



(21)申請案號：103128465

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 19 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/505 (2010.01)**H01M4/525 (2010.01)**H01M4/131 (2010.01)*

(30)優先權：2013/09/05 歐洲專利局 13183081.2

2014/03/27 歐洲專利局 14161878.5

(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：保羅森 詹斯 PAULSEN, JENS (DE)；德帕瑪 藍迪 DE PALMA, RANDY (BE)；

金智慧 KIM, JIHYE (KR)；卓爾森 克里斯 DRIESEN, KRIS (BE)；胡今 HU, JIN

(CN)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200941804A

JP 2013-075773A

US 2013/0032753A1

審查人員：洪敏峰

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：5 共 34 頁

(54)名稱

用於含高鋰和錳的陰極材料之碳酸鹽先質

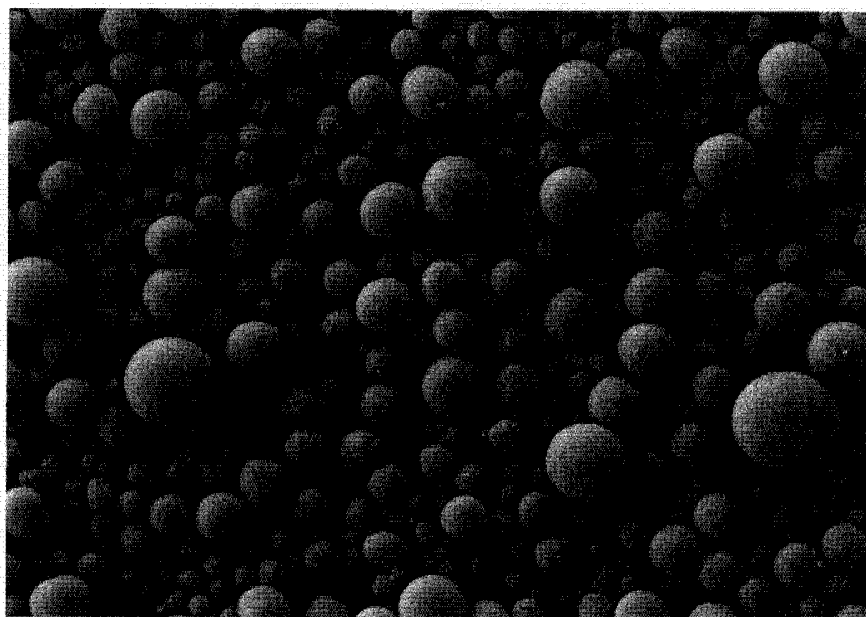
CARBONATE PRECURSORS FOR HIGH LITHIUM AND MANGANESE CONTAINING CATHODE MATERIALS

(57)摘要

一種用於可再充電電池正極的鋰錳基氧化物粉末之碳酸鹽先質化合物，該氧化物具有通式 $\text{Li}_{1+v}\text{M}_{1-v}\text{O}_2$ ，其中 $-0.03 \leq v \leq 0.25$ ，其中 M 係一包括至少 50mol% 錳之組合物，並且其中該碳酸鹽先質化合物具有以 μm 表示的二次粒徑 D50，和以 g/cm^3 表示的振實密度 TD，其中，或者 $1 \leq \text{TD} \leq (2.78 * \text{D50}) / (\text{D50} + 7.23)$ 並且該化合物具有的粒徑分佈所具有的跨度 $S \leq 1.8$ 其中 $S = (\text{D90} - \text{D10}) / \text{D50}$ ；或者 $1 \leq \text{TD} \leq (2.78 * \text{D50}) / (\text{D50} + 7.50)$ 。

A carbonate precursor compound of a lithium manganese based oxide powder for a positive electrode of a rechargeable battery, the oxide having the general formula $\text{Li}_{1+v}\text{M}_{1-v}\text{O}_2$, wherein $-0.03 \leq v \leq 0.25$, wherein M is a composition comprising at least 50 mol% of manganese, and wherein the carbonate precursor compound has a secondary particle size D50 expressed in μm , and a tap density TD expressed in g/cm^3 , with either $1 \leq \text{TD} \leq (2.78 * \text{D50}) / (\text{D50} + 7.23)$ and the compound having a particle size distribution having a span $S \leq 1.8$ with $S = (\text{D90} - \text{D10}) / \text{D50}$; or $1 \leq \text{TD} \leq (2.78 * \text{D50}) / (\text{D50} + 7.50)$.

指定代表圖：



↔ 10 μm

圖 2

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)

用於含高鋰和錳的陰極材料之碳酸鹽先質

Carbonate precursors for high lithium and manganese containing cathode materials

【技術領域】

本發明涉及一種具有高鋰和錳含量的鋰鎳錳鈷氧化物之碳酸鹽先質材料，作為用於 Li-離子電池陰極材料使用。本發明旨在提供展現優異電化學性能之陰極材料，藉由使用某些與一種用於形成該陰極材料的鋰先質燒結之碳酸鹽先質。

【先前技術】

在現在和未來的應用中，需要具有高能量密度之 Li 電池。高能量密度可以藉由具有高體積密度和高可逆放電比容量中任一者或（較佳的是）兩者之陰極實現。長期以來， LiCoO_2 （或“LCO”）係用於可再充電鋰電池之占主導陰極材料。LCO 具有較高容量（當在 3-4.3 V 下循環時 150-160 mAh/g）連同高密度（真密度係約 5.05 g/cm^3 ）並且較易進行生產。它具有相對高的 Li 擴散，所以有可能利用具有小表面積（ $0.1\text{-}0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ）的、大並且緻密的顆粒（ $10\text{-}20 \text{ }\mu\text{m}$ 尺寸）。該等大的、緻密的、低表面積的顆

粒能用少量可溶性表面鹼來容易地製備。該等鹼主要來自兩個來源：首先，在 Li-M-O_2 中存在之雜質，例如 Li_2CO_3 和 LiOH ；其次，源自該粉末表面上離子交換之鹼：
$$\text{LiMO}_2 + \delta \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Li}_{1-\delta}\text{H}_\delta\text{MO}_2 + \delta \text{Li}^+$$
。總而言之，商用 LCO 係一堅牢的並且易於製造之陰極粉末。

然而，LCO 還具有嚴重缺點。一主要缺點係與較高鈷金屬成本相關的 Co 資源之相對短缺。然而更糟糕的是，歷史上鈷價格表現了大波動，並且該等波動有可能增加對於找到 LiCoO_2 替代物之需要。在過去幾年中，商業上已經出現的 LCO 主要替代物係鋰鎳錳鈷氧化物。這種材料屬於 LiMnO_2 - LiNiO_2 - LiCoO_2 三元相圖。此外，這種組合物可以藉由摻雜進行改性。例如已知的是，元素像 Al、Mg、Ti 並且有時候 Zr 可以部分代替 Co、Ni 或 Mn。在這種複雜三元相圖內，存在一寬自由度來製備具有不同組成以及非常不同性能之電化學活性相。

如上述所述，高體積密度使用相對大的、緻密的顆粒容易地獲得。高比容量使用具有高鋰和錳含量之鋰鎳錳鈷氧化物獲得-這種材料被稱為 HLM，該材料係一具有 $\text{Li} : \text{M} > 1$ 之氧化物 Li-M-O_2 ，其中 M（未摻雜）= $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}$ （ $x \geq 0$ ， $y \geq 0$ ），並且 $\text{Mn} : \text{Ni} \gg 1$ 。該氧化物可以被設想為一 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 之固態溶液。該等化合物有時被認為是奈米複合物。該等化合物之間的嚴格區分係不可能的，因為奈米複合物係一在原子尺度上之固態溶液。未摻雜的 HLM 陰極材料具有非常高的容量-高

