



(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 I778405 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：109128773

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 24 日

(51)Int. Cl. : H01M4/525 (2010.01)

C01B25/02 (2006.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2019/08/27

歐洲專利局

19193755.6

(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 I277605

TW I630750

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：5 共 29 頁

(54)名稱

塗覆有熱解製造的含鋇氧化物之混合鋰過渡金屬氧化物

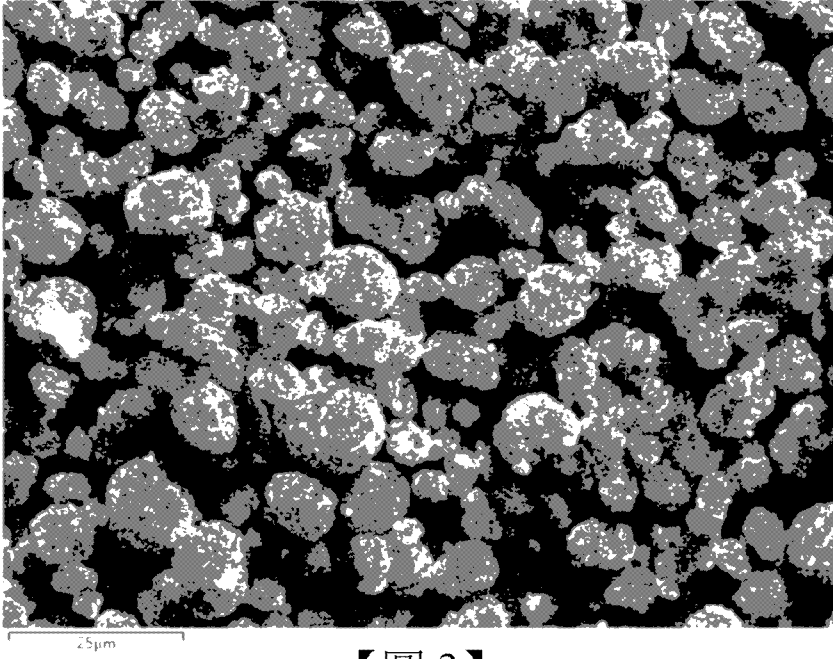
(57)摘要

一種製造經塗覆之混合鋰過渡金屬氧化物的方法，其中混合鋰過渡金屬氧化物及熱解製造之二氧化鋇及/或熱解製造之包含鋇的混合氧化物係利用具有每公斤該混合鋰過渡金屬氧化物 0.05 至 1.5 kW 之比電功率(specific electric power)的電動混合單元進行乾混合；可藉由此方法獲得之經塗覆之混合鋰過渡金屬氧化物；用於鋰電池組之陰極以及包含該等經塗覆粒子之鋰電池組。

Process for producing a coated mixed lithium transition metal oxide, wherein a mixed lithium transition metal oxide 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 having a specific electrical power of 0.05 – 1.5 kW per kg of the mixed lithium transition metal oxide; coated mixed lithium transition metal oxide obtainable by this process; cathode for a lithium battery and lithium battery comprising such coated particles.

指定代表圖：

ZrO₂系



【圖 3】



I778405

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

塗覆有熱解製造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 COATED WITH
PYROGENICALLY PRODUCED ZIRCONIUM-CONTAINING
OXIDES

【中文】

一種製造經塗覆之混合鋰過渡金屬氧化物的方法，其中混合鋰過渡金屬氧化物及熱解製造之二氧化鋇及/或熱解製造之包含鋇的混合氧化物係利用具有每公斤該混合鋰過渡金屬氧化物0.05至1.5 kW之比電功率(specific electric power)的電動混合單元進行乾混合；可藉由此方法獲得之經塗覆之混合鋰過渡金屬氧化物；用於鋰電池組之陰極以及包含該等經塗覆粒子之鋰電池組。

【 英文 】

Process for producing a coated mixed lithium transition metal oxide, wherein a mixed lithium transition metal oxide 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 having a specific electrical power of 0.05 – 1.5 kW per kg of the mixed lithium transition metal oxide; coated mixed lithium transition metal oxide obtainable by this process; cathode for a lithium battery and lithium battery comprising such coated particles.

