉體製造上，然而使用固態

反應法合成的產物品體結構中，常會產生不需要的第二相不純物，此將導致製出的正極材料的電性下降等缺點。

【0005】 因此，如何發展一種鋰鎳錳氧正極材料之製法，俾解決習知技術中，使用固態反應法合成鋰鎳錳氧正極材料時，鋰鎳錳氧正極材料的晶體結構內會產生第二相不純物之問題，實為本領域迫切需解決之問題。

【發明內容】

【0006】 本案之主要目的為提供一種鋰鎳錳氧正極材料之製法，俾解決習知技術中，鋰鎳錳氧正極材料的晶體結構於燒結時產生之第二相不純物造成電性下降之問題。

【0007】 本案之另一目的在於提供一種鋰鎳錳氧正極材料之製法，藉由調整前驅物原料的研磨時間與控制正極材料前驅物之顆粒大小，可有效減少正極材料前驅物於燒結時所產生之第二相不純物，藉此提升電性。

【0008】 為達上述目的，本發明之一較廣實施態樣為提供一種鋰鎳錳氧正極材料之製法，其係包含下列步驟：**(a)**提供前驅物原料，前驅物原料包含含鋰化合物、含鎳化合物及含錳化合物；**(b)**將含鋰化合物、含鎳化合物及含錳化合物混合並研磨至特定徑距(Span)或特定九成顆粒最大直徑值(D₉₀)後，形成正極材料前驅物，其中，特定徑距(Span)係大於或等於1.0及小於或等於2.0，特定九成顆粒最大直徑值係大於或等於0.3微米及小於或等於0.4微米；以及**(c)**對正極材料前驅物進行熱處理，以形成鋰鎳錳氧正極材料。

【0009】 為達上述目的，本案之另一較廣實施態樣為提供一種鋰鎳錳氧正極材料之製法，其係包含下列步驟：**(a)**提供前驅物原料；**(b)**利用固溶研磨技術研磨前驅物原料特定時間，以形成正極材料前驅物；以及**(c)**對正極材料前驅物進行熱處理，以得到鋰鎳錳氧正極材料；其中，藉由研

磨前驅物原料，可減少正極材料前驅物於熱處理過程中所產生之第二相不純物。

【圖式簡單說明】

【0010】 第1圖係為本案較佳實施例之鋰鎳錳氧正極材料之製法流程圖。

第2圖係為本案另一較佳實施例之鋰鎳錳氧正極材料之製法流程圖。

第3圖係為本案正極材料前驅物於不同研磨時間的條件下之粒徑分圖。

第4圖係為本案正極材料前驅物於不同研磨時間的條件下之粒子堆積示意圖。

第5圖係為本案正極材料前驅物於研磨時間為6小時的條件下，燒結後所形成之鋰鎳錳氧正極材料之X光繞射分析圖。

第6圖係為本案正極材料前驅物於研磨時間為9小時的條件下，燒結後所形成之鋰鎳錳氧正極材料之X光繞射分析圖。

第7圖係為本案正極材料前驅物於研磨時間為24小時的條件下，燒結後所形成之鋰鎳錳氧正極材料之X光繞射分析圖。

第8圖係為本案正極材料前驅物於不同研磨時間的條件下，第二相不純物之特徵峰強度示意圖。

第9圖係為本案正極材料前驅物於不同研磨時間的條件下，燒結後所形成之鋰鎳錳氧正極材料之電性測試圖。

【實施方式】

【0011】 體現本案特徵與優點的一些典型實施例將在後段的說明中詳細敘述。

應理解的是本案能夠在不同的態樣上具有各種的變化，其皆不脫離本案的範圍，且其中的說明及圖式在本質上係當作說明之用，而非用於限制本案。

【0012】請參閱第1圖，第1圖係為本案較佳實施例之鋰鎳錳氧正極材料之製法流程圖。如圖所示，本案鋰鎳錳氧正極材料之製法包括下列步驟：首先，如步驟S100所示，提供前驅物原料，前驅物原料包含含鋰化合物、含鎳化合物及含錳化合物。含鋰化合物可為但不限為碳酸鋰或氫氧化鋰，含錳化合物可為但不限為四氧化三錳或碳酸亞錳、含鎳化合物可為但不限為氧化鎳、醋酸鎳或碳酸鎳。

【0013】其次，如步驟S200所示，將含鋰化合物、含鎳化合物及含錳化合物混合並研磨至特定徑距(Span)或特定九成顆粒最大直徑值(D₉₀)後，形成正極材料前驅物，其中，特定徑距係大於或等於1.0及小於或等於2.0，特定九成顆粒最大直徑值係大於或等於0.3微米及小於或等於0.4微米。

【0014】最後，如步驟S300所示，對正極材料前驅物進行熱處理，以形成鋰鎳錳氧正極材料。其中，本實施例中所指之鋰鎳錳氧正極材料之化學式為 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ，但不以此為限。

【0015】請參閱第2圖，第2圖係為本案另一較佳實施例之鋰鎳錳氧正極材料之製法流程圖。如圖所示，本案鋰鎳錳氧正極材料之製法包括下列步驟：首先，如步驟S1000所示，提供前驅物原料。前驅物的原料可包含含鋰化合物、含鎳化合物及含錳化合物等。

【0016】其次，如S2000所示，利用固溶研磨技術研磨前驅物原料特定時間，以形成正極材料前驅物。此處之特定時間係為小於或等於24小時且大於或等於6小時。

【0017】最後，如S3000所示，對正極材料前驅物進行熱處理，以得到鋰鎳錳氧正極材料，其中，藉由研磨前驅物原料，可減少正極材料前驅物於熱處理過程中所產生之第二相不純物。本實施例中所指之鋰鎳錳氧正

極材料之化學式為 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ，而第二相不純物為 $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$ ，但皆不以此為限。

