



(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 I435491 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：099142506

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 07 日

(51)Int. Cl. : H01M4/36 (2006.01)

H01M4/24 (2006.01)

H01M10/0525(2010.01)

H01M4/485 (2010.01)

(30)優先權：2010/01/06 日本

JP2010-001270

(71)申請人：J X 日鑛日石金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING & METALS
CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：長瀨隆一 NAGASE, RYUICHI (JP)；川橋保大 KAWAHASHI, YASUHIRO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

JP 2003-151546A

WO 2009/084214A1

審查人員：謝孟儒

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：2 共 0 頁

(54)名稱

鋰離子電池用正極活性物質、鋰離子電池用正極及使用其之鋰離子電池

(57)摘要

提供一種實現高容量及高效率之鋰離子電池之鋰離子電池用正極活性物質。鋰離子電池用正極活性物質，係由一次粒子、該一次粒子凝聚而形成之二次粒子、或該一次粒子及二次粒子之混合物所構成，上述一次粒子或二次粒子之球形度(=粒子投影像之投影面積圓直徑/粒子投影像之最小外接圓直徑)為 0.3 ~ 0.95，一次粒子或二次粒子之平均粒徑為 2 ~ 8 μ m，比表面積為 0.3 ~ 1.8m²/g，敲緊密度為 2.0g/cm³ 以上。

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99142506

※申請日：99.12.07

※IPC 分類：

H01M 4/36 (2006.01)

4/24 (2006.01)

10/6525 (2006.01)

4/85 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鋰離子電池用正極活性物質、鋰離子電池用正極及使用其之鋰離子電池

二、中文發明摘要：

提供一種實現高容量及高效率之鋰離子電池之鋰離子電池用正極活性物質。鋰離子電池用正極活性物質，係由一次粒子、該一次粒子凝聚而形成之二次粒子、或該一次粒子及二次粒子之混合物所構成，上述一次粒子或二次粒子之球形度(=粒子投影像之投影面積圓直徑/粒子投影像之最小外接圓直徑)為 0.3~0.95，一次粒子或二次粒子之平均粒徑為 2~8 μm ，比表面積為 0.3~1.8 m^2/g ，敲緊密度為 2.0 g/cm^3 以上。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種鋰離子電池用正極活性物質、鋰離子電池用正極及使用其之鋰離子電池。

【先前技術】

鋰離子電池之正極活性物質通常使用含鋰之過渡金屬氧化物。具體而言，為鈷酸鋰(LiCoO_2)、鎳酸鋰(LiNiO_2)、錳酸鋰(LiMn_2O_4)等，為了改善特性(高容量化、循環特性、保存特性、減低內部電阻、充放電特性)或提高安全性，目前正進行該等之複合化。尤其對於車載用或負載調平(load leveling)用等大型用途中之鋰離子電池，要求與迄今之行動電話用或個人電腦用不同之特性。具體而言，對於車載用要求高容量及低電阻，對於負載調平則要求高容量及長壽命。

為了顯現該等特性，正極活性物質材料之複合化以及尤其是粉體之填充性是重要的，其中就高容量化而言，如何效率良好地填充相同性能之正極材料粉體成為重要因素。

對於上述問題，例如日本特開 2006-114408 號公報(專利文獻 1)中揭示有一種尖晶石型鋰錳複合氧化物粒子，該粒子係由球形度(=長徑/短徑)為 0.8~1.2 之球狀粒子所構成。並且記載有：藉此可獲得使用有填充特性及結晶性優異之鋰錳複合氧化物粒子的鋰二次電池用正極。

又，日本特開平 11-16574 號公報(專利文獻 2)中揭示

有一種球狀鋰錳複合氧化物，構成該氧化物之粒子之球形度(＝假設粒子為完整球體而根據粒度分佈求出之比表面積／根據 BET 法求出之比表面積)為 0.16 以上。並且記載有：藉此可獲得即便於高電流密度下亦具有高放電容量、且用作電極時具有高填充性的鋰離子二次電池用之鋰錳複合氧化物。

