



(21) 申請案號：105127703

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 29 日

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

H01M4/525 (2010.01)

H01M4/485 (2010.01)

H01M4/13 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30) 優先權：2015/09/08

歐洲專利局

15184206.9

(71) 申請人：烏明克公司 (比利時) UMICORE (BE)

比利時

優美科韓國有限責任公司 (南韓) UMICORE KOREA LTD. (KR)

南韓

(72) 發明人：布隆傑羅 瑪辛 BLANGERO, MAXIME (FR) ; 朴東健 PARK, DONGGUN (KR) ;

保羅森 詹斯 PAULSEN, JENS (DE) ; 張靜 ZHANG, JING (CN)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：10 共 54 頁

(54) 名稱

用於製備可充電的電池組之 Li 過渡金屬氧化物陰極之前驅物及方法

PRECURSOR AND METHOD FOR PREPARING LI TRANSITION METAL OXIDE CATHODES FOR RECHARGEABLE BATTERIES

(57) 摘要

描述一種結晶前驅物化合物，其用於製造基於鋰過渡金屬之氧化物粉末，該基於鋰過渡金屬之氧化物粉末可用作鋰離子電池組中之活性正極材料，該前驅物具有通式 $\text{Li}_{1-a}((\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{M}'_x)_{1-k}\text{A}_k)_{1+a}\text{O}_2$ ，其中 $x+y+z=1$ ， $0 < x \leq 0.2$ ， $0.55 < z \leq 0.90$ ， M' 係 Co 及 Al 之一或兩者，A 係摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ ，且 $0.05 \leq a \leq 0.40$ ，其中該前驅物具有 < 1 之 I003/I104 積分強度比率，其中 I003 及 I104 係該結晶前驅物化合物之 XRD 圖譜之布拉格峰(003)及(104)之峰強度。亦描述一種用於製造正極材料之方法，該正極材料具有通式 $\text{Li}_{1+a}\text{M}'_{1-a}\text{O}_2$ ，其中 $\text{M}' = (\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{M}'_x)_{1-k}\text{A}_k$ ，其中 $x+y+z=1$ ， $0 < x \leq 0.2$ ， $0.55 < z \leq 0.90$ ， M' 係 Co 及 Al 之一或兩者，A 係摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ 且 $0.01 \leq a' \leq 0.10$ ，該正極材料係藉由在介於 750°C 與 950°C 之間的溫度 T 下，在無 CO_2 之氧化氣氛中，燒結該結晶前驅物化合物，持續介於 6hrs 與 36hrs 之間的時間 t 來製造。

A crystalline precursor compound is described for manufacturing a lithium transition metal based oxide powder usable as an active positive electrode material in lithium-ion batteries, the precursor having a general formula $\text{Li}_{1-a}((\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{M}'_x)_{1-k}\text{A}_k)_{1+a}\text{O}_2$, wherein $x+y+z=1$, $0 < x \leq 0.2$, $0.55 < z \leq 0.90$, M' is either one or both of Co and Al, A is a dopant, $0 \leq k \leq 0.1$, and $0.05 \leq a \leq 0.40$, wherein the precursor has an integrated intensity ratio $\text{I003/I104} < 1$, wherein I003 and I104 are the peak intensities of the Bragg peaks (003) and (104) of the XRD pattern of the crystalline precursor compound. Also a method is described for manufacturing a positive electrode material having a general formula $\text{Li}_{1+a}\text{M}'_{1-a}\text{O}_2$, with $\text{M}' = (\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{M}'_x)_{1-k}\text{A}_k$, wherein $x+y+z=1$, $0 < x \leq 0.2$, $0.55 < z \leq 0.90$, M' is either one or both of Co and Al, A

201717458

TW 201717458 A

is a dopant, $0 \leq k \leq 0.1$ and $0.01 \leq a' \leq 0.10$ by sintering the crystalline precursor compound in an oxidizing CO_2 -free atmosphere at a temperature T between 750 and 950°C, for a time t between 6 and 36 hrs.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於製備可充電的電池組之 Li 過渡金屬氧化物陰極之前驅物及方法

Precursor and method for preparing Li transition metal oxide cathodes for rechargeable batteries

【技術領域】

[0001] 本發明係關於一種以大規模且以低成本製備高 Ni 「NMC」陰極粉末狀材料之前驅物及方法。吾等藉由「NMC」指代鋰-鎳-錳-鈷-氧化物。高 Ni NMC 粉末可用做 Li 離子可充電的電池組中之陰極活性材料。含有本發明之陰極材料之電池組產生較好的性能，諸如較高的循環穩定性及低的可溶性鹼之含量。

【先前技術】

[0002] 目前，可充電的 Li 離子電池組開始進入「大型 (large)」可充電的電池組市場。在此，「大型電池組 (large battery)」係指諸如汽車用電池組之應用，以及固定式發電站。此等大型固定式電池組或汽車用電池組比先前佔主導地位的用於攜帶式應用的電池組大得多，該等攜帶式應用的電池組係如筆記型電腦之圓筒形電池或智慧型手機之聚合物電池。因此，對於「大型電池組」陰極材料而

言存在基本上不同的需要，不僅是在性能方面，而且是從資源匱乏之觀點來看。先前，大多數可充電的鋰電池組使用 LiCoO_2 (LCO) 作為陰極材料。 LiCoO_2 由於有限的鈷資源而對於大型電池組而言非係永續的，因為根據鈷發展協會 (Cobalt Development Institute)，現今地球上可供使用的鈷已有約 30% 用於電池組。這種情況對於所謂的 NMC 陰極材料而言則係較不嚴重的。實例係「442」及「532」陰極材料；442 通常係指 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ，其中 $x=0.05$ 且 $\text{M}=\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}$ ；而 532 通常係指 LiMO_2 ，其中 $\text{M}=\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ 。因為藉由鎳及錳取代了鈷，所以 NMC 陰極材料含有較少的鈷。因為鎳及錳比鈷價廉且相對更豐富，所以在大型電池組中 NMC 有取代 LiCoO_2 之潛力。其他候選材料如橄欖石 (LiFePO_4) 之競爭力較小，因為相較於 NMC，其能量密度低得多。

[0003] NMC 陰極材料可粗略地理解為 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、及 LiNiO_2 之固態溶液。在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中，Ni 係二價的，在 LiNiO_2 中，Ni 係三價的。在 4.3 V 下， LiCoO_2 及 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 之標稱容量係約 160 mAh/g，而 LiNiO_2 之標稱容量係 220 mAh/g。任何 NMC 化合物之可逆容量可根據此等給定的容量粗略地估計。例如，NMC 811 可理解為 $0.1 \text{LiCoO}_2 + 0.2 \text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2 + 0.7 \text{LiNiO}_2$ 。因此，預期容量等於 $0.1 \times 160 + 0.2 \times 160 + 0.7 \times 220 = 202 \text{ mAh/g}$ 。容量隨「Ni 過量 (Ni excess)」而增加，其中「Ni 過量」係 3 價 Ni 之分率；在 NMC 811

中，Ni 過量係 0.7（若吾等以 $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co}) = 1.0$ 做為鋰化學計量之假設）。明顯地，容量隨 Ni 過量而增加，使得在相同電壓下，Ni 過量 NMC 擁有高於 LCO 的能量密度，這意謂當使用 Ni 過量 NMC 代替 LCO 時，對於特定能量需求只需要較小重量或體積的陰極材料。此外，歸因於鎳及錳之較低的價格（相較於鈷），所以每單位所輸送能量之陰極之成本大大減少。因此，與 LCO 相反，在「大型電池組」市場中較高能量密度及較低成本的 Ni 過量 NMC 係更佳的。

[0004] NMC 陰極材料之簡單且價廉的製造程序係大規模應用所需的。這種典型的程序（吾等稱為直接燒結）係以連續的方式於盤中燒製混合金屬前驅物（例如 $\text{M}(\text{OH})_2$ 前驅物）及鋰前驅物（例如 Li_2CO_3 ）之摻合物。將具有摻合物之盤連續地饋入爐中，在移動穿過該爐期間，給出最終經燒結的 LiMO_2 的反應持續進行著。燒製成本主要取決於燒製程序之生產量。盤越快移動通過爐（稱為「燒製時間(firing time)」），且盤運載的摻合物（稱為「盤負載(tray load)」）越多，則爐之生產量越高。爐具有高投資成本，因此，若生產量小，則爐折舊顯著影響總程序成本。為了達成價廉的產物，高生產量因此係所欲的。

[0005] 因為 NMC 材料之容量隨 Ni 過量而增加，所以高「Ni 過量」陰極材料，如 NMC 622（例如 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ ）、NMC 811（例如 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}$ ）、

且亦如 NCA (例如 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$)，在電池組中具有容量比具有較少 Ni 者 (例如 NMC 111 (其係 LiMO_2 ，其中 $M = \text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$)) 高得多。然而，隨著 Ni 含量遞增，生產變得越來越困難。例如，非常高的 Ni 過量陰極材料，如 NCA (其係 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$) 不能在空氣中、或使用 Li_2CO_3 作為 Li 前驅物而製備。因為高 Ni 材料中之 Li 之熱力學穩定性低，所以製備發生在無 CO_2 的氧化氣體 (一般是氧氣) 中，且使用 LiOH 代替較為價廉的 Li_2CO_3 作為鋰前驅物。與此相反，低 Ni NMC111 可在正常空氣中且使用 Li_2CO_3 前驅物容易地製備。隨著 Ni 增加，NMC 傾向於具有低的空氣穩定性，且更難以獲得具有低可溶性鹼含量的陰極。WO2012-107313 中對「可溶性鹼(soluble base)」之概念更加明確地討論。

[0006] 有前景的 Ni 過量 NMC 係 NMC 622，其潛在地具有高得多的容量，但同時其生產確實比 NMC 111 來得困難。即使藉由直接燒結生產 NMC 622 可能仍係可行的，然而以有效率的方式在低成本下以大規模製備 NMC 622 則係困難的。大量生產之問題主要起源於最終 NMC 產物中之高可溶性鹼含量。可溶性鹼係指表面雜質，如 Li_2CO_3 及 LiOH，且在此情況下， Li_2CO_3 雜質係首要考量。如在 US7,648,693 中所討論，此等鹼可來自未反應之鋰源試劑，通常是 Li_2CO_3 或 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，其中 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 通常含有 1 wt% Li_2CO_3 雜質。此等鹼亦可來自在生產中用作過渡金屬源之混合過渡金屬氫氧化物。混合過渡金屬

氫氧化物通常藉由過渡金屬硫酸鹽與工業級鹼諸如 NaOH 之共沉澱獲得。該鹼含有 Na_2CO_3 形式的 CO_3^{2-} 雜質。在高 Ni 過量 NMC 之情況下，如 NMC 622，在高溫下燒結之後，碳酸鹽化合物會留在最終產物之表面上。對於具有甚至更高 Ni 含量之 NMC 化合物（如 7/1.5/1.5、811 或 NCA）而言，關於可溶性鹼的問題進一步增加。可溶性鹼含量可藉由稱為 pH 滴定的技術量測，如在 US7,648,693 中所討論。

[0007] 最終 NMC 材料中存在有可溶性鹼含量可能會在全電池中引起嚴重的氣體產生，這在全電池測試中通常被稱為「鼓脹(bulging)」。嚴重的氣體產生或鼓脹問題將導致不良的電池組循環壽命及安全考量。因此，為了將高 Ni 過量 NMC 材料用於大型電池組應用，需要會避免此類高可溶性鹼含量之有效且價廉的加工方法。此外據觀察，NMC 材料之循環能力(cyclability)之劣化與上文所提及 Li_2CO_3 之存在有關。

[0008] 如在 US2015-010824 中所揭示，製備具有低 Li_2CO_3 可溶性鹼之 NMC 622 或 NMC 811 之程序如下進行：以目標組成之比例將作為 Li 源的具有低 Li_2CO_3 雜質之 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 與混合過渡金屬氫氧化物摻合，且在高溫下在空氣氣氛下燒結。在此程序中，此類高 Ni 過量 NMC 最終產物之鹼含量大大減少，但是因為純 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 之價格相較於 Li_2CO_3 前驅物係較高的，所以製造成本相對高。這與藉由 NMC 材料取代 LCO 之低成本效益相衝突，其中

如前文所述，價廉且簡單的生產程序是取代 LCO 所必需的。

[0009] US7,648,693 提出一種「分開式(split)」方法，其中直接燒結以兩步驟進行：在相對低的溫度如 700°C 下進行第一鋰化步驟，及在較高溫度下的第二燒結步驟。在此專利中，達成了 LiMO_2 （其中 $\text{M}=\text{Ni}_{4/15}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{8/15}\text{Co}_{0.2}$ ）之大規模製備，其中最終產物幾乎無可溶性鹼。該 NMC 材料之循環穩定性亦得到改善。該「分開式」方法因此係一種有潛力以無可溶性鹼且低成本製備 NMC 622 或 811 的方式。然而，已發現到如同在 US7,648,693 中，必須將過量預熱空氣泵送通過反應器，所以對於以碳酸鋰作為 Li 前驅物的高 Ni 過量 NMC 之大規模生產而言，此「分開式」方法非係可用的。實際上，此加工方法僅限於用於較低 Ni 過量 NMC，諸如 NMC 532。

[0010] 因此，為了以非常高的 Ni 過量 NMC（如 NMC 811）取代 LCO 而用於「大型電池組」市場，本發明之目的在於提供一種價廉且有效率的製造程序，其中可以低成本且不導致過高的可溶性鹼含量之方式生產高 Ni 過量 NMC。