【指定代表圖】第(3)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】

塗覆有熱解製造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 COATED WITH
PYROGENICALLY PRODUCED ZIRCONIUM-CONTAINING
OXIDES

【技術領域】

本發明係關於一種製造經塗覆之混合鋰過渡金屬氧化物的方法；可藉由此方法獲得之經塗覆之混合鋰過渡金屬氧化物；用於鋰電池組之陰極以及包含該等經塗覆之金屬氧化物之鋰電池組。

【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之裝置，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漸提高。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該效能的損失。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性(surface transformation)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初始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引起晶格畸變。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非所欲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粒子。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，乾燥且鍛燒該經塗覆的粒子。

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：將過渡金屬前驅物與具有小於1 μm 之平均粒度的氧硝酸鋯(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(實例5)顯示該過渡金屬前驅物與藉由Aldrich Co供應之具有小於1 μm 之平均粒徑的二氧化鋯(IV)混合且在700°C下鍛燒所得之經塗覆的CAM。藉由SEM顯微術對這些材料的分析顯示：在該塗料中存在之 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之塗料中的用途。

CN 105161710 A揭示CAM，其包含過渡金屬混合氧化物核心和具有粒度5至100 nm的氧化鋁或氧化鋯的塗層。因此，在實例4中，粒度3 μm 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 粒子之層，該 ZrO_2 粒子具有主要單斜晶體結

構。因此，在實例1中，具有 $D_{50}=10\text{ }\mu\text{m}$ 之中值粒度之式 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粒子的前驅物與具有 $D_{50}=27\text{ nm}$ 之中值粒度的 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中值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，所給之中值粒度係關於 ZrO_2 之一級粒子。此種小的一級粒子通常被凝集且黏聚以在 μm 範圍中形成更大的粒子。

在Journal of the Chinese Institute of Engineers, Vol. 28, No.7, pp 1139-1151 (2005)中揭示： LiCoO_2 粉末可以具有500-600 nm平均粒度之 ZrO_2 塗覆，其係藉由使用溶膠-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，將 LiCoO_2 粉末與 ZrO_2 之乙醇分散液用超音波振盪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，已經報告一些包含鋯之混合金屬氧化物是用於鋰電池組中。

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°C 下加熱20小時以形成鋰正極材料。由此製備程序

顯而易見的是：僅 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.07}\text{O}_{12.0105}$ 之大尺寸燒結粒子能用在本實例中。

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其循環效能。然而，改良電池組之長壽命的實際方式常受限。因此，在二氧化鋯之情況下，使用市售奈米尺度的 ZrO_2 粒子常導致在核心陰極材料表面上不均勻分布及大的黏聚 ZrO_2 粒子(關於此一實例參見圖 2)，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改良或沒有改良。

【發明內容】

本發明所解決之問題是提供用於鋰電池組中之作為陰極材料之改質的混合鋰過渡金屬氧化物(尤其是高鎳 NMC 類型)。此種改質的陰極材料應比未改質的材料提供更高的循環穩定性。

在整個透徹實驗過程中，訝異地發現：熱解製造之二氧化鋯或熱解製造之包含鋯的混合氧化物可成功地用於塗覆混合鋰過渡金屬氧化物而可應用以作為該鋰電池組之陰極。

本發明提供一種製造經塗覆之混合鋰過渡金屬氧化物的方法，其中混合鋰過渡金屬氧化物及熱解製造之二氧化鋯及/或熱解製造之包含鋯的混合氧化物係利用具有每公斤該混合鋰過渡金屬氧化物 0.05 至 1.5 kW 之比電功率 (specific electric power) 的電動混合單元進行乾混合。

「電動混合單元」一詞在本發明之背景下，係關於藉由供應電能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，亦即例如基本上是乾粉末被混合在一起。然而，可能有微量水氣或一些除了水以外的液體存在於該混合原料中或這些包括結晶水。較佳地，該混合鋰過渡金屬氧化物及該熱解製造之二氧化鋯及/或該熱解製造之包含鋯的混合氧化物的混合物含有低於5重量%，更佳地低於3重量%、更佳地低於1重量%之水及/或其他液體。

本發明之乾混合方法比牽涉濕塗覆(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牽涉溶劑之使用，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。

若所用之比電功率低於每公斤該混合鋰過渡金屬氧化物0.05 kW，則此使該二氧化鋯或該包含鋯之混合氧化物不均勻分布，而不能與該鋰過渡金屬氧化物的核心材料堅固地結合。