【0018】 以下說明徑距(Span)之算法及其所代表之含意，徑距之算法係為九成顆粒最大直徑(D_{90})值減去一成顆粒最大直徑(D_{10})值，再除以中位粒徑(D_{50})值，所得之值即為徑距，其公式為： $\text{Span}=(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ ，其中，徑距值代表的意義為距粒徑平均值之間的程度，簡言之，徑距值愈小代表著粒徑分布程度較窄，也代表粉體中的粒子顆粒大小愈趨近相同。

【0019】 以下將藉由數個示範性實施例說明本案之鋰鎳錳氧正極材料之製法。

【0020】 實施例1

【0021】 首先，於球磨桶中放入直徑為0.8mm的二氧化鋯(ZrO_2)球作為研磨球並加入1.7公升的純水，隨後再加入118.75克的碳酸鋰(Li_2CO_3)作為第一材料、112.27克的氧化鎳(NiO)作為第二材料以及522克的碳酸亞錳(MnCO_3)作為第三材料，藉以形成前驅物原料，再將前述前驅物原料研磨6小時，即得到正極材料前驅物。接著將正極材料前驅物先乾燥後置入陶瓷匣鉢中，於空氣的氛圍下以700-900°C煅燒10小時，煅燒後即得到鋰鎳錳氧正極材料，其化學式為 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

【0022】 實施例2

【0023】 將實施例1中，研磨前驅物原料之時間調整為9小時，其餘部分則與實施例1例相同，於此不再贅述。

【0024】 實施例3

【0025】 將實施例1中，研磨前驅物原料之時間調整為24小時，其餘部分則與實施例1相同，於此不再贅述。

【0026】 實施例4

【0027】本實施例係將實施例1中作為第一材料的碳酸鋰(Li_2CO_3)更換為氫氧化鋰(LiOH)71.82克，其餘部分則與實施例1相同，於此不再贅述，應理解的是，本案之第一材料可有多種來源，並不限於碳酸鋰與氫氧化鋰，只要含有鋰之材料皆可作為本案之第一材料。

【0028】實施例5

【0029】本實施例係將實施例1中作為第二材料的氧化鎳(NiO)更換為碳酸鎳(NiCO_3)179.85克，其餘部分則與實施例1相同，於此不再贅述，應理解的是，本案之第二材料可有多種來源，並不限於氧化鎳或碳酸鎳，亦可以是醋酸鎳等，只要含有鎳之材料皆可作為本案之第二材料。

【0030】實施例6

【0031】本實施例係將實施例1中作為第三材料的碳酸亞錳(MnCO_3)更換為四氧化三錳(Mn_3O_4)346.68克，其餘部分則與實施例1相同，於此不再贅述，應理解的是，本案之第三材料可有多種來源，並不限於碳酸亞錳與四氧化三錳，只要含有錳之材料皆可作為本案之第三材料。

【0032】電性測試

【0033】將前述三種實施例所得之 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 鋰鎳錳氧正極材料粉體，分別與碳黑(Super P)、4%黏合劑(PVDF1700+NMP)混合後進行電性測試，詳細流程說明如下：

【0034】首先，將0.5克的碳黑(Super P)與12.5克的黏合劑(PVDF:NMP=40:960)以轉速1200rpm的條件下混和10分鐘後，再加入 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 粉體9克並混合10分鐘，隨後以刮刀塗佈機將分散完成之漿料以厚度為0.2mm塗佈在鋁基板上，形成極片，接著將前述之極片放入烘箱中，以110℃烘乾1小時後取出，完成電池極片。

【0035】接著進行電池的組裝，首先將烘乾後之極片打出直徑為1.3cm之圓形極板作為正極，以鋰金屬作為負極，將其製成扣型電池2032，其中電解液是採用濃度為1M之 LiPF_6 ，混和體積比為1:1的碳酸乙烯酯(EC)及碳酸二甲酯(DMC)例如：LIPATE-EDEC/PF1,Tomiyama Pure Chemical Industry, Japan。組裝完成後利用充放電機進行0.1C充放電2個循環與2C充放電2個循環的電性測試，測試電壓範圍為3.2-4.9伏特，而測試結果則如第7圖所示，詳細說明如後。

【0036】請參閱第3圖及第4圖，第3圖係為本案正極材料前驅物於不同研磨時間的條件下之粒徑分布圖，第4圖係為本案正極材料前驅物於不同研磨時間的條件下之粒子堆積示意圖。實施例1、2、3之間的差異在於前驅物原料研磨時間不同，而不同研磨時間所造成粒子堆積狀況亦不相同，由第3圖可知，前驅物原料於研磨6小時的情況下所形成的正極材料前驅物中位粒徑(D_{50})值為 $0.50\mu\text{ m}$ ；前驅物原料於研磨9小時的情況下所形成的正極材料前驅物之中位粒徑值為 $0.39\mu\text{ m}$ ；前驅物原料於研磨24小時的情況下所形成的正極材料前驅物之中位粒徑值為 $0.25\mu\text{ m}$ 。由此可知，前驅物原料研磨時間越長的情況下，產生的正極材料前驅物中，大多數的粉體顆粒粒徑越小，因此顆粒的堆疊情況也越緊密，即如第4圖所示。

【0037】鋰鎳錳氧正極材料之電容量理論值約為146-147毫安培·小時/克，而在經過繁複的實驗後得知，當前驅物原料之中位粒徑值介於 $0.1\text{-}0.2\mu\text{ m}$ 之間、 D_{90} 介於 $0.3\text{-}0.4\mu\text{ m}$ 之間、徑距(span)介於1.0-2.0之間時，燒結後所得之鋰鎳錳氧正極材料在0.1C的充放電循環下，電容量值皆有至少130毫安培·小時/克的表現。