【發明內容】

[0011] 從第一態樣觀之，本發明可提供以下產物實施例：

實施例 1：一種結晶前驅物化合物，其用於製造基於鋰過渡金屬之氧化物粉末，該基於鋰過渡金屬之氧化物粉末可用作鋰離子電池組中之活性正極材料，該前驅物具有通式 $\text{Li}_{1-a} ((\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{M}'_x)_{1-k} \text{A}_k)_{1+a} \text{O}_2$ ，其中 $x+y+z=1$ ， $0 < x \leq 0.2$ ， $0.55 < z \leq 0.90$ ， M' 係 Co 及 Al 之一或兩者，A 係摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ ，且 $0.05 \leq a \leq 0.40$ ，其中該前驅物具有 < 1 之 I003/I104 積分強度比率，其中 I003 及 I104 係該結晶前驅物化合物之 XRD 圖譜之布拉格峰(003)及(104)之峰強度。由 XRD 判定，該前驅物可具有成層晶體結構(r-3M)，且可基本上係單一相。亦得到該前驅物化合物中之 Li 對金屬之莫耳比率係 ≤ 0.90 之結論。

實施例 2：該前驅物具有結合之布拉格峰(102,006)強度及布拉格峰(101)強度之比率 R，其中 $R = ((\text{I}102 + \text{I}006)/\text{I}101)$ ，且 $0.5 < R < 1.16$ 。

實施例 3：該結晶前驅物化合物具有 < 0.4 wt% 之 Li_2CO_3 含量。通常該 Li_2CO_3 含量係 > 0.1 wt%。

實施例 4：對於該結晶前驅物化合物而言： $0.55 < z \leq 0.75$ 且 $0.12 \leq a \leq 0.25$ ，且在此實施例中，該前驅物可具有以 nm 表示之結晶尺寸 L，其中 $20 \leq L \leq 80$ 。

實施例 5：在此實施例中， M' 係 Co，且 $k=0$ ， $0 < x < 0.2$ ， $0.60 < z < 0.75$ 。

實施例 6：在此實施例中， $\text{M}' = \text{Co}_c \text{Al}_d$ ，其中 $75 \leq c \leq 95$ ， $c+d=100$ ，且 $y=0$ ， $k=0$ ， $0 < x < 0.2$ 且 $0.75 < z < 0.90$ 。

實施例 7：在此實施例中，在 Li 3a 八面體位點上之 Ni 原子之量可係至少 4%，且較佳 >6%。

通常，上文所述的個別產物實施例之各者可與在其之前描述之一或多個產物實施例結合。

[0012] 從第二態樣觀之，本發明可提供以下方法實施例：

實施例 8：一種用於製備正極材料之方法，該正極材料具有通式 $\text{Li}_{1+a'}\text{M}_{1-a'}\text{O}_2$ ，其中 $\text{M} = (\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{M}'_x)_{1-k}\text{A}_k$ ，其中 $x+y+z=1$ ， $0 < x \leq 0.2$ ， $0.55 < z \leq 0.90$ ， M' 係 Co 及 Al 之一或兩者，A 係摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ 且 $0.01 \leq a' \leq 0.10$ ，該方法包含以下步驟：

-提供一種基於 M 之前驅物，其由金屬硫酸鹽與鹼之共沉澱製備；

-將該基於 M 之前驅物與 LiOH 及 LiOH.H₂O 之一者混合，從而獲得第一混合物，由此該第一混合物中該 Li 對過渡金屬之比率係介於 0.60 與 0.90 之間，

-在介於 750°C 與 850°C 之間的溫度下在氧化氣氛中燒結該第一混合物，持續介於 8 hrs 與 36 hrs 之間的時間，從而獲得缺鋰前驅物粉末，

-將該缺鋰前驅物粉末與 LiOH 及 LiOH.H₂O 中之任一者混合，從而獲得第二混合物，

-在介於 750°C 與 950°C 之間的溫度下在氧化且無 CO₂ 之氣氛中燒結該第二混合物，持續介於 6 hrs 與 36 hrs 之間的時間。例如藉由使用攜帶各自容納至少 3 kg 反應物

之盤之帶式爐，該方法適合用於以工業規模製備正極材料。

實施例 9：在此方法實施例中，在該第一混合物中之該 Li 對過渡金屬之比率係介於 0.75 與 0.90 之間。

實施例 10：根據本發明之方法可使用前文所述之缺鋰前驅物粉末。

實施例 11：在此方法實施例中，該第一混合物係在乾燥空氣中燒結，且該第二混合物係在氧氣中燒結。

實施例 12：亦可係，該第二混合物係在介於 775°C 與 850°C 之間的溫度下燒結，持續介於 8 hrs 與 12 hrs 之間的時間。

上文所述的個別方法實施例之各者可與在其之前描述之一或多個方法實施例結合。

[0013] 從第三態樣觀之，本發明可提供以下電極材料實施例：

實施例 13：一種正極材料，其具有通式 $\text{Li}_{1+a} \text{M}_{1-a} \text{O}_2$ ，其中 $\text{M} = (\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{M}'_x)_{1-k} \text{A}_k$ ，其中 $x+y+z=1$ ， $0 < x \leq 0.2$ ， $0.55 < z \leq 0.90$ ， M' 係 Co 及 Al 之一或兩者，A 係摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ ，且 $0.01 \leq a' \leq 0.10$ ，該正極材料係藉由在介於 750°C 與 950°C 之間的溫度 T 下，在無 CO_2 之氧化氣氛中，燒結根據本發明之結晶前驅物化合物，持續介於 6 hrs 與 36 hrs 之間的時間 t 來製備。

實施例 14：一種正極材料，其具有通式 $\text{Li}_{1+a} \text{M}_{1-a} \text{O}_2$ ，其中 $\text{M} = (\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{M}'_x)_{1-k} \text{A}_k$ ，其中

$x+y+z=1$ ， $0<x\leq 0.2$ ， $0.55<z\leq 0.90$ ， M' 係 Co 及 Al 之一或兩者，A 係摻雜劑， $0\leq k\leq 0.1$ ，且 $0.01\leq a'\leq 0.10$ ，該正極材料係藉由兩個連續的鋰化反應製備，其中該第一鋰化反應產生根據本發明之前驅物化合物，且該第二鋰化反應係在無 CO_2 之氣氛中進行。

實施例 15：一種正極材料，其具有通式 $Li_{1+a} M_{1-a} O_2$ ，其中 $M = (Ni_z (Ni_{1/2} Mn_{1/2})_y M'_x)_{1-k} A_k$ ，其中 $x+y+z=1$ ， $0<x\leq 0.2$ ， $0.55<z\leq 0.90$ ， M' 係 Co 及 Al 之一或兩者，A 係摻雜劑， $0\leq k\leq 0.1$ 且 $0.01\leq a'\leq 0.10$ ，該正極材料係藉由兩個連續的鋰化反應製備，其中該第一鋰化反應產生中間化合物，該中間化合物相對於該正極材料係缺鋰的，且該第二鋰化反應係在無 CO_2 之氣氛中進行。

在這些電極材料實施例之每一者中，該 Li_2CO_3 含量可係 <0.4 wt%。

[0014] 從第四態樣觀之，本發明可提供根據本發明之結晶前驅物粉末用於製造如本發明之第三態樣之正極材料之用途。例如，一實施例可提供一種結晶化合物用於製造基於鋰過渡金屬之氧化物粉末之用途，該基於鋰過渡金屬之氧化物粉末可用作鋰離子電池組中之活性正極材料，其中該結晶化合物具有通式 $Li_{1-a} ((Ni_z (Ni_{1/2} Mn_{1/2})_y M'_x)_{1-k} A_k)_{1+a} O_2$ ，其中 $x+y+z=1$ ， $0<x\leq 0.2$ ， $0.55<z\leq 0.90$ ， M' 係 Co 及 Al 之一或兩者，A 係摻雜劑， $0\leq k\leq 0.1$ ，且 $0.05\leq a\leq 0.40$ ，其中該化合物具有 <1 之 I003/I104 積分強度比率，其中 I003 及 I104 係該化合

物之 XRD 圖譜之布拉格峰(003)及(104)之峰強度。

【圖式簡單說明】

[0015]

圖 1：藉由 pH 滴定所測量之 P1.1、P1.2、及 P1.3 之碳酸鋰含量；

圖 2：P2.1、P2.2、及 P2.3 之碳酸鋰含量；

圖 3：P4.1、P4.2、及 P4.3 之碳酸鋰含量；

圖 4：E1a 及 E1b 之 PSD 圖譜；

圖 5：C1a 及 C1b 之 PSD 圖譜；

圖 6：C2a 及 C2b 之 PSD 圖譜；

圖 7：E1p 及 E1a 之 XRD 圖譜；

圖 8：經由雙重燒製方法所製備之 NMC 811 樣本之熱力學研究；

圖 9：樣本 P6 至 P9、E2p、及 E2 之碳酸鋰含量；

圖 10：E2p 及 E2 之 XRD 圖譜。

【實施方式】

[0016]

測試條件之描述：

a) 鈕扣型電池測試

在鈕扣型電池中以小規模電化學測試藉由根據本發明之雙重燒製方法所生產的最終 NMC 材料。細節如下：藉由將分隔件（來自 Celgard）放置在正極與作為負極的一

片鋰金屬之間，且在分隔件與電極之間滴加於 EC/DMC (1:2) 中之 1M LiPF₆ 電解液來組裝半電池（鈕扣型電池）。本發明中之所有電池測試均依據表 1 所示之相同程序進行。C 速率定義為 160 mAh/g。例如，0.1C 意謂電池將於 10 小時內充電或放電。「E-Curr」與「V」分別代表終止電流(end current)與截止電壓(cut-off voltage)。在第一次循環時，測定 DQ0.1C (0.1C 之速率下，第一循環之放電容量) 與 IRRQ (不可逆容量)。速率性能可由後續五個循環進行計算。循環穩定性之性能係由循環#7 至#35 獲得。在 0.1C 下的容量衰退由「Q_{fade}0.1C (%/100)」表示。DQ7 及 DQ34 分別指循環#7 及#34 之放電容量，「Q_{fade}0.1C (%/100)」可經由下式獲得： $(1-(DQ34/DQ7))/27*100*100$ 。這對於在 1C 下的容量衰退而言是類似的，在 1C 下的容量衰退標示為「Q_{fade}1C (%/100)」。Q8 及 DQ35 分別指循環#8 及#35 之放電容量，「Q_{fade}1C (%/100)」可經由下式獲得： $(1-(DQ35/DQ8))/27*100*100$ 。

表 1：鈕扣型電池測試程序

循環#	充電			放電		
	C-速率	E-Curr	V	C-速率	E-Curr	V
1	0.10	-	4.3	0.10	-	3.0
2	0.25	0.05C	4.3	0.20	-	3.0
3	0.25	0.05C	4.3	0.50	-	3.0
4	0.25	0.05C	4.3	1.00	-	3.0
5	0.25	0.05C	4.3	2.00	-	3.0
6	0.25	0.05C	4.3	3.00	-	3.0
7	0.25	0.1C	4.5	0.10	-	3.0
8	0.25	0.1C	4.5	1.00	-	3.0
9-33	0.50	0.1C	4.5	1.00	-	3.0
34	0.25	0.1C	4.5	0.10	-	3.0
35	0.25	0.1C	4.5	1.00	-	3.0

b) pH 滴定測試

[0017] 可溶性鹼含量係可藉由介於表面與水之間的反應產物之分析而定量測量之材料表面性質，如在 WO2012-107313 中所解釋。若將粉末浸沒至水中，則發生表面反應。在反應期間，水之 pH 增加（因為鹼性化合物溶解），藉由 pH 滴定來定量鹼。滴定結果係「可溶性鹼含量(soluble base content)」(SBC)。可如下測量可溶性鹼含量：將 2.5 g 粉末浸沒至 100 mL 去離子水中，且於密封玻璃燒瓶中攪拌 10 mins。在攪拌以溶解鹼之後，過濾粉末於水中的懸浮液以得到清透溶液。隨後藉由記錄在攪拌下以 0.5 mL/min 之速率添加 0.1 M HCl 期間之 pH 曲線來滴定 90 mL 清透溶液直至 pH 達到 3。參考電壓曲線藉由滴定以低濃度溶解於 DI 水中之 LiOH 及 Li₂CO₃ 之合適混合物而獲得。在幾乎所有情況下，都觀察到兩個不同的