每公斤該混合鋰過渡金屬氧化物高於 1.5 kW 之比電功率導致較差的電化學性質。此外，該塗料會有變脆且容易斷裂的風險。

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 至 5 kW 之標稱功率的實驗室規模之混合單元或具有 10 至 1000 kW 之標稱電功率的用於生產規模之混合單元。該標稱電功率是在名牌上該混合單元的最大絕對電功率。

同樣可能在廣範圍內(例如自 0.1 L 至 2.5 m³)改變該混合單元之容積。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 至 2.5 m³ 之容積的用於製造規模的混合單元。

「該混合單元之容積」一詞在本發明之背景下，是指能將待混合之物質放置於其中之電動混合單元室的容積。

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 至 30 m/s(更佳地 10 至 25 m/s)之混合工具的速度產生最佳結果。「混合工具」一詞在本發明之背景下，是指在該混合單元中的任何物體，其能被移動(例如轉動或搖動等)，且因此將該混合單元之內容物混合。此種混合工具之實例是不同形式之攪拌器。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。

該混合之後接著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，該熱解製造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：關於該氧化鋯與該混合鋰過渡金屬氧化物的黏附的最佳結果是在該二氧化鋯和該包含鋯之混合氧化物具有 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更佳地 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 及最佳地 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 之 BET 表面積時獲得。該 BET 表面積能根據 DIN 9277:2014，藉由根據布厄特程序 (Brunauer-Emmett-Teller procedure) 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製造的，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)製造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(較佳地為氯化鋯)開始製造。ZrCl₄及若適用，其他金屬前驅物可被蒸發，所得之蒸氣在燃燒器之混合單元中單獨地或與載劑氣體(例如氫)一同與其他氣體(亦即空氣、氧、氮及氫)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)使該熱氣和該固態產物冷卻，然後該固態產物由該氣體移除。

藉由噴焰熱解方法製造該二氧化鋯和該包含鋯之混合

氧化物所用之較佳Zr金屬前驅物是羧酸鋇，尤其是具有6至9個碳原子之脂族羧酸的羧酸鋇，例如2-乙基己酸鋇。

製造該鋇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、三級丁醇、2-丙酮、2-丁酮、乙醚、三級丁基甲基醚、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所用之熱解製造之二氧化鋇及熱解製造之包含鋇的混合氧化物是呈凝集的一級粒子形式，其較佳具有5至100 nm、更佳地10至90 nm，還更佳地20至80 nm之一級粒子之數目中值直徑，如藉由過渡電子顯微術(TEM)所測定。此數目中值直徑能藉由計算TEM所分析之至少500個粒子的平均尺寸而測定。

熱解製造之二氧化鋇和熱解製造之包含鋇的混合氧化物的凝集體的中值直徑經常是約10至1000 nm，該黏聚體之中值直徑經常是1至2 μm。這些中值數值能在合適的分散液中(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可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，該二氧化鋇及/或該包含鋇之混合氧化物的中值粒徑 d_{50} 是10至150 nm，更佳地20至130 nm，還更佳地

30至120 nm，如在25℃下將由5重量%之該等粒子和95重量%之0.5 g/L之焦磷酸鈉的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，在根據本發明之方法中所用之熱解製造之二氧化鋯及熱解製造之包含鋯的混合氧化物之特徵較佳在於高分散性，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破壞且可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至1.2，更佳是0.5至1.1，還更佳是0.6至1.0，如在25℃下將由5重量%之該粒子和95重量%之0.5g/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，在根據本發明之方法中所用之熱解製造之二氧化鋯及熱解製造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} 係普遍被用於將給定樣本之累積粒徑分布特徵化。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鋯形式之鋯化合物。二氧化鋯之比例以 ZrO_2 計可係 1 至 4 重量 %。在本發明中所用之二氧化鋯和包含鋯之金屬氧化物較佳含有比例小於 10 ppm 的元素 Cd、Ce、Fe、Na、Nb、P、Ti、Zn 以及比例小於 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 $Li_xLa_3Zr_2M_yO_{8.5+0.5x+z}$ ，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 $M=Al$ 、Sc、V 及 Y， $z=1.5y$ ；

對於 $M=Ba$ 、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。

在根據本發明之方法中較佳所使用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 $0.3 \leq x \leq 0.9$ ， $0 \leq y \leq 0.45$ ， $0 \leq z \leq 0.4$ 。