【0038】接著請參閱第5至8圖，第5圖係為本案正極材料前驅物於研磨時間為6小時的條件下，燒結後所形成之鋰鎳錳氧正極材料之X光繞射分析圖，第6圖係為本案正極材料前驅物於研磨時間為9小時的條件下，燒結後所形成之鋰鎳錳氧正極材料之X光繞射分析圖，第7圖係為本案正極材料前驅物於研磨時間為24小時的條件下，燒結後所形成之鋰鎳錳氧正極材料之X光繞射分析圖。第8圖係為本案正極材料前驅物於不同研磨時間的條件下，第二相不純物之特徵峰強度示意圖。第5-7圖中箭頭所指處分別是2theta為 37.58° 與 43.66° ，可明顯看出此處有兩特徵峰，而此兩特徵峰係為煅燒後所產生之第二相不純物 $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$ 之特徵峰。再如第6圖所示，可明顯看出，隨著研磨時間變長(由6小時至24小時)，2theta為 37.58° 之特徵峰強度是逐漸下降的，而2theta為 43.66° 之特徵峰強度同樣也是隨著研磨時間增長而下降，並且可由第5-7圖明顯看出特徵峰強度下降，因此可推測，透過增加研磨時間，可減少煅燒後，第二相不純物 $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$ 產生。

【0039】如第9圖所示，第9圖係為本案正極材料前驅物於不同研磨時間的條件下，燒結後所形成之鋰鎳錳氧正極材料之電性測試圖。由圖可知，當研磨時間越長，在0.1C的放電曲線中， $4.7\text{V}(\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+})$ 電壓平台的貢獻越大，相對來說， $4.1\text{V}(\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+})$ 電壓平台越小且克電容量越高，由此可推知，當研磨時間增加，正極材料前驅物之粒徑與徑距(span)值會越小，使得正極材料前驅物的混和更均勻，有助於燒結過程中鎳離子固溶填入錳的位置，使錳電壓平台的貢獻減少，使電性提升。

【0040】綜上所述，本案之鋰鎳錳氧正極材料之製法藉由調整前驅物原料的研磨時間與控制正極材料前驅物之顆粒大小，可有效減少正極材料前驅

物於燒結時所產生之第二相不純物，藉此提升電性。因此，本發明所提供之鋰鎳錳氧正極材料之製法極具產業利用價值，爰依法提出申請。

【0041】 本案得由熟悉此技術之人士任施匠思而為諸般修飾，然皆不脫如附申請專利範圍所欲保護者。

【符號說明】

【0042】 S100、S200、S300：步驟

S1000、S2000、S3000：步驟

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種鋰鎳錳氧正極材料之製法，其係包含下列步驟：

(a)提供一前驅物原料；

(b)利用固溶研磨技術研磨該前驅物原料一特定時間，以形成一正極材料前驅物，其中，研磨該特定時間後所形成之該正極材料前驅物之一徑距值係大於或等於1.0且小於或等於2.0，且研磨該特定時間後該所形成之該正極材料前驅物之一九成顆粒最大直徑值為大於或等於0.3微米且小於或等於0.4微米；以及

(c)對該正極材料前驅物進行熱處理，以得到該鋰鎳錳氧正極材料；

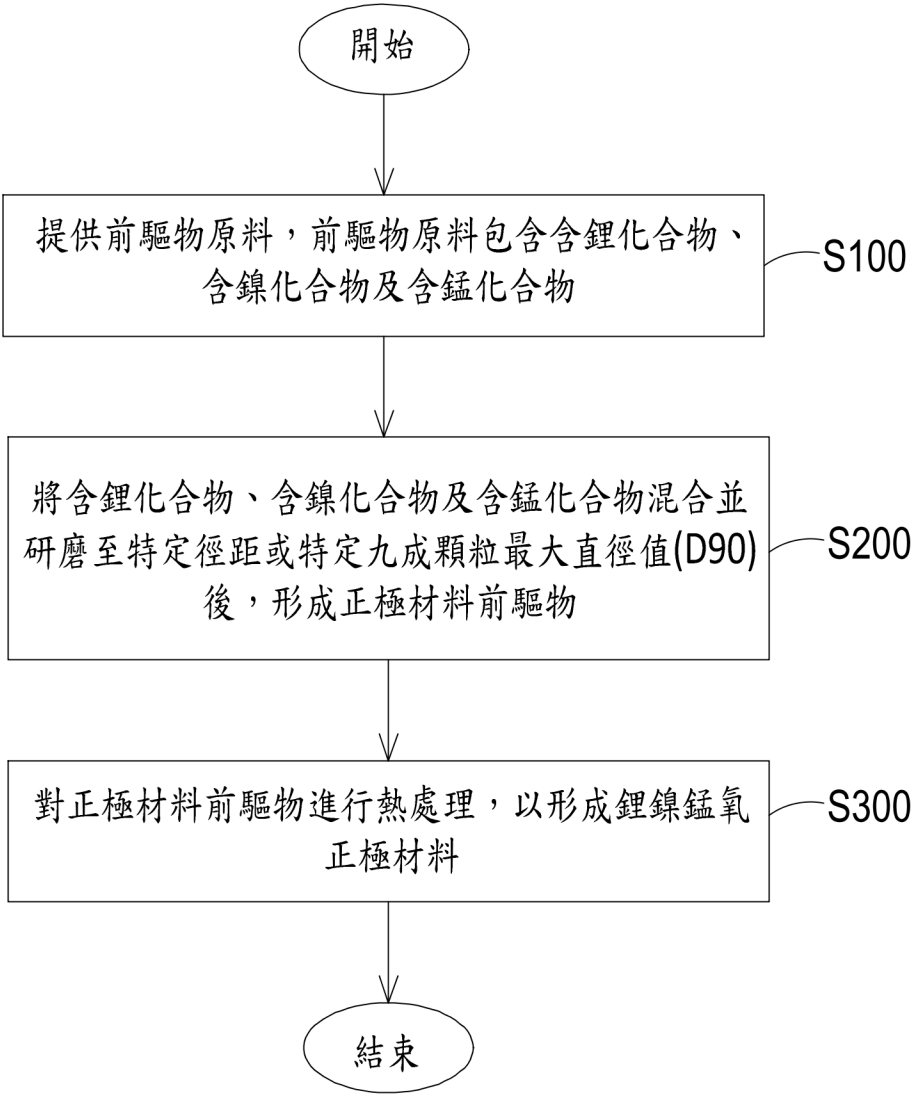
其中，藉由研磨該前驅物原料，可減少該正極材料前驅物於熱處理過程中所產生之一第二相不純物。

