

【發明說明書】

【中文發明名稱】

小粒徑的鎳鋰金屬複合氧化物粉體的製造方法

【技術領域】

[0001] 本發明係有關一種鎳鋰金屬複合氧化物粉體的製造方法、藉由該製造方法獲得的鎳鋰金屬複合氧化物粉體、包括鎳鋰金屬複合氧化物粉體的正極活性物質、使用了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、行動電話等在室外可行動使用的資訊終端設備的普及主要是由於導入了小型輕量且高容量的電池。由於混合動力車的普及，高性能且安全性和耐久性較高的車載用電池的需求亦增加。進而藉由所搭載的電池的小型化和高容量化亦實現了電動汽車。已經有很多企業、研究機構加入了搭載於資訊終端設備和車輛的電池、尤其是鋰離子電池的技術開發中，展開了激烈的競爭，隨著資訊終端設備和混合動力車、EV 車的市場競爭的加劇，當前強烈要求更低成本的鋰離子電池，質量與成本的平衡成為了課題。

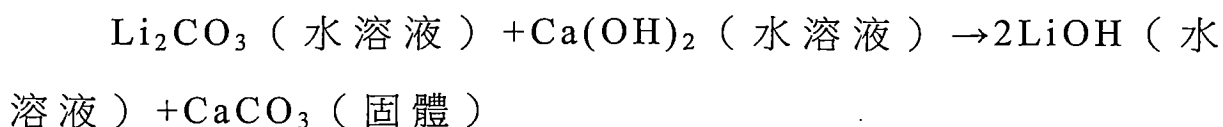
[0003] 作為用於降低最終的工業產品的製造成本的方法，首先可舉出構成產品的構件或材料的低成本化。在鋰離子電池中亦正在研究作為其必要構成構件的正極、負

極、電解質、隔膜各自的低成本化。其中，正極為將稱為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是正極的低成本化甚至是電池的低成本化所不可缺少的。

[0004] 目前，作為鋰離子電池的正極活性物質能夠期待高容量的鎳系活性物質備受矚目。典型的高鎳系活性物質之一為除了含有鋰和鎳之外還含有鈷和鋁的複合金屬氧化物（NCA）。作為以 NCA 為代表的鎳系活性物質的鋰源，通常使用氫氧化鋰。

[0005] 製造作為鋰離子電池用正極活性物質的代表的鈷酸鋰時，使用碳酸鋰作為鋰原料，但在該情況下，進行燒成時通常以碳酸鋰的分解溫度以上進行燒成。另一方面，製造如 LNCAO 這樣的高鎳系正極活性物質時使用碳酸鋰並以高溫進行燒成時，有引起所謂的陽離子混合的問題，為了避免該問題，製造高鎳系正極活性物質時，通常使用氫氧化鋰（獨立行政法人 石油天然氣體、金屬礦物資源機構 2012 年報告書 148-154 頁）。作為氫氧化鋰，專門使用藉由由以下式表示的反應以碳酸鋰為原料而工業合成的物質。（“月刊精細化工”2009 年 11 月號 81-82 頁、CMC 出版）。當然，氫氧化鋰的價格高於作為其原料的碳酸鋰的價格。

（以碳酸鋰為原料的氫氧化鋰的製造）



如上所述，對鋰離子電池的高性能化和低成本化的要求越來越高，並且需要鋰離子電池的各構件、構成各構件的材料的性能化和低成本化。對於含有 LNO 的正極活性物質亦同樣要求高品質化和低成本化。

[0006] 另一方面，對鋰離子電池的要求除了低成本化之外還始終要求為高容量，尤其是體積容量密度提高的要求壓力非常大。為了提高體積容量密度，要求將活性物質更致密地填充於電極內，但若粒度分佈為單分散，則高密度化存在極限。作為用於打破該極限的方法通常為如下方法：使用容易壓碎的粒子或者混合使用粒度分佈不同的粒子的方法、使用所謂的雙模態混合物。