通式 LiMO_2 之混合鋰過渡金屬氧化物能進一步摻雜有至少一種其他金屬氧化物，特佳摻雜有氧化鋁及/或氧化鋇。

該經塗覆之混合鋰過渡金屬氧化物較佳具有 2 至 20 μm 之數目中值粒徑。數目中值粒徑可根據 ISO 13320:2009，藉由雷射繞射粒度分析來測定。

相對於該混合鋰過渡金屬氧化物及該二氧化鋇及/或該包含鋇之混合氧化物的所用混合物的總重量，該二氧化鋇及/或該包含鋇之混合氧化物的比例是 0.05 重量% 至 5 重量%，更佳是 0.1 重量% 至 2 重量%。

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所得的有益效果。

該經塗覆之混合鋰過渡金屬氧化物較佳具有10至200 nm之塗層厚度，如藉由TEM分析所測定的。

本發明進一步提供一種經塗覆之混合鋰過渡金屬氧化物，其含有熱解製造之二氧化鋯及/或熱解製造之包含鋯之混合氧化物，在該混合鋰過渡金屬氧化物的表面上，具有10 nm至150 nm，較佳具有20 nm至130 nm，更佳具有30 nm至120 nm之數目平均粒度 d_{50} 。在經塗覆之混合鋰過渡金屬氧化物中，該熱解製造之二氧化鋯及/或該熱解製造之包含鋯之混合氧化物之數目平均粒度 d_{50} 能藉由過渡電子顯微術(TEM)分析所測得且對應於本發明之方法所用之熱解製造之二氧化鋯及/或熱解製造之包含鋯之混合氧化物的中值粒度 d_{50} 值，其能在25°C下將由5重量%之該粒子和95重量%之0.5g/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。

本發明之經塗覆的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。

在根據本發明之方法的較佳具體例中，上述的該經塗覆的混合鋰過渡金屬氧化物、該熱解製造的二氧化鋯及/或該熱解製造的包含鋯的混合氧化物的進一步較佳特徵，在根據本發明之經塗覆的混合鋰金屬氧化物方面，也分別

是該經塗覆的混合鋰過渡金屬氧化物、該熱解製造的二氧化鋯及/或該熱解製造的包含鋯的混合氧化物的較佳特徵，不管其是否藉由本發明之方法製造。

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經塗覆的混合鋰過渡金屬氧化物或可藉由本發明之方法獲得之經塗覆的混合鋰過渡金屬氧化物。

該鋰電池組之正極(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插置/提出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。

本發明也提供一種鋰電池組，其包含該經塗覆之混合鋰過渡金屬氧化物或可藉由根據本發明之方法獲得之經塗覆的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(separator)及包含鋰鹽或鋰化合物的電解質。

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插置/提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。

該鋰電池之電解質能含有鋰鹽。此種鋰鹽實例包括六氟磷酸鋰(LiPF_6)、雙 2-(三氟甲基磺基)磺亞胺鋰(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請求項 12 或 13 之經塗覆的混合鋰過渡金屬氧化物在鋰電池組之活性正極材料中的用途。

【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 所製備之塗覆有 ZrO_2

之 NMC 上的 Zr(白色)的 SEM-EDX 測繪(mapping)。

[圖 4]顯示塗覆有「奈米 ZrO_2 」之 NMC 的分析結果。

[圖 5]顯示僅「奈米 ZrO_2 」之細 ZrO_2 粒子被黏附至 NMC 粒子表面。

【實施方式】

原料

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 表面積的市售「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 提供市售混合鋰鎳錳鈷氧化物粉末 NMC(7-1.5-1.5)(PLB-H7 型)，其具有 0.30 至 0.60 m^2/g 之 BET 表面積、中等粒徑 $d_{50}=10.6\pm 2 \text{ }\mu\text{m}$ (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 」粉末之粒度分布，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 ($d_{10}=0.06014\ \mu\text{m}$ 、 $d_{50}=0.07751\ \mu\text{m}$ 、 $d_{90}=0.11406\ \mu\text{m}$ 、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 ($d_{10}=0.10769\ \mu\text{m}$ 、 $d_{50}=3.16297\ \mu\text{m}$ 、 $d_{90}=5.80804\ \mu\text{m}$ 、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 NMC 粉末 (217.8 g) 與 2.2 g (1.0 wt%) 之該煙製 ZrO_2 粉末，首先以 500 rpm (比電功率：350 W/kg NMC) 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 NMC、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 NMC 粒子被 ZrO_2 乾塗覆。

