



(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 201626620 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：104140136

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 01 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/1391 (2010.01)**H01M4/525 (2010.01)**H01M4/505 (2010.01)*

(30)優先權：2014/12/02

日本

2014-244059

(71)申請人：CS 能源材料股份有限公司 (日本) CS ENERGY MATERIALS LTD. (JP)

日本

(72)發明人：乾貫一郎 INUI, KANICHIRO (JP)；福浦知己 FUKUURA, TOMOMI (JP)；佐藤創一郎 SATO, SOICHIRO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：1 共 28 頁

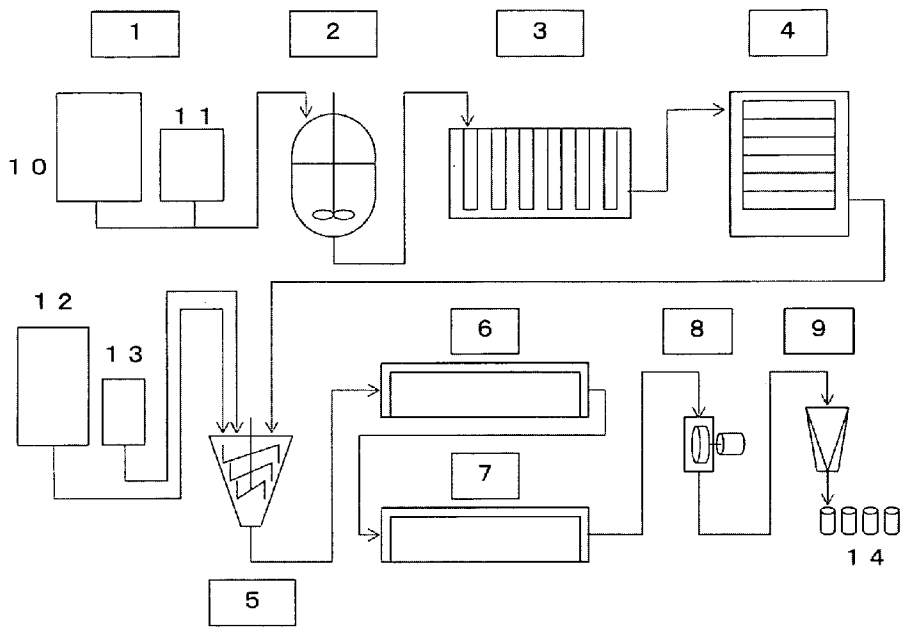
(54)名稱

鎳鋰金屬複合氧化物的製造方法、以及藉由該製造方法而得到之鎳鋰金屬複合氧化物和由鎳鋰金屬複合氧化物構成之正極活性物質

(57)摘要

本發明提供一種實現鋰離子電池正極活性物質的高性能化和低成本化且包括以下步驟 1～7 的鎳鋰金屬複合氧化物的製造方法。步驟 1：溶解步驟；步驟 2：沉澱步驟；步驟 3：過濾步驟；步驟 4：乾燥步驟；步驟 5：混合步驟，對步驟 4 中所得之前體粉末混合氫氧化鋁和碳酸鋰；步驟 6：高溫燒成步驟，以高於 790℃ 的溫度對步驟 5 中所得之混合物進行燒成；步驟 7：低溫燒成步驟，以低於 790℃ 的溫度對經步驟 6 得到之燒成物進行燒成。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

- 1 . . . 步驟 1(溶解步驟)
- 2 . . . 步驟 2(沉澱步驟)
- 3 . . . 步驟 3(過濾步驟)
- 4 . . . 步驟 4(乾燥步驟)
- 5 . . . 步驟 5(混合步驟)
- 6 . . . 步驟 6(高溫燒成步驟)
- 7 . . . 步驟 7(低溫燒成步驟)
- 8 . . . 步驟 8(破碎步驟)
- 9 . . . 填充、捆包步驟
- 10 . . . 硫酸鎳
- 11 . . . 硫酸鈷
- 12 . . . 碳酸鋰
- 13 . . . 氫氧化鋁
- 14 . . . 鎳鋰金屬複合氧化物製品



申請日: 104. 12. 1

201626620

【發明摘要】

IPC分類: H01M 4/39 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)

【中文發明名稱】鎳鋰金屬複合氧化物的製造方法、以及藉由該製造方法而得到之鎳鋰金屬複合氧化物和由鎳鋰金屬複合氧化物構成之正極活性物質

【中文】本發明提供一種實現鋰離子電池正極活性物質的高性能化和低成本化且包括以下步驟1~7的鎳鋰金屬複合氧化物的製造方法。步驟1：溶解步驟；步驟2：沉澱步驟；步驟3：過濾步驟；步驟4：乾燥步驟；步驟5：混合步驟，對步驟4中所得之前體粉末混合氫氧化鋁和碳酸鋰；步驟6：高溫燒成步驟，以高於790℃的溫度對步驟5中所得之混合物進行燒成；步驟7：低溫燒成步驟，以低於790℃的溫度對經步驟6得到之燒成物進行燒成。

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

- 1：步驟1（溶解步驟）
- 2：步驟2（沉澱步驟）
- 3：步驟3（過濾步驟）
- 4：步驟4（乾燥步驟）
- 5：步驟5（混合步驟）
- 6：步驟6（高溫燒成步驟）
- 7：步驟7（低溫燒成步驟）

8：步驟8（破碎步驟）

9：填充、捆包步驟

10：硫酸鎳

11：硫酸鈷

12：碳酸鋰

13：氫氧化鋁

14：鎳鋰金屬複合氧化物製品

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】鎳鋰金屬複合氧化物的製造方法、以及藉由該製造方法而得到之鎳鋰金屬複合氧化物和由鎳鋰金屬複合氧化物構成之正極活性物質