[0007] 雙模態混合物是將大粒子所具有的平均粒徑的約 20 分之 1 至 10 分之 1 左右的小粒子相對於大粒子以 8:2~6:4 左右的比例進行混合而成的多分散的粒子混合物，並且藉由在大粒子所成的空隙中填充小粒子而實現增大粒子的填充密度。例如，日本特開 2001-196197 號公報中公開了一種鋰二次電池，其使用無機氧化物作為正極活性物質，使用碳作為負極活性物質，前述鋰二次電池的特徵為，作為上述正極活性物質的無機氧化物、或作為負極活性物質的碳的平均粒徑由至少兩種以上構成，將大粒子的粒徑設為 1 時，小粒子的粒徑的比率為 0.3 以下。

[0008] 日本特開 2006-318926 號公報中公開了一種正極活性物質，其特徵為，由以通式 $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{N}_y\text{O}_{2-z}$ （式中，M 表示 Co、Ni 或 Mn，N 表示不同於 M 的過渡金屬

元素或選自由原子序號 11 以上的元素構成的群組中的一種以上的元素， x 表示 $0.2 \leq x \leq 1.2$ 的範圍內的數， y 表示 $0 \leq y \leq 0.5$ 的範圍內的數， z 表示 $0 \leq z \leq 1.0$ 的範圍內的數）、或通式 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{N}_b\text{O}_{4-c}$ （式中， N 的含義與前述相同， a 表示 $0 < a < 2.0$ 的範圍內的數， b 表示 $0 \leq b \leq 0.6$ 的範圍內的數， c 表示 $0 \leq c \leq 2.0$ 的範圍內的數）表示的鋰複合氧化物粒子所構成，該鋰複合氧化物粒子由具有平均粒徑 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 的範圍內的兩種不同的平均粒徑的粒子組成，該鋰複合氧化物粒子的粒度分佈中存在 2 個以上的峰，粒徑較大一方的峰與粒徑較小一方的峰的粒徑比為 1.4 以上，且平均粒徑較大一方的鋰複合氧化物粒子的調合比例為 70~80 質量%，平均粒徑較小一方的鋰複合氧化物粒子的調合比例為 20~30 質量%。製造這種正極活性物質時，需要大粒子的約 20 分之 1 至 10 分之 1 左右的小粒子。例如，相對於具有 $15 \mu\text{m}$ 的平均粒徑的大粒子，需要複合平均粒徑為 $1.5 \mu\text{m}$ 左右這樣的非常小的粒子。

[0009] 這樣在製造雙模態混合物時，需要製造平均粒徑小於 $4 \mu\text{m}$ 的小粒徑的粒子。然而，在製造通常的正極活性物質時，平均粒徑小於約 $4 \mu\text{m}$ 的粒子存在如下問題，亦即，燒成製程中的活性物質粒子間的晶體生長或剩餘鋰化合物成為粒子間的黏接劑且產生強力的凝聚。將鋰金屬複合氧化物用作鋰離子電池用的活性物質時需要控制在規定的粒度範圍，因此，通常在燒成製程之後進行粉碎製程，但此時若燒成物中有強力的凝聚，則因過度粉碎而

產生微粉，從而電池性能降低。

[0010] 另外，小粒徑的活性物質在藉由粉碎後的氣流輸送而回收時，若使用分離器等的離心分離法，則由於粒子較輕，因此回收效率惡化。並且產生如下等問題：即使藉由袋式過濾器等的過濾式回收，由於粒徑較小，因此會引起過濾器的堵塞。

(先前技術文獻)

(專利文獻)

[0011]

專利文獻 1：日本專利特開 2001-196197 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2006-318926 號公報

(非專利文獻)

[0012]

非專利文獻 1：獨立行政法人 石油天然氣體、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】

(發明所欲解決之問題)

[0013] 這樣在製造小粒徑的鋰離子電池用正極活性物質時，在燒成後進行粉碎而產生的問題較多，要求無需粉碎的製造方法。本發明人等尋求在燒成後無凝聚且無需

粉碎的鋰離子電池用正極活性物質的製造方法並進行了深入研究。

(解決問題之技術手段)

[0014] 其結果，進行燒成時將碳酸鋰用作鋰原料，以碳酸鋰的熔點以下的溫度進行燒成，由此以高產率成功製造了燒成後無凝聚且無需粉碎的小粒徑的鎳鋰金屬複合氧化物粉體。即本發明為如下。