該經塗覆之 NMC 粒子顯示 10 至 200 nm 之 ZrO_2 塗層厚度，如藉由 TEM 分析所測定的。

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 之混合鋰過渡金屬氧化物的

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 NMC 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 NMC 的分析結果。圖3和4之軸顯示：x軸=粒徑；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 NMC 混合氧化物顯出 ZrO_2 完全且均勻覆蓋所有的 NMC 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 NMC 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(NMC)之間強的黏附。相比之下，圖5顯示：僅「奈米 ZrO_2 」之細 ZrO_2 粒子黏附至 NMC 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 NMC 粒子旁。結果，該 NMC 粒子未完全地被氧化鋯所覆蓋。

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在 120°C 空氣下乾燥 20 分鐘。之後，該電極片在真空爐中在 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，且再次在真空爐中在

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箱 (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 μ L 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。C 比率 (充電/放電) 每四次循環地提高，由 0.1C/0.1C (充電/放電) 開始至 0.3C/0.3C、0.5C/0.5C、1.0C/1.0C、1.0C/2.0C 及 1.0C/4.0C。之後，該電池在 0.5C/0.5C 下循環以供長期穩定性試驗。(0.5C 的比率對應於 0.7 mAh/cm² 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。結果在圖 5 中呈現。圖 5 之軸顯示：x 軸 = 循環數；y 軸 = 放電容量 (單位 mAh/g)。

在圖 5 中，塗覆有煙製 ZrO_2 之 NMC (帶有三角形之線) 之循環效能與塗覆有「奈米 ZrO_2 」之 NMC (帶有圓形之線) 者比較，且作為參考，與未塗覆之 NMC (帶有正方形之線)

者比較。由該結果顯明：該煙製 ZrO_2 之塗層明顯地改良 NMC 之穩定性和循環壽命。塗覆有煙製 ZrO_2 之 NMC 與其他試驗材料相比，歷經所有的循環後，在開始時之比率試驗中及在長期循環試驗中皆顯出最高的放電容量。明顯地，在 0.1C 下，其也比其他樣本顯出較高之起初比放電容量。具有塗覆有「奈米 ZrO_2 」之 NMC 的電池顯出明顯更差的循環效能。對於此材料，在 4C 之放電比率下之比率效能以及在長期循環試驗中之容量保留率甚至比關於該未塗覆的 NMC 的結果更差。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種製造經塗覆之混合鋰過渡金屬氧化物的方法，其特徵在於混合鋰過渡金屬氧化物及熱解製造之二氧化鋯及/或熱解製造之包含鋯之混合金屬氧化物係利用具有每公斤該混合鋰過渡金屬氧化物 0.05 至 1.5 kW 之比電功率(specific electric power)的電動混合單元進行乾混合。

【請求項 2】如請求項 1 之方法，其中該混合單元之標稱電功率(nominal electric power)是 0.1 至 1000 kW。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之方法，其中所用之混合單元的容積是 0.1 L 至 2.5 m³。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之方法，其中在該混合單元中之混合工具的速度是 5 至 30 m/s。

【請求項 5】如請求項 1 或 2 之方法，其中用於製造該經塗覆之混合鋰過渡金屬氧化物之該二氧化鋯及/或該包含鋯之混合金屬氧化物的 BET 表面積是 5 至 200 m²/g。

【請求項 6】如請求項 1 或 2 之方法，其中用於製造該經塗覆之混合鋰過渡金屬氧化物之該二氧化鋯及該包含鋯之混合金屬氧化物是呈黏聚的一級粒子形式，其具有藉由穿透式電子顯微鏡(TEM)所測定之 5 至 100 nm 的一級粒子的數目中值直徑。

【請求項 7】如請求項 1 或 2 之方法，其中用於製造該經塗覆之混合鋰過渡金屬氧化物之該二氧化鋯及/或該包含鋯之混合金屬氧化物之粒子的中值粒徑 d₅₀ 是 10 至 150

nm，其在 25℃ 下使由 5 重量 % 之該粒子和 95 重量 % 之 0.5 g/L 的焦磷酸鈉水溶液構成的混合物經超音波處理 60 秒後，藉由靜態光散射 (SLS) 所測定的。