平線區。介於 pH 8 至 9 之間的具有端點 γ_1 (以 mL 為單位) 之上平線區係 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ ，接著係 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ，而介於 pH 4 至 6 之間的具有端點 γ_2 (以 mL 為單位) 之下平線區係 $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ 。介於第一平線區與第二平線區之間的拐點 γ_1 以及在第二平線區之後的拐點 γ_2 係獲自 pH 曲線之 $d_{\text{pH}}/d_{\text{Vol}}$ 微分之對應最小量。第二拐點大致上接近於 pH 4.7。隨後如下以 LiOH 及 Li_2CO_3 之重量百分比表示結果：

$$\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ wt}\% = \frac{73.8909}{1000} \times (\gamma_2 - \gamma_1); \quad \text{LiOH wt}\% = \frac{23.9483}{1000} \times (2 \times \gamma_1 - \gamma_2)。$$

c) PSD 濕式測試

[0018] 在此說明書中，雷射粒徑分布(PSD)係使用具有 Hydro 2000MU 濕式分散配件之 Malvern® Mastersizer 2000，在將粉末分散於水性介質中之後測量。為了改善粉末於水性介質中的分散，施加充分的超音波照射（一般為 1 分鐘 12 的超音波位移）及攪拌，並引入合適的表面活性劑。此測試之三個參數在本發明中用於描述粒徑分布，該三個參數係 D50 (μm)、D100 (μm)、及 $<3 \mu\text{m}$ (%)。D50 (μm)係指所測試之樣本之中值粒徑；D100 (μm)係指分布之 100%位於該值之下之粒徑； $<3 \mu\text{m}$ (%)係指粒徑低於 3 μm 之百分比。藉由 PSD-濕式測試來分析本發明中之缺鋰前驅物及最終產物，以檢查缺鋰前驅物對最終產物之均質性的影響。

d) XRD 測試

[0019] 本發明觀察到，經燒結的缺鋰前驅物之結晶性質與最終 NMC 產物中之可溶性鹼含量相關，且進一步與此等基於 NMC 材料之鈕扣型電池之循環穩定性相關。當經燒結的缺鋰前驅物之結晶度根據本發明之標準係過高或過低時，在最終產物中可溶性鹼含量將是高的，可逆電化學容量將是不足的，或循環性能係不良的。在本發明中，NMC 材料之結晶度藉由根據 X 光繞射圖譜判定結晶尺寸及晶格應變來評估。因為結晶尺寸 L 係推導自完美結晶度，所以導致實際繞射峰之寬化。對於應變而言情況相同，應變定義為單位晶胞之變形除以其長度，由 $\Delta d/d$ 表示。不均勻的晶格應變可造成原子之系統位移，且引起峰寬化。因此，經由個別繞射峰之寬度分析，可獲得結晶尺寸及晶格應變。

[0020] 在「Acta Metallurgica, 1, 22-31 (1953)」中，威廉森及霍爾提出一種自繞射峰之積分寬度提取關於結晶尺寸及應變之資訊的方法。該方法係基於介於布拉格角度 (θ) 與由結晶尺寸及晶格應變引起的峰寬化之間的近似關係，具有下式：

$$\beta \cos \theta = C\epsilon \sin \theta + \frac{K\lambda}{L}$$

其中， β 表示峰之積分寬度， ϵ 係晶格應變， L 係結

晶尺寸， λ 係輻射波長，而 C 及 K 係常數，通常分別取作 4 及 0.9。藉由將積分寬度 (β) 及 $\cos \theta$ 之乘積視為 $\sin \theta$ 之函數，晶格應變及晶格尺寸可分別由此式之擬合線的斜率及截距來估計。積分寬度 (β) 係具有與所選擇的繞射峰之相同高度（最大強度）及面積（積分強度）之矩形之寬度。面積可藉由梯形法則近似地積分，而高度可由繞射圖譜之原始數據容易地獲得，因此估計各繞射峰之積分寬度且藉由此威廉森-霍爾 (W-H) 方法進一步判定結晶尺寸及晶格應變係可行的。

[0021] 在本發明中，選擇 (003) 及 (104) 峰以計算結晶尺寸及應變。繞射峰 (003) 之積分寬度及布拉格角度由 β_1 及 θ_1 表示，而繞射峰 (104) 之積分寬度及布拉格角度由 β_2 及 θ_2 表示。結晶尺寸 L 及晶格應變 ε 可藉由下式自截距及斜率獲得：

$$L = \frac{K\lambda}{y_2 - \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \times x_2} \quad \varepsilon = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \times C$$

其中， y_2 定義為 β_2 及 $\cos \theta_2$ 之乘積， y_1 定義為 β_1 及 $\cos \theta_1$ 之乘積。 x_2 及 x_1 分別係 $\sin \theta_2$ 及 $\sin \theta_1$ 之值。然而，此 W-H 方法不能用於極其高 Ni 過量材料之情況，如 NCA。這是由於 NCA 之經燒結的缺鋰產物帶有氧化鎳之雜質相，該氧化鎳之雜質相干擾峰寬度之計算。

[0022] 已知， $\text{Li}_{1-a} ((\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{Co}_x)_{1-k} \text{A}_k)_{1+a} \text{O}_2$ 之結構模型係 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 結構（空間群 R-3m，第 166

號)，其中 Li 在 3a 位點中，Ni、Co、及 Mn 隨機地放置於 3b 位點上，且氧原子在 6c 位點上（通常，NMC 化合物可表示為 $[\text{Li}]_{3a} [\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]_{3b} [\text{O}_2]_{6c}$ ）。然而本發明觀察到，經燒結的缺鋰前驅物具有陽離子混合之現象，其意謂在 Li 3a 位點（主要由 Li 原子填充之層內的位點）上存在大量的 Ni。此將申請專利範圍所主張之經燒結的缺鋰前驅物與在充電/放電期間所獲得的普通缺鋰材料區別開。後者基本上具有很少陽離子混合。通常，Li/M 之無序程度可藉由峰(003)之強度（峰(003)之強度稱為 I003）對 I104（=峰(104)強度）之強度比率粗略地估計，如在「J. Electrochem. Soc.140 (1993) 1862」中所指示。大的 I003 對 I104 之比率意謂低的 Li/M 之無序程度。陽離子混合之系統性研究由 Jeff Dahn 描述於 Solid State Ionics 44 (1990) 87-97 中。US 6,660,432 B2 給出此方法對於評估 Li 過量過渡金屬氧化物材料之 Li/M 之無序程度之延伸應用。該方法之概念起源於以下事實，當 Ni 原子佔據「Li 位點(Li site)」時，峰(101)之強度 I101 快速衰減，而峰(102)及峰(006)之結合強度（I102 及 I006）增強。因此，引入因子 R，其表示（I102 及 I006）對 I101 之比率。Dahn 之論文中顯示，在 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 材料中，R 因子隨 x 減小而快速增加，其中 1-x 係指陽離子混合程度。如下推斷出一式以表示 R 與 x 之間的關係：

$$R = \frac{4(1.6-x)^2}{3x^2}$$

所以陽離子混合程度(1-x)等同於 R，且可根據該式之 R 值判定。

[0023] 在本發明中，以上兩種方法用於評估經燒結的缺鋰前驅物及基於此等前驅物之最終產物之陽離子混合程度。比率 I003/I104 及 R 之值將在下文討論。據觀察，與最終產物相反，在經燒結的缺鋰前驅物中陽離子混合程度較高。亦給出一說明性實例以描述在以正常電池組循環程序充電期間所獲得的缺鋰材料中之陽離子混合結果，該缺鋰材料具有與本發明之經燒結的缺鋰前驅物類似的組成，但在陽離子混合方面具有顯著差異。

[0024] 本發明觀察到，直接燒結方法不可應用於製造高 Ni 過量 NMC 材料，而無過多可溶性鹼存在。在本文，高 Ni 過量意謂 Ni 過量之量大於 0.55。「說明性實例 1」顯示使用 Li_2CO_3 作為鋰源且在空氣氣氛下，藉由直接燒結以小規模所製備之 Ni 過量 NMC 粉末（NMC 622、NMC 7/1.5/1.5、及 NMC 811）。所有最終 NMC 粉末都具有高碳酸鋰含量，尤其是在 NMC 811 之情況之中。因此，高 Ni 過量 NMC 不能在空氣氣氛之條件下且使用 Li_2CO_3 作為鋰源經由直接燒結方法製造。若以小規模製備係困難或不可能的，則在高生產量之情況下以較大規模製備將係毫無希望的。這是因為，該反應包括 CO_2 之產生， CO_2 需要被氣相運走；且此動力學阻礙隨規模增加而變得更嚴重。

[0025] 如先前技術所提出，在無 CO_2 之氣氛下且使用 LiOH 作為鋰源，使用直接燒結方法之替代方案在高生產量之情況下亦不成功。「說明性實例 2」比較使用 LiOH 作為鋰源，在不同氣氛下（空氣、合成空氣、 O_2 ）的 NMC 811 直接燒製。據觀察，當在無 CO_2 之氣氛下進行直接燒結時，NMC 811 材料具有相對低的碳酸鋰含量。然而，當將藉由在 O_2 流下直接燒結來生產 NMC 811 進行規模擴大時，可溶性鹼問題再次變得棘手。如「說明性實例 3」中所述，在 O_2 （無 CO_2 ）下且使用 LiOH 作為前驅物，經由直接燒結生產出 2 kg NMC 811 材料。此 NMC 811 材料之可溶性鹼含量比以小規模(30 g)生產之樣本中之可溶性鹼含量高得多。相同問題亦發生在 NCA 材料之生產中，如「說明性實例 4」中所說明。當在直接燒結程序中加工較高量的摻合前驅物時，NMC/NCA 材料中之碳酸鋰含量增加。此外，陰極材料中高量的碳酸鋰可導致不良的循環能力，這在「說明性實例 5」中被證實。因此，對於大規模製造高 Ni 過量 NMC 材料而言，直接燒結方法不是一種有效的方法，即使是在 O_2 之條件下亦如此。大規模生產需要替代性的加工方法。

實驗介紹

[0026] 本發明提供一種前驅物以藉由雙重燒製方法製備高 Ni 過量 NMC。雙重燒製意謂，在兩個燒結步驟中有兩個不同的鋰化反應。第一燒結之意圖係製備經燒結的

缺 Li 前驅物，其允許在高盤裝載及低成本下製備具有高 Ni 過量之 NMC，如 NMC 811。以缺 Li 之化學計量將混合過渡金屬源（如混合氫氧化物）與氫氧化鋰摻合，缺 Li 之化學計量意謂在中間物 LiMO_2 中 Li:M 之比率小於 1。隨後在第二燒結中，將缺鋰前驅物與氫氧化鋰摻合，以將 Li:M 之比率校正成最終目標組成。在一實施例中，經由此雙重燒製方法以大規模生產獲得具有低可溶性鹼含量之 NMC 811，該雙重燒製方法在第 2 燒製期間在無 CO_2 之氣氛中使用經燒結的缺鋰前驅物。因此，本發明之使用經燒結的缺鋰前驅物及應用雙重燒製方法係高 Ni 過量 NMC 之有效率的製造方式。

[0027] 應注意，因為經燒結的缺鋰前驅物之低鋰對金屬之比率會導致高陽離子混合及電池之容量性能降級，所以其不能應用作為可充電的鋰離子電池組之最終陰極活性材料。在 *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11-12, A229-A232 (2008) 中，進一步詳述介於陽離子混合與容量性能之間的關係。該文獻說明，若 I_{003}/I_{104} 小於 1.2，則其意謂著有非所欲的陽離子混合發生。此種材料明顯地不可用作可充電的電池組中之陰極活性材料，且在本發明中，此類材料係陰極活性材料之前驅物。該文獻進一步說明，R 值 ($R = ((I_{102} + I_{006})/I_{101})$) 係六方次序之指標，且非常低的 R 值（諸如 0.36）指示晶格具有非常好的六方次序。在本發明中， >0.5 之 R 值指示僅前驅物材料係申請專利範圍所主張的。

[0028] 本發明觀察到，經燒結的缺鋰產物之性質強烈影響最終產物之性能。最終產物之可溶性鹼含量與製備經燒結的缺鋰前驅物之第 1 燒製期間的條件密切相關。例如，可適當選擇第 1 燒製溫度、燒結時間、盤裝載、及鋰對混合過渡金屬之比率，以獲得高品質之最終產物且具有高生產量。亦將顯示，第一燒結步驟之產物之結晶尺寸具有影響。在第一燒結之高溫下，經燒結的缺鋰前驅物之結晶尺寸係大的，且在可忽略的殘餘量的碳酸鋰之情況下，達成好的 NMC 之結晶化。因為第二燒結利用氫氧化鋰作為鋰源，且在無 CO₂ 之氣氛中進行，所以最終可溶性鹼含量主要來自中間產物中之碳酸鋰。因此，第一步驟中之合適的高燒結溫度會限制最終碳酸鋰之存在。然而，較高的溫度意謂較高的燒結成本。因為過高的溫度導致過大的結晶尺寸，而其再次導致不良的循環性能，所以不必利用過高的溫度。若燒結溫度過低，則難以在高生產量及低成本之情況下得到具有足夠低 Li₂CO₃ 雜質之經燒結的缺鋰前驅物。為了減少雜質，可應用較少的盤裝載、較長的燒結時間或較低的 Li:M 比率（M 之組成對應於最終產物中之金屬組成），但由於較少生產量、或在第二燒結步驟期間使用更多更昂貴的無 CO₂ 空氣之需要而增加生產成本。同樣地，如將在實例中所說明，對於缺鋰中間物材料中之低 Li:M 比率（諸如 0.4）而言，經燒結的餅之不同部分中之最終材料顯示結晶尺寸及粒徑分布之變化，導致非均質的最終產物，其因此係歸因於在第二燒結期間所應用的大量