[0015] (發明 1) 一種鎳鋰金屬複合氧化物粉體的製造方法，前述鎳鋰金屬複合氧化物粉體由以下式 (1) 表示的鎳鋰金屬複合氧化物構成：表示粒子分佈的累積%粒徑以 $D_{0.001}$ 計表示 $0.8\mu\text{m} \sim 3.0\mu\text{m}$ ，以 D_{10} 計表示 $2.0\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$ ，以 D_{50} 計表示 $2.0\mu\text{m} \sim 6.5\mu\text{m}$ ，以 D_{90} 計表示 $5.5\mu\text{m} \sim 12.0\mu\text{m}$ 及以 D_{100} 計表示 $10.0\mu\text{m} \sim 20.0\mu\text{m}$ ，前述方法中，使用碳酸鋰作為鋰源，且包括以下製程 1 和/或製程 1'及製程 2。

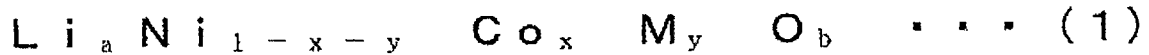
(製程 1) 藉由將金屬 M 的氫氧化物和/或金屬 M 的氧化物以及碳酸鋰與前體進行混合而獲得混合物的製程，前述前體含有鎳氫氧化物和/或鎳氧化物以及鈷氫氧化物和/或鈷氧化物。

(製程 1') 藉由將碳酸鋰與前體進行混合而獲得混合物的製程，前述前體含有鎳氫氧化物和/或鎳氧化物、鈷氫氧化物和/或鈷氧化物以及金屬 M 的氫氧化物和/或金屬 M 的氧化物。

(製程 2) 藉由將製程 1 和/或製程 1' 中獲得的混合物以小於碳酸鋰的熔點的溫度進行燒成而獲得燒成物的製程。

[0016]

[化學式 1]



[0017] (式 (1) 中, $0.90 < a < 1.10$ 、 $1.7 < b < 2.2$ 、 $0.01 < x < 0.15$, 且 $0.005 < y < 0.10$, M 為包含作為必要元素的 Al, 亦可包含選自 Mn、W、Nb、Mg、Zr 及 Zn 的元素的金屬)。

(發明 2) 如發明 1 的鎳鋰金屬複合氧化物粉體的製造方法, 其中, 在製程 2 中使用連續式爐或間歇式爐。

(發明 3) 如發明 1 或發明 2 的鎳鋰金屬複合氧化物粉體的製造方法, 其中在製程 2 中使用選自迴轉窯、輾道窯、馬弗爐的燒成爐。

(發明 4) 如發明 1~3 中任一個發明之鎳鋰金屬複合氧化物粉體的製造方法, 其特徵為, 經製程 2 獲得的鎳鋰金屬複合氧化物無粒子的凝聚。

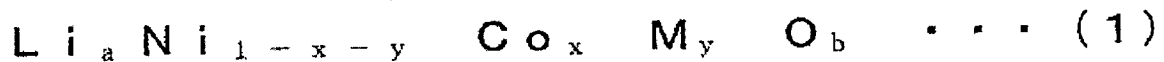
(發明 5) 如發明 1~4 中任一個發明之鎳鋰金屬複合氧化物粉體的製造方法, 其中, 在製程 2 之後還包括粉碎經過製程 2 而得的鎳鋰金屬複合氧化物的燒成物的製程和/或篩選經過製程 2 而得的鎳鋰金屬複合氧化物的燒成物的製程。

(發明 6) 一種鎳鋰金屬複合氧化物粉體, 其由以下

式 (1) 表示的鎳鋰金屬複合氧化物構成，累積%粒徑以 $D_{0.001}$ 計表示 $0.8\mu\text{m} \sim 3.0\mu\text{m}$ ，以 D_{10} 計表示 $2.0\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$ ，以 D_{50} 計表示 $2.0\mu\text{m} \sim 6.5\mu\text{m}$ ，以 D_{90} 計表示 $5.5\mu\text{m} \sim 12.0\mu\text{m}$ 及以 D_{100} 計表示 $10.0\mu\text{m} \sim 20.0\mu\text{m}$ 。

[0018]

[化學式 2]