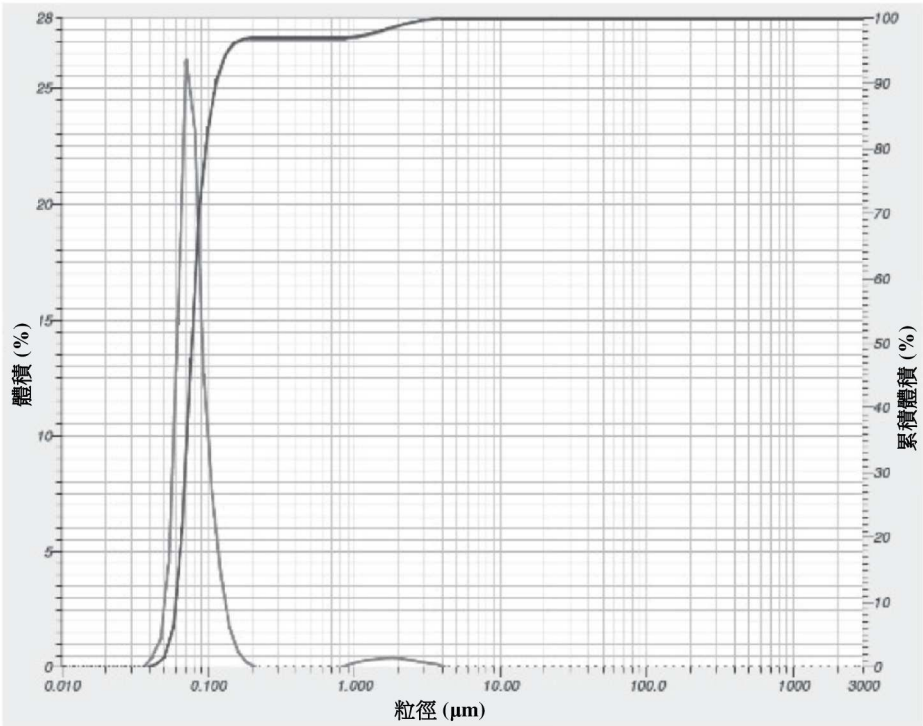
【請求項 8】如請求項 1 或 2 之方法，其中用於製造該經塗覆之混合鋰過渡金屬氧化物之該二氧化鋯及 / 或該包含鋯之混合金屬氧化物之粒子的跨距 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ 是 0.4 至 1.2，其在 25℃ 下使由 5 重量 % 之該粒子和 95 重量 % 之 0.5 g/L 的焦磷酸鈉水溶液構成的混合物經超音波處理 60 秒後，藉由靜態光散射 (SLS) 所測定的。

【請求項 9】如請求項 1 或 2 之方法，其中該包含鋯之混合金屬氧化物進一步包含鋰及隨意之鎳及 / 或鋁之至少一者。

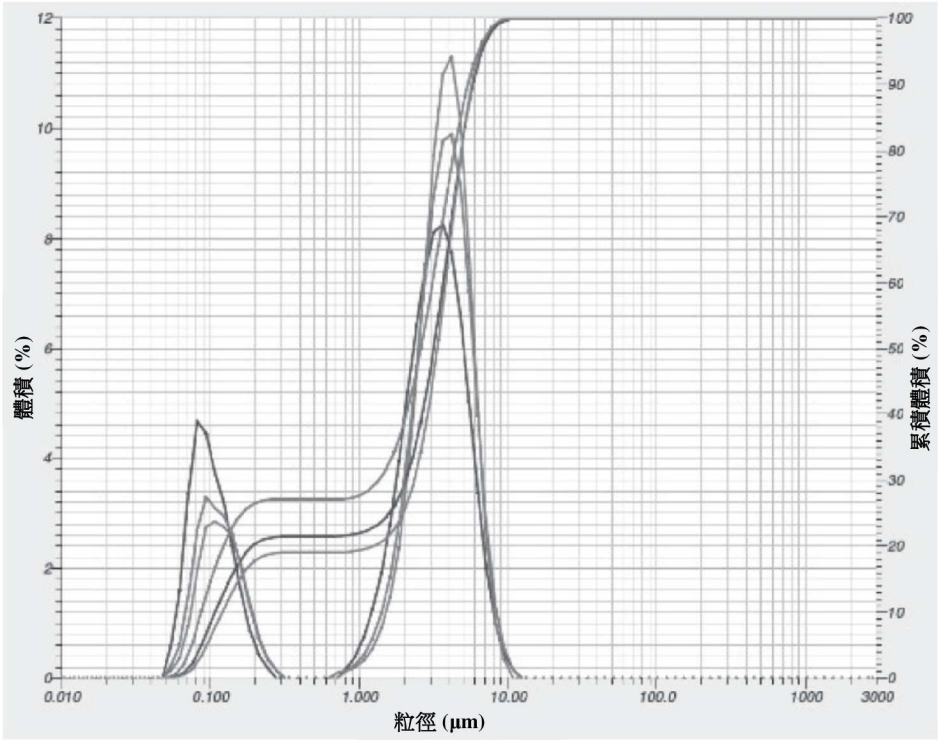
【請求項 10】如請求項 1 或 2 之方法，其中該混合鋰過渡金屬氧化物係選自由下列組成之群組：鋰-鈷氧化物、鋰-錳氧化物、鋰-鎳-鈷氧化物、鋰-鎳-錳-鈷氧化物、鋰-鎳-鈷-鋁氧化物、鋰-鎳-錳氧化物、或其混合物。