達 300 mAh/g。該 300 mAh/g 典型地在 4.6-4.8 V 電壓下的幾次活化循環之後並且放電至 2.0 V 實現。該等 HLM 陰極材料總體上具有非常差的電子導電性以及緩慢鋰擴散，並且因此被製備為奈米結構或多孔粉末，從而使得非常難以實現高振實密度。

總體上，對於生產具有複雜組成之陰極材料，使用特定先質，例如混合過渡金屬氫氧化物。原因在於高性能 Li-M-O₂ 需要良好混合的過渡金屬陽離子。為了實現這點而不“過度燒結”（較長時間之高溫燒結）該陰極先質，該陰極先質需要包括處於良好混合（在原子水平上）形式之過渡金屬，如以混合的過渡金屬氫氧化物、碳酸鹽等提供的。混合的氫氧化物或碳酸鹽典型地藉由沈澱反應製備。沈澱混合的氫氧化物（例如，在控制的 pH 下 NaOH 流與 M-SO₄ 流之沈澱）或混合的碳酸鹽（例如，Na₂CO₃ 流與 M-SO₄ 流之沈澱）允許來獲得合適的形態學之先質。一問題係雜質水平；尤其，硫的移除係困難並且昂貴的。該硫酸鹽雜質被懷疑引起（a）差的過量充電穩定性和（b）有助於高度不希望的低開路電壓（OCV）現象，其中首次充電之後該等電池一定部分顯示了緩慢的 OCV 變質。對於混合的氫氧化物或者碳酸鹽之沈澱這兩者，當在該製造過程中使用過渡金屬硫酸鹽溶液時，測量的硫酸鹽雜質高達 5 wt%。

在此方面，碳酸鹽先質從例如 US7767189 中已知，揭露了一種用於製備鋰過渡金屬氧化物之方法，該方法包括

以下步驟：使用以下分步驟製備一碳酸鹽先質：形成一第一水溶液，該水溶液包含至少兩種以下金屬元素（“Meⁿ⁺”）：鈷（Co）、鎳（Ni）、和錳（Mn）的離子的一混合物；形成一包含 CO₃²⁻離子之第二水溶液；並且，混合並反應該第一溶液和該第二水溶液來生產該碳酸鹽先質，Ni_{1-x-y}Co_xMn_yCO₃；並且使用以下分步驟從該碳酸鹽先質中製備該鋰過渡金屬氧化物：將 Li₂CO₃ 和該碳酸鹽先質均勻混合；在高溫下煨燒該混合材料；並且將該煨燒的材料冷卻並且粉碎來獲得該鋰過渡金屬氧化物，Li Ni_{1-x-y}Co_xMn_yO₂。在 US8338037 中揭露了一包含 CO₃²⁻離子之水溶液，其中當一 (Na-Ni-Co-Mn)CO₃ 先質從一鈉基碳酸鹽先質（例如 Na₂CO₃）中製備時獲得一包含 Na 之過渡金屬複合陰極材料，其中鈉基碳酸鹽先質經歷沈澱，隨後用蒸餾水簡單洗滌，並且在鼓風爐中在大約 100°C 下乾燥。然後將該先質與鋰源混合並且在 600°C 下加熱，隨後在回熱爐中在 900°C 下再煨燒。

本發明的一目的係提供碳酸鹽先質，該碳酸鹽先質有效的作為一種用於生產具有高的鋰和錳組成（HLM）的鋰鎳錳鈷氧化物之原料，其中在電池中進行循環時該 HLM 材料具有較高振實密度和高容量。

【發明內容】

從一第一方面來看，本發明可以提供一種用於可再充電電池正極的鋰錳基氧化物粉末之碳酸鹽先質化合物，該

化合物由粉末狀非燒結團聚的 M-、M-氧基-、M-羥基-和 M-氧基羥基-碳酸鹽中的任一種或多種組成，其中 $M = Ni_x Mn_y Co_z A_a Y_b Z_c (SO_4)_s$ ，Y 係一種鹼金屬，Z 係一不同於硫酸根之陰離子，A 係一不同於 Y 和 Z 之摻雜劑，其中 $0 \leq a \leq 0.05$ 、 $0.10 \leq x \leq 0.30$ 、 $0.50 \leq y \leq 0.75$ 、 $0 \leq z \leq 0.20$ ，x、y、z 和 a 係以莫耳表示的，其中 $a + x + y + z = 1$ ；b、c 和 s 係以 wt% 表示的；其中 $0 < b \leq 1.5$ 、 $0 < s \leq 2.0$ 並且 $0 \leq c \leq 1.0$ ，並且其中該碳酸鹽先質化合物具有以 μm 表示的次級粒徑 D50，和以 g/cm^3 表示的振實密度 TD，其中，或

(1) $1 \leq TD \leq (2.78 * D50) / (D50 + 7.23)$ 並且該化合物具有的粒徑分佈所具有的跨度 $S \leq 1.8$ 其中 $S = (D90 - D10) / D50$ ；

或者 (2) $1 \leq TD \leq 2.78 * D50 / (D50 + 7.50)$ 。後者的條件明顯比前者更嚴格。在一實施方式中， $y > x * 2$ 。在另一個實施方式中， $0.15 \leq x \leq 0.25$ 、 $0.60 \leq y \leq 0.75$ 並且 $0.05 \leq z \leq 0.20$ 。在再另一個實施方式中，Z 係硝酸根或氟離子， $c \leq 0.5$ ，並且較佳的是 $c \leq 0.3$ 。在再另一個實施方式中， $Y = Na$ ， $b \leq 1.2$ ，並且較佳的是 $b \leq 1.0$ 。在再另一個實施方式中， $s \leq 1.7$ 並且較佳的是 $s \leq 1.5$ 。在這個實施方式中，它可以是 $0.50 \leq (b + s) \leq 2.0$ 。

在再另一個實施方式中， $4.25 \mu m \leq D50 \leq 20 \mu m$ 並且 $TD \leq 2.0 g/cm^3$ 。並不希望得到一具有大於 $20 \mu m$ 的 D50 之粉末，因為製備如此大顆粒的方法傾向於變得不穩定，

並且對於先質的進一步處理以及在最終鋰化的產品中得到如此大的顆粒不存在真正優點。在另一個實施方式中，可以確定作為 $D50/TD$ 定義之密度因數，並且它落在 $(0.36 * D50 + 2.7) \leq (D50/TD) \leq D50$ 範圍內。如將在實例中顯示的，當遵循上述對於碳酸鹽前驅體之限性時，使用這種先質製備的用於可再充電電池正極的鋰錳基氧化物粉末具有一優越的放電容量。該等碳酸鹽先質的 $D50$ 與 $D50/TD$ 之間的關係在圖 4 中顯示。

在再另一個實施方式中，該先質具有在 10 與 50 m^2/g 之間的 BET 值。在再另一個實施方式中，A 係 Mg、Al、Ti、Zr、Ca、Ce、Cr、W、Si、Fe、Nb、Sn、Zn、V 和 B 中的任一種或多種。在一具體實施方式中，該碳酸鹽先質化合物具有的粒徑分佈所具有的跨度 $S \leq 1.7$ ，其中 $S = (D90 - D10)/D50$ 。由於從該碳酸鹽先質獲得的鋰化產品之跨度通常保持相同，高度希望該跨度盡可能低（對於先質和最終產品）。原因係在高溫下鋰化過程中，由於不均勻碳酸鹽與鋰鹽混合，尤其對於具有高 Li/M 比 (≥ 1.1) 的產品，小顆粒對比較大顆粒傾向過度鋰化。其結果係，較大顆粒（粗糙的）總是鋰化不足（under-lithiated）的並且顯示較差循環性能。在汽車應用中，其中需要至少 5000 循環之循環穩定性，該等顆粒也必須在其 Li/M 比中盡可能均勻。這可以藉由限制該先質粉末的跨度獲得。