鋰源。因此， Li_2CO_3 雜質不可藉由降低 Li:M 比率至極值來消除。

[0029] 在製備經燒結的缺鋰前驅物期間，即在第一燒結期間，氫氧化鋰對混合過渡金屬氫氧化物之摻合莫耳比率（Li:M 比率）可經調整，以避免中間產物中出現過多可溶性鹼。已發現到當 Li:M 比率低於某一閾限值時，中間產物中之碳酸鋰之量係極小的且幾乎恆定的。Li:M 比率可根據經最佳化的燒結溫度及偏好的短燒製時間來調整。基於上文考量及觀察，經最佳化的 Li:M 比率可在 0.6 至 0.95 之範圍內、或在 0.7 至 0.9 之範圍內。在第一燒結期間，燒製時間亦可經最佳化，以保證反應以最大程度向前進行。在一實施例中，對於 NMC 811 之大規模生產而言，包括加熱及冷卻之總燒製時間設定在 10 至 20 小時之範圍內。在第一燒結之後，獲得經燒結的缺鋰前驅物。該前驅物具有低 Li_2CO_3 雜質含量。在一實施例中，藉由 pH 滴定測定， Li_2CO_3 含量係 $<0.4 \text{ wt}\%$ 、或甚至是 $<0.35 \text{ wt}\%$ 。中間產物係單相鋰過渡金屬氧化物，其具有有序或無序的岩鹽晶體結構。咸信組成係 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1+x}\text{O}_2$ 。

[0030] 將經燒結的缺鋰前驅物用作製備用於可充電的鋰電池組之陰極材料之前驅物。該陰極材料係經良好結晶的鋰過渡金屬氧化物，其具有的 Li:M 比率高於中間物粉末之 Li:M 比率。該陰極材料係藉由第二燒結程序製備：將中間產物及 LiOH 或 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 之摻合物在氧化且無 CO_2 之氣氛（如氧氣）中進行燒製。實際上此類無 CO_2

之工業氣體總是含有非常少量的 CO₂，在純氧氣中係約 35 ppm。氣體中 CO₂ 含量之上限為 50 ppm 是實際可行的。

[0031] 下列實例更詳細地說明本發明。

說明性實例 1

[0032] 此實例呈現三種 NMC 材料，其等使用直接燒結方法以小規模製備。如下製備具有式 $\text{LiNi}_{0.4}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 之 NMC 622 粉末：將 100 g Li_2CO_3 及 MOOH（其中 $\text{M} = \text{Ni}_{0.4}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.4}\text{Co}_{0.2}$ ）之混合物藉由乾粉混合程序於立式單軸混合器中均質地摻合。將 10 g 摻合粉末裝載於坩堝中，在箱式爐內在空氣氣氛下以 700°C 燒結 48 小時。少量的樣本及長的燒製時間確保最終產物接近給定溫度及氣體壓力之熱力學平衡。在燒結之後，將粉末研磨且準備用於 pH 滴定測試。將上文所生產的樣本標記為 NMC P1.1。

[0033] 其次，在調適過之 MOOH 組成之情況下，亦經由與上文類似的步驟製備具有式 $\text{LiNi}_{0.55}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.3}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ （或 NMC 7/1.5/1.5）之 NMC 粉末、及 MMC 811 $\text{LiNi}_{0.7}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 。將所生產之具有式 $\text{LiNi}_{0.55}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.3}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 之樣本標記為 NMC P1.2，同時將具有式 $\text{LiNi}_{0.7}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 者標記為 NMC P1.3。

[0034] 圖 1 呈現此等 NMC 材料之 pH 滴定結果，其中對最終 NMC 樣本中的碳酸鋰之重量百分比進行繪圖。

三種 NMC 材料具有不同的 Ni 過量值：NMC P1.1 係 0.4，NMC P1.2 係 0.55，且 NMC P1.3 係 0.7。所有樣本均在相同的加工條件下製備。然而，所製備的粉末在鹼含量上有大的差別。可清楚得知，NMC P1.3 樣本具有的碳酸鋰之量比其他兩種樣本高得多。因此，在低鹼含量之情況下生產具有非常高 Ni 過量之 NMC P1.3 樣本係困難的，甚至在這種小規模下亦如此。至於其他兩種 NMC 材料，碳酸鋰含量小得多，且其等具有在空氣下以大規模製造之潛能。然而其等殘餘的碳酸鋰含量仍然過高，且當以大規模應用直接燒結時，其等碳酸鋰含量會增加至不可接受之位準，所以在空氣下直接燒結不可應用於高 Ni 過量 NMC 粉末之大規模生產，尤其是 P1.3 材料。

說明性實例 2

[0035] 此實例呈現 NMC 811 粉末，該等 NMC 811 粉末係使用 $\text{LiOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作為 Li 源，經由直接燒結方法以小規模生產。如下製備具有式 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.7}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.2}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$ 之 NMC 811 粉末：將 100 g LiOH 及 MOOH（其中 $\text{M} = \text{Ni}_{0.7}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.2}\text{Co}_{0.1}$ ）之混合物藉由乾粉混合程序均質地摻合。隨後將 30 g 摻合粉末裝載於坩堝中，在箱式爐中在空氣氣氛下以 810°C 燒結 12 小時。在燒結之後，將粉末研磨且準備用於 pH 滴定測試。將上文所生產的樣本標記為 P2.1。其他 NMC 811 樣本亦經由與上文相同的步驟製備，惟燒結氣氛之選擇不同：第二樣本係在合

成空氣氣氛中燒結，且標記為 P2.2，其中合成空氣係由 80% N₂ 及 20% O₂ 組成（且無 CO₂）。第三樣本係在純 O₂ 氣氛中燒結，且標記為 P2.3。

[0036] 圖 2 顯示三種 NMC 811 材料之 pH 滴定結果，其中對最終 NMC 樣本中的碳酸鋰之重量百分比進行繪圖。此等三種樣本全部經由直接燒結方法以小規模製備，且 Li 源係 LiOH。在上文之說明性實例 1 中顯示，因為在使用 Li₂CO₃ 作為 Li 源之情況下存在碳酸鋰，所以在空氣中直接燒結 NMC 811 係不可能的。在 P2.1 樣本中，將 Li 源改變成 LiOH，但是，無顯著的可溶性鹼含量之改善。因此，即使使用 LiOH 作為前驅物，NMC 811 也無法穩定地在空氣中生產。

[0037] 根據圖 2 可清楚得知，P2.1 樣本具有之碳酸鋰之量比其他樣本大四至五倍，且 P2.3 及 P2.2 樣本中之碳酸鋰含量相當接近。這種類似性可藉由 P2.3 及 P2.2 樣本之燒結期間使用無 CO₂ 之氣氛來解釋。因此，在 NMC 811 之直接燒結中需要供應無 CO₂ 之氣氛，以避免不可接受之可溶性鹼含量。

說明性實例 3

[0038] 此實例呈現 NMC 811 粉末，其經由使用直接燒結方法以大規模製備。NMC 811 粉末具有式 Li[Ni_{0.7}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{0.2}Co_{0.1}]O₂ 且如下製備：將 LiOH·2H₂O 及 MOOH（其中 M= Ni_{0.7}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_{0.2}Co_{0.1}）藉由乾粉混

合程序於 Henschel 混合器[®]中均質地摻合 30 mins。將 2 kg 粉末混合物在 830°C 下在 O₂ 氣氛下於室形爐中燒結 12 小時。燒結後，將經燒結的餅壓碎、分級、並過篩，從而獲得非黏聚的 NMC 粉末。將上文經燒結的 NMC 811 粉末標記為 P3。P3 最終產物之 pH 滴定顯示碳酸鋰含量係 0.453 wt%，該碳酸鋰含量被認為過高以致於不能獲得好的循環性能，因為高可溶性鹼含量通常導致不良的循環能力。上文說明性實例 2 顯示在 O₂ 氣氛下 NMC 811 之小規模直接燒結生產期間少量的碳酸鋰雜質。然而當將產物規模擴大至 2 kg 時，性能劣化。這指示，直接燒結方法不可應用於 NMC 811 (Ni 過量=0.7) 之大量生產，即使是在 O₂ 氣氛下且採用 LiOH 作為前驅物亦如此。必須開發另一種用於大量生產高 Ni 過量 NMC 且無過多可溶性鹼的方法。

說明性實例 4

[0039] 此實例呈現具有式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) 之陰極材料，其經由直接燒結方法如下製備：將 $\text{LiOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{OOH}$ 及 Al_2O_3 藉由乾粉混合程序於 Henschel 混合器[®]中均質地摻合 30 mins。將 1.5 kg 粉末混合物在 775°C 下在 O₂ 氣氛下於室形爐中燒結 12 小時。燒結後，將經燒結的餅壓碎、分級、並過篩，從而獲得非黏聚的 NMC 粉末。將上文所生產之材料稱為 P4.1。藉由將 P4.1 之盤裝載（盤中之摻合粉末之裝載重量）增

加至 2 kg 及 3 kg，吾等分別獲得 P4.2 及 P4.3 樣本。

[0040] 圖 3 顯示此等三種樣本中之碳酸鋰含量。P4.3 具有最大量的碳酸鋰，而 P4.1 含有最少量的碳酸鋰。據觀察，碳酸鋰含量隨盤裝載遞增而升高。盤裝載從 1.5 kg 至 2 kg，碳酸鋰含量加倍。因為盤裝載低，所以 P4.1 及 P4.2 之生產量相當小。對於正常的盤裝載而言，如 P4.3 中之每盤 3 kg，經燒結的產物含有 0.57 wt% 碳酸鋰，此碳酸鋰含量數值通常指示不良的循環性能。因此對於大規模應用而言，Al 摻雜的 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}]\text{O}_2$ 之直接燒結係不可行的，即使使用 LiOH 作為前驅物且在氧氣條件下亦如此。

說明性實例 5

[0041] 此實例呈現具有式 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.85}\text{Al}_{0.15}]\text{O}_2$ 之陰極材料，其經由與 NMC P4.1 相同的程序製備，惟將燒結溫度改變成 850°C。將該樣本標記為 P5。表 2 總結 NMC P5 之 pH 滴定及鈕扣型電池性能。根據之前所述之方案對基於此陰極材料之鈕扣型電池進行測試。25 個循環後，在 0.1C 下的容量衰退係約 0.2%，且在 1 C 下的容量衰退係約 0.3%。這意謂循環能力係不良的。同時，NMC P5 之碳酸鋰含量係相對高的 (>0.3 wt%)，且此高可溶性鹼含量通常導致不良的循環能力。

表 2 NMC P5 之 pH 滴定及鈕扣型電池性能

樣本	Li ₂ CO ₃ (wt%)	DQ1 (mAh/g)	Q _{fade0.1C} (%/100)	Q _{fade1C} (%/100)
P5	0.376	167.78	20.21	32.44

實例 1

[0042] 經由以下步驟，由經燒結的缺鋰前驅物以大規模製造具有式 LiMO_2 （其中 $\text{M} = \text{Ni}_{0.7}(\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_{0.2}\text{Co}_{0.1}$ ）之 NMC 粉末：

1)第 1 摻合：為了獲得缺鋰前驅物 $\text{Li}_{0.95}\text{M}_{1.05}\text{O}_2$ （其中 $\text{M} = \text{Ni}_{0.7}(\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_{0.2}\text{Co}_{0.1}$ ）之目標組成，將 4 kg $\text{LiOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 MOOH （其中 $\text{M} = \text{Ni}_{0.7}(\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_{0.2}\text{Co}_{0.1}$ ）藉由 Henschel 混合器[®]以正確的比例均質地摻合 30 mins。

2)第 1 燒結：將 3.5 kg 第一摻合步驟之混合物裝載於盤中，隨後在實驗性規模設備中在乾燥空氣下以 825°C 燒結 10 小時。以 40 L/min 的流率將乾燥空氣泵入該燒結設備中。在燒結之後，將經燒結之餅壓碎，且準備用於第二摻合步驟。第 1 燒結步驟所獲得之產物係經燒結的缺鋰前驅物，且標記為 E1p。

3)第 2 摻合：將步驟 2 中所獲得之經燒結的缺鋰前驅物與 10 mol% LiOH 摻合以將中間產物中之 Li 化學計量校正成最終目標組成 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}(\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_{0.2}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 。藉由 Henschel 混合器[®]進行摻合 30 mins。

4)第 2 燒結：將步驟 3)之混合物裝載於盤中，且切割成小方形物，隨後在實驗性規模設備中在氧氣下以 845°C

燒結 12 小時。以 1.5 L/min 的流率將氧氣泵入該燒結設備中。

5)後處理：燒結後，隨機選擇經燒結的餅之兩個小立方塊，以進行比較測試。將其餘經燒結的餅壓碎、分級、並過篩，從而獲得非黏聚的粉末。將上文所選擇的經燒結的餅之 NMC 樣本標記為 E1a 及 E1b。

對照實例 1

[0043] 經由實例 1 中之步驟以大規模製造具有式 LiMO_2 (其中 $M = \text{Ni}_{0.7}(\text{Ni}_{\frac{1}{2}} \text{Mn}_{\frac{1}{2}})_{0.2}\text{Co}_{0.1}$) 之 NMC 粉末，惟因為 Li 對 M 之摻合莫耳比率係 0.4，故經燒結的缺鋰前驅物之鋰對金屬之比率低。將缺鋰前驅物標記為 C1p。如同在實例 1 中，最終燒結後，隨機選擇經燒結的餅之兩個小立方塊，且進行進一步測試。將上文所選擇的經燒結的餅之 NMC 樣本標記為 C1a 及 C1b。

對照實例 2

[0044] 經由實例 1 中之步驟以大規模製造具有式 LiMO_2 (其中 $M = \text{Ni}_{0.7}(\text{Ni}_{\frac{1}{2}} \text{Mn}_{\frac{1}{2}})_{0.2}\text{Co}_{0.1}$) 之 NMC 粉末，惟第一燒結溫度低，即 700°C 。將該前驅物標記為 C2p。如同在實例 1 中，最終燒結後，隨機選擇經燒結的餅之兩個小立方塊，且進行進一步測試。將上文所選擇的經燒結的餅之 NMC 樣本標記為 C2a 及 C2b。