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種鎳鋰金屬複合氧化物的製造方法、藉由該製造方法而得到之鎳鋰金屬複合氧化物、由鎳鋰金屬複合氧化物構成之正極活性物質、使用該正極活性物質的鋰離子電池正極及鋰離子電池。

【先前技術】

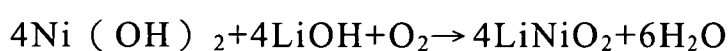
【0002】 個人計算機、移動電話等能夠在戶外攜帶使用之情報終端設備的普及，大多係因為小型、輕質且高容量電池的導入。藉由混合動力汽車的普及，對高性能、安全性和耐久性高的車輛搭載用電池的需求亦在增加。並且，最近，以前受到質疑之電動汽車（EV 汽車）的實用化藉由所搭載之電池的小型化和高容量化而得以實現。已經有多數企業及研究機關參與情報終端設備、搭載於車輛的電池、尤其鋰離子電池的技術開發，並展開了激烈的競爭。伴隨著情報終端設備、混合動力汽車、EV 汽車的市場競爭的加劇，目前，強烈要求更低成本的鋰離子電池，質量和成本的平衡成為了課題。

【0003】 作為用於降低最終工業製品的製造成本的方法，首先，可以舉出構成製品的構件、材料的低成本化。對於鋰離子電池，亦正在研究作為其必要構成構件的正極、負極、電解質、隔板各自的低成本化。其中，正極係將被稱作正極活性物質的含鋰金屬氧化物配置於電極上的構件。正極活性物質的低成本化對正極的低成本化、進而對電池的低成本化係必不可少的。

【0004】 目前，作為鋰離子電池的正極活性物質而可期待高容量的鎳系活性物質備受矚目。典型的鎳系活性物質之一係除了鋰和鎳以外亦含有鈷和鋁之複合金屬氧化物(LNCAO)。作為以 LNCAO 為首的鎳系活性物質的鋰源，可以使用氫氧化鋰。

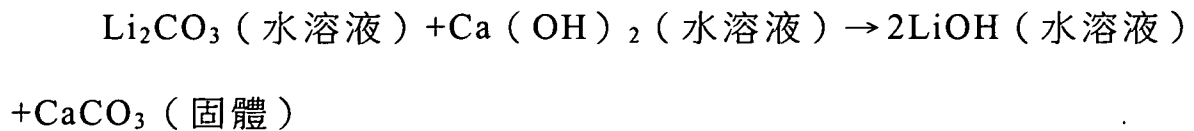
【0005】 本發明者已經藉由日本專利申請 2014-174149 號、日本專利申請 2014-174150 號、日本專利申請 2014-174151 號提出將氫氧化鋰作為原料的 LNCAO 系鋰離子電池正極活性物質及其製造方法（專利文獻 1、2、3）。上述製造方法的燒成步驟中，主原料的氫氧化鎳和氫氧化鋰在由下式表示之反應中生成鋰和鎳的複合氧化物（LNO）。

【0006】 （將氫氧化鎳和氫氧化鋰作為原料的 LNO 的製造）



【0007】 然而，以 LNCAO 為代表的鎳系活性物質將氫氧化鋰作為鋰源而被製造（非專利文獻 1）。作為氫氧化鋰，專門使用由下式表示之反應中將碳酸鋰作為原料的工業合成者（非專利文獻 2）。當然，氫氧化鋰的價格比作為其原料的碳酸鋰的價格高。

【0008】（將碳酸鋰作為原料的氫氧化鋰的製造）



【0009】如上所述，對鋰離子電池的高性能化和低成本化的要求逐漸提高，且需要鋰離子電池的各構件、構成各構件之材料的高性能化和低成本化。關於包含 LNO 的正極活性物質亦同樣地，要求高質量化和低成本化。

● 【0010】若從價格更低廉的碳酸鋰（ Li_2CO_3 ）出發而合成 LNO，則可以預測能夠降低包含 LNO 的正極活性物質的製造成本。理論上係可以始終進行碳酸鋰向氧化鋰及/或氫氧化鋰的分解反應、和氧化鋰及/或氫氧化鋰與鎳化合物的反應。只要在可進行碳酸鋰向氧化鋰及/或氫氧化鋰的分解反應的更高的溫度下進行一系列的反應即可。

● 【0011】在非鎳系正極活性物質的鈷系正極活性物質的製造中，碳酸鋰作為鋰源而被使用（非專利文獻 1）。作為鈷系正極活性物質的典型的鈷酸鋰（LCO），能夠藉由將作為原料的碳酸鋰和氧化鈷及/或氫氧化鈷進行混合，並以 1000℃ 左右的燒成溫度進行合成而製造。該合成過程中可以認為產生碳酸鋰向氧化鋰及/或氫氧化鋰的分解反應。

【0012】例如，在鎳-鈷-錳三元系活性物質（NCM）的製造中，碳酸鋰作為鋰源而被使用（非專利文獻 1）。由於需要將燒成溫度升溫至碳酸鋰的分解溫度附近，因此藉由 900℃ 以上的高溫燒成而

製造 NCM。

【0013】 然而，如 LNO 鎳系活性物質的製造中，作為鋰源而使用碳酸鋰的例子極少。其原因在於鎳系活性物質的熱穩定性與鈷系活性物質相比非常低。由於鈷系正極活性物質的層狀結構與 LNO 型複合氧化物的層狀結構相比更穩定，因此如專利文獻 4 所記載，作為鈷系正極活性物質的鋰源而能夠使用碳酸鋰。

【0014】 在高溫下的反應中，由於反應系統的熱力學能量增大，因此可以認為所生成之各種複合氧化物的晶體結構紊亂。具體而言，將引起如下狀態：LNO 的層狀結構的 3a 位（鋰離子層）和 3c 位（鎳離子層）因高溫下的熱振動而離子交換，鎳進入鋰層，且鋰進入鎳層，即所謂的陽離子混合。因此預測所得到之正極活性物質的性能下降，總體上只能得到實用性較低的正極活性物質。由於這種預測對本領域技術人員來講具有說服力，因此，到目前為止，幾乎未進行研究過將鋰離子電池正極活性物質用 LNO 型複合氧化物的碳酸鋰作為原料的製造方法。