清楚的是根據本發明另外的先質化合物實施方式可藉由結合由前述的不同實施方式所覆蓋之單獨的特徵來提

供。

該鋰錳基氧化物粉末可以具有通式 $\text{Li}_{1+v}\text{M}_{1-v}\text{O}_2$ ，其中 $-0.03 \leq v \leq 0.30$ ，較佳的是 $0.18 \leq v \leq 0.25$ ，其中 M 係一包括至少 50 mol% 的錳之組合物。

應提及的是在 US2009-197173 和 US2009-194746（具有完全相同的描述）給出了可與本發明相關的具有某一 D50 和 TD 值的碳酸鹽先質之實例，然而，該等先質包含小於 50% 的 Mn。在該等發明中，包含大於 50% 的 Mn 的先質不是該發明的一部分，因為它們僅出現在該等對比實例中，並且它們具有不同于本發明的 D50 與 TD 之間之關係。在 US2013-202502 中揭露了具有高 Mn 含量之碳酸鹽先質。例證的該等先質均不具有創造性的 D50 與 TD 之間的關係之組合以及本發明之低跨度。

從一第二方面來看，本發明可以提供根據本發明之碳酸鹽先質化合物在用於可再充電電池正極的鋰錳基氧化物粉末製造中之用途，該氧化物粉末具有通式 $\text{Li}_{1+v}\text{M}_{1-v}\text{O}_2$ ，其中 $-0.03 \leq v \leq 0.30$ ，並且較佳的是 $0.18 \leq v \leq 0.25$ 。在一個實施方式中，該鋰錳基氧化物（HLM）粉末具有 BET $\geq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，並且 TD $\geq 1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

根據本發明之碳酸鹽先質化合物可能藉由將以下項泵送入水中藉由進行沈澱獲得：

- 一包含 Ni 鹽、Mn 鹽和 Co 鹽之進料溶液，
- 一包含金屬碳酸鹽或者金屬碳酸氫鹽之碳酸鹽溶液，以及

- 一包含鈉 -、鉀 -、或者鋰的氫氧化物之苛性鹼溶液。這種碳酸鹽先質具有藉由製程條件確定之比表面積，振實密度和顆粒大小。使用本發明碳酸鹽先質作為用於生產 HLM 之原料獲得的具有高鋰和錳含量（HLM）之鋰鎳錳鈷具有高放電容量以及可接受的振實密度；並且用該 HLM 作為陰極電極材料之 Li 離子電池展現了優異電池性能，並且特別是高能量密度。

【圖式簡單說明】

圖 1：典型的 10L 的 CSTR 反應器之設計。

圖 2：在實例 1 中的碳酸鹽先質之 SEM 圖像（500x 放大率）。

圖 3：在實例 1 中的碳酸鹽先質之 XRD 圖案。

圖 4：D50/TD 與 D50 之間關係。

圖 5：在 Na_2CO_3 溶液中振實密度（TD）對 OH 置換（莫耳%）之變化。

【實施方式】

在本發明的一個實施方式中，本發明的碳酸鹽先質係一種包含 Ni、Co 和 Mn 原子的複合碳酸鹽，具有 4.25-20 μm 的平均粒度 D50 以及 1.0 g/cm^3 或更大的振實密度（TD）。該平均粒度（D50）係較佳的是藉由一鐳射粒徑分佈測定方法獲得的。在這個描述中，該鐳射粒徑分佈測定方法係 Malvern[®] Mastersizer 2000。應強調的是，根據

本發明之碳酸鹽先質之電化學性能實際上是藉由 TD 和 D50 兩者確定的，並且可以藉由密度因數 $D50/TD$ 表示，而不是僅由 TD 獨立地表示。

在本發明中該碳酸鹽先質之振實密度 (TD) 的測量藉由機械振動一包含該先質樣品 (具有質量 W ，大約 60-120 g) 之刻度量筒 (100 ml) 來進行。觀察該初始粉末體積之後，將該量筒機械振動 400 次，以便使得觀察到沒有另外體積 (V 用 cm^3) 或質量 (W) 變化。TD 的計算公式係 $TD = W/V$ 。該 TD 測量在一 ERWEKA[®] 儀器上進行。

在本發明之碳酸鹽先質中，Mn 原子含量與 Ni 原子含量之比，即 Mn 與 Ni 原子含量之莫耳比 (Mn : Ni)，較佳的是 2.0 至 4.0，特別佳的是 2.5 至 3.5。Ni 離子濃度與 Co 離子濃度之比，即 Ni 與 Co 原子濃度之莫耳比 (Ni : Co)，較佳的是 1.0 至 3.0，特別佳的是 1.5 至 2.5。

從根據本發明碳酸鹽先質生產之 HLM 陰極材料顯示了高 Li 存儲容量以及可接受的振實密度兩者，這對於實際電池應用是有利的。從具有本發明所定義範圍外的密度因數 $D50/TD$ 的先質顆粒產生之 HLM 陰極材料展現了低 Li 存儲容量亦或低振實密度之缺點。這意味著，該最終陰極材料之電化學性能 (例如可逆容量，循環能力) 係由密度因數 $D50/TD$ ，而不是僅僅由 TD，粒徑或表面面積等獨立地確定的。根據本發明，從太緻密先質顆粒 (例如具有高 TD 和小粒徑，使它們處於藉由主申請專利範圍確定之範圍外) 生產之 HLM 陰極材料與具有可比較的 TD 但是

具有更大粒徑之碳酸鹽先質顆粒相比將展示低 Li 存儲容量。

接下來，描述了一種用於生產本發明的碳酸鹽先質之方法。該複合碳酸鹽可以藉由在一連續攪拌槽式反應器（CSTR）中將以下項泵入水中藉由進行共沈澱反應獲得：一包含 Ni 鹽、Mn 鹽和 Co 鹽之進料溶液、一包含金屬碳酸鹽或金屬碳酸氫鹽之碳酸鹽溶液和一包含鈉-、鉀-、或者鋰係氫氧化物之苛性鹼溶液。在進料溶液中的 Ni 鹽種類並沒有具體限制，只要該 Ni 鹽係水溶性的以便產生一含 Ni 離子之水溶液；該等 Ni 鹽實例包括 Ni 之硫酸鹽，氯化物鹽，硝酸鹽和乙酸鹽。而且，在進料溶液中的 Mn 鹽種類並沒有具體限制，只要該 Mn 鹽係水溶性的以便產生一含 Mn 離子之水溶液；該等 Mn 鹽的實例包括 Mn 的硫酸鹽，氯化物鹽，硝酸鹽和乙酸鹽。類似地，在進料溶液中的 Co 鹽種類並沒有具體限制，只要該 Co 鹽係水溶性的以便產生一含 Co 離子之水溶液；該等 Co 鹽之實例包括 Co 的硫酸鹽，氯化物鹽，硝酸鹽和乙酸鹽。

該進料溶液係一包含 Ni 鹽、Mn 鹽和 Co 鹽之水溶液。在該進料溶液中，以 Ni 原子表示的 Ni 離子的含量較佳的是 0.1 至 1.0 mol/L 並且特別佳的是 0.2 至 0.8 mol/L，以 Mn 原子表示的 Mn 離子的含量較佳的是 0.5 至 2.0 mol/L 並且特別佳的是 0.8 至 1.5 mol/L，以 Co 原子表示的 Co 離子的含量較佳的是 0.05 至 1.0 mol/L 並且特別佳的是 0.1 至 0.5 mol/L。在該進料溶液中的 Ni 離子、Mn

離子和 Co 離子的濃度分別落在上述範圍內使能在產物收率與獲得的碳酸鹽先質的理化特性之間達到一平衡。在該進料溶液中的 Ni、Mn 和 Co 的陽離子的總含量較佳的是 1.0 至 3.0 mol/L 並且特別佳的是 1.5 至 2.5 mol/L。在該進料溶液中的 Ni、Mn 和 Co 原子濃度之間的莫耳比落在上述範圍內進一步增強了最終鋰金屬氧化物之電化學性能。