[0019] (式 (1) 中， $0.90 < a < 1.10$ 、 $1.7 < b < 2.2$ 、 $0.01 < x < 0.15$ ，且 $0.005 < y < 0.10$ ，M 為包含作為必要元素的 Al，且亦可包含選自 Mn、W、Nb、Mg、Zr 及 Zn 的元素的金屬)。

(發明之效果)

[0020] 若使用本發明之鎳鋰金屬複合氧化物粉體的製造方法，則能夠製造燒成後無凝聚且無需粉碎的小粒徑的鎳鋰金屬複合氧化物粉體。

【圖式簡單說明】

[0021]

圖 1 示意地表示本發明之製程 2 中所使用的容器的第 1 例。(立體圖)

圖 2 示意地表示本發明之製程 2 中所使用的容器的第 1 例。(俯視圖)

圖 3 簡要表示形成於本發明之製程 2 中所使用的容器

的第 1 例的供氣路和排氣路。

圖 4 示意地表示本發明之製程 2 中所使用的容器的第 2 例。(立體圖)

圖 5 示意地表示本發明之製程 2 中所使用的容器的第 2 例。(俯視圖)

圖 6 簡要表示形成於本發明之製程 2 中所使用的容器的第 2 例的供氣路和排氣路。

圖 7 係實施例 1 中所獲得的鎳鋰金屬複合氧化物粉體的電子顯微鏡圖像。(倍率 1000 倍)

圖 8 係實施例 1 中所獲得的鎳鋰金屬複合氧化物粉體的電子顯微鏡圖像。(倍率 4000 倍)

圖 9 係實施例 2 中所獲得的鎳鋰金屬複合氧化物粉體的電子顯微鏡圖像。(倍率 1000 倍)

圖 10 係實施例 2 中所獲得的鎳鋰金屬複合氧化物粉體的電子顯微鏡圖像。(倍率 4000 倍)

圖 11 係比較例 1 中所獲得的鎳鋰金屬複合氧化物粉體的電子顯微鏡圖像。(倍率 1000 倍)

圖 12 係比較例 1 中所獲得的鎳鋰金屬複合氧化物粉體的電子顯微鏡圖像(倍率 4000 倍)

圖 13 係比較例 2 中所獲得的鎳鋰金屬複合氧化物粉體的電子顯微鏡圖像。(倍率 1000 倍)

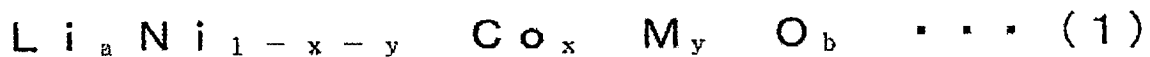
圖 14 係比較例 2 中所獲得的鎳鋰金屬複合氧化物粉體的電子顯微鏡圖像。(倍率 4000 倍)

【實施方式】

[0022] 依據本發明之製造方法，獲得包括由下式（1）表示的鎳鋰金屬複合氧化物的粉體。式（1）中的 M 為包含作為必要元素的 Al，且亦可包含選自 Mn、W、Nb、Mg、Zr 及 Zn 的金屬的金屬元素。作為任意的構成元素的選自上述 Mn、W、Nb、Mg、Zr、Zn 的一種以上的金屬的量只要在不損害作為由式（1）表示的鎳鋰金屬複合氧化物的鎳系正極活性物質的功能的範圍內，則可以是任意。

[0023]

[化學式 3]



[0024] （式（1）中， $0.90 < a < 1.10$ 、 $1.7 < b < 2.2$ 、 $0.01 < x < 0.15$ 、 $0.005 < y < 0.10$ ，M 為 Al 或含有選自 Mn、W、Nb、Mg、Zr 及 Zn 的一種以上的微量金屬的 Al）。

選自上述 Mn、W、Nb、Mg、Zr 及 Zn 的一種以上的金屬被供給到上述鎳鋰金屬複合氧化物的時點可以為本發明之製造方法的任一製程。例如可作為原料所含有的雜質被供給，亦可在必要製程即後述製程 1 或製程 1' 中作為副成分被供給，或者可在任意的製程被供給。