【0015】 （先前技術文獻）

（專利文獻）

專利文獻 1：日本專利申請 2014-174149 號說明書

專利文獻 2：日本專利申請 2014-174150 號說明書

專利文獻 3：日本專利申請 2014-174151 號說明書

專利文獻 4：國際公開 2009/060603 號公報

【0016】 （非專利文獻）

非專利文獻 1：行政法人 石油天然氣及金屬礦物資源機構
2012 年報告書 148-154 頁

非專利文獻 2：“月刊精細化工” 2009 年 11 月號 81-82 頁、
CMC 出版

【發明內容】

（本發明所欲解決之課題）

【0017】 本發明者以鋰離子電池正極活性物質的高性能化和低成本化為目標，對已經提出之將氫氧化鋰作為原料的鎳系正極材料活性物質及其製造方法進行了改進。

（用以解決課題之手段）

【0018】 其結果，與以往的常識相違背，發現了在作為鋰源而使用碳酸鋰的情況下亦能夠維持正極活性物質的性能的製造方法。藉由選擇採用本發明的製造方法之在特殊條件下的燒成操作，出人意料的是能夠避免和修復以往認為無法避免之基於陽離子混合的層結構的紊亂。

【0019】 即，本發明為如下者。

（發明 1）一種鎳鋰金屬複合氧化物的製造方法，其包括以下步驟 1～7，作為鋰原料而使用碳酸鋰，並由下式（1）表示。

【0020】 [化學式 2]



（其中，在式（1）中， $0.90 < x < 1.10$ 、 $0.01 < y < 0.15$ 、 0.005

$< z < 0.10$ ，M 為選自 Al、Mn、W、Nb、Mg、Zr、Zn 之 1 種以上的金屬。）

（步驟 1）溶解步驟，將硫酸鎳和硫酸鈷溶解於水而製備硫酸鎳水溶液和硫酸鈷水溶液。

（步驟 2）沉澱步驟，將步驟 1 中所得之硫酸鎳水溶液和硫酸鈷水溶液進行混合，並添加鹼性水溶液，製造氫氧化鎳和氫氧化鈷的共沉澱物。

（步驟 3）過濾步驟，由步驟 2 中所得之共沉澱物得到由氫氧化鎳和氫氧化鈷構成之前體濾餅。

（步驟 4）乾燥步驟，將步驟 3 中所得之前體濾餅進行乾燥而得到前體粉末。

（步驟 5）混合步驟，在步驟 4 中所得之前體粉末中混合氫氧化鋁和碳酸鋰。

（步驟 6）高溫燒成步驟，以高於 790°C 的溫度對步驟 5 中所得之混合物進行燒成。

（步驟 7）低溫燒成步驟，以低於 790°C 的溫度對經步驟 6 得到之燒成物進行燒成。

【0021】（發明 2）依據發明 1 的製造方法，在步驟 6 中，將碳酸鋰分解為氧化鋰及/或氫氧化鋰，在步驟 7 中使鎳鋰金屬複合氧化物再結晶。

【0022】（發明 3）依據發明 1 或 2 的製造方法，步驟 6 的燒成溫度為高於 790°C 且 900°C 以下。

【0023】（發明 4）依據發明 1～3 中任一項的製造方法，步驟 7 的燒成溫度為 700℃ 以上且小於 790℃。

【0024】（發明 5）依據發明 1～4 中任一項的製造方法，在步驟 7 之後具有破碎步驟（步驟 8），該破碎步驟將步驟 7 中所得之鎳鋰金屬複合氧化物的凝聚粒子進行分解。

【0025】（發明 6）一種鎳鋰金屬複合氧化物，其藉由發明 1～5 中的任一項的製造方法而得到。

【0026】（發明 7）依據發明 6 的鎳鋰金屬複合氧化物，使 2g 分散於 100g 水時的上清液的氫離子濃度以 pH 計為 11.65 以下。

【0027】（發明 8）依據發明 6 或 7 的鎳鋰金屬複合氧化物，0.1C 放電容量為 175mAh/g 以上。

【0028】（發明 9）依據發明 6～8 中任一項的鎳鋰金屬複合氧化物，首次的充放電效率為 83% 以上。

【0029】（發明 10）一種正極活性物質，其包含發明 6～9 中的任一項的鎳鋰金屬複合氧化物。

【0030】（發明 11）一種鋰離子電池用正極合劑，其包含發明 10 的正極活性物質。

【0031】（發明 12）一種鋰離子電池用正極，其使用發明 11 的鋰離子電池用正極合劑而被製造。

【0032】（發明 13）一種鋰離子電池，其具備發明 12 的鋰離子電池用正極。

（發明之效果）

【0033】 在本發明的製造方法中，作為正極活性物質的鋰源而使用比以往專門使用之氫氧化鋰價格低廉的碳酸鋰。其結果，能夠大幅降低正極活性物質的製造成本。而且，藉由本發明的製造方法而得到之正極活性物質的性能，出人意料的係，與藉由現有方法而得到之正極活性物質的性能相同或更優異。如此，本發明係將碳酸鋰作為鋰源的高性能且低成本的鎳系正極活性物質的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0034】

圖 1 係示意地表示本發明的製造方法的流程圖。

【實施方式】

【0035】 藉由本發明的製造方法而可以得到由下式 (1) 表示之鎳鋰金屬複合氧化物。式 (1) 中的 M 為 Al 或者包含選自 Mn、W、Nb、Mg、Zr、Zn 之 1 種以上的微量金屬的 Al。選自任意的構成元素即上述 Mn、W、Nb、Mg、Zr、Zn 之 1 種以上的金屬的量，只要在不破壞作為由式 (1) 表示之鎳鋰金屬複合氧化物的鎳系正極活性物質的功能的範圍，則可以係任意一種。選自上述 Mn、W、Nb、Mg、Zr、Zn 之 1 種以上的金屬被供給到上述鎳鋰金屬複合氧化物的時刻，可以係本發明的製造方法的任意的步驟。例如可以作為包含於原料中的雜質而被供給，亦可以作為副成分而被供給到必要的步驟即步驟 1～步驟 7 中，或者亦可以在任意的步驟中被