【第2項】 如申請專利範圍第7項之鋰鎳錳氧正極材料之製法，其中該鋰鎳錳氧正極材料之化學式為 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

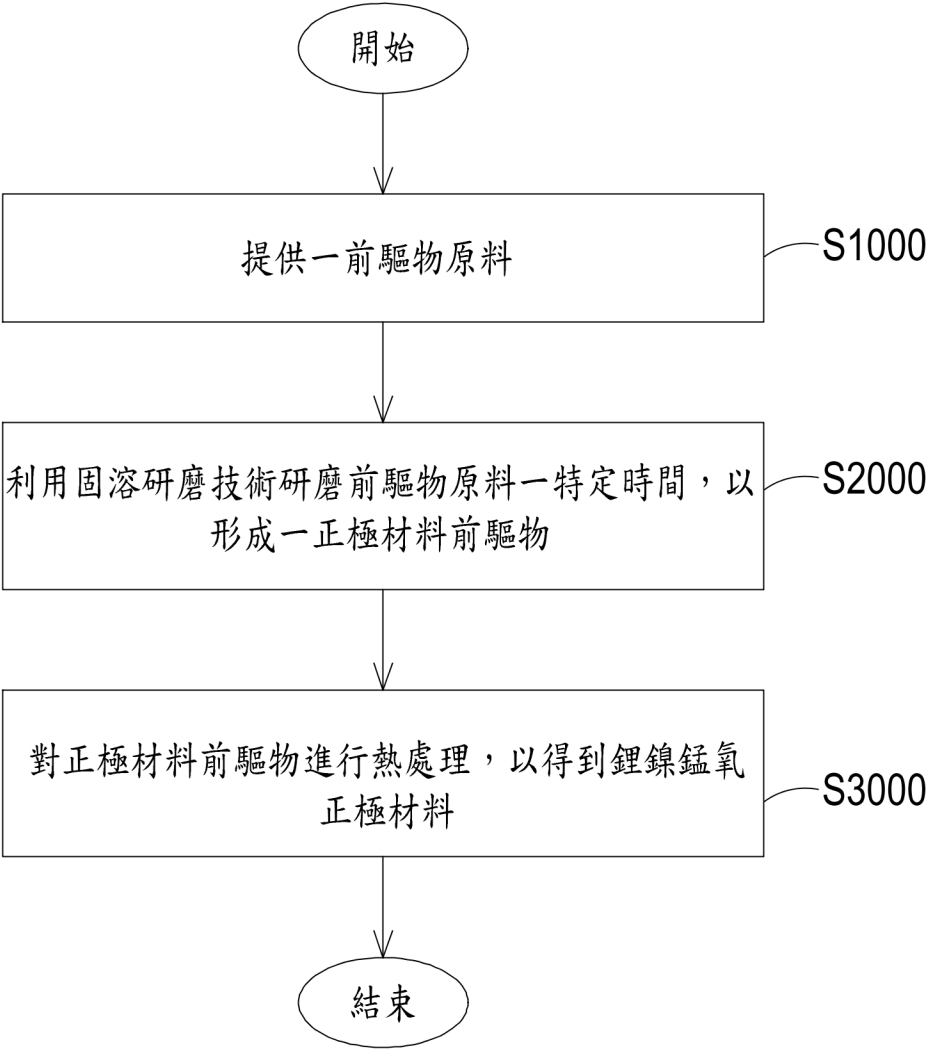
【第3項】 如申請專利範圍第7項之鋰鎳錳氧正極材料之製法，其中該特定時間為n小時，n小於或等於24且大於或等於6。

【第4項】 如申請專利範圍第7項之鋰鎳錳氧正極材料之製法，其中該第二相不純物之化學式為 $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$ 。