專利文獻 1：日本特開 2006-114408 號公報

專利文獻 2：日本特開平 11-16574 號公報

【發明內容】

然而，作為實現可全部滿足對電池所要求之重要特性即高容量且高效率之鋰離子電池的正極活性物質，尚有改善之餘地。

因此，本發明之課題，在於提供一種實現高容量及高效率之鋰離子電池的鋰離子電池用正極活性物質。又，本發明之其他課題，在於提供使用上述鋰離子電池用正極活性物質之鋰離子電池用正極及使用其之鋰離子電池。

關於電池之高容量化及高效率化，本發明人著眼於正極活性物質之填充性進行潛心研究的結果，發現：藉由使構成正極活性物質之粒子之形狀為控制在特定形狀範圍之方形(形狀由粒子之球形度之範圍所規定)而非球狀，可提供實現高容量及高效率之鋰離子電池的鋰離子電池用正極活性物質。

基於上述見解而完成之本發明，一方面係關於一種鋰離子電池用正極活性物質，其係由一次粒子、該一次粒子

凝聚而形成之二次粒子、或該一次粒子及二次粒子之混合物所構成，上述一次粒子或二次粒子之球形度(=粒子投影像之投影面積圓直徑／粒子投影像之最小外接圓直徑)為0.3～0.95，一次粒子或二次粒子之平均粒徑為2～8 μm ，比表面積為0.3～1.8 m^2/g ，敲緊密度為2.0 g/cm^3 以上。

本發明之鋰離子電池用正極活性物質於一實施形態中，上述正極活性物質為含鋰之過渡金屬氧化物。

本發明之鋰離子電池用正極活性物質於另一實施形態中，上述含鋰之過渡金屬氧化物中之過渡金屬，係選自由Ni、Mn、Co及Fe所組成之群中之1種或2種以上。

本發明，另一方面，係關於一種鋰離子電池用正極，其使用有本發明之鋰離子電池用正極活性物質。

本發明，再另一方面，係關於一種鋰離子電池，其使用有本發明之鋰離子電池用正極。

根據本發明，可提供一種實現高容量及高效率之鋰離子電池的鋰離子電池用正極活性物質。

【實施方式】

(鋰離子電池用正極活性物質之構成)

作為本發明之實施形態之鋰離子電池用正極活性物質之材料，可廣泛使用適用作為一般鋰離子電池用正極用之正極活性物質的化合物，尤佳為使用鈷酸鋰(LiCoO_2)、鎳酸鋰(LiNiO_2)、錳酸鋰(LiMn_2O_4)等含鋰之過渡金屬氧化物。又，含鋰之過渡金屬氧化物中之過渡金屬，較佳為選自由Ni、Mn、Co及Fe所組成之群中之1種或2種以上。又，

鋰相對於含鋰之過渡金屬氧化物中之全部金屬的比率，較佳為超過 1.0 且未達 1.3。其原因在於：若為 1.0 以下，則難以保持穩定之結晶構造；若為 1.3 以上，則無法確保電池之高容量。正極活性物質之結晶構造只要為鋰可插入、脫離之構造，則無特別限定，較佳為層狀構造或尖晶石構造。

鋰離子電池用正極活性物質可由一次粒子所構成，亦可由一次粒子凝聚而形成之二次粒子所構成，進而亦可由一次粒子及二次粒子之混合物所構成。本發明之鋰離子電池用正極活性物質，藉由使構成粒子之形狀為控制在特定形狀範圍之方形(形狀係由粒子之球形度之範圍所規定)而非球狀，而提高填充性，從而實現高容量及高效率之鋰離子電池。更具體而言，構成鋰離子電池用正極活性物質之一次粒子或二次粒子之球形度(=粒子投影像之投影面積圓直徑／粒子投影像之最小外接圓直徑)為 0.3~0.95。

此處，上述「球形度」係所謂之「瓦德爾之近似球形度」，此值越接近 1，粒子越接近球形(參照：「粉體工學叢書，第 1 卷，粉體之基礎物性」p36~38[粉體工學會編，日刊工業新聞社，2005 年])。

若一次粒子或二次粒子之球形度未達 0.3，則缺乏填充性；若超過 0.95，則於填充時易產生空隙。又，一次粒子或二次粒子之球形度較佳為 0.6~0.85，更佳為 0.65~0.8。