實例 1、對照實例 1、及對照實例 2 之性能及討論：

[0045] 表 3 針對經燒結的缺鋰前驅物及最終產物兩者總結先前實例中之樣本之結晶尺寸、粒徑分布及碳酸鋰含量。

表 3.實例 1、及對照實例 1、及對照實例 2 中之 NMC 樣本之性能

樣本	結晶尺寸 L (nm)	Li ₂ CO ₃ (wt%)	<3 μm (%)	D50 (μm)	D100 (μm)
E1p	75.42	0.32	0.000	12.900	41.190
E1a	-	0.139	0.000	13.740	43.960
E1b	-	0.150	0.000	13.460	44.830
C1p	13.54	0.23	0.094	13.485	50.532
C1a	-	0.163	1.600	17.988	72.206
C1b	-	0.126	0.021	13.205	50.532
C2p	17.99	0.53	0.805	12.821	50.532
C2a	-	0.289	0.000	12.800	44.870
C2b	-	0.499	0.020	12.810	50.530

[0046] 如上文所述，所有最終 NMC 產物均係經由雙重燒製方法製備，其等中之唯一差異係用於第 2 燒製之經燒結的缺鋰前驅物之種類：

a)當鋰對碳之莫耳比率低（如「對照實例 1」中之 0.4）時，C1a 及 C1b 之碳酸鋰含量非常低，類似於 E1a 及 E1b 中之值。然而，當關注到最終產物之 PSD 結果時，其等係不同的。E1a 及 E1b 之 <3 μm (%)、D50、及 D100 值相當類似，但是 C1a 及 C1b 之該等值相當不同。C1a 之 D100 係約 72 μm，而 C1b 之 D100 具有約 50 μm 之值。C1a 之 D50 係約 18 μm，而 C1b 之 D50 值係約 13

μm 。因此 C1a 及 C1b 之粒徑分布係相當不同的，這係大規模操作不可接受的。

[0047] 圖 4 顯示 E1a 及 E1b 之 PSD 圖譜：體積分率繪製成隨粒徑而變化。圖 5 顯示 C1a 及 C1b 之 PSD 圖譜，且圖 6 顯示 C2a 及 C2b 之 PSD 圖譜。當對這些圖進行比較時，相較於圖 4 及圖 6 中之兩種最終產物之間的高 PSD 一致性，圖 5 中之 C1a 與 C1b 之間的大差距係明顯的。這證實吾等在表 3 中之 PSD 參數之觀察。C1a 及 C1b 之不同的性能指示在第二燒製期間的非均質燒結。因為介於「實例 1」與「對照實例 1」之間的唯一差異係第 1 燒製中之鋰對金屬之莫耳比率，所以此非均質的現象係歸因於低的 Li:M 比率，其需要相對大量的 Li 源來校正 Li 之化學計量，從而促進第 2 燒製期間從經燒結的餅之 Li 離子之擴散及蒸發 (evaporation)，且最終導致最終產物之粒徑有大的差異。因此，為了避免此非均質的現象，獲得具有根據本發明之 Li:M 比率之經燒結的缺鋰前驅物係必要的。

b) 在第 1 燒製期間的不同燒結溫度導致缺鋰前驅物之結晶尺寸之變化。在根據本發明之燒結溫度下，NMC E1p 中間物樣本具有 75.42 nm 之相對大的結晶尺寸。當將燒結溫度降低 125°C 時，C2p 中間物樣本具有 17.99 nm 之小得多的結晶尺寸。結晶尺寸之減小遵循燒結溫度之降低，然而對應的最終 NMC 產物中之碳酸鋰含量遵循相反的趨勢。碳酸鋰含量由於高第一燒結溫度而減少：最終產物

E1a 及 E1b 具有比 C2a 及 C2b 低得多的碳酸鋰含量。

[0048] 圖 7 顯示 E1p 及 E1a 之 XRD 圖譜。標明布拉格峰(103)、(101)、(104)、及雙重峰(006, 102)。基於此等峰之強度，表 4 總結 NMC E1p 及 NMC E1a 樣本之 I003/I104 之比率及 R 因子。亦經由裏特沃爾德精算法 (Rietveld refinement) 分析此等兩種樣本之 XRD 圖譜，且於表 4 中總結諸如在 Li 位點上之 Ni 之百分比、晶胞體積、及 R_{布拉格} 之結果。R_{布拉格} 表示精算結果之可靠性，其中小 R_{布拉格} 值意謂好的擬合表現。樣本 E1p 及 E1a 之 R_{布拉格} 分別係 2.078 及 2.743，該等值足夠小以證實者兩種樣本之精算結果係可靠的。

表 4. E1p 及 E1a 之 XRD 結果

樣本	I003/I104	R 因子	在 Li 位點上之 Ni (%)	晶胞 vol (Å ³)	R _{布拉格}
E1p	0.9	0.61	7.35	101.91	2.078
E1a	1.05	0.42	2.10	101.46	2.743

[0049] 如上文所述，I003/I104 之比率反映出 Li 對過渡金屬之無序程度。大的 I003/I104 之值表示小的扭曲度。前驅物樣本 NMC E1p 具有小的 I003/I104 比率，其意謂在 NMC E1p 中存在較多陽離子混合，且有較多 Ni 在 Li 位點上。當比較 R 因子時可得到相同的觀察。與最終產物相反，經燒結的缺鋰前驅物具有較高的 R 因子。如在上文所提及之 Dahn 之論文中所討論，高 R 因子意謂 Li 及過渡金屬之高無序化。因此，在 NMC E1p 中之較高的 R 值證

實，在經燒結的缺鋰前驅物中存在較高百分比的在 Li 位點上之 Ni。精算結果亦顯示相同結論。NMC E1p 之在 Li 上之 Ni 之百分比比 NMC E1a 高得多。因此，經燒結的缺鋰前驅物具有較高程度的陽離子混合，該經燒結的缺鋰前驅物可清楚地與在充電/放電期間所獲得的之缺鋰樣本區分。

[0050] 如之前所討論，為了減小 NMC 811 最終產物中之碳酸鋰含量，獲得具有高結晶度之經燒結的缺鋰前驅物係必要的。此相依性之詳細研究顯示於圖 8 中，其繪示在各種溫度下燒結且具有在第一燒製期間的各種鋰對金屬之比率之經燒結的缺鋰前驅物之碳酸鋰含量及結晶尺寸。亦顯示基於此類經燒結的缺鋰前驅物之 NMC 811 最終產物之碳酸鋰含量。此圖中之所有樣本均使用實例 1 之雙重燒製方法製備，其中在第一燒結步驟中使用不同的第一燒結溫度及 Li/M 比率。在該圖中，圓圈符號表示缺鋰中間物之碳酸鋰含量，三角符號表示同一中間物之結晶尺寸，且菱形符號表示對應的 NMC 最終產物之碳酸鋰含量。這些符號之尺寸代表對應的參數之值，即符號之尺寸越大，參數具有之值越大。表 5 給出關於圖 8 中所繪製之資料之資訊。

[0051] 圖 8 包括以 0.6 至 0.95 之鋰對金屬之莫耳比率、以及 700°C 至 850°C 之第一燒製之燒結溫度之情況下所製備之經燒結的缺鋰前驅物。當鋰對金屬之莫耳比設定為 0.9，且燒結溫度從 700°C 至 850°C 變化時，三角符號變

得更大，而圓圈及菱形符號變得更小。這指示經燒結的缺鋰前驅物之結晶尺寸隨溫度遞增而增加，且經燒結的缺鋰前驅物及最終產物兩者中之碳酸鋰含量遵循相反的趨勢。當鋰對金屬之莫耳比率所具有之值不為 0.9 時，亦觀察到相同的結晶度之溫度相依性。因此，為了減小碳酸鋰含量，獲得具有高結晶度之經燒結的缺鋰前驅物係必要的。較佳的是，所選擇的組成之結晶尺寸 L 係介於 20 nm 與 80 nm 之間。當經燒結的缺鋰前驅物之結晶尺寸過高時，循環穩定性受到負面影響。當中間物之結晶尺寸過低時，最終產物中之碳酸鋰含量過高以致無法獲得好的循環能力。

表 5. 相依於 Li:M 比率及第 1 燒製期間之燒結溫度之經燒結的缺鋰前驅物之結晶尺寸

Li:M 比率	在第 1 燒製期間之 T	結晶尺寸 L (nm)
0.6	700°C	16.9
0.75		16
0.825		16.4
0.9		18
0.75	750°C	20.3
0.825		22.8
0.9		28.8
0.95		40
0.6	800°C	21.3
0.7		32
0.8		36.3
0.9		56.4
0.7	850°C	46.2
0.8		61.7
0.9		74.5

[0052] 如「說明性實例 5」中所解釋，NMC 陰極材料中之碳酸鋰之存在強烈影響循環穩定性。NMC 粉末中之高碳酸鋰含量導致基於 NMC 電池組中之不良循環能力。因此，為了避免不良的循環性能，減少最終產物中之碳酸鋰含量係必需的，且慮及上文之觀察，這意謂需要具有高結晶度之經燒結的缺鋰前驅物。

說明性實例 6 至 8

[0053] 這些實例顯示，當在空氣下製備 LiMO_2 （其中 $M = \text{Ni}_{0.836}\text{Co}_{0.147}\text{Al}_{0.017}$ ）時，則觀察到高的鹼含量。鹼含量隨 Li:M 比率而增加。如下製備說明性實例 P6、P7、及 P8：首先，將 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ 、及 Al_2O_3 混合，從而達成大致組成： $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.836}\text{Co}_{0.147}\text{Al}_{0.017}\text{O}_2$ 。分別將 P6、P7、及 P8 之「x」值調整至 0.98、1.00、及 1.02。隨後將混合物放在盤中，且在 775°C 下在空氣流下燒製 12 h。盤裝載非常低：120 g。將所得產物研磨並分級，且藉助於鹼含量滴定進一步表徵。可溶性鹼含量顯示於圖 9 中：當在空氣下製備產物時，儘管盤裝載非常低，但是鹼含量由於 Li:M 比率 ≥ 1 而顯著增加。

說明性實例 9

[0054] 此實例將顯示，當在 O_2 下製備 LiMO_2 （其中 $M = \text{Ni}_{0.836}\text{Co}_{0.147}\text{Al}_{0.017}$ ）時，獲得較低的鹼含量。然而此

程序具有低生產量及由 O_2 燒製所致的較高成本之缺點。如下製備說明性實例 9：將 $LiOH \cdot H_2O$ 、 $Ni_{0.85}Co_{0.15}(OH)_2$ 、及 Al_2O_3 混合，從而達成大致組成： $Li_{1.00}Ni_{0.836}Co_{0.147}Al_{0.017}O_2$ 。隨後將混合物放在盤中，且在 $775^\circ C$ 下在 O_2 流下燒製 12 h。盤裝載係 2.0 kg，其中摻合物密度係 0.82 g/cm^3 。氧氣流率係 $10 \text{ m}^3/\text{h/kg}$ 。將所得產物研磨並分級，且藉助於鹼含量滴定進一步表徵（參見圖 9）。將其標記為 P9。與 P6 至 P8 樣本相反，P9 達成相對低的鹼含量；但是 P9 之非常低的摻合物密度及高 O_2 流率導致不良的生產量及燒製的高總體成本。

實例 2

[0055] 此實例顯示，可使用根據本發明的雙重燒製程序製備 $LiMO_2$ （其中 $M = Ni_{0.836}Co_{0.147}Al_{0.017}$ ），以得到最終產物中之低碳酸鋰含量。此雙重燒製允許非常高的生產量及較低的程序成本。

1) 第 1 摻合：將 $LiOH \cdot H_2O$ 、 $Ni_{0.85}Co_{0.15}(OH)_2$ 、及 Al_2O_3 混合，從而獲得大致組成： $Li_xNi_{0.836}Co_{0.147}Al_{0.017}O_2$ 。在該實例中，「x」設定為 0.90。

2) 第 1 燒結：將混合物放在盤中，且在 $775^\circ C$ 下在空氣流下燒製 12 h。盤裝載係 3 kg，其中摻合物密度係 1.28 g/cm^3 。隨後將所得產物研磨並分級，且藉助於鹼含量滴定進一步表徵。將其標記為 E2p。

3)第 2 摻合：將經燒結的缺鋰前驅物與額外量的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 摻合，以調整組成至：
 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.836}\text{Co}_{0.147}\text{Al}_{0.017}\text{O}_2$ 。

4)第 2 燒結：隨後將混合物放在盤中，且在 775°C 下在 O_2 流下燒製 12 h。最終產物的 O_2 流率係 $5.7 \text{ m}^3/\text{h}/\text{kg}$ ，等同於 $4.0 \text{ m}^3/\text{h}/\text{kg}$ 混合物。因此 O_2 流率比說明性實例 9 中之 O_2 流率低 2.5 倍。盤裝載係 1.9 kg，其中摻合物密度係 $1.96 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