供給。

【0036】 [化學式 3]



【0037】 (其中，在式(1)中， $0.90 < x < 1.10$ 、 $0.01 < y < 0.15$ 、 $0.005 < z < 0.10$ ，M 為選自 Al、Mn、W、Nb、Mg、Zr、Zn 之 1 種以上的金屬。)

【0038】 對本發明的製造方法的步驟 1~8 進行說明。後述的步驟 1~7 係本發明的製造方法中必要的步驟。後述的步驟 8 為依據需要而設在步驟 1~7 之後的步驟。為了簡單地說明各步驟的操作和各步驟中產生的化學反應，對目標式(1)中的 M 為 Al 的情況進行記載。

【0039】 (步驟 1)為溶解步驟，將硫酸鎳和硫酸鈷溶解於水而製備硫酸鎳水溶液和硫酸鈷水溶液。在步驟 1 中，將硫酸鎳和硫酸鈷在不同的容器內溶解於水，製造硫酸鎳水溶液和硫酸鈷水溶液。

【0040】 (步驟 2)為沉澱步驟，將步驟 1 中所得之硫酸鎳水溶液和硫酸鈷水溶液進行混合，製造氫氧化鎳和氫氧化鈷的共沉澱物。分別計量在步驟 1 中所得之硫酸鎳水溶液和硫酸鈷水溶液，並與適量的沉澱劑一起導入到 1 個容器中，將它們進行混合。通常在帶攪拌機的沉澱槽內進行混合。作為沉澱劑而使用鹼性水溶液。普通的沉澱劑係氫氧化鈉和氨水的混合物。藉由充分地進行混合而生成氫氧化鎳和氫氧化鈷的共沉澱物。

【0041】 (步驟 3)為過濾步驟，由步驟 2 中所得之共沉澱物得

到由氫氧化鎳和氫氧化鈷構成之前體濾餅。在步驟 3 中，首先，在步驟 2 中使容器的內裝物通過過濾器，將固體狀的氫氧化鎳和氫氧化鈷的混合物濾餅進行分離。接著，用純水將分離的混合物濾餅進行清洗而去除溶解之鹽類成分。藉此可以得到包含作為鎳鋰金屬複合氧化物的前體的金屬氫氧化物的前體濾餅。在步驟 3 中所得之前體濾餅含有水分。

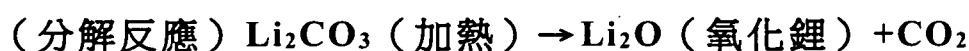
【0042】（步驟 4）為乾燥步驟，將步驟 3 中所得之前體濾餅進行乾燥而得到前體粉末。在包含於前體中的水分成為 1 重量%以下的時刻結束乾燥。乾燥方法可以係大氣壓下的熱風乾燥、紅外線乾燥、真空乾燥等的任一種。真空乾燥能夠在短時間內進行乾燥。在步驟 3 中所得之含有水分的前體濾餅經步驟 4 而成為粉體狀。

【0043】（步驟 5）為混合步驟，在步驟 4 中所得之前體粉末中混合氫氧化鋁和碳酸鋰。由上式（1）表示之以往的鎳鋰金屬複合氧化物的現有的製造方法中，由氫氧化鎳和氫氧化鈷構成之前體粉末中混合有氫氧化鋰。與其不同，在本發明中，將碳酸鋰混合於由氫氧化鎳和氫氧化鈷構成之前體粉末中，該碳酸鋰為氫氧化鋰的原料，每單位重量的價格比氫氧化鋰低，每單位重量的鋰含量比氫氧化鋰一水合物高。使用各種混合機並施加剪切力而進行混合。

【0044】（步驟 6）為高溫燒成步驟，以高於 790℃ 的溫度，較佳為高於 790℃ 且 900℃ 以下的溫度，進一步較佳為 800～850℃ 的溫度為，對步驟 5 中所得之混合物進行燒成。步驟 6 的燒成在存

在氧的情況下進行。步驟 6 的燒成時間通常為 3~18 小時，4~12 小時為較佳。在高於 790℃ 的溫度下，可以認為碳酸鋰分解為氧化鋰及/或氫氧化鋰。作為分解反應，可以推測以下 2 種反應同時進行。

【0045】 [化學式 4]

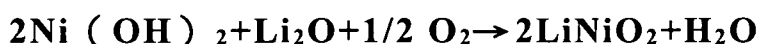


【0046】 [化學式 5]

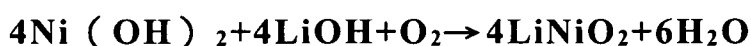


【0047】 並且，可以認為藉由上述分解反應而生成之氧化鋰和氫氧化鋰，與包含於前體中的氫氧化鎳進行如下反應而生成鋰鎳複合氧化物。

【0048】 [化學式 6]



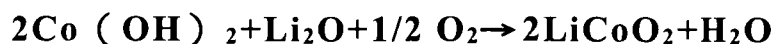
【0049】 [化學式 7]



【0050】 在步驟 6 中生成之 LNO 內部，鋰離子和鎳離子在高於 800℃ 的溫度下因較大的熱振動而鋰原子和鎳原子在晶體層之間移動，可以推測為處於各晶體層的均勻性下降之狀態（所謂的陽離子混合狀態）。

【0051】 並且，藉由上述分解反應而生成之氧化鋰和氫氧化鋰，與包含於前體中的氫氧化鈷進行如下反應。

【0052】 [化學式 8]