球形度之測量，例如可使用 SEM(Scanning Electron Microscope：掃描式電子顯微鏡)照片。具體而言，球形度係藉由如下方式求得：自 SEM 照片觀察例如 100 個左右之

一次粒子及／或二次粒子，算出該等之球形度並求出平均值。

鋰離子電池用正極活性物質之一次粒子或二次粒子之平均粒徑為 $2\sim 8\mu\text{m}$ ，比表面積為 $0.3\sim 1.8\text{m}^2/\text{g}$ ，敲緊密度為 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

若平均粒徑未達 $2\mu\text{m}$ ，則會變得難以塗佈至集電體。若平均粒徑超過 $8\mu\text{m}$ ，則於填充時易產生空隙，導致填充性下降。又，平均粒徑更佳為 $3\sim 6\mu\text{m}$ 。

若比表面積未達 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ ，則變得難以確保高容量。若比表面積超過 $1.8\text{m}^2/\text{g}$ ，則會變得難以塗佈至集電體。又，比表面積更佳為 $0.5\sim 1.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

若敲緊密度未達 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，則難以確保高容量。又，敲緊密度更佳為 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

鋰離子電池用正極活性物質之加壓密度 (press density)，係藉由如下方式算出：於例如直徑為 20mm 等之圓筒狀金屬模具，添加正極活性物質之粉末 20g ，以 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ 之壓力進行成形，然後自成形體之重量與體積算出。加壓密度與敲緊密度相比，進行有加壓，因此粉末變得更易填充，成為填充性之指標。此時之成形壓力較佳為 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ 。其原因在於：若超過 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ ，則有正極活性物質之粒子自身被破壞之可能性。加壓密度較佳為 $2.8\sim 4.2\text{g}/\text{cm}^3$ ，更佳為 $3.0\sim 3.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

(鋰離子電池用正極及使用其之鋰離子電池之構成)

本發明之實施形態之鋰離子電池用正極，例如具有如

下構造：將上述構成之鋰離子電池用正極活性物質、導電助劑與黏合劑混合而製備成之正極合劑，設置於由鋁箔等所構成之集電體的單面或雙面。又，本發明之實施形態之鋰離子電池，具備有此種構成之鋰離子電池用正極。

(鋰離子電池用正極活性物質及使用其之鋰離子電池之製造方法)

其次，對本發明之實施形態之鋰離子電池用正極活性物質及使用其之鋰離子電池之製造方法進行說明。

首先，於添加有鋰化合物之成為主成分之過渡金屬鹽之水溶液，添加鹼性氫氧化物或鹼性碳酸鹽，藉此製備鋰離子電池用正極活性物質前驅物。或者，向鹼性氫氧化物或鹼性碳酸鹽之溶液或懸浮液，添加成為主成分之過渡金屬鹽之水溶液，藉此製備鋰離子電池用正極活性物質前驅物。於前者之情形時，易出現局部 pH 值較高之區域，易成為組成不均之原因，因此後者較佳。

作為所添加之鋰化合物，並無限定，可列舉：碳酸鋰、氫氧化鋰、氧化鋰、氯化鋰、硝酸鋰、硫酸鋰、碳酸氫鋰、乙酸鋰、氟化鋰、溴化鋰、碘化鋰、過氧化鋰。其中，因處理容易且價格低廉，故以碳酸鋰較佳。

作為過渡金屬(Ni、Mn、Co 及 Fe 中之任意 1 種或 2 種以上)之鹽之水溶液，可使用硝酸鹽溶液、硫酸鹽溶液、氯化物溶液或乙酸鹽溶液等。尤其是為了避免混入陰離子所造成之影響，較佳為使用硝酸鹽溶液。

作為鹼性氫氧化物，較佳為使用氫氧化鈉、氫氧化鉀

及氫氧化鋰等。作為鹼性碳酸鹽，較佳為使用碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀及碳酸鋰等。