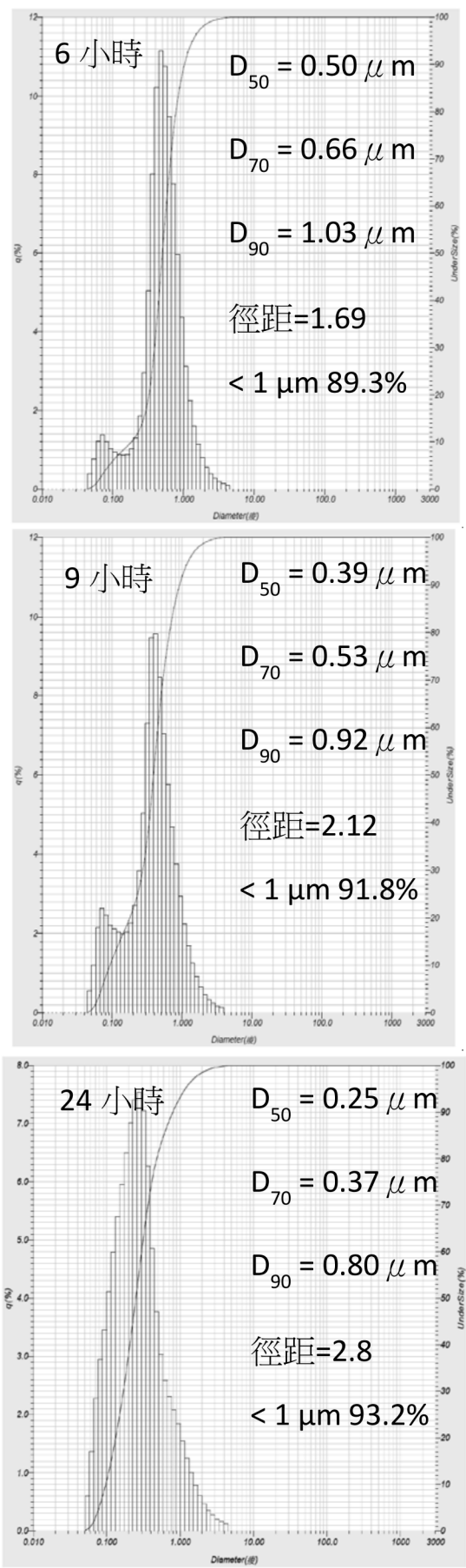
【發明圖式】



第1圖

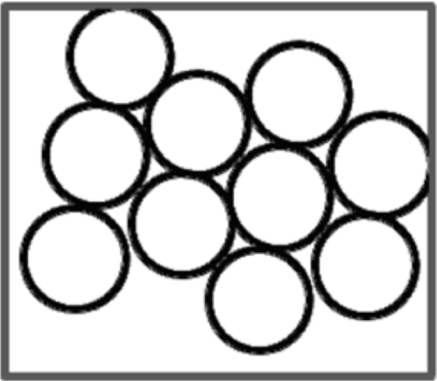


第2圖

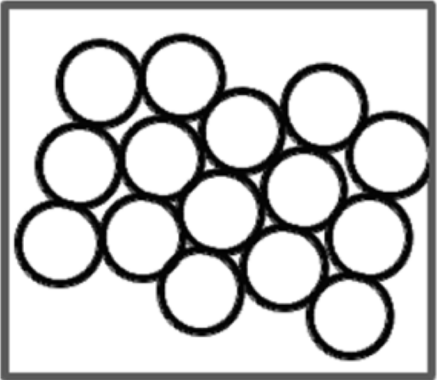