[0025] 本發明中，首先，在製程 1 和/或製程 1' 中將構成鎳鋰金屬複合氧化物的金屬的原料進行混合。將所獲得的混合物在後述的製程 2 中進行燒成，從而獲得目標的

鎳鋰金屬複合氧化物粉體。以下對本發明之製造方法的各製程進行說明。

[0026] (製程 1) 為混合製程，將金屬 M 的氫氧化物和/或金屬 M 的氧化物、碳酸鋰與含有鎳氫氧化物和/或鎳氧化物、鈷氫氧化物和/或鈷氧化物的前體進行混合。碳酸鋰為氫氧化鋰 (通常為氫氧化鋰 1 水合物) 的原料。現有技術中作為鎳鋰金屬複合氧化物的原料使用氫氧化鋰。從降低成本的觀點考慮，在以下方面使用碳酸鋰是有利的：若與每單位重量的價格進行比較，則碳酸鋰比氫氧化鋰廉價；若與每單位重量的含鋰量進行比較，則碳酸鋰相較於氫氧化鋰 1 水合物含有更高濃度的鋰。混合時使用各種混合機並施加剪切力進行。

[0027] (製程 1') 為混合製程，將碳酸鋰與含有鎳氫氧化物和/或鎳氧化物、鈷氫氧化物和/或鈷氧化物、金屬 M 的氫氧化物和/或金屬 M 的氧化物的前體進行混合。如製程 1 中進行的說明，使用碳酸鋰在製造成本方面是有利的。混合時使用各種混合機並施加剪切力進行。

[0028] 在後述的製程 2 中使用本發明之混合製程中獲得的原料混合物。製程 2 中所使用的燒成材料可僅為製程 1 中準備的混合物，亦可僅為製程 1' 中準備的混合物，亦可以為進一步混合製程 1 中準備的混合物與製程 1' 中準備的混合物的混合物。

[0029] (製程 2) 為將製程 1 和/或製程 1' 中所獲得的混合物在燒成爐中進行燒成的製程。在碳酸鋰的熔點以

下的溫度區域經 3~40 小時進行燒成。在上述燒成爐的燒成氣氛中配置用於鋪設上述混合物的容器，上述混合物鋪設於上述容器。這種容器的材質只要是耐熱性、耐火性優異，則沒有限制，通常使用耐熱性陶瓷製的平盤、盆、槽。容器的容積或形狀能夠依據混合物的量或燒成爐的結構來自由地適當設計。本發明中使用的容器的最典型的形式為由方盤形狀的容器本體和平板狀的蓋構成的陶瓷製容器。本發明中可將這種陶瓷製方形容器單獨設置在燒成爐內，亦可使這種陶瓷製方形容器在水平方向上連結，並且亦可使這種陶瓷製方形容器在垂直方向上重疊。

[0030] 從供氣路流入到容器內部的氣體只要是如下氣體則沒有限制，即具有促進作為被燒成物的上述混合物中所包含的金屬的氧化反應的組成。這種氧化性氣體較佳為含氧氣體，進一步較佳為純氧、空氣、空氣中添加氧氣而成的混合氣體、或者氮氣、氫氣、氦氣等惰性氣體中添加氧氣而成的氣體。這種氧化性氣體在經由上述供氣路到達至上述容器內部的時點被加熱為適合於燒成條件的溫度。

[0031] 從位於上述容器的供氣口的上述管的端部噴出氧化性氣體。氧化性氣體伴隨流壓而接觸於與容器的供氣口相對的上述混合物的表面。該“伴隨流壓”是指暫時流入到燒成容器中的氧化性氣體不是藉由擴散而與上述混合物表面接觸，而是氧化性氣體本身的流動從上述管的端部到達至上述混合物的表面。上述供氣管的端部的位置確定

在如以這種狀態氧化性氣體與混合物表面接觸的位置。為了使氧化性氣體流均勻地到達更寬的表面，亦能夠擴張管的端部。

[0032] 在本發明之製程 2 中，容器中還形成有排氣口。排氣口設置於如下位置，亦即，如隨著燒成的進行而積蓄的容器中的氣體不會捲入到新流入的氧化性氣體的噴出流，而是藉由對流、擴散或抽吸而向容器的外部流出這樣的位置，較佳為設置於在容器中最遠離供氣口的位置或與氧化性氣體的流入部分離的容器內部的空間。這樣，在本發明之製程 2 中控制燒成氣氛的氣體的流動和組成的同時進行。