● 在本發明的碳酸鹽先質中，A 係一不同於 Ni、Mn 和 Co 之陽離子摻雜劑，可以選自 Mg、Al、Ti、Zr、Ca、Ce、Cr、W、Si、Fe、Nb、Sn、Zn、V 和 B 中。對於陽離子摻雜劑（A 元素），將該摻雜元素溶解在該進料溶液中。在該進料溶液中的對應摻雜劑鹽並沒有具體限制；只要它係水溶性的以便產生一含摻雜劑之水溶液；該等鹽之實例包括硫酸鹽，氯化物鹽，硝酸鹽和乙酸鹽。在該進料溶液中的摻雜劑鹽的濃度從其在最終碳酸鹽先質中的所希望含量確定。

● 該碳酸鹽溶液包含金屬碳酸鹽和金屬碳酸氫鹽中的任何一者或兩者。該碳酸鹽溶液並沒有具體限制只要該金屬碳酸鹽係水溶性的以便產生一含碳酸根離子之水溶液；該金屬碳酸鹽之實例包括：鹼金屬碳酸鹽如碳酸鈉和碳酸鉀。該碳酸氫鹽溶液並沒有具體限制只要它係水溶性的以便產生一含碳酸氫根離子之水溶液；該金屬碳酸氫鹽之實例包括：鹼金屬碳酸氫鹽如碳酸氫鈉和碳酸氫鉀。較佳的是，該碳酸鹽溶液包含廉價碳酸鈉，使得該反應溶液 pH

接近中性。

在該碳酸鹽溶液中，碳酸根或碳酸氫根離子濃度較佳的是 1.0-4.0 mol/L 並且特別佳的是 1.5-3.0 mol/L。該碳酸根或碳酸氫根離子的濃度在此範圍內使能夠生產良好的先質和一具有優異電化學性能之最終氧化物。

本發明之苛性鹼溶液可以是一金屬氫氧化物溶液。該苛性鹼溶液並沒有具體限制只要該金屬氫氧化物係水溶性的以便產生一種包含苛性鹼離子之水溶液；該金屬氫氧化物實例包括：鹼金屬氫氧化物如鋰、鈉和鉀的氫氧化物。較佳的，在該等中是氫氧化鋰和氫氧化鈉，使得該反應溶液 pH 接近中性，而兩者還均是相對廉價的。在該苛性鹼溶液中，氫氧根離子濃度較佳的是 5-15 mol/L 並且特別佳的是 8-10 mol/L。氫氧根離子的濃度在該範圍內使能夠生產良好的先質以及一具有優異電化學性能之最終氧化物。對於 F 摻雜，LiF 可加入到該苛性鹼溶液中，具有 0.1-5 g/L 之濃度。對於 N 摻雜，LiNO₃ 可加入到該苛性鹼溶液中，具有 1-10 g/L 之濃度。

在一實施方式中，本發明碳酸鹽先質在一連續攪拌槽反應器中（CSTR，如在

<http://encyclopedia.che.engin.umich.edu/Pages/Reactors/CSTR/CSTR.html>

中描述的）在一定溫度、pH 值和攪拌速度下生產。在圖 1 中示出了 10 L 的 CSTR 反應器之典型結構和設計，具有 200 mm 的直徑和 420 mm 的高度。在該反應器中安裝了四塊折流板並且一傾斜葉片的葉輪裝在從底部 1/3 的高度

上。加料管固定在與葉輪同高度的折流板上。該葉輪攪拌速度藉由在 CSTR 反應器上方之電動機控制。

在用於生產本發明碳酸鹽先質之方法中，該進料溶液、碳酸鹽溶液和金屬氫氧化物溶液可同時地或交替地被泵送到水中；同時保持水在 20°C 至 95°C 下，並且較佳的是在 25°C 至 90°C 下。將該進料溶液、苛性鹼溶液和碳酸鹽溶液以某一流速泵送到的 CSTR 反應器中，例如對應進料溶液、碳酸鹽溶液和苛性鹼溶液流速分別為 $R_{\text{進料}}$ 、 $R_{\text{碳酸鹽}}$ 和 $R_{\text{苛性鹼}}$ 。停留時間 Re 藉由該 CSTR 反應器體積 (V) 除以進料、碳酸鹽和苛性鹼溶液總的流速來計算； $Re = V/(R_{\text{feed}} + R_{\text{carbonate}} + R_{\text{caustic}})$ 。該停留時間 Re 因此可藉由適配進料溶液、碳酸鹽和苛性鹼溶液流速來調整。本發明停留時間 Re 設置在 1.5-6.0 小時範圍內、並且較佳的是在 2.0 至 4.0 小時範圍內。該反應溫度 T 設置在 20°C 至 95°C 範圍內、並且較佳的是在 30°C 至 90°C 下。在該 CSTR 反應器中的攪拌速度設置在 500-2500 rpm 範圍內，並且較佳的是在 800-2000 rpm 範圍內。

加入到水中的進料和碳酸鹽溶液的量係使得該碳酸根離子總數與從進料溶液添加的 Ni、Mn、Co 和 A 離子的莫耳 (M) 總數之比 (CO_3/M) 較佳的是 0.9 至 1.2，並且特別佳的是 0.95 至 1.1。存在於該反應中的碳酸氫根離子的莫耳 (HCO_3) 的總數與從進料溶液添加的 Ni、Mn 和 Co 離子的莫耳 (M) 的總數之比 (HCO_3/M) 較佳的是 1.8 至 2.3，並且特別佳的是 1.9 至 2.2。加入到水中的該碳酸鹽/

碳酸氫鹽溶液和氫氧化物溶液的量係使得加入到氫氧化物溶液中的莫耳 (OH) 的總數與存在於該反應中的碳酸根離子或碳酸氫根離子的莫耳 (CO₃) 總數之比 (OH/CO₃) 較佳的是小於 0.1，並且特別佳的是小於 0.05。類似地，OH/HCO₃ 較佳的是小於 0.1，並且特別佳的是小於 0.05。

如上述描述的，為了實現良好的電化學性能，在本發明中的碳酸鹽先質之振實密度可落入 $1 \leq TD \leq (2.78 * D50) / (D50 + 7.23)$ 範圍內。如果該碳酸鹽先質振實密度太高，則在該碳酸鹽先質鋰化後，它具有對容量和循環性能之不利作用。減少該碳酸鹽先質振實密度的可行性策略之一係在沈澱的過程中用 NaOH 取代部分 Na₂CO₃。在一定量的 NaOH 引入到該沈澱後，可以生產一具有較低振實密度之多孔碳酸鹽先質。加入到水中的該碳酸鹽/碳酸氫鹽溶液和氫氧化物溶液的量係使得加入到氫氧化物溶液中的莫耳 (OH) 的總數與存在於該反應中的碳酸根或碳酸氫根離子的莫耳 (CO₃) 總數之比 (OH/CO₃) 較佳的是小於 0.1，並且特別佳的是小於 0.05。類似地，OH/HCO₃ 較佳的是小於 0.1，並且特別佳的是小於 0.05。在圖 5 中示出了振實密度與 NaOH 替換百分比之間的關係。