第 3 圖

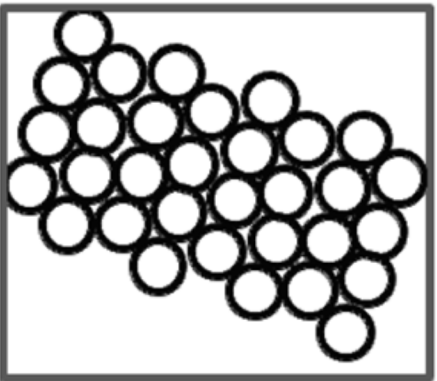
6 小時



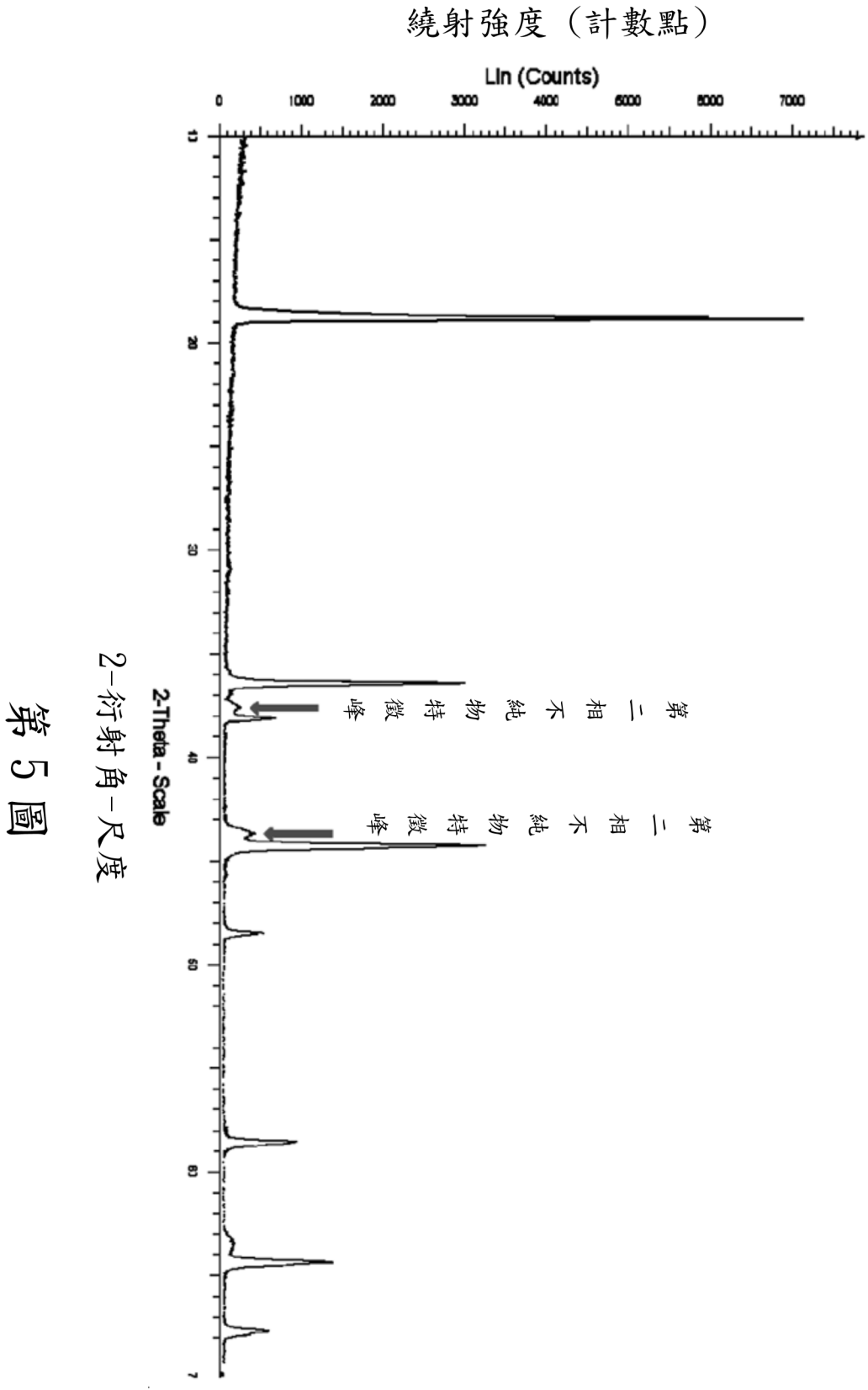
9 小時



24 小時

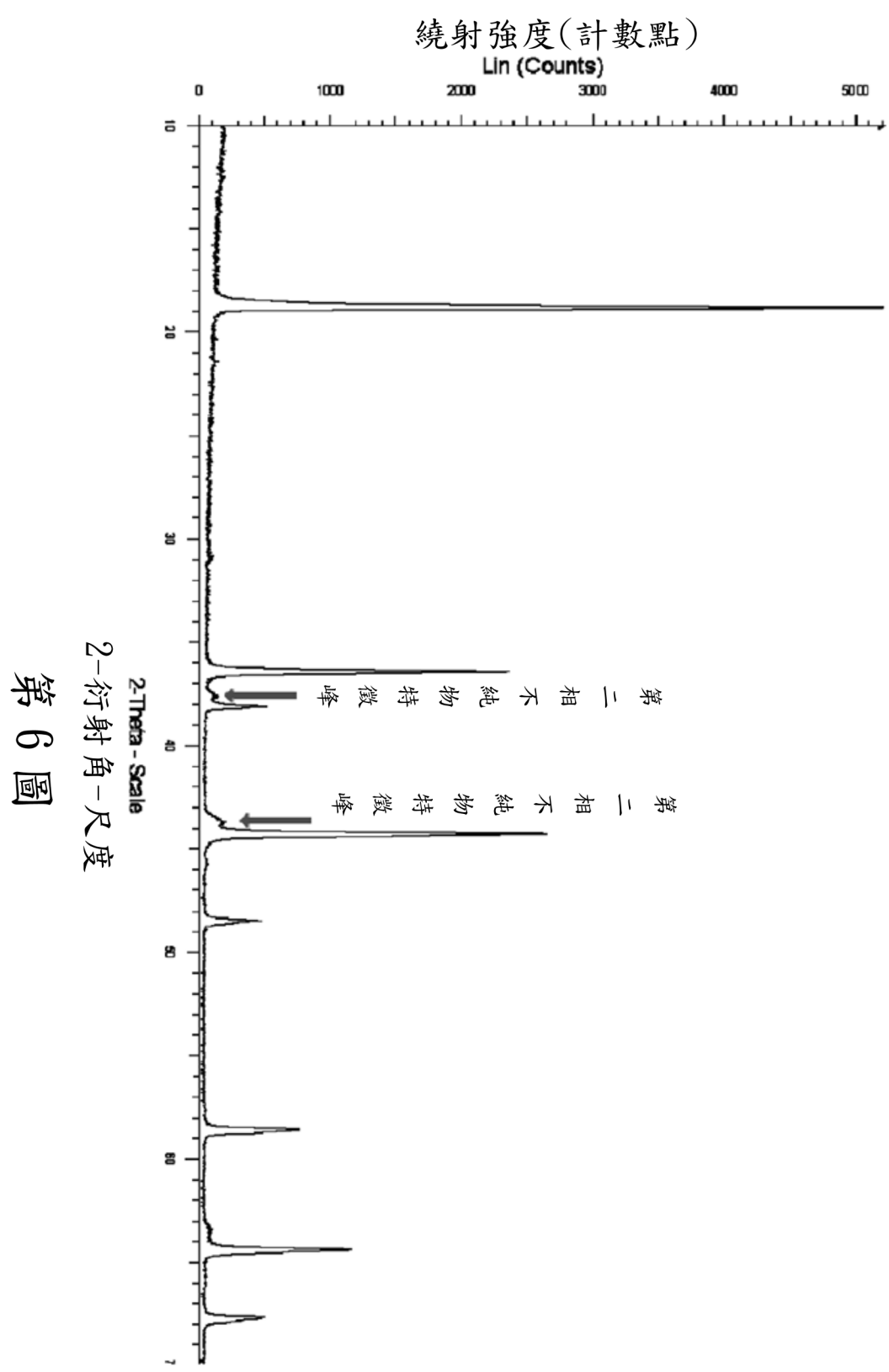