[0033] 利用圖 1、圖 2、圖 3 對作為在本發明之製程 2 中使用的容器而較佳的例子進行說明。圖 1（立體圖）及圖 2（俯視圖）係在容器本體（3）的側面設置供氣口（1）和排氣口（2）的例子。供氣管（未圖示）與供氣口（1）連結並向其開口，被加熱的氧化性氣體從供氣口（1）流入容器內部的空間。在此形成供氣路（圖 3 的流路（6））。另一方面，伴隨燒成的進行而積蓄於容器內部的氣體從排氣口（2）向燒成爐內排出（排氣被排放到燒成爐內的空間）。在此形成排氣路（圖 3 的流路（7））。蓋（4）完全覆蓋容器本體的上部，由於供氣口（1）和排氣口（2）充分隔開，供氣路和排氣路不會重合。這樣，容器內部的氣氛藉由氧化性氣體的組成、濃度、溫度、排氣量來控制。

[0034] 利用圖 4、圖 5、圖 6 對作為本發明之製程 2 中使用的容器而較佳的另一例進行說明。圖 4 (立體圖) 及圖 5 (俯視圖) 係容器本體 (3) 具有分隔板 (5)，且在容器本體 (3) 的側面設置供氣口 (1) 和排氣口 (2) 的例。供氣管 (未圖示) 與供氣口 (1) 連結並向其開口，被加熱的氧化性氣體從供氣口 (1) 流入容器，且被導入到分隔板 (5) 而向與分隔板 (5) 的一個面接觸的空間擴散。在此形成供氣路 (圖 6 的流路 (8))。另一方面，伴隨燒成的進行而積蓄於容器內部的氣體從排氣口 (2) 向燒成爐內排出。在此形成排氣路 (圖 6 的流路 (9))。由蓋 (4) 和容器本體 (3) 形成的空間實際上藉由分隔板 (5) 被分隔，因此供氣路和排氣路不會重合。這樣，容器內部的氣氛藉由氧化性氣體的組成、濃度、溫度、排氣量來控制。

[0035] 升溫開始後在碳酸鋰的熔點以下的溫度、具體而言在 723°C 以下的溫度區域、較佳為在 $500^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 的溫度區域進行燒成。燒成溫度小於 500°C 時，殘留大量的未反應的碳酸鋰且鎳鋰金屬複合氧化物粉體的生產效率降低。而且，若將在這種過低的溫度下進行燒成而製造的鎳鋰金屬複合氧化物粉體利用於鋰離子電池用正極活性物質，則無法獲得充分的電池性能。若燒成溫度超過碳酸鋰的熔點，則未反應的碳酸鋰減少，但會產生粒子間的強力的凝聚，成為過度粉碎或伴隨於此的微粉產生的原因，若利用於鋰離子電池用正極活性物質，則無法獲得充分的電

池性能。

[0036] 在製程 2 中以上述燒成溫度經 3~40 小時、較佳為 5~35 小時進行燒成。若燒成時間比 3 小時短，則殘留大量的未反應的碳酸鋰且鎳鋰金屬複合氧化物粉體的生產效率降低。而且，若將在這種過低的溫度下進行燒成而製造的鎳鋰金屬複合氧化物粉體利用於鋰離子電池用正極活性物質，則無法獲得充分的電池性能。若燒成時間比 40 小時長，則碳酸鋰的消耗量已不再上升，因此經濟上並非較佳。還能夠進一步在碳酸鋰的熔點以上對經製程 2 而得的燒成物進行燒成。在碳酸鋰的熔點以下進行燒成之後，能夠藉由在碳酸鋰的熔點以上進行燒成來促進鎳鋰金屬複合氧化物的晶體生長。

[0037] 製程 2 中所使用的燒成爐只要是如上述那樣的能夠進行向容器的氧化性氣體的流入和排出的結構，則沒有限制。較佳的燒成爐為能夠對假設商業化生產的比較大量的原料混合物進行燒成的連續式爐或間歇式爐。例如能夠使用迴轉窯、輓道窯、馬弗爐等。