如文獻中描述，該碳酸鹽沈澱過程主要地由以下參數控制：

- 葉輪的攪拌速度
- 溫度

- 停留時間
- NaOH 濃度
- pH
- 金屬濃度
- CO_3/M 莫耳比
- OH/CO_3 莫耳比。

根據本發明之碳酸鹽先質可以藉由在如上述範圍內調整該等參數來生產。

該碳酸鹽先質漿料從該 CSTR 反應器的溢流口收集的並且該等先質顆粒藉由一固液分離方法，例如，壓濾或者連續離心過濾獲得。該固液分離方法直到該過濾/離心廢水的電導率低於 $20 \mu\text{S}/\text{m}$ 完成。將如此獲得的該等顆粒乾燥、粉碎並且分類來產生本發明之碳酸鹽先質。在圖 2 和圖 3 中分別示出了所製備的碳酸鹽先質的典型掃描電子顯微鏡圖像和 XRD 圖案，該碳酸鹽先質具有落在 $1 \leq \text{TD} \leq (2.78 * \text{D}50)/(\text{D}50 + 7.50)$ 範圍內的 TD 與 D50 之間的關係。

藉由上述通式表示的具有高錳濃度 (HLM) 之鋰鎳錳鈷氧化物藉由混合本發明之碳酸鹽先質與一鋰化合物並且藉由燒結如此獲得之混合物來生產。添加的鋰化合物量係使得在該鋰化合物中的鋰原子莫耳數與包含在該碳酸鹽先質中的 Ni、Mn、Co 和 A 原子之莫耳總數 (M) 的比 (Li/M) 較佳的是 1.2-1.60，並且更佳的是 1.35-1.55。該燒結的氣氛並沒有具體限制；該燒結可在空氣下或在一氧化物氣氛中進行，例如作為多階段燒結。該等燒結條件係

使得該焙烘溫度為 500°C-1100°C，較佳的是 800°C 至 1000°C，並且該燒結時間為 5 小時或者更多，較佳的是 10 至 24 小時。

通常來說，鋰化後該 HLM 陰極材料的 TD 將是比對應的碳酸鹽先質高 0.2-0.4 g/cm³。例如，如果一碳酸鹽先質的 TD 係 1.5 g/cm³，則在高溫下與 Li₂CO₃ 燒結之後它的 TD 將高於 1.7 g/cm³。即使這樣，從具有太低 TD（低於 1.0 g/cm³）之碳酸鹽先質生產的 HLM 陰極將導致在 Li 離子電池中的低陰極填充密度，這將將減小其體積能量密度。另一方面，從具有太高 TD（高於 2.0 g/cm³）之碳酸鹽先質生產的 HLM 陰極總是顯示差的電化學性能（例如 Li 存儲容量、循環容量和倍率性能等）。所以，HLM 的電化學性能實際上由先質的 TD 和 D50 兩者（密度因數 D50/TD），而不是僅由 TD 獨立確定。

燒結之後，在必要時藉由適當地冷卻並且藉由粉碎和分類，可獲得一具有高錳濃度（HLM）之鋰鎳錳鈷氧化物，該氧化物具有高達 10 m²/g 或更高的 BET 比表面積和高達 1.0 g/cm³ 或更高的振實密度。這樣一 HLM 材料適合用作一 Li 離子電池之陰極材料。

在以下實例中進一步對本發明進行說明：

實例 1：

進料溶液製備：將 NiSO₄、MnSO₄、CoSO₄ 和 MgSO₄ 溶解在去離子水中並且製備了一過渡金屬溶液，其中

Ni、Mn、Co 和 Mg 的濃度分別是 0.44 mol/L、1.34 mol/L、0.22 mol/L、和 0.10 mol/L。對於製備碳酸鹽溶液，將 Na_2CO_3 溶解在去離子水中並且獲得了 1.65 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液。對於製備氫氧化物溶液，將 NaOH 溶解在去離子水中並且獲得了 10 mol/L 的 NaOH 溶液。

將該進料、碳酸鹽和氫氧化物溶液泵送到一個 10 L 的 CSTR（參見圖 1）反應器中。 CO_3 的莫耳比：金屬=1.0 並且莫耳比 OH： CO_3 = 0.04，保留時間設置為 3 小時。將該進料溶液、碳酸鹽溶液和氫氧化物溶液連續地泵送到該 CSTR 反應器中，該反應器設置在 90°C 的沈澱溫度下，具有 1000 rpm 的葉輪攪拌速度。

該碳酸鹽先質漿料通過該 CSTR 反應器的溢流口收集。然後，將獲得的先質漿料藉由壓濾機進行固液分離並且用去離子水洗滌若干次直到率液水的電導率低於 20 $\mu\text{S}/\text{m}$ 。以此方式獲得的碳酸鹽先質濕餅在一烘箱中在 150°C 下乾燥 24 小時。獲得的碳酸鹽先質的 TD 和 D50 分別是 1.53 g/cm^3 和 9.3 μm 。計算的密度因數（D50/TD）值係 6.1，它高於（ $0.36 \cdot \text{D50} + 2.7$ ）值（6.05）但是低於 D50 值（9.3）。再者，TD 值落在 $1 \leq \text{TD} \leq (2.78 \cdot \text{D50}) / (\text{D50} + 7.50)$ 範圍內。這種先質顯示了 14.2 m^2/g 的 BET 值和 1.67 的跨度。在這種碳酸鹽先質中的 SO_4 和 Na 雜質的含量分別是 1.23 wt% 和 0.41 wt%。

然後這種碳酸鹽先質與 Li_2CO_3 在莫耳比 Li/M = 1.50 下在 950°C 下燒結，來形成 HLM 陰極材料。燒結後，

HLM 之 TD 增加到 1.85 g/cm^3 並且該跨度 ($S=(D90 - D10)/D50$) 與碳酸鹽先質保持相同。該鋰化 HLM 陰極材料當在 4.6-2.0 V 之間在 0.05C 速度下循環時顯示了 301 mAh/g 之放電容量。

對比實例 1：

使用如在例 1 中之相同溶液濃度。該沈澱溫度保持在 80°C 下並且在 CSTR 反應器中的停留時間增加高達 3.5 小時。此外，該葉輪的轉速增加至 1500 rpm。其他沈澱參數如在實施方式 1 中的。如熟練人員已知的，這種在參數上的變化將導致在振實密度上的增加。獲得的碳酸鹽先質的 TD 和 D50 分別是 1.70 g/cm^3 和 $9.3 \text{ }\mu\text{m}$ 。該密度因數 ($D50/TD$) 值係 5.4，它低於 ($0.36*D50 + 2.7$) 值 (6.05)。再者，該 TD 超過了該 $(2.78*D50)/(D50 + 7.50)$ 值 (1.54)。這種先質顯示了 $14.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 值。在這種碳酸鹽先質中的 SO_4 和 Na 雜質含量分別是 1.02 wt% 和 0.45 wt%。

然後這種碳酸鹽先質與 Li_2CO_3 在莫耳比 $\text{Li}/\text{M} = 1.50$ 下在 950°C 下燒結，來形成 HLM 陰極材料。燒結後，HLM 的 TD 增加到 2.2 g/cm^3 。這種 HLM 陰極材料當在 4.6-2.0 V 之間，在遠低於實例 1 的循環時顯示了 251 mAh/g 的放電容量。這係因為在上述沈澱條件下收集的該先質與在實例 1 中的收集的先質相比太密集。

實例 2：

進料溶液製備：將 NiSO_4 、 MnSO_4 和 CoSO_4 溶解在去離子水中並且製備了一過渡金屬溶液，其中 Ni、Mn 和 Co 的濃度分別是 0.35 mol/L、1.45 mol/L 和 0.20 mol/L。對於製備碳酸鹽溶液， Na_2CO_3 溶解在去離子水中並且獲得了 1.65 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液。對於製備該氫氧化物溶液，NaOH 和 NaF 溶解在去離子水中並且獲得了 10 mol/L 的 NaOH 和 4g/L 的 NaF 溶液。