其次，將所得之正極活性物質前驅物乾燥，並於適宜條件下進行氧化處理(於氧化環境中進行燒製等)及粉碎，藉此獲得正極活性物質之粉體。於乾燥步驟中，雖然可使用公知之乾燥方法，但若使用例如流動層乾燥之類的抑制乾燥粉凝聚之方法，則前驅物之粒子會均勻地分散，故較佳。並且，於上述燒製步驟中，若於填充時使用促進粉末接觸之方法，則反應會均質地進行，故較佳。又，於粉碎步驟中，雖然可使用公知之粉碎方法，但於操作時，為了避免水分之影響，較理想為使用乾燥空氣。於實現良好之球形度方面，最重要的是氧化處理。作為其條件，較理想為於以兩階段進行升溫後，保持數小時。此時，於第一階段之升溫，進行作為乾燥粉之碳酸鹽的脫碳酸，於第二階段之升溫，進行充分之氧化。並且，於第二階段之最終溫度下保持數小時，而進行球形度之調整。其後，保持數小時，降溫至室溫。第一階段之結束溫度較佳為 $650^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $700^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 。若未達 650°C ，則無法充分進行脫碳酸，若超過 850°C ，則局部會發生氧化反應，故不理想。又，第二階段之結束溫度較佳為 $850 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $900 \sim 950^{\circ}\text{C}$ 。若未達 850°C ，則促進球形度之反應慢，若超過 1000°C ，則會發生氧脫離，難以保持結晶構造，故不理想。保持時間較佳為 1~4 小時。較佳為考慮連續爐中之總處理時間而設定保持時間。由於氧化已結束，該保持係用以形

成粒子形狀，故而長時間保持會促進氧之脫離。因此，保持時間更佳為 1~2 小時。

可利用以此種方式獲得之鋰離子電池用正極活性物質，依據公知手段，製作鋰離子電池用正極及使用其之鋰離子電池。以此種方式形成之鋰離子電池，係將正極活性物質中之一次粒子或二次粒子之球形度控制為 0.3~0.95，因而成為高容量且高效率。因此，特別適用於車載用或負載調平用等要求該等特性之大型用途。

[實施例]

以下提供用以更好地理解本發明及其優點之實施例，但本發明並不限定於該等實施例。

(實施例)

(正極材料之製作)

藉由使用 Ni、Mn 及 Co 之硝酸鹽水溶液與碳酸鋰之濕式法，製作前驅物。製造前驅物時之 Ni、Mn 及 Co 之添加莫耳比，係設為 Ni : Mn : Co = 60 : 20 : 20。

更具體而言，係使碳酸鋰懸浮於純水中，於其中滴加特定量之硝酸水溶液，於滴加全部量後，繼續攪拌 1 小時，使反應進行。

於將該前驅物乾燥後，以表 1 所示之條件進行氧化處理，再進行粉碎，製得正極材料。

(評價)

利用感應耦合電漿原子放射光譜儀(ICP-OES)測量各正極材料中之 Li、Ni、Mn 及 Co 含量，確認過渡金屬之比

率與添加相同(塊體狀態之組成比以 Ni、Mn、Co 之莫耳比計分別為 60%、20%、20%)。又，藉由 X 射線繞射，確認結晶構造為層狀構造。由上述分析值確認氧量超過化學計量係數 10%。

平均粒徑係設為藉由雷射繞射法測得之粒度分佈之 50% 徑，比表面積係設為 BET 值，敲緊密度係設為輕敲 200 次後之密度。球形度係自粒子之 SEM 照片獲得 100 個粒子之資料並求出該等之平均值。

加壓密度，係於直徑 20mm 之金屬模具添加各正極材料 20g，以 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ 之壓力進行成形，然後根據成形體之重量與體積而算出。

以 85 : 8 : 7 之比例秤量此等之正極材料、導電材料與黏合劑，將正極材料與導電材料混合於有機溶劑(N-甲基吡咯啉酮)中溶解有黏合劑者以漿體化，將其塗佈於鋁箔上並進行乾燥後，進行壓製而形成正極。接著，製作以 Li 作為相對電極之評價用 2032 型硬幣型電池，使用將 1M-LiPF₆ 溶解於 EC-DMC(1 : 1)而成者作為電解液，以 4.3V 之充電條件、3.0V 之放電條件進行充放電。初期容量與初期效率(放電量 / 充電量)之確認，係藉由 0.1C 之充放電而進行。將此等結果示於表 1。又，圖 1 表示實施例 1 之正極活性物質之 SEM 照片，圖 2 表示實施例 5 之正極活性物質之 SEM 照片。

[表 1]