第 4 圖

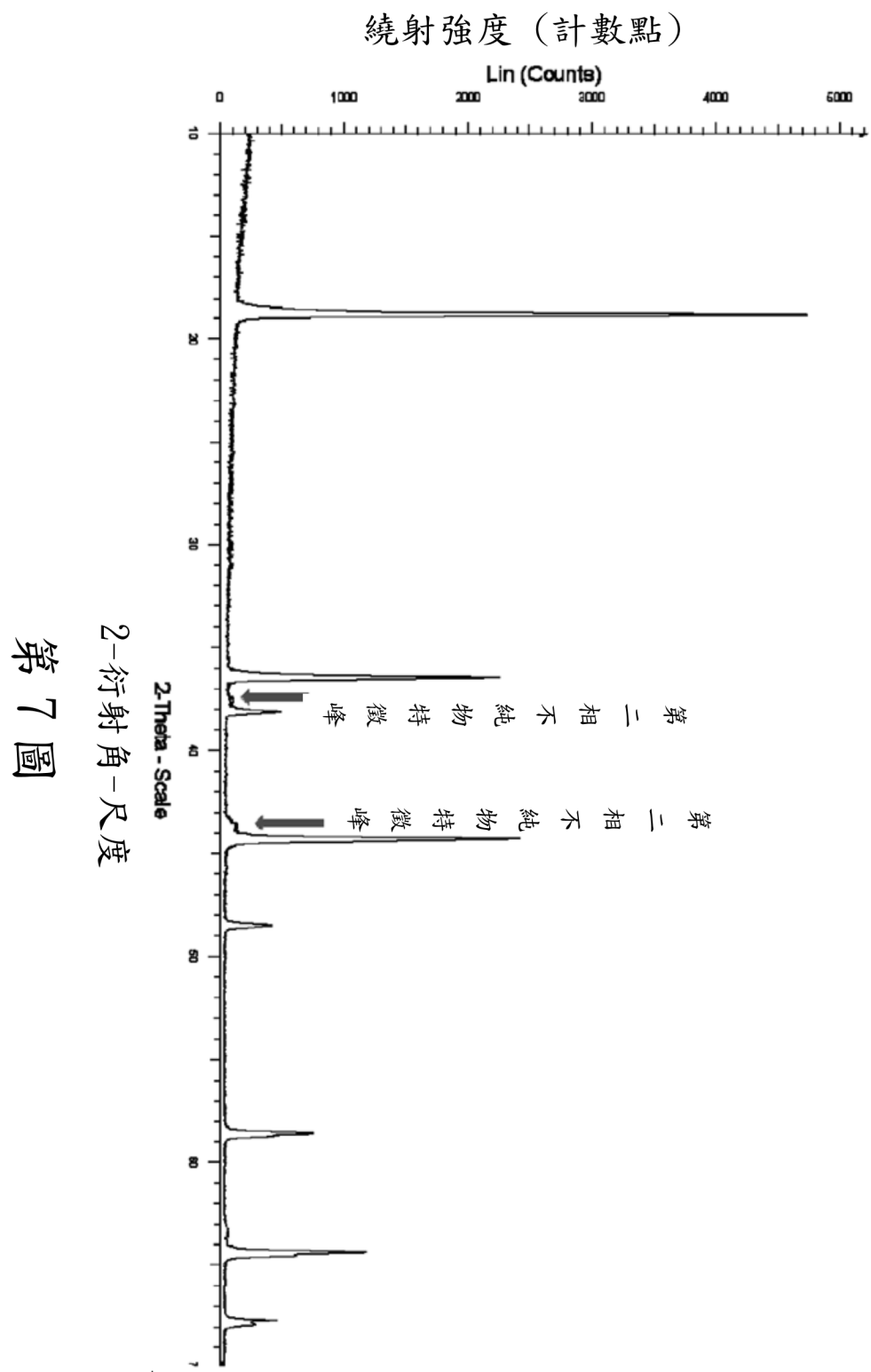


2-衍射角-尺度

第5圖

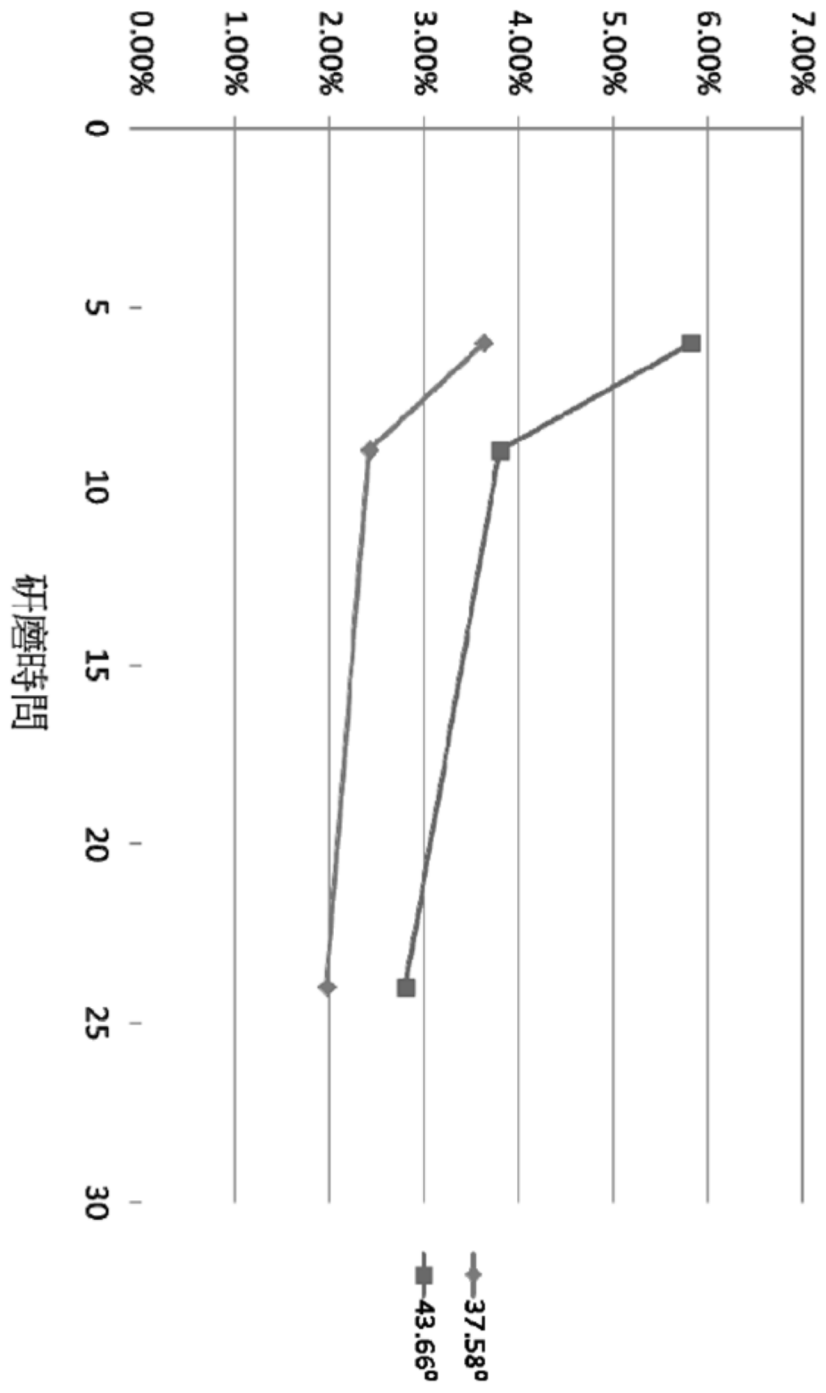


第 6 圖