在該進料溶液、碳酸鹽溶液和氫氧化物溶液被泵送到一個 CSTR 反應器中後，施加 3.5 小時的停留時間。 CO_3 莫耳比：金屬=1.03，並且該莫耳比 $\text{OH} : \text{CO}_3 = 0.01$ 。該進料溶液、碳酸鹽溶液和氫氧化物溶液被連續地泵送到該 CSTR 反應器中，並且該沈澱溫度保持在 80°C 下，具有 1000 rpm 之攪拌速度。該碳酸鹽先質漿料通過該 CSTR 反應器的溢流口收集。然後，獲得的先質漿料藉由壓濾機進行固液分離並且用去離子水洗滌若干次直到濾液水的電導率低於 $20 \mu\text{S}/\text{m}$ 。以此方式獲得的碳酸鹽先質濕餅在一烘箱中在 150°C 下乾燥 24 小時。

獲得的碳酸鹽先質的 TD 和 D50 分別是 $1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 和 $12.3 \mu\text{m}$ 。所以，該 D50/TD 值係 11.0，它高於 $(0.36 \cdot \text{D50} + 2.7)$ 值 (7.13) 但是低於 D50 值 (12.3)。再者，TD 落在 $1 \leq \text{TD} \leq (2.78 \cdot \text{D50}) / (\text{D50} + 7.50)$ 範圍內。這種先質顯示了 $31 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 值和 1.53 的跨度。在這種碳酸鹽先質中的 SO_4 和 Na 雜質的含量分別是 0.06 wt% 和 0.81

wt%。

然後這種碳酸鹽先質與 Li_2CO_3 在莫耳比 $\text{Li}/\text{M}=1.45$ 下在 950°C 下燒結，來形成 HLM 陰極材料。燒結後，HLM 的 TD 增加到 $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 並且該跨度與碳先質保持相同。這種 HLM 陰極材料當在 4.6-2.0 V 之間，在 0.05C 速度下循環時顯示了 281 mAh/g 的放電容量。

對比實例 2：

製備如在實例 2 中的相同溶液濃度。該沈澱溫度保持在 90°C 下並且該停留時間增加高達 4 小時。此外，該攪拌速度增加至 2000 rpm。其他沈澱參數如在實例 2 中的相同。獲得的碳酸鹽先質的 TD 和 D50 分別是 $2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 和 $12.3 \text{ }\mu\text{m}$ 。所以，該 $(\text{D}50/\text{TD})$ 值係 5.6，它低於 $(0.36*\text{D}50 + 2.7)$ 值 (7.13)。再者，該 TD 超過了該 $(2.78*\text{D}50)/(\text{D}50 + 7.50)$ 值 (1.73)。這種先質顯示了 $27 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 值。在這種碳酸鹽先質中的 SO_4 和 Na 雜質的含量分別是 1.56 wt% 和 0.3 wt%。

然後這種碳酸鹽先質與 Li_2CO_3 在莫耳比 $\text{Li}/\text{M}=1.45$ 下在 950°C 下燒結，來形成 HLM 陰極材料。燒結後，HLM 的 TD 增加到 $2.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。這種 HLM 陰極材料當在 4.6-2.0 V 之間、在 0.05C 速度下、在遠低於實例 2 的循環時，顯示了 268 mAh/g 的放電容量。這係因為在這樣的沈澱條件下收集的該先質與在實例 2 中的收集的碳酸鹽先質相比太密集。

實例 3：

進料溶液製備：將 NiSO_4 、 MnSO_4 和 CoSO_4 溶解在去離子水中並且製備了一過渡金屬溶液，其中 Ni、Mn 和 Co 的濃度分別是 0.54 mol/L、1.24 mol/L 和 0.20 mol/L。對於製備碳酸鹽溶液， Na_2CO_3 溶解在去離子水中並且獲得了 1.65 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液。對於製備氫氧化物溶液， NaOH 溶解在去離子水中並且獲得了 10 mol/L 的 NaOH 溶液。在該進料溶液、碳酸鹽溶液和氫氧化物溶液被泵送到一 CSTR 反應器中後，施加 3 小時的停留時間。 CO_3 的莫耳比：金屬 = 0.99 並且該莫耳比 $\text{OH} : \text{CO}_3 = 0.05$ 。該進料溶液、碳酸鹽溶液和氫氧化物溶液被連續地泵送到該 CSTR 反應器中，並且該沈澱溫度保持在 90°C 下，具有 1000 rpm 的攪拌速度。

該碳酸鹽先質漿料通過該 CSTR 反應器的溢流口收集。然後，獲得的先質漿料藉由壓濾機進行固液分離並且用去離子水洗滌若干次直到濾液水的電導率低於 $20 \mu\text{S}/\text{m}$ 。以此方式獲得的碳酸鹽先質濕餅在一烘箱中在 150°C 下乾燥 24 小時。獲得的碳酸鹽先質的 TD 和 D50 分別是 $1.53 \text{ g}/\text{cm}^3$ 和 $17.9 \mu\text{m}$ 。所以，該 D50/TD 值係 11.7，它高於 $(0.36 * \text{D50} + 2.7)$ 值 (9.14) 但是低於 D50 值 (17.9)。再者，TD 落在 $1 \leq \text{TD} \leq (2.78 * \text{D50}) / (\text{D50} + 7.50)$ 範圍內。這種先質顯示了 $37 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 值和 1.42 的跨度。在這種碳酸鹽先質中的 SO_4 和 Na 雜質的含量分別是 0.08 wt% 和 0.06 wt%。

然後這種碳酸鹽先質與 Li_2CO_3 在莫耳比 $\text{Li}/\text{M} = 1.40$ 下在 950°C 下燒結，來形成 HLM 陰極材料。燒結後，HLM 的 TD 增加到 $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 並且該跨度與碳先質保持相同。這種 HLM 陰極材料當在 $4.6\text{-}2.0 \text{ V}$ 之間在 0.05C 速度下循環時顯示了 $315 \text{ mAh}/\text{g}$ 的放電容量。

對比實例 4：

進料溶液製備：將 NiSO_4 、 MnSO_4 、 CoSO_4 和 MgSO_4 溶解在去離子水中並且製備了一種過渡金屬溶液，其中 Ni、Mn 以及 Co 和 Mg 的濃度分別是 $0.44 \text{ mol}/\text{L}$ 、 $1.34 \text{ mol}/\text{L}$ 和 $0.22 \text{ mol}/\text{L}$ 。對於製備碳酸鹽溶液， Na_2CO_3 溶解在去離子水中並且獲得了 $1.65 \text{ mol}/\text{L}$ 的 Na_2CO_3 溶液。該進料和碳酸鹽溶液被泵送到一個 10 L 的 CSTR 反應器中。 CO_3 的莫耳比：金屬 = 1.0 並且該停留時間設置為 3 小時。該進料和碳酸鹽溶液被連續地泵送到該 CSTR 反應器中，該反應器設置在 70°C 的沈澱溫度下，具有 600 rpm 的葉輪攪拌速度。

該碳酸鹽先質漿料通過該 CSTR 反應器的溢流口收集。然後，獲得的先質漿料藉由壓濾機進行固液分離並且用去離子水洗滌若干次直到濾液水的電導率低於 $20 \mu\text{S}/\text{m}$ 。將如此獲得的碳酸鹽先質濕餅在一烘箱中在 150°C 下乾燥 24 小時。獲得的碳酸鹽先質的 TD 和 D50 分別是 $0.85 \text{ g}/\text{cm}^3$ 和 $9.4 \mu\text{m}$ 。計算的密度因數 ($\text{D}50/\text{TD}$) 值係 11.1 ，它高於 $(0.36 \cdot \text{D}50 + 2.7)$ 值 (6.08) 以及 D50 值

(9.4)。而且，TD 值在 $1 \leq TD \leq (2.78 * D50) / (D50 + 7.50)$ 範圍外。這種先質顯示了 $19.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 值和 1.92 的跨度。在這種碳酸鹽先質中的 SO_4 和 Na 雜質的含量分別是 1.92 wt% 和 0.34 wt%。