5)後處理：將所得產物研磨並分級，且藉由鹼含量滴定進一步表徵（參見圖 9）。將其標記為 E2。

[0056] 前文討論，相較於最終產物(E1)，經燒結的缺鋰前驅物(E1p)顯示出不同的陽離子混合之結果。此現象亦在實例 2 中觀察到。圖 10 顯示 E2p 及 E2 樣本之 XRD 圖譜。標明布拉格峰(103)、(101)、(104)、及雙重峰(006, 102)。基於此等峰之強度，表 6 總結樣本 E2p 及 E2 之 I003/I104 之比率及 R 因子。

表 6：Ex 2 之 I003/I104 比率及 R 因子。

樣本	I003/I104	R 因子
NMC E2p	0.98	0.59
NMC E2	1.16	0.44

[0057] I003/I104 之比率反映出 Li 對過渡金屬之無序程度。大的 I003/I104 之值表示小的扭曲度。關注到 E2p 及 E2 之 I003/I104 比率，可得出以下結論：在 E2p 中有

較多陽離子混合，且在 Li 位點上有較多 Ni。當比較 R 因子時可得到相同的觀察。與最終產物相反，經燒結的缺鋰前驅物具有較高的 R 因子。如在上文所提及之 Dahn 之論文中所討論，高 R 因子意謂 Li 及過渡金屬之高無序化。因此，在 E2p 中之較高的 R 值證實，在經燒結的缺鋰前驅物中存在較高百分比的在 Li 位點上之 Ni。

說明性實例 6 至 9 及實例 2 之比較

[0058] 如圖 9 中所示，相較於 P6 至 P9，E2p 及 E2 鹼之鹼含量非常低。此外，E2 之第 2 燒製所使用之 O₂ 流率比 P9 之燒製所使用之 O₂ 流率較低超過 2 倍。因此 E2 之兩步驟程序具有較高生產量之優點，且允許第二 O₂ 燒製步驟之成本大幅降低。

說明性實例 10

[0059] 此實例將顯示，缺鋰材料不合適於應用作為鋰離子電池組之最終陰極活性材料。這是由於低的鋰對金屬之比率導致高的陽離子混合、及不良的容量性能。以約 50 g 之小規模經由一步驟燒製直接製備一系列 Li_xMO₂ 粉末（其中 $M = \text{Ni}_{0.7}(\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_{0.2}\text{Co}_{0.1}$ 且 $0.7 < x < 1.1$ ）。停留溫度係 845°C，且將材料在 1.5 L/min 流率之氧氣下保持 12 小時。最終產物之鋰對金屬之 ICP 莫耳比率係 0.76、0.87、0.96、0.99、及 1.08。將樣本分別標記為 P10、P11、P12、P13、及 P14（P12 至 P14 係對照實例）。

[0060] 將這些粉末用作製備鈕扣型電池之陰極活性材料，且根據「測試條件之描述：a)鈕扣型電池測試」進行電化學測試。亦藉由 XRD 測試對粉末進行分析，且藉由裏特沃爾德方法經由「TOPAS 第 3 版」軟體對在 Li 上之 Ni (%) 原子佔據進行精算。亦根據「測試條件之描述：d) XRD 測試」對 I003/I104 峰強度及 R 之因子進行分析。

[0061] 表 7 顯示 XRD 結果（在 Li 上之 Ni (%)、I003/I104 因子、及 R 因子）、及鈕扣型電池結果（在第一循環中之充電容量(CQ1)及放電容量(DQ1)、以及由 CQ1 及 DQ1 所得之不可逆容量百分比(Qirr%)）。根據該表可得出以下結論：低的鋰對金屬之比率導致高的陽離子混合。具有 0.76 之 Li:M 之樣本得到最高的陽離子混合程度。就這些樣本而言，隨陽離子混合增加，容量 DQ1 減小且 Qirr% 增加。這在實踐上係非所欲的。在該等產物中，接近化學計量的樣本獲得最佳的容量性質。因此，具有 5% 或更多之鋰缺陷之缺鋰 Li_xMO_2 粉末 ($M = \text{Ni}_{0.7}(\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_{0.2}\text{Co}_{0.1}$) 不可應用為鋰離子電池組之陰極活性材料。根據本發明，使用具有 > 5% Li 缺陷之材料作為前驅物。對這些前驅物中添加額外的鋰，且進行額外的燒製，最終得到不具有鋰缺陷之用於可充電的電池組之陰極材料。

表 7：說明性實例 10 之鋰對金屬之比率、金屬混合、及鈕扣型電池資料。

樣本	Li:M (ICP)	在 Li 上之 Ni (%)	I003/I104	R	CQ1 (mAh/g)	DQ1 (mAh/g)	Qirr (%)
P10	0.76	0.168	0.7	0.9	157.05	106.14	32.43
P11	0.87	0.095	0.86	0.64	201.65	166.74	17.31
P12	0.96	0.045	1	0.48	221.83	192.00	13.45
P13	0.99	0.029	1	0.41	227.10	199.81	12.02
P14	1.08	0.017	1.09	0.38	219.68	191.40	12.87

發明摘要

※申請案號：105127703

※申請日：105年08月29日

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/13 (2010.01)

※IPC分類：*H01M 10/0525* (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於製備可充電的電池組之 Li 過渡金屬氧化物陰極之前驅物及方法

Precursor and method for preparing Li transition metal oxide cathodes for rechargeable batteries

【中文】

描述一種結晶前驅物化合物，其用於製造基於鋰過渡金屬之氧化物粉末，該基於鋰過渡金屬之氧化物粉末可用作鋰離子電池組中之活性正極材料，該前驅物具有通式 $\text{Li}_{1-a} ((\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{M}'_x)_{1-k} \text{A}_k)_{1+a} \text{O}_2$ ，其中 $x+y+z=1$ ， $0 < x \leq 0.2$ ， $0.55 < z \leq 0.90$ ，M' 係 Co 及 Al 之一或兩者，A 係摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ ，且 $0.05 \leq a \leq 0.40$ ，其中該前驅物具有 <1 之 I003/I104 積分強度比率，其中 I003 及 I104 係該結晶前驅物化合物之 XRD 圖譜之布拉格峰(003)及(104)之峰強度。亦描述一種用於製造正極材料之方法，該正極材料具有通式 $\text{Li}_{1+a'} \text{M}_{1-a'} \text{O}_2$ ，其中 $\text{M} = (\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{M}'_x)_{1-k} \text{A}_k$ ，其中 $x+y+z=1$ ， $0 < x \leq 0.2$ ， $0.55 < z \leq 0.90$ ，M' 係 Co 及 Al 之一或兩者，A 係摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ 且 $0.01 \leq a' \leq 0.10$ ，該正極材料係藉由在介於 750°C 與 950°C 之間的溫度 T 下，在無 CO₂ 之氧化氣氛中，燒結該結晶前驅物化合物，持續介於 6 hrs 與 36 hrs 之間的時間 t 來製造。

【英文】

A crystalline precursor compound is described for manufacturing a lithium transition metal based oxide powder usable as an active positive electrode material in lithium-ion batteries, the precursor having a general formula $\text{Li}_{1-a}((\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{M}'_x)_{1-k}\text{A}_k)_{1+a}\text{O}_{2r}$, wherein $x+y+z=1$, $0 < x \leq 0.2$, $0.55 < z \leq 0.90$, M' is either one or both of Co and Al, A is a dopant, $0 \leq k \leq 0.1$, and $0.05 \leq a \leq 0.40$, wherein the precursor has an integrated intensity ratio $I_{003}/I_{104} < 1$, wherein I003 and I104 are the peak intensities of the Bragg peaks (003) and (104) of the XRD pattern of the crystalline precursor compound. Also a method is described for manufacturing a positive electrode material having a general formula $\text{Li}_{1+a'}\text{M}_{1-a'}\text{O}_2$, with $\text{M} = (\text{Ni}_z(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_y\text{M}'_x)_{1-k}\text{A}_k$, wherein $x+y+z=1$, $0 < x \leq 0.2$, $0.55 < z \leq 0.90$, M' is either one or both of Co and Al, A is a dopant, $0 \leq k \leq 0.1$ and $0.01 \leq a' \leq 0.10$ by sintering the crystalline precursor compound in an oxidizing CO_2 -free atmosphere at a temperature T between 750 and 950°C, for a time t between 6 and 36 hrs.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1. 一種結晶前驅物化合物，其用於製造基於鋰過渡金屬之氧化物粉末，該基於鋰過渡金屬之氧化物粉末可用作鋰離子電池組中之活性正極材料，該前驅物具有通式 $\text{Li}_{1-a} ((\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{M}'_x)_{1-k} \text{A}_k)_{1+a} \text{O}_2$ ，其中 $x+y+z=1$ ， $0 < x \leq 0.2$ ， $0.55 < z \leq 0.90$ ，M'係 Co 及 Al 之一或兩者，A 係摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ ，且 $0.05 \leq a \leq 0.40$ ，其中該前驅物具有 <1 之 I003/I104 積分強度比率，其中 I003 及 I104 係該結晶前驅物化合物之 XRD 圖譜之布拉格峰(003)及(104)之峰強度。

2. 如請求項 1 之結晶前驅物化合物，其中該前驅物具有結合之布拉格峰(102,006)及布拉格峰(101)之強度之比率 R，其中 $R = ((I102 + I006)/I101)$ 且 $0.5 < R < 1.16$ 。

3. 如請求項 1 之結晶前驅物化合物，其具有 <0.4 wt% 之 Li_2CO_3 含量。

4. 如請求項 1 之結晶前驅物化合物，其中 $0.55 < z \leq 0.75$ 且 $0.12 \leq a \leq 0.25$ ，該前驅物具有以 nm 表示之結晶尺寸 L，其中 $20 \leq L \leq 80$ 。

5. 如請求項 1 之結晶前驅物化合物，其中 M'係 Co 且 $k=0$ ， $0 < x < 0.2$ ， $0.60 < z < 0.75$ 。

6. 如請求項 1 之結晶前驅物化合物，其中 $\text{M}' = \text{Co}_c \text{Al}_d$ ，其中 $75 \leq c \leq 95$ ， $c+d=100$ ，且 $y=0$ ， $k=0$ ， $0 < x < 0.2$ 且 $0.75 < z < 0.90$ 。

7. 如請求項 1 之結晶前驅物化合物，其中在 Li 3a 八

面體位點上之 Ni 原子之量係至少 4%。

8. 一種用於製備正極材料之方法，該正極材料具有通式

$\text{Li}_{1+a'} \text{M}_{1-a'} \text{O}_2$ ，其中 $\text{M} = (\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{M}'_x)_{1-k} \text{A}_k$ ，其中 $x+y+z=1$ ， $0 < x \leq 0.2$ ， $0.55 < z \leq 0.90$ ， M' 係 Co 及 Al 之一或兩者，A 係摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ 且 $0.01 \leq a' \leq 0.10$ ，該方法包含以下步驟：

-提供一種基於 M 之前驅物，其由金屬硫酸鹽與鹼之共沉澱製備；

-將該基於 M 之前驅物與 LiOH 及 LiOH.H₂O 之任一者混合，從而獲得第一混合物，由此該第一混合物中該 Li 對過渡金屬之比率係介於 0.60 與 0.90 之間，

-在介於 750°C 與 850°C 之間的溫度下在氧化氣氛中燒結該第一混合物，持續介於 8 hrs 與 36 hrs 之間的時間，從而獲得缺鋰前驅物粉末，

-將該缺鋰前驅物粉末與 LiOH 及 LiOH.H₂O 中之任一者混合，從而獲得第二混合物，

-在介於 750°C 與 950°C 之間的溫度下在氧化且無 CO₂ 之氣氛中燒結該第二混合物，持續介於 6 hrs 與 36 hrs 之間的時間。

9. 如請求項 8 之方法，其中在該第一混合物中的該 Li 對過渡金屬之比率係介於 0.75 與 0.90 之間。

10. 如請求項 8 之方法，其中該缺鋰前驅物粉末係如請求項 1 之粉末。

11. 如請求項 8 之方法，其中該第一混合物係在乾燥空氣中燒結，且該第二混合物係在氧氣中燒結。

12. 如請求項 8 之方法，其中該第二混合物係在介於 775°C 與 850°C 之間的溫度下燒結，持續介於 8 hrs 與 12 hrs 之間的時間。

13. 一種正極材料，其具有通式 $\text{Li}_{1+a} \text{M}_{1-a} \text{O}_2$ ，其中 $\text{M} = (\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{M}'_x)_{1-k} \text{A}_k$ ，其中 $x+y+z=1$ ， $0 < x \leq 0.2$ ， $0.55 < z \leq 0.90$ ，M' 係 Co 及 Al 之一或兩者，A 係摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ 且 $0.01 \leq a' \leq 0.10$ ，該正極材料係藉由在介於 750°C 與 950°C 之間的溫度 T 下，在無 CO_2 之氧化氣氛中，燒結如請求項 1 之結晶前驅物化合物，持續介於 6 hrs 與 36 hrs 之間的時間 t 來製備。

14. 一種正極材料，其具有通式 $\text{Li}_{1+a} \text{M}_{1-a} \text{O}_2$ ，其中 $\text{M} = (\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{M}'_x)_{1-k} \text{A}_k$ ，其中 $x+y+z=1$ ， $0 < x \leq 0.2$ ， $0.55 < z \leq 0.90$ ，M' 係 Co 及 Al 之一或兩者，A 係摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ 且 $0.01 \leq a' \leq 0.10$ ，該正極材料係藉由兩個連續的鋰化反應製備，其中該第一鋰化反應產生如請求項 1 之前驅物化合物，且該第二鋰化反應係在無 CO_2 之氣氛中進行。