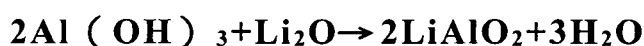


【0053】 [化學式 9]



【0054】 並且，藉由上述分解反應而生成之氧化鋰和氫氧化鋰，與包含於前體中的氫氧化鋁進行如下反應。

【0055】 [化學式 10]



【0056】 [化學式 11]



【0057】 藉此，前體變為由下式(1)表示之鎳鋰金屬複合氧化物。

【0058】 [化學式 12]



【0059】 (其中，在式(1)中， $0.90 < x < 1.10$ 、 $0.01 < y < 0.15$ 、 $0.005 < z < 0.10$ ，M 為選自 Al、Mn、W、Nb、Mg、Zr、Zn 之 1 種以上的金屬。)

【0060】 (步驟 7) 低溫燒成步驟，以低於 790°C 的溫度， 700°C 以上且小於 790°C 的溫度為較佳， 720°C 以上且小於 790°C 的溫度為進一步較佳，對經步驟 6 得到之燒成物進行燒成。步驟 7 的燒成在存在氧的情況下進行。步驟 7 的燒成時間通常為 3~12 小時，4~10 小時為較佳。步驟 7 能夠在步驟 6 之後連續進行。即，在步驟 6 的燒成結束之時刻，將燒成溫度降低至低溫燒成溫度並轉移到步驟 7 的燒成。作為經步驟 7 得到之鎳鋰金屬複合氧化物的正

極活性物質的性能，例如低鹼性、充放電特性與以往的將氫氧化鋰作為原料而製造的鎳鋰金屬複合氧化物相比得到改進，其可在後述的實施例和比較例中得以確認。這係與將碳酸鋰作為原料的製造方法中因不可缺少的高溫燒成而生成之 LNO 晶體雜亂化無法挽回且無法修復之這種以往常識相違背且出人意料的成果。在步驟 7 中，可以推測在步驟 6 中生成之 LNO 內部鋰原子和鎳原子重新排列，構成 LNO 的晶體層的均勻性得到恢復（所謂的再結晶）。

● 【0061】 經步驟 7 而可以得到在本發明中作為目的的鎳鋰金屬複合氧化物。所得到之鎳鋰金屬複合氧化物被冷卻，並依據需要藉由以下步驟 8 對粒度進行調節、捆包、裝載。

● 【0062】 （步驟 8）破碎步驟，將在步驟 7 中所得之鎳鋰金屬複合氧化物的凝聚粒子溶解。步驟 8 依據需要在步驟 7 之後進行。在步驟 8 中使用噴磨機等破碎機來破壞燒成後的低鹼性鎳鋰金屬複合氧化物粉體凝聚之粒子。若使用適當地被細粒化之鎳鋰金屬複合氧化物，則可以得到均勻且塗佈性優異的正極劑漿料。藉由這種正極劑漿料而能夠提高正極電極的生產率。而且，正極活性物質的離子釋放性亦得到穩定化，電池性能亦有所提高。

● 【0063】 經步驟 1~7 或者經步驟 1~8，可以得到微細粒狀的鎳鋰金屬複合氧化物。該粒子的中粒徑為 $20\mu\text{m}$ 以下，通常在 $5\sim 10\mu\text{m}$ 的範圍內。

● 【0064】 由本發明的製造方法而得到之鎳鋰金屬複合氧化物，將其 2g 分散於 100g 水中時的上清液的氫離子濃度以 pH 計為 11.65

以下，可稱作低鹼性的鋰離子電池正極活性物質。顯示低鹼性的本發明的鎳鋰金屬複合氧化物與作為黏合劑而包含於鋰離子電池正極劑漿料中的 PVDF 的反應性較低。因此，將本發明的鎳鋰金屬複合氧化物作為正極活性物質而使用之情況下，不易引起正極製造時的正極劑漿料的凝膠化，且不會破壞正極劑漿料與電極的密合性。

【0065】 由本發明的製造方法得到之鎳鋰金屬複合氧化物的充放電特性亦優異。其 0.1C 放電容量為 175mAh/g 以上，首次充放電效率為 83%以上。

【0066】 依據本發明，作為鋰離子電池正極活性物質的性能得到提高，而且，可以提供低成本的鎳鋰金屬複合氧化物。

【0067】 本發明的鎳鋰金屬複合氧化物作為鋰離子電池的正極活性物質較佳。可以僅藉由本發明的鎳鋰金屬複合氧化物粉體而構成鋰離子電池的正極活性物質，亦可以在本發明的鎳鋰金屬複合氧化物粉體混合其它鎳鋰金屬複合氧化物。例如能夠將本發明的低鹼性鎳鋰金屬複合氧化物粉體 50 重量份和除了本發明以外的鋰離子電池二次電池用正極活性物質 50 重量份進行混合的物質用作正極活性物質。在製造鋰離子電池的正極的情況下，添加包含上述本發明的鎳鋰金屬複合氧化物粉體的正極活性物質、導電助劑、黏合劑及分散用有機溶劑而製備正極用合劑漿料，並塗佈於電極，製造鋰離子電池正極。

【實施例】

【0068】（實施例 1）為本發明的製造方法的具體例。按以下的順序製造出由氫氧化鎳和氫氧化鈷構成之前體粉末。

【0069】（步驟 1）在溶解槽中將硫酸鎳溶解於水而製備 20 重量%的硫酸鎳水溶液。在另外的溶解槽中將硫酸鈷溶解於水而製備 20 重量%的硫酸鈷水溶液。

【0070】（步驟 2）將 20 重量%的硫酸鎳水溶液以 701g/h 的供給比例，將 20 重量%的硫酸鈷水溶液以 133g/h 的供給比例連續投入到帶攪拌葉片的沉澱槽中。再將 48 重量%的氫氧化鈉水溶液以 199g/h 的供給比例、將 3.8 重量%的氨水以 334g/h 的供給比例連續投入到帶攪拌葉片的沉澱槽中，製造出氫氧化鎳和氫氧化鈷的共沈物。