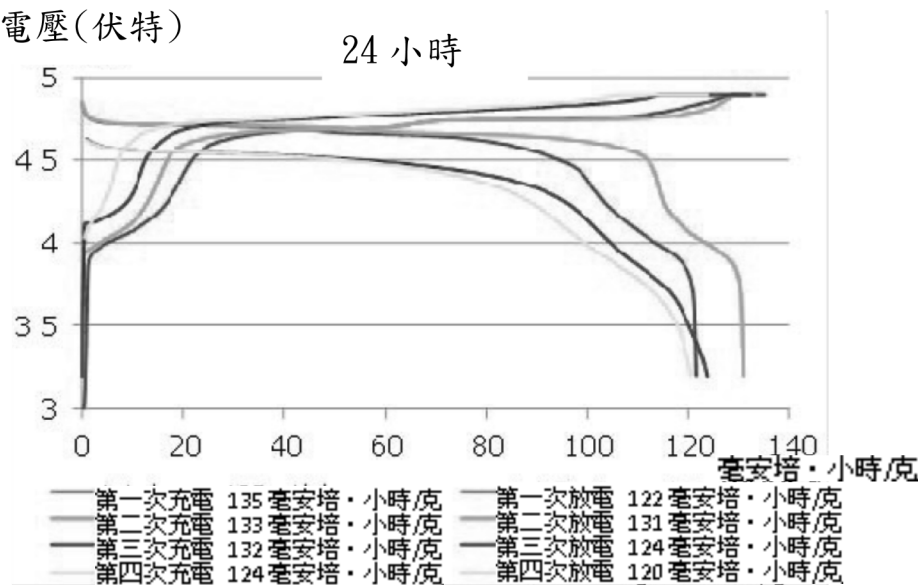
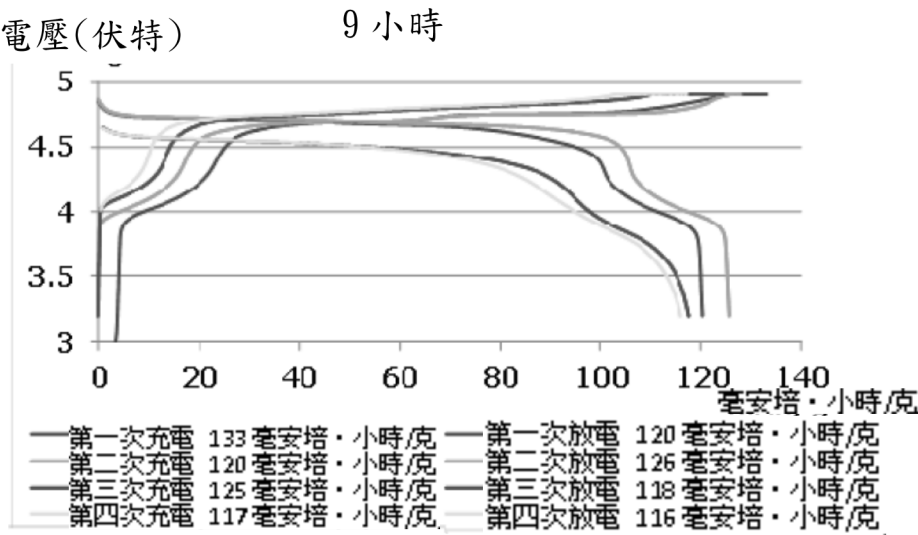
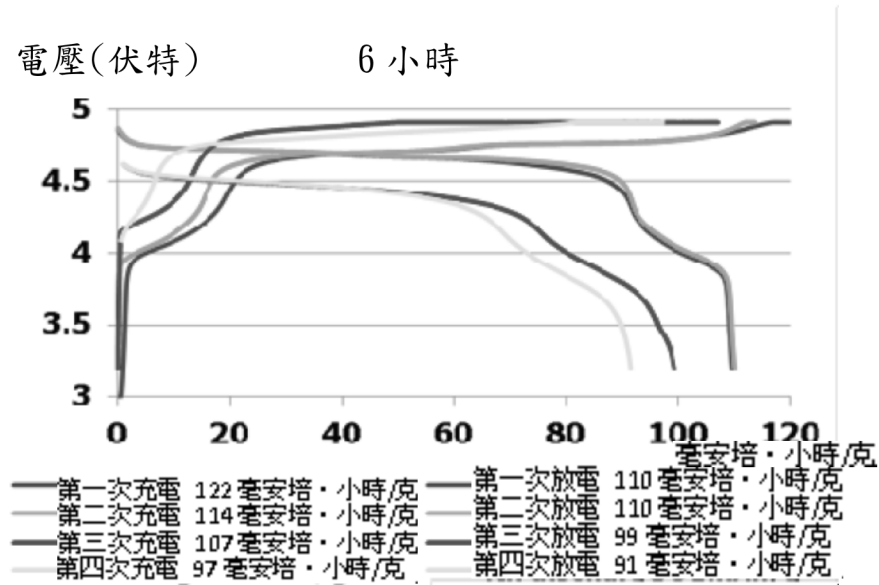


2-衍射角-尺度

第7圖



第 8 圖



第 9 圖