	燒製條件			粉體特性					電池特性	
	第一階段 之溫度	第二階段 之溫度	第二階段 保持時間	球形度	平均 粒徑	比表 面積	敲緊 密度	加壓 密度	容量	效率
	℃	℃	hr	—	μm	m^2/g	g/cc	g/cm^3	mAh/g	%
實施例 1	750	940	1	0.72	4.5	0.68	2.5	3.3	157	90.2
實施例 2	750	950	1	0.62	4.2	0.64	2.6	3.4	158	90.1
實施例 3	750	920	2	0.82	5.4	0.78	2.3	3.2	156	89.5
實施例 4	750	920	1	0.55	5.2	0.74	2.4	3.2	155	89.8
實施例 5	800	920	2	0.9	6.5	0.82	2.2	3.1	154	89.7
實施例 6	800	950	2	0.4	4.9	0.55	2.3	3.4	152	89.6
實施例 7	800	900	1	0.92	6.8	0.92	2.1	3.1	152	89.6
比較例 1	900	1050	1	0.25	8.2	0.42	2	2.7	133	84.6
比較例 2	600	820	3	0.98	8.6	1.62	1.8	2.6	135	82.2

實施例 1~7 之球形度均為 0.3~0.95，平均粒徑均為 2~8 μm ，比表面積均為 0.3~1.8 m^2/g ，粉體特性(敲緊密度及加壓密度)及電池特性均良好。又，三元系之真密度約為 4.7 g/cc 左右，加壓通常預計達到真密度之 60~70% 左右。確認實施例中，加壓密度為 3 g/cm^3 以上，當球形度為 0.4~0.6 時，加壓密度較高，球形度越接近 0.3 或越接近 0.95，加壓密度越低。

比較例 1 及 2 之球形度均在 0.3~0.95 之範圍外，且平均粒徑在 2~8 μm 之範圍外，粉體特性(敲緊密度及加壓密度)及電池特性較實施例差。

【圖式簡單說明】

圖 1，係實施例 1 之正極活性物質之 SEM 照片。

圖 2，係實施例 5 之正極活性物質之 SEM 照片。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1.一種鋰離子電池用正極活性物質，其係由一次粒子、該一次粒子凝聚而形成之二次粒子、或該一次粒子及二次粒子之混合物所構成，

該一次粒子或二次粒子之球形度(=粒子投影像之投影面積圓直徑／粒子投影像之最小外接圓直徑)為 0.3～0.95，

該一次粒子或二次粒子之平均粒徑為 2～8 μm ，比表面積為 0.3～1.8 m^2/g ，敲緊密度為 2.0 g/cm^3 以上。

2.如申請專利範圍第 1 項之鋰離子電池用正極活性物質，其中，該正極活性物質為含鋰之過渡金屬氧化物。

3.如申請專利範圍第 2 項之鋰離子電池用正極活性物質，其中，該含鋰之過渡金屬氧化物中之過渡金屬，係選自由 Ni、Mn、Co 及 Fe 所組成之群中之 1 種或 2 種以上。

4.一種鋰離子電池用正極，其使用有申請專利範圍第 1 項之鋰離子電池用正極活性物質。

5.一種鋰離子電池，其使用有申請專利範圍第 4 項之鋰離子電池用正極。

八、圖式：

(如次頁)

圖 1

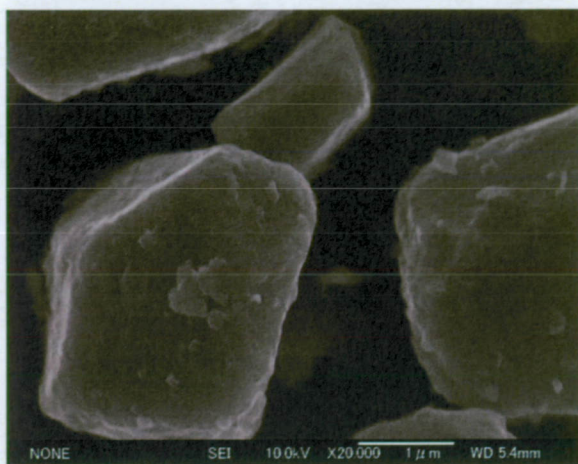


圖 2