【0071】（步驟 3）將沉澱槽的內裝物進行過濾器過濾，在分取包含氫氧化鎳-氫氧化鈷共沈物的混合物濾餅之後，用純水進行了清洗。從而得到包含氫氧化鎳和氫氧化鈷的前體濾餅。

【0072】（步驟 4）將步驟 3 中所得之前體濾餅進行了真空乾燥至水分含有率為 0.9 重量%。得到前體粉末。

【0073】（步驟 5）在混合機內，對步驟 4 中所得之前體粉末，將氫氧化鋁和碳酸鋰在剪切條件下進行了混合。以鋁成為 5 莫耳%的方式對前體量添加了氫氧化鋁。

【0074】（步驟 6）將步驟 5 中所得之混合物在乾燥氧氣中以

850°C 燒成了 5 小時。

【0075】（步驟 7）將經步驟 6 得到之燒成物持續在乾燥氧氣中以 750°C 燒成了 5 小時。從而得到本發明的鎳鋰金屬複合氧化物。

【0076】由以下方法評價了所得到之鎳鋰金屬複合氧化物的鹼性程度。

（25°C 下的 pH）

使所得到之鎳鋰金屬複合氧化物 2g 分散於 25°C 且 100g 的水中，在磁力攪拌器上攪拌 3 分鐘之後，測定出過濾時的氫離子濃度（pH）。將測定結果在表 1 中示出。

【0077】然而，鎳系正極材料的充放電中的過渡金屬的氧化環原，通常藉由正極活性物質的正 3 價離子的狀態（放電狀態。以下，簡記為“M3+”。）和正 4 價離子（充電狀態。以下，簡記為“M4+”。）的可逆反應而完成。在此，若不助於充放電的鎳或鈷的更穩定的氧化狀態即正 2 價離子的狀態（以下，簡記為“M2+”。）大量共存於活性物質內，則會給電池的充放電性能帶來不良影響。因此，包含更多 M3+ 的正極活性物質為較佳。

【0078】尤其，在將碳酸鋰作為鋰源而製造鎳系正極活性物質的情況下，如上所述需要用於分解碳酸鋰的高溫燒成。如上所述，藉由高溫燒成而產生陽離子混合亦給電池性能帶來不良影響，可以預測混合有陽離子的鎳以 M2+ 狀態存在於 3a 位（鋰離子位）。

【0079】於是，為了評價作為所得到之鎳鋰金屬複合氧化物的正極活性物質的潛在能力，按照以下 A～E 的順序對其 M3+ 狀態的

程度進行了測定和計算。計算結果在表 1 中示出。另外，將 M 為鐵原子時的上述正 2 價離子狀態、正 3 價離子狀態標記為“Fe²⁺”、“Fe³⁺”。

【0080】（A・0.1M 硫酸鐵（II）鉍的製備）

- 1・在 1000ml 玻璃瓶中添加純水 300ml。
- 2・在添加硫酸 50ml 之後，冷卻至室溫。
- 3・添加硫酸鐵鉍六水合物 40g（0.1M）而使其溶解。
- 4・在過濾之後移到容量為 1 升的量瓶，並混合至 1 升。

【0081】（B・毛坯的準備）

將 A 溶液 25ml 用移液管放入邁耶燒瓶中，並添加水 50ml 作為毛坯溶液。

【0082】（C・滴定試樣的製備）

- 1・在 100ml 燒杯中量取試樣 100mg。
- 2・用移液管取 A 溶液 25ml 添加到 1 中，進而添加水 50ml。
- 3・放入攪拌子，將燒杯蓋上蓋子並用攪拌器進行攪拌而使其溶解（所需時間為 60 分鐘）。此時，若大氣捲入，則 Fe²⁺藉由氧氣而被氧化為 Fe³⁺且精確度變差，因此不使用渦流方式，而以不產生氣泡的程度進行攪拌。
- 4・在溶解之後，將燒杯內溶液全部移到邁耶燒瓶中（使用洗滌瓶而洗掉）。

【0083】（D・滴定）

- 1・用 0.02M 過錳酸鉀溶液滴定 B 毛坯溶液。反應終點進行

至過錳酸鉀的紫色消失（呈淡粉色）。

2. 同樣地滴定 C 試樣溶液。此時的反應終點確認為與毛坯的反應終點顏色相同。

【0084】（E·計算）以下式計算試樣中的 M3+的比例。

$$(M3+含量) = (毛坯的滴定量 (ml) - 樣品的滴定量 (ml)) \times 過錳酸鉀水溶液因子 \times (鎳原子量 \times 存在莫耳比 + 鈷原子量 \times 存在莫耳比) \times 0.01 / 試樣量 (g) / 0.58 (活性物質中的金屬比例)$$

【0085】另外，將對所得到之鎳鋰金屬複合氧化物的 0.1C 放電容量和充放電效率進行測定的結果，在表 1 中示出。

【0086】（實施例 2）為本發明的製造方法的具體例。以與實施例 1 相同的方式進行了步驟 1～步驟 5。（步驟 6）將步驟 5 中所得之混合物，在濕潤氧氣（40℃下的水的飽和蒸氣壓力）中以 850℃燒成了 5 小時。（步驟 7）將經步驟 6 得到之燒成物，在乾燥氧氣中以 750℃燒成了 5 小時。從而得到本發明的鎳鋰金屬複合氧化物。將所得到之鎳鋰金屬複合氧化物的評價結果在表 1 中示出。

【0087】（實施例 3）為本發明的製造方法的具體例。以與實施例 1 相同的方式進行了步驟 1～步驟 5。（步驟 6）將步驟 5 中所得之混合物，在乾燥氧氣中以 850℃燒成了 10 小時。（步驟 7）將經步驟 6 得到之燒成物，在乾燥氧氣中以 780℃燒成了 5 小時。從而得到本發明的鎳鋰金屬複合氧化物。將所得到之鎳鋰金屬複合氧化物的評價結果在表 1 中示出。