15. 一種正極材料，其具有通式 $\text{Li}_{1+a} \text{M}_{1-a} \text{O}_2$ ，其中 $\text{M} = (\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{M}'_x)_{1-k} \text{A}_k$ ，其中 $x+y+z=1$ ， $0 < x \leq 0.2$ ， $0.55 < z \leq 0.90$ ，M' 係 Co 及 Al 之一或兩者，A 係摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ 且 $0.01 \leq a' \leq 0.10$ ，該正極材料係藉由兩個連續的鋰化反應製備，其中該第一鋰化反應產生中間化

合物，該中間化合物相對於該正極材料係缺鋰的，且該第二鋰化反應係在無 CO₂ 之氣氛中進行。

16. 如請求項 14 之正極材料，其具有 <0.4 wt% 之 Li₂CO₃ 含量。

17. 一種結晶化合物用於製造基於鋰過渡金屬之氧化物粉末之用途，該基於鋰過渡金屬之氧化物粉末可用作鋰離子電池組中之活性正極材料，其中該結晶化合物具有通式 $\text{Li}_{1-a} ((\text{Ni}_z (\text{Ni}_{1/2} \text{Mn}_{1/2})_y \text{M}'_x)_{1-k} \text{A}_k)_{1+a} \text{O}_2$ ，其中 $x+y+z=1$ ， $0 < x \leq 0.2$ ， $0.55 < z \leq 0.90$ ，M' 係 Co 及 Al 之一或兩者，A 係摻雜劑， $0 \leq k \leq 0.1$ ，且 $0.05 \leq a \leq 0.40$ ，其中該化合物具有 <1 之 I003/I104 積分強度比率，其中 I003 及 I104 係該化合物之 XRD 圖譜之布拉格峰(003)及(104)之峰強度。