【請求項 11】如請求項 1 或 2 之方法，其中相對於該混合鋰過渡金屬氧化物及該二氧化鋯及 / 或該包含鋯之混合金屬氧化物的所用混合物的總重量，該二氧化鋯及 / 或該包含鋯之混合金屬氧化物的比例是 0.05 重量 % 至 5 重量 %。

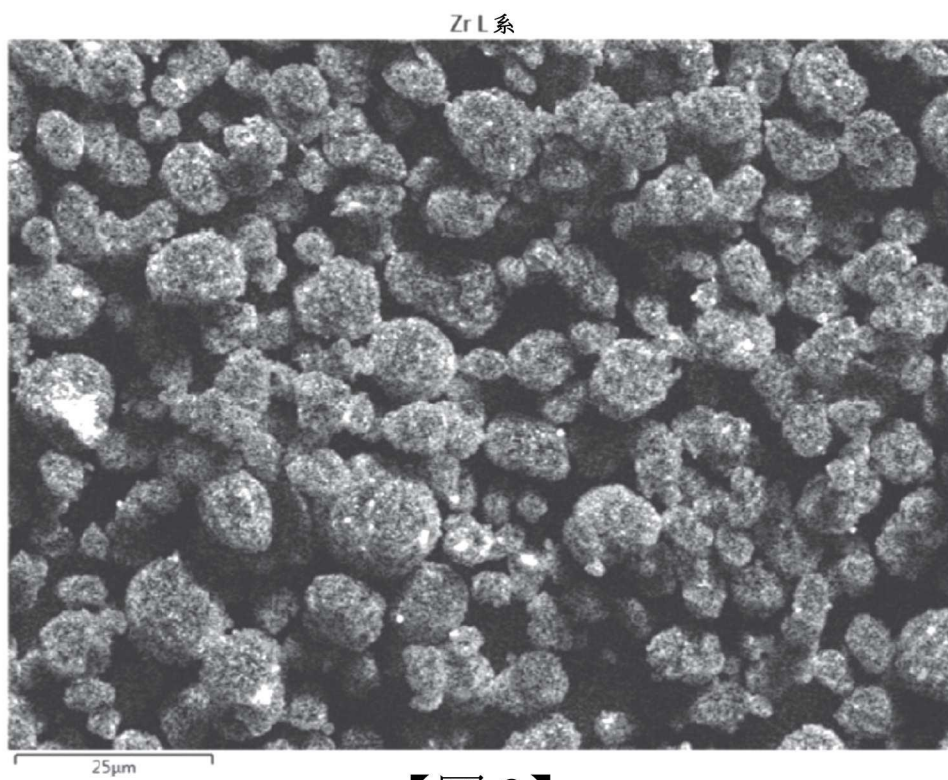