【0088】（實施例 4）為本發明的製造方法的具體例。以與實施例

1 相同的方式進行了步驟 1～步驟 4。(步驟 5) 在混合機內，對步驟 4 中所得之前體粉末，將氫氧化鋁和碳酸鋰在剪切條件下進行了混合。以鋁相對於前體總量成為 2 重量%的方式添加了氫氧化鋁。(步驟 6) 將步驟 5 中所得之混合物，在乾燥氧氣中以 850℃ 燒成了 10 小時。(步驟 7) 將經步驟 6 得到之燒成物，在乾燥氧氣中以 780℃ 燒成了 5 小時。從而得到本發明的鎳鋰金屬複合氧化物。將所得之鎳鋰金屬複合氧化物的評價結果在表 1 中示出。

● **【0089】** (實施例 5) 為本發明的製造方法的具體例。以與實施例 1 相同的方式進行了步驟 1～步驟 5。(步驟 6) 將步驟 5 中所得之混合物，在乾燥氧氣中以 810℃ 燒成了 10 小時。(步驟 7) 將經步驟 6 得到之燒成物，在乾燥氧氣中以 780℃ 燒成了 5 小時。從而得到本發明的鎳鋰金屬複合氧化物。將所得之鎳鋰金屬複合氧化物的評價結果在表 1 中示出。

● **【0090】** (實施例 6) 為本發明的製造方法的具體例。以與實施例 1 相同的方式進行了步驟 1～步驟 5。(步驟 6) 將步驟 5 中所得之混合物，在乾燥氧氣中以 830℃ 燒成了 10 小時。(步驟 7) 將經步驟 6 得到之燒成物，在乾燥氧氣中以 780℃ 燒成了 5 小時。從而得到本發明的鎳鋰金屬複合氧化物。將所得之鎳鋰金屬複合氧化物的評價結果在表 1 中示出。

【0091】 (比較例 1) 為將氫氧化鋰作為原料的現有方法的例子。以與實施例 1 相同的方式進行了步驟 1～步驟 5。將步驟 5 中所得之混合物，在濕潤氧氣(40℃下的水的飽和蒸氣壓力)中以 790

℃燒成了 5 小時。在燒成結束時，將氣氛切換為乾燥氧氣而進行了自然冷卻。將所得到之鎳鋰金屬複合氧化物的評價結果在表 1 中示出。

【0092】 [表 1]

		Li 原料	步驟 6			步驟 7		評價			
			溫度 (℃)	時間 (hr)	燒成氣 氛	溫度 (℃)	時間 (hr)	pH (25℃ 下測 定)	M3+ 含量	0.1C 放電容 量	充放電 效率(%)
實施 例	1	碳酸鋰	850	5	乾燥氧 氣	750	5	11.60	91.96	185	84.9
實施 例	2	碳酸鋰	850	5	濕潤氧 氣	750	5	11.62	93.59	183	85.9
實施 例	3	碳酸鋰	850	10	乾燥氧 氣	780	5	11.58	95.93	179	84.3
實施 例	4	碳酸鋰	850	10	乾燥氧 氣	780	5	11.37	94.30	186	84.9
實施 例	5	碳酸鋰	810	10	濕潤氧 氣	780	5	11.06	97.96	197	88.3
實施 例	6	碳酸鋰	830	10	濕潤氧 氣	780	5	11.07	96.51	190	87.2
比較 例	1	氫氧化 鋰	濕潤氧氣中、790℃、5 小時					11.81	94.44	174	82.4

【0093】 由表 1 的 pH 值可知實施例 1～4 中所得之鎳鋰金屬複合氧化物與比較例 1 中所得之鎳鋰金屬複合氧化物相比更為低鹼性。另外，從表 1 中，關於 M3+含量在實施例 1～4 與鋰原料中使用氫氧化鋰的比較例之間並未發現顯著差異。如此在本發明的鎳鋰金屬複合氧化物中，不視為作為藉由原料變更而產生之正極活性物質的潛在能力的下降。

【0094】 而且，在充放電特性方面，在實施例 1～4 中所得之鎳鋰金屬複合氧化物與比較例 1 中所得之鎳鋰金屬複合氧化物相

比更優異。藉此，若綜合評價低鹼性、活性金屬種類含量、充放電特性，則可以說在本發明的鋰原料中使用氫氧化鋰的製造方法中，可以得到以現有方法無法得到之優異的鎳鋰金屬複合氧化物。

【產業上的可利用性】

【0095】 本發明作為供給低成本且高性能的鋰離子電池的手段係有利的。本發明中所得之鎳鋰金屬複合氧化物和利用該鎳鋰金屬複合氧化物的鋰離子電池，對移動情報終端、電池搭載車輛的進一步低成本化有貢獻。

【符號說明】

【0096】

- 1：步驟 1（溶解步驟）
- 2：步驟 2（沉澱步驟）
- 3：步驟 3（過濾步驟）
- 4：步驟 4（乾燥步驟）
- 5：步驟 5（混合步驟）
- 6：步驟 6（高溫燒成步驟）
- 7：步驟 7（低溫燒成步驟）
- 8：步驟 8（破碎步驟）
- 9：填充、捆包步驟
- 10：硫酸鎳
- 11：硫酸鈷

12：碳酸鋰

13：氫氧化鋁

14：鎳鋰金屬複合氧化物製品

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種鎳鋰金屬複合氧化物的製造方法，其包括以下步驟1～7，使用碳酸鋰作為鋰原料，並由下式（1）表示，

[化學式1]



其中，在式（1）中， $0.90 < x < 1.10$ 、 $0.01 < y < 0.15$ 、 $0.005 < z < 0.10$ ，M為選自Al、Mn、W、Nb、Mg、Zr、Zn之1種以上的金屬，