圖式

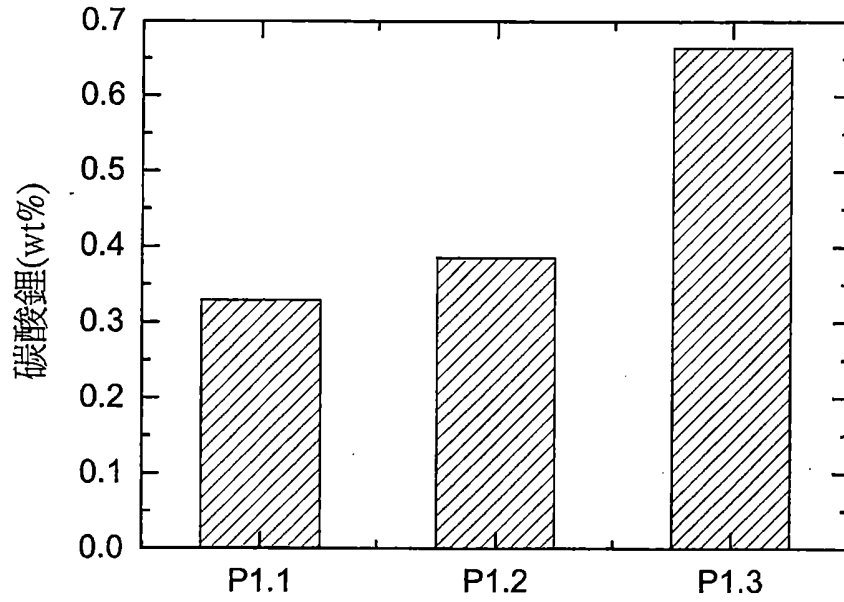


圖 1

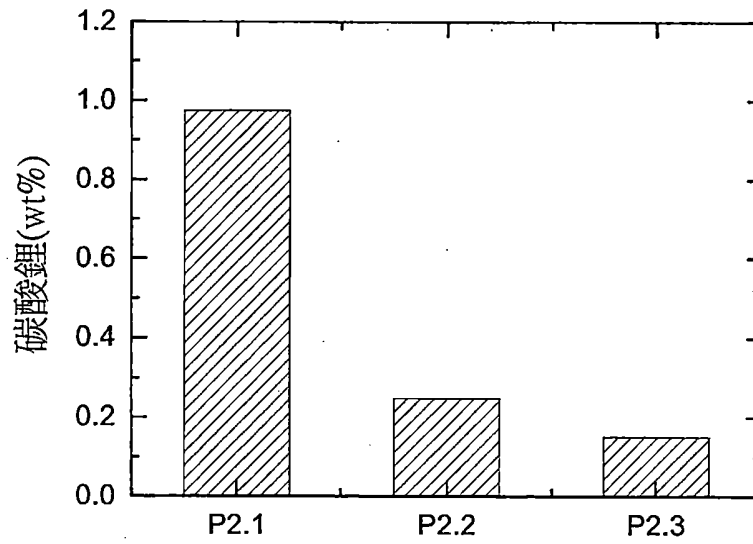


圖 2

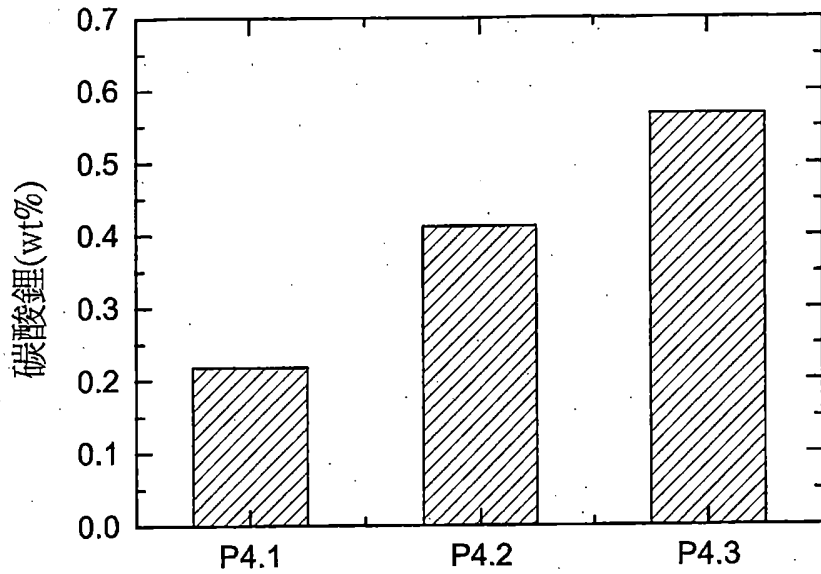


圖 3

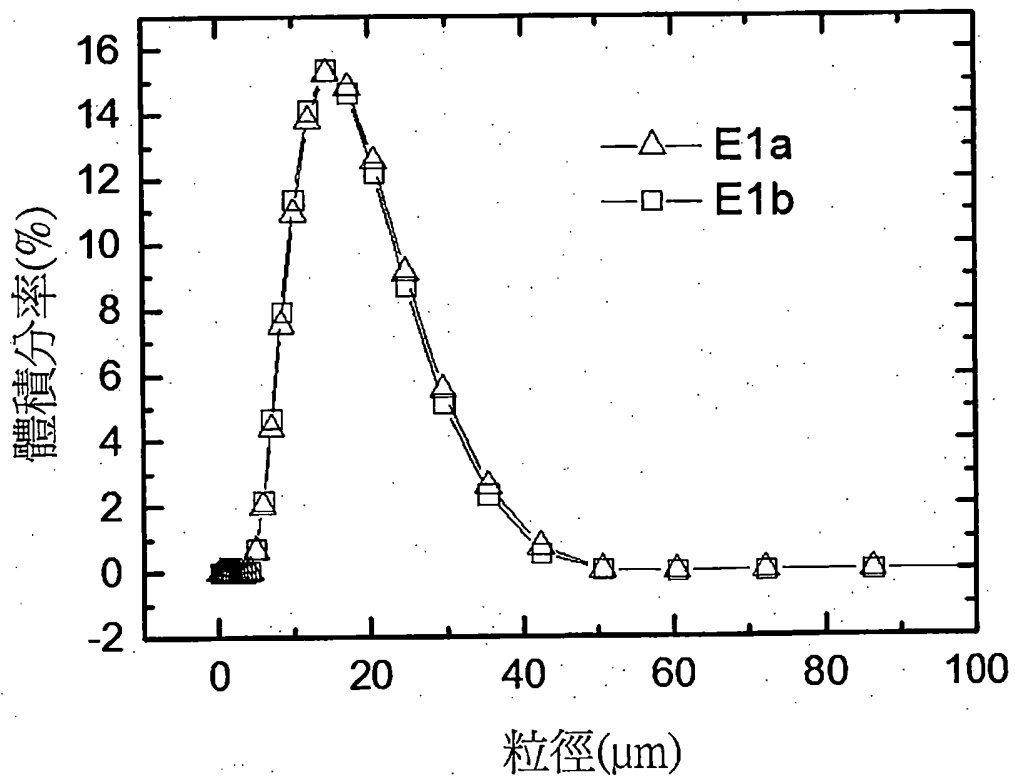


圖 4

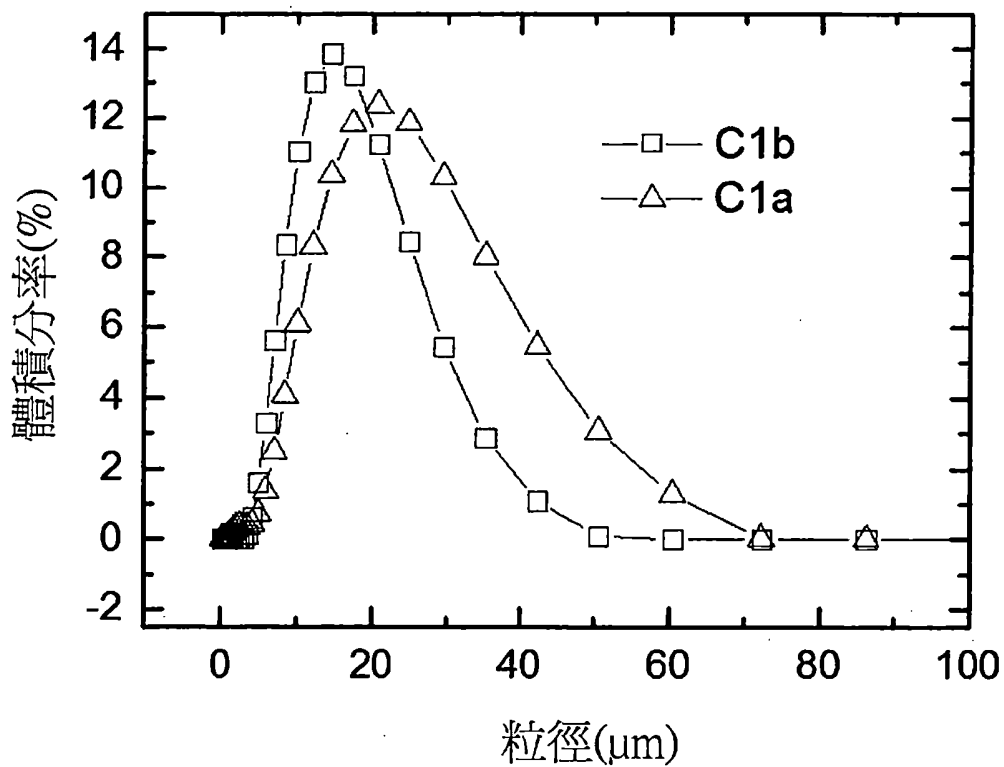


圖 5

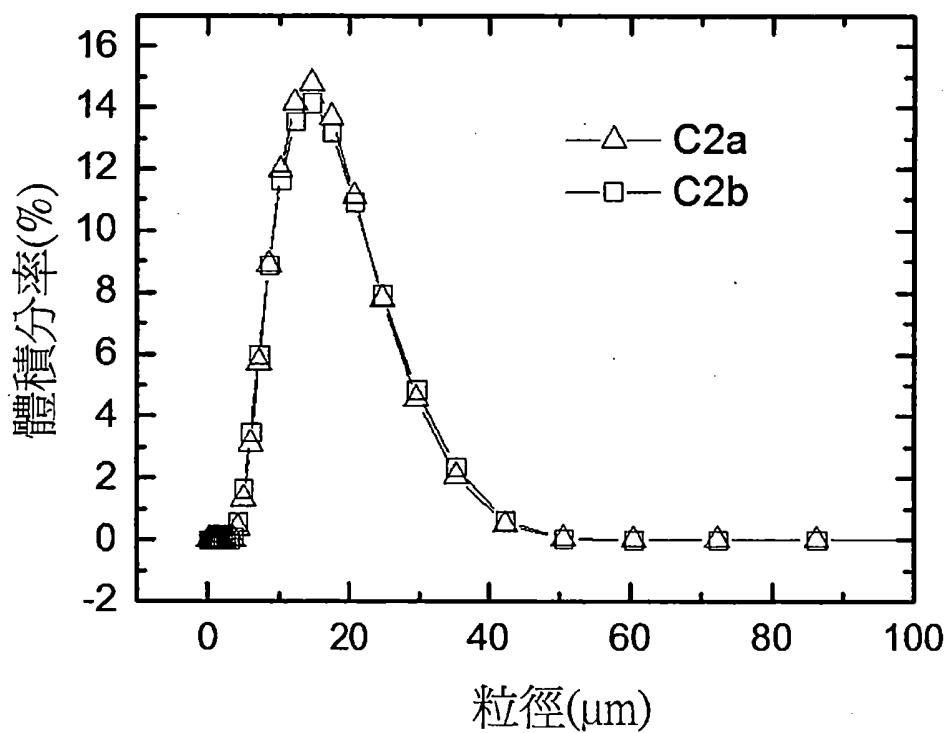


圖 6

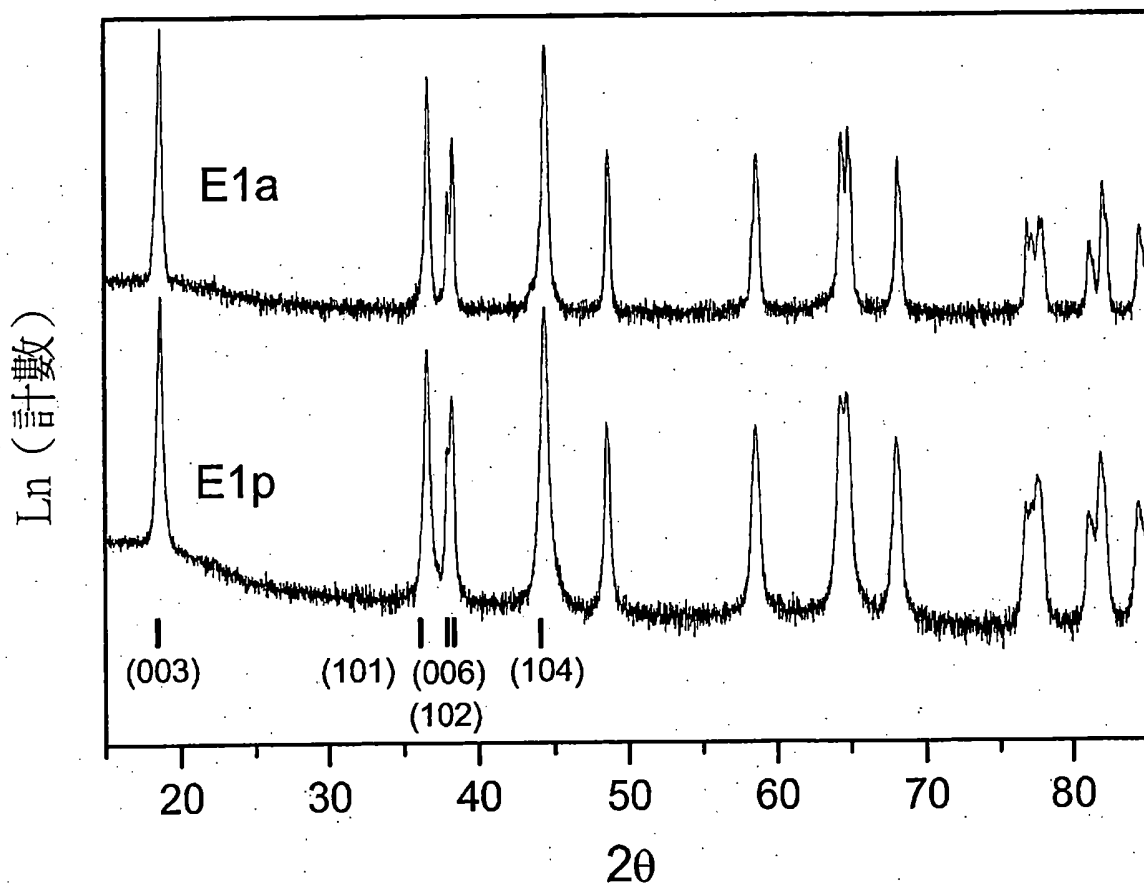


圖 7

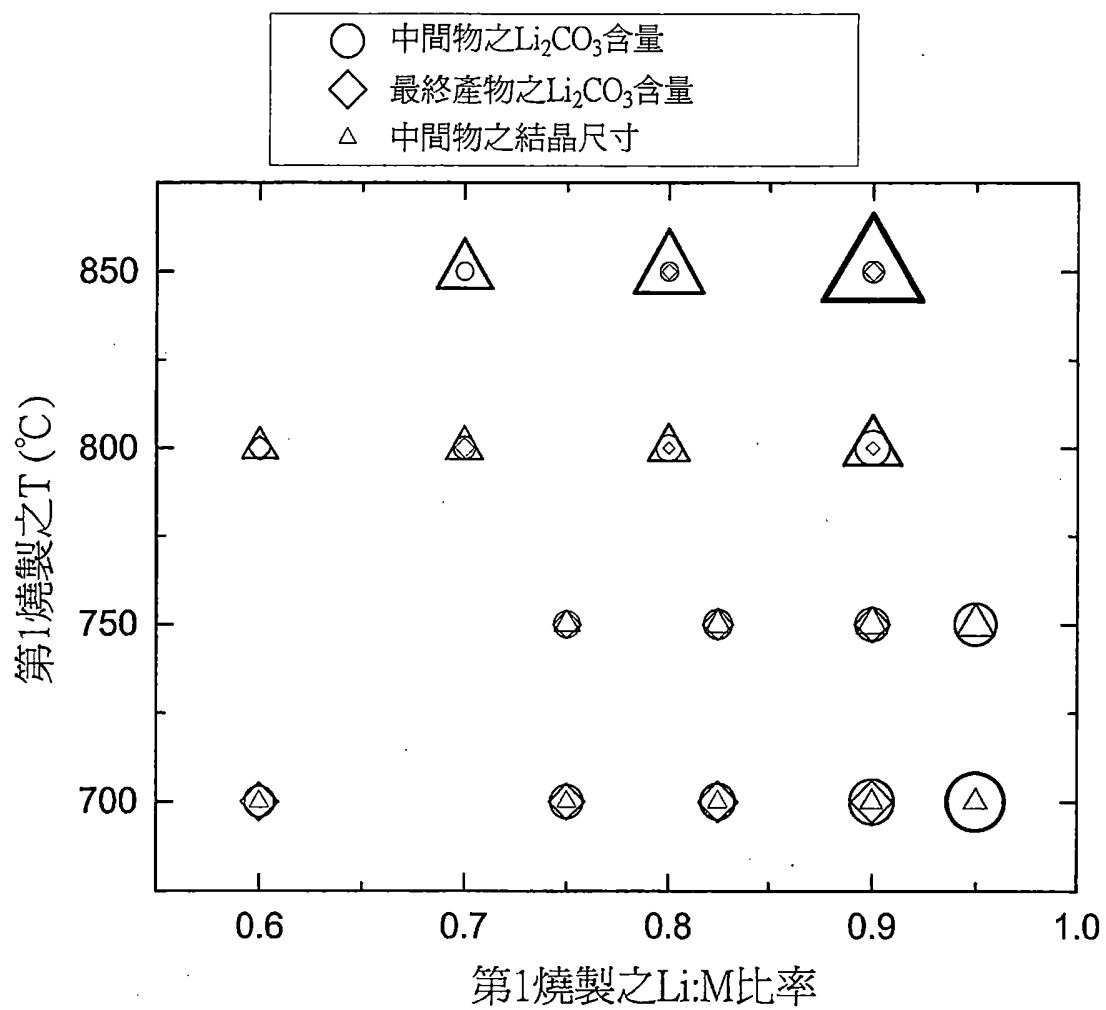


圖 8

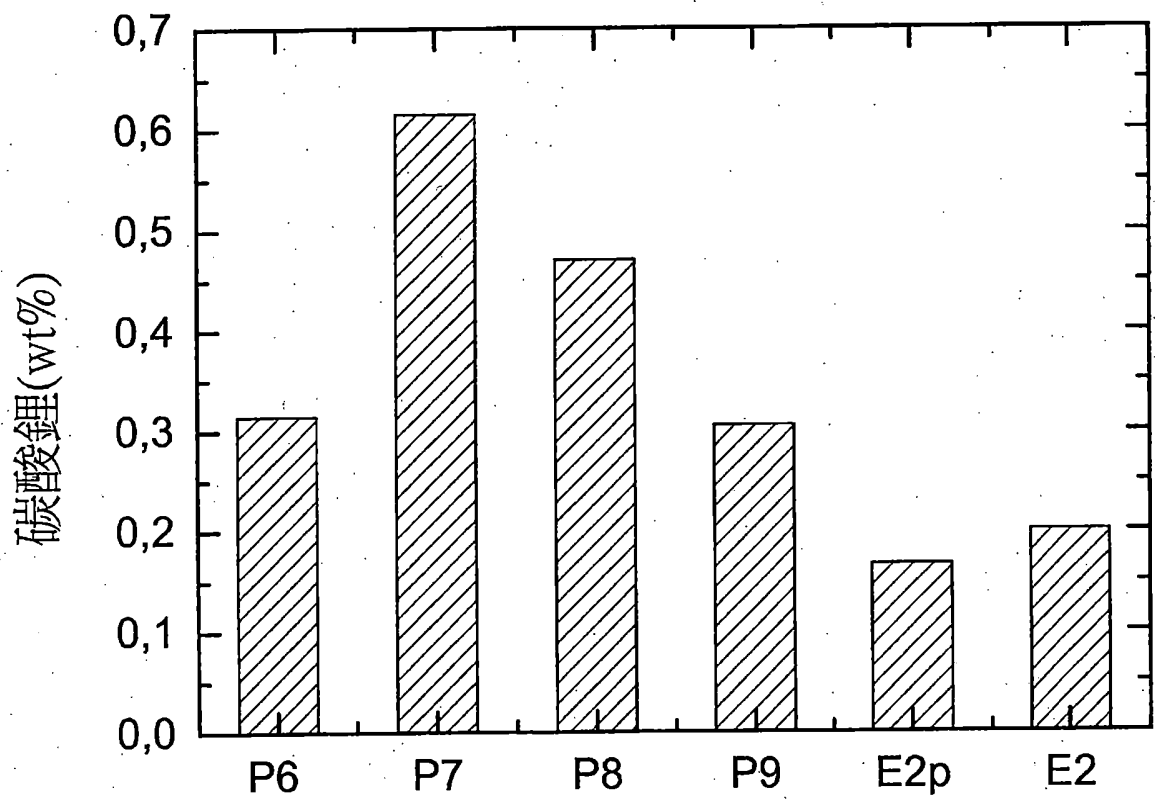


圖 9

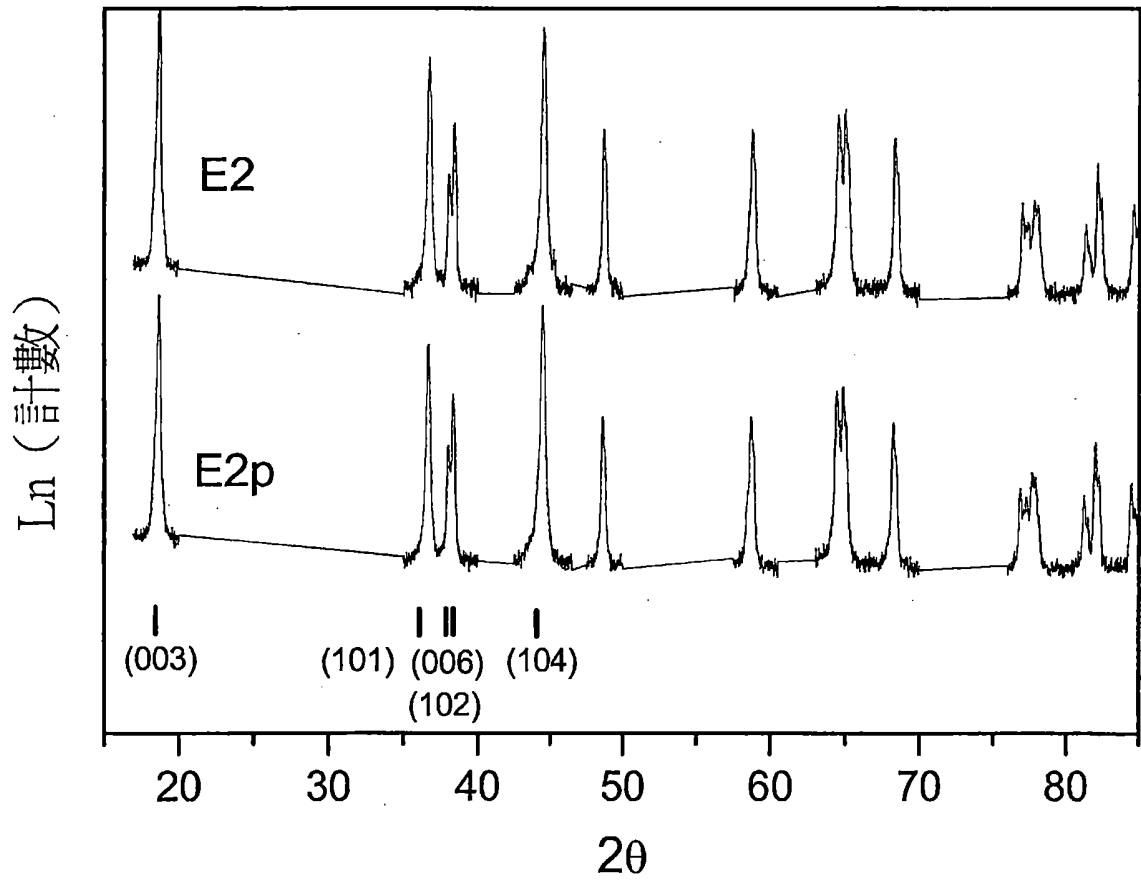


圖 10