【發明圖式】



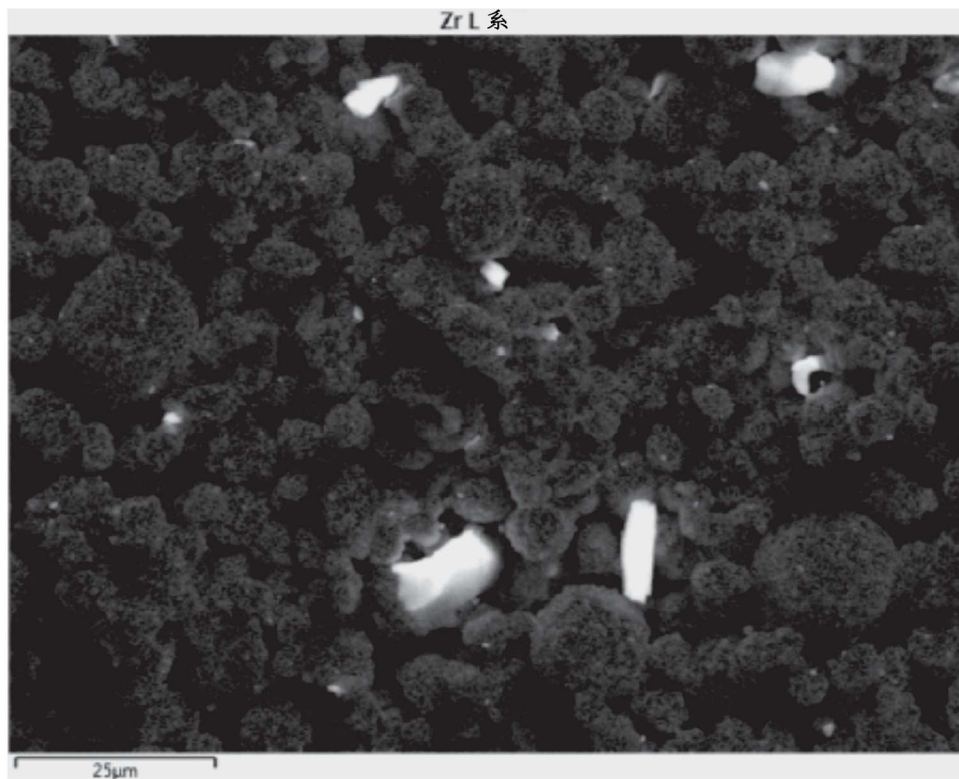
【圖 1】



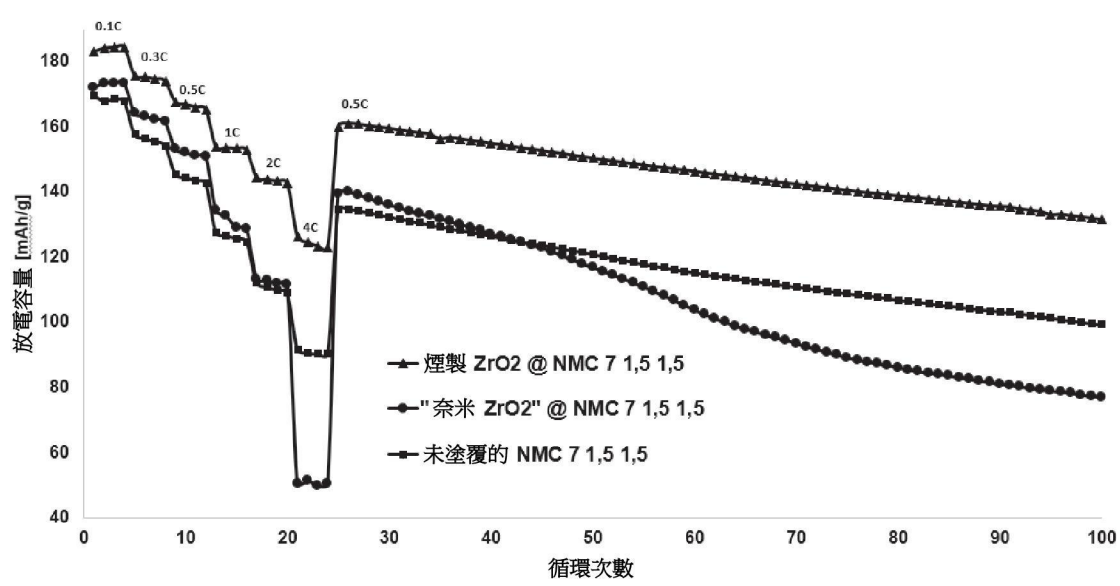
【圖 2】



【圖 3】



【圖 4】



【圖 5】