步驟1：溶解步驟，將硫酸鎳和硫酸鈷溶解於水而製備硫酸鎳水溶液和硫酸鈷水溶液；

步驟2：沉澱步驟，將步驟1中所得之硫酸鎳水溶液和硫酸鈷水溶液進行混合，並添加鹼性水溶液，製造氫氧化鎳和氫氧化鈷的共沉澱物；

步驟3：過濾步驟，由步驟2中所得之共沉澱物得到由氫氧化鎳和氫氧化鈷構成之前體濾餅；

步驟4：乾燥步驟，將步驟3中所得之前體濾餅進行乾燥而得到前體粉末；

步驟5：混合步驟，在步驟4中所得之前體粉末中混合氫氧化鋁和碳酸鋰；

步驟6：高溫燒成步驟，以高於790℃的溫度，對步驟5中所得之混合物進行燒成；

步驟7：低溫燒成步驟，以低於790℃的溫度，對經步驟6得到之燒成物進行燒成。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述之製造方法，其中，

在步驟6中，將碳酸鋰分解為氧化鋰及/或氫氧化鋰，在步驟7中，使鎳鋰金屬複合氧化物再結晶。

【第3項】 如申請專利範圍第1項或第2項所述之製造方法，其中，

步驟6的燒成溫度為高於790℃且900℃以下。

【第4項】 如申請專利範圍第1～3項中任一項所述之製造方法，其中，

步驟7的燒成溫度為700℃以上且小於790℃。

【第5項】 如申請專利範圍第1～4項中任一項所述之製造方法，其中，

在步驟7之後具有步驟8即破碎步驟，該破碎步驟將步驟7中得到之鎳鋰金屬複合氧化物的凝聚粒子進行分解。

【第6項】 一種鎳鋰金屬複合氧化物，其藉由申請專利範圍第1～5項中任一項所述之製造方法而得到。

【第7項】 如申請專利範圍第6項所述之鎳鋰金屬複合氧化物，其中，

使2g分散於100g水時的上清液的氫離子濃度以pH計為11.65以下。

【第8項】 如申請專利範圍第6或7項所述之鎳鋰金屬複合氧化物，其中，

0.1C放電容量為175mAh/g以上。

【第9項】 如申請專利範圍第6～8項中任一項所述之鎳鋰金屬複合氧化物，其中，

首次的充放電效率為83%以上。

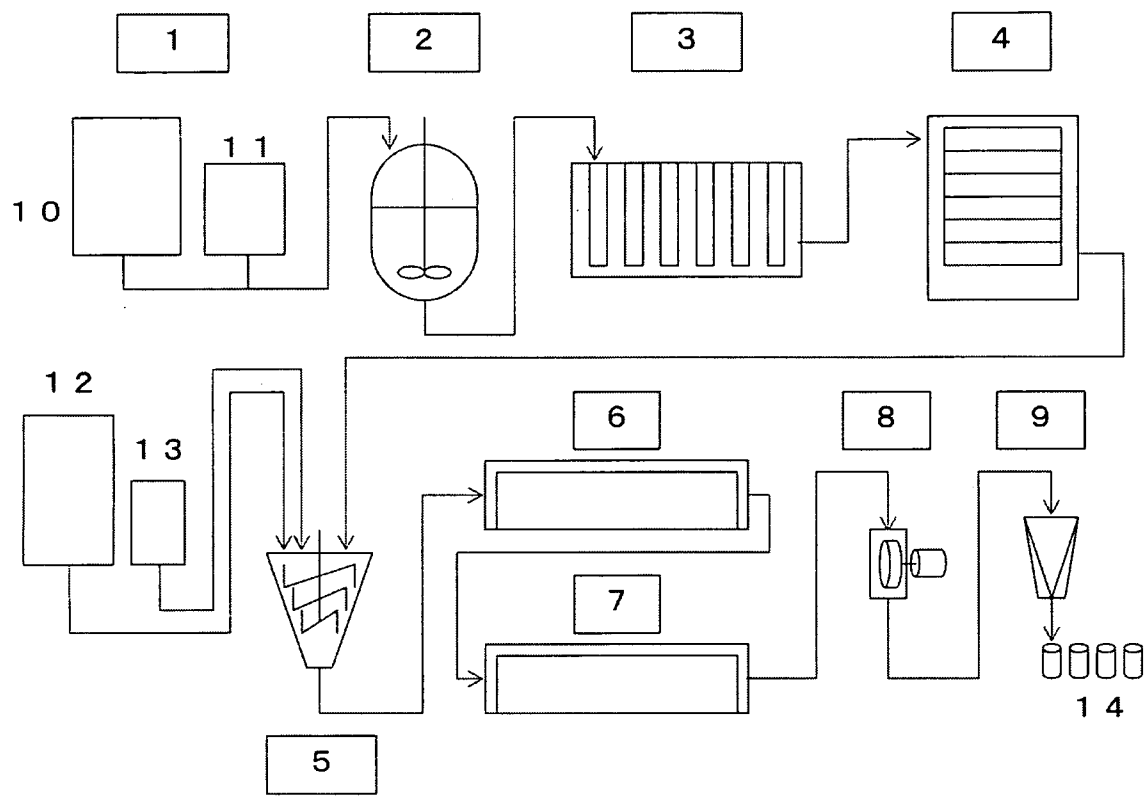
【第10項】一種正極活性物質，其包含申請專利範圍第6～9項中任一項所述之鎳鋰金屬複合氧化物。

【第11項】一種鋰離子電池用正極合劑，其包含申請專利範圍第10項所述之正極活性物質。

【第12項】一種鋰離子電池用正極，其使用申請專利範圍第11項所述之鋰離子電池用正極合劑而被製造。

【第13項】一種鋰離子電池，其具備申請專利範圍第12項所述之鋰離子電池用正極。

【發明圖式】



【圖1】