然後將這種碳酸鹽先質與 Li_2CO_3 以莫耳比 $\text{Li}/\text{M} = 1.44$ 在 950°C 下燒結，來形成 HLM 陰極材料。燒結後，HLM 的 TD 增加到 $0.98 \text{ g}/\text{cm}^3$ 並且該跨度與碳先質保持相同。該鋰化的 HLM 陰極材料當在 4.6-2.0 V 之間在 0.05C 速度下循環時顯示了 278.1 mAh/g 的放電容量。

對比實例 5：

製備如在對比實例 4 中的相同溶液濃度。該沈澱溫度保持在 90°C 下並且該攪拌速度增加至 2000 rpm。該碳酸鹽先質漿料通過該 CSTR 反應器的溢流口收集。然後，獲得的先質漿料藉由壓濾機進行固液分離並且用去離子水洗滌若干次直到濾液水的電導率低於 $20 \text{ }\mu\text{S}/\text{m}$ 。將如此獲得的碳酸鹽先質濕餅在一烘箱中在 150°C 下乾燥 24 小時。獲得的碳酸鹽先質的 TD 和 D50 分別是 $1.74 \text{ g}/\text{cm}^3$ 和 $11.3 \text{ }\mu\text{m}$ 。計算的密度因數 ($D50/\text{TD}$) 值係 6.5，它低於 $(0.36 * D50 + 2.7)$ 值 (6.77) 以及 D50 值 (11.3)。而且，TD 值在 $1 \leq TD \leq (2.78 * D50) / (D50 + 7.50)$ 範圍外。這種先質顯示了 $20.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 值和 1.65 的跨度。在這種碳酸鹽先質中的 SO_4 和 Na 雜質的含量分別是 1.92 wt% 和 0.34 wt%。

然後將這種碳酸鹽先質與 Li_2CO_3 以莫耳比 $\text{Li}/\text{M}=1.43$ 在 950°C 下燒結，來形成 HLM 陰極材料。燒結後，HLM 的 TD 增加到 1.82 g/cm^3 並且該跨度與碳先質保持相同。該鋰化的 HLM 陰極材料當在 4.6-2.0 V 之間在 0.05C 速度下循環時顯示了 189.6 mAh/g 的放電容量。

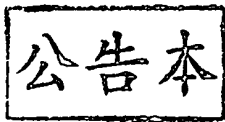
每個如此獲得的碳酸鹽先質的物理特性以如上述描述的相同方式測量，並且以此方式獲得之結果如表 1 所示。

表 1：（先質化合物的除在最終陰極材料上測量的放電容量之外所有數據）

樣品	D50 (μm)	D50/ TD	(2.78*D50)/ (D50+7.50)	TD (g/cm^3)	BET (m^2/g)	放電容量 (mAh/g)	跨度
實例 1	9.3	6.1	1.54	1.53	14.2	301.2	1.67
對比實例 1	9.3	5.4	1.54	1.7	14.8	251.4	1.64
實例 2	12.3	11.0	1.72	1.2	31	280.8	1.53
對比實例 2	12.3	5.6	1.72	2.2	27	267.7	1.59
實例 3	17.9	11.7	1.96	1.53	37	315.4	1.42
對比實例 4	9.4	11.1	1.55	0.85	19.2	278.1	1.92
對比實例 5	11.3	6.5	1.67	1.74	20.5	189.6	1.65

【符號說明】

- 1：水套
- 2：溢流口
- 3：給料管
- 4：電動機
- 5：葉輪
- 6：pH 感測器
- 7：隔板
- 8：溫度感測器
- 9：出口閥



發明摘要

※申請案號：103128465

※申請日：103年08月19日

※IPC分類：

H01M4/505(2010.01)
H01M4/525(2010.01)
H01M4/131(2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於含高鋰和錳的陰極材料之碳酸鹽先質

Carbonate precursors for high lithium and manganese containing cathode materials

【中文】

一種用於可再充電電池正極的鋰錳基氧化物粉末之碳酸鹽先質化合物，該氧化物具有通式 $\text{Li}_{1+v}\text{M}_{1-v}\text{O}_2$ ，其中 $-0.03 \leq v \leq 0.25$ ，其中 M 係一包括至少 50 mol% 錳之組合物，並且其中該碳酸鹽先質化合物具有以 μm 表示的二次粒徑 D50，和以 g/cm^3 表示的振實密度 TD，其中，或者 $1 \leq \text{TD} \leq (2.78 * \text{D50}) / (\text{D50} + 7.23)$ 並且該化合物具有的粒徑分佈所具有的跨度 $S \leq 1.8$ 其中 $S = (\text{D90} - \text{D10}) / \text{D50}$ ；或者 $1 \leq \text{TD} \leq (2.78 * \text{D50}) / (\text{D50} + 7.50)$ 。

【 英文 】

A carbonate precursor compound of a lithium manganese based oxide powder for a positive electrode of a rechargeable battery, the oxide having the general formula $\text{Li}_{1+v}\text{M}_{1-v}\text{O}_2$, wherein $-0.03 \leq v \leq 0.25$, wherein M is a composition comprising at least 50 mol% of manganese, and wherein the carbonate precursor compound has a secondary particle size D50 expressed in μm , and a tap density TD expressed in g/cm^3 , with either $1 \leq \text{TD} \leq (2.78 \cdot \text{D50}) / (\text{D50} + 7.23)$ and the compound having a particle size distribution having a span $S \leq 1.8$ with $S = (\text{D90} - \text{D10}) / \text{D50}$; or $1 \leq \text{TD} \leq (2.78 \cdot \text{D50}) / (\text{D50} + 7.50)$.

圖式

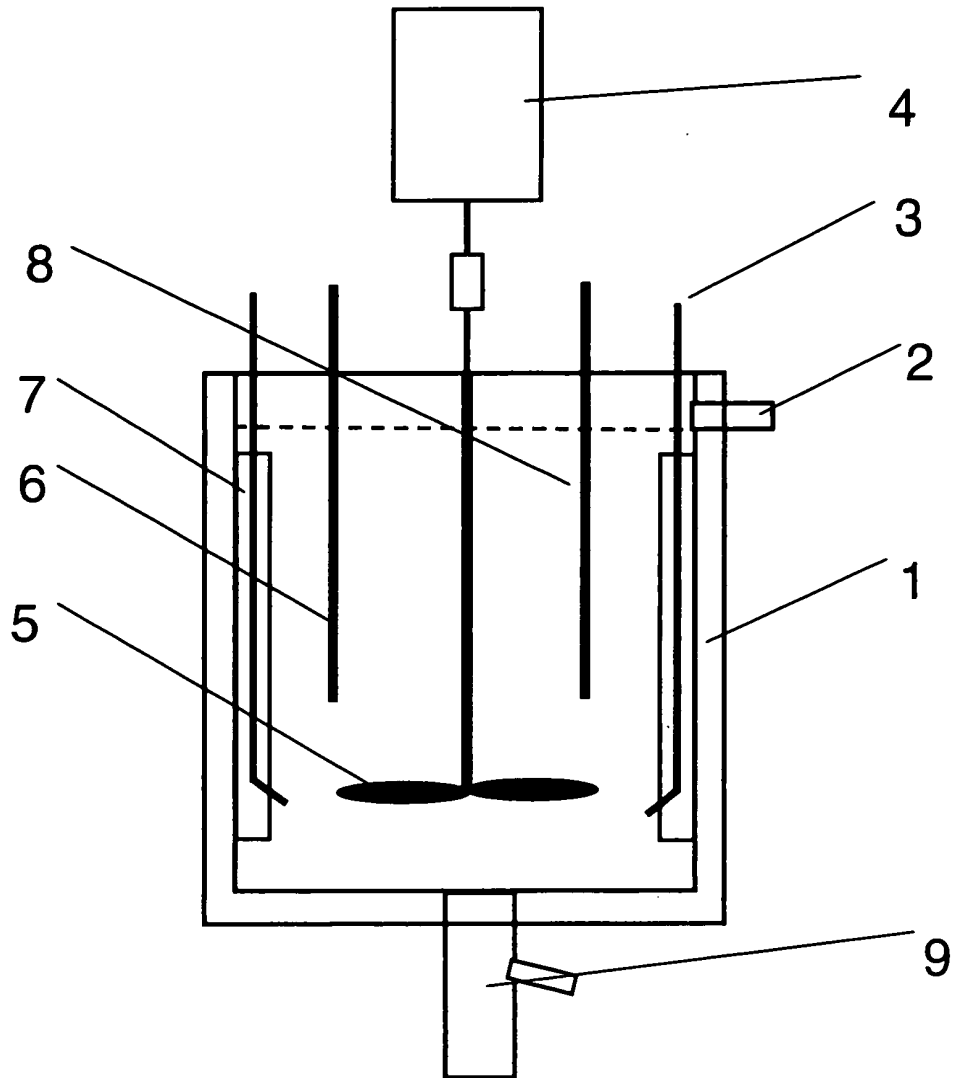


圖 1

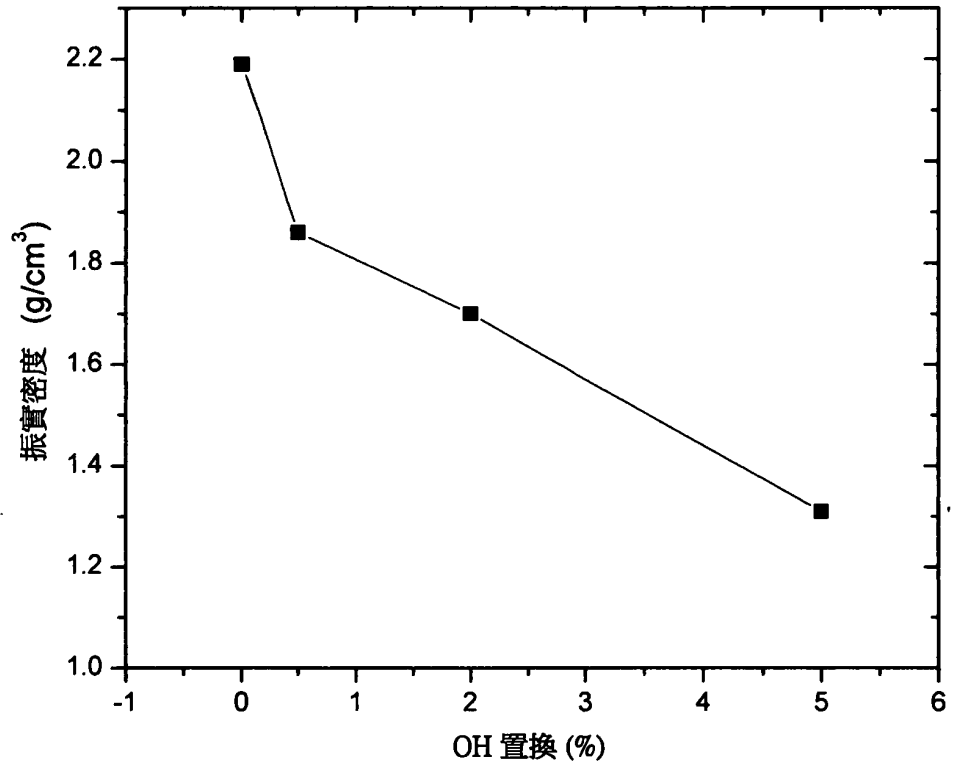


圖 5

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(2)圖。

【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. 一種用於可再充電電池正極的鋰錳基氧化物粉末之碳酸鹽先質化合物，該化合物由粉末狀非燒結團聚的 M-、M-氧基-、M-羥基-和 M-氧基羥基-碳酸鹽中任一種或多種組成，其中 $M = Ni_x Mn_y Co_z A_a Y_b Z_c (SO_4)_s$ ，Y 係鹼金屬，Z 係一不同於硫酸根之陰離子，A 係一不同於 Y 和 Z 之摻雜劑，其中 $0 \leq a \leq 0.05$ 、 $0.10 \leq x \leq 0.30$ 、 $0.50 \leq y \leq 0.75$ 、 $0 \leq z \leq 0.20$ ，x、y、z 和 a 係以莫耳表示，其中 $a + x + y + z = 1$ ；b、c 和 s 係以 wt% 表示；其中 $0 < b \leq 1.5$ 、 $0 < s \leq 2.0$ 並且 $0 \leq c \leq 1.0$ ，並且其中該碳酸鹽先質化合物具有以 μm 表示的次級粒徑 D50，和以 g/cm^3 表示的振實密度 TD，其中，或者 $1 \leq TD \leq (2.78 * D50) / (D50 + 7.23)$ 並且該化合物具有的粒徑分佈所具有的跨度 $S \leq 1.8$ 其中 $S = (D90 - D10) / D50$ ；或者 $1 \leq TD \leq (2.78 * D50) / (D50 + 7.50)$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之碳酸鹽先質化合物，其中 $y > x * 2$ 。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之碳酸鹽先質化合物，其中， $0.15 \leq x \leq 0.25$ ， $0.60 \leq y \leq 0.75$ 並且 $0.05 \leq z \leq 0.20$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之碳酸鹽先質化合物，其中 Z 係硝酸根或氟離子， $c \leq 0.5$ ，並且較佳的是 $c \leq 0.3$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之碳酸

鹽先質化合物，其中 $Y = \text{Na}$ ， $b \leq 1.2$ ，並且較佳的是 $b \leq 1.0$ 。

6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之碳酸鹽先質化合物，其中 $s \leq 1.7$ 並且較佳的是 $s \leq 1.5$ 。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之碳酸鹽先質化合物，其中 $0.50 \leq (b + s) \leq 2.0$ 。

8. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之碳酸鹽先質化合物，其中 $4.25 \mu\text{m} \leq D50 \leq 20 \mu\text{m}$ 並且 $TD \leq 2.0 \text{ g/cm}^3$ 。

9. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之碳酸鹽先質化合物，具有 10 與 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間的 BET 值。

10. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之碳酸鹽先質化合物，其中 A 係 Mg、Al、Ti、Zr、Ca、Ce、Cr、W、Si、Fe、Nb、Sn、Zn、V 和 B 中的任一種或多種。

11. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之碳酸鹽先質化合物，其中該化合物具有的粒徑分佈所具有的跨度 $S \leq 1.7$ ，其中

$$S = (D90 - D10)/D50。$$

12. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之碳酸鹽先質化合物，其中該鋰錳基氧化物粉末具有通式 $\text{Li}_{1+v}\text{M}_{1-v}\text{O}_2$ ，其中 $-0.03 \leq v \leq 0.30$ ，較佳的是 $0.18 \leq v \leq 0.25$ ，其中 M 係一包含至少 50 mol% 的錳之組合物。

13. 一種如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之

碳酸鹽先質化合物在用於可再充電電池正極的鋰錳基氧化物粉末製造中之用途，該氧化物粉末具有通式 $\text{Li}_{1+v}\text{M}_{1-v}\text{O}_2$ ，其中 $-0.03 \leq v \leq 0.30$ ，並且較佳的是 $0.18 \leq v \leq 0.25$ 。

14. 如申請專利範圍 13 項所述之用途，其中該鋰錳基氧化物（HLM）粉末具有 $\text{BET} \geq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，並且 $\text{TD} \geq 1.2 \text{ g/cm}^3$ 。