[0038] 製程 2 結束時，碳酸鋰幾乎被消耗而形成了鎳鋰金屬複合氧化物。並且，其形態中無凝聚且保持粉體狀態。這種本發明之鎳鋰金屬複合氧化物粉體的性能能夠藉由以下評價來確認。

[0039]

(凝聚的有無)

關於所獲得的鎳鋰金屬複合氧化物粉體，藉由利用手

指進行的粉碎及目視下的確認來確認凝聚的有無。將能夠利用手指容易粉碎且未發現凝聚者評價為“無凝聚”。

[0040]

(微粉的有無)

若利用掃描型電子顯微鏡觀察所獲得的鎳鋰金屬複合氧化物粉體，則能夠確認到無微粉。

[0041]

(粒徑分佈)

若針對所獲得的鎳鋰金屬複合氧化物粉體在雷射散射型粒度分佈系統中測定粒度分佈，則能夠確認到沒有因過度粉碎而生成的微粉，且亦沒有因凝聚而產生的粗大粒子。

[0042] 在製程 2 中所獲得的燒成物幾乎未發現凝聚，因此無需粉碎，在製程 2 之後能夠任意設置利用球磨機、研鉢等進行粉碎的製程。並且，亦能夠在製程 2 之後進一步設置篩選製程 2 中所獲得的燒成物粒子的製程。亦可進行這種粉碎製程、篩選製程這兩個製程。藉由這種粉碎製程和/或篩選製程，能夠製造填充性或粒度分佈得到調整的微細粒子狀的鎳鋰金屬複合氧化物粉體。本發明中所獲得的鎳鋰金屬複合氧化物粉體的粒度分佈比較均勻，其體積基準的累積%粒徑以 $D_{0.001}$ 計表示 $0.8\mu\text{m} \sim 3.0\mu\text{m}$ 、以 D_{10} 計表示 $2.0\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$ 、以 D_{50} 計表示 $2.0\mu\text{m} \sim 6.5\mu\text{m}$ 、以 D_{90} 計表示 $5.5\mu\text{m} \sim 12.0\mu\text{m}$ 、及以 D_{100} 計表示 $10.0\mu\text{m} \sim 20.0\mu\text{m}$ ，較佳為以 $D_{0.001}$ 計表示 $1.0\mu\text{m} \sim$

3.2 μm 、以 D_{10} 計表示 2.2 μm ~5.0 μm 、以 D_{50} 計表示 2.0 μm ~6.0 μm 、以 D_{90} 計表示 5.5 μm ~11.0 μm 、以 D_{100} 計表示 10.0 μm ~18.0 μm 。

[0043] 這種在本發明中獲得的鎳鋰金屬複合氧化物粉體在表示上述粒度分佈的方面而言相對於現有產品為新型的材料。這種在本發明中獲得的鎳鋰金屬複合氧化物粉體無需進行粉碎而能夠直接用作鋰離子電池用正極活性物質，在能夠避免作為現有方法的粉碎製程的課題的粒子的裂紋或微粉的產生這一方面而言是劃時代的。

[0044] 依據本發明提供一種將碳酸鋰用作原料且效率良好，並且作為鋰離子電池的正極活性物質較佳的小粒徑的鎳鋰金屬複合氧化物粉體。可僅由本發明之鎳鋰金屬複合氧化物粉體構成鋰離子電池的正極活性物質，亦可將其他鋰離子二次電池用正極活性物質與本發明之鎳鋰金屬複合氧化物粉體進行混合。例如，還能夠將本發明之鎳鋰金屬複合氧化物粉體 5~40 重量份與本發明以外的大粒徑的鋰離子二次電池用正極活性物質 60~95 重量份以合計成為 100 重量份的方式進行混合的物質用作正極活性物質。製造鋰離子二次電池的正極時，添加含有上述本發明之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、分散用有機溶劑來製備正極用合劑漿料，並塗佈於電極上來製造鋰離子二次電池用正極。

[實施例]

[0045]

(實施例 1)

經過以下的製程 1、製程 2 製造了鎳鋰金屬複合氧化物粉體。

(製程 1) 將氫氧化鋁和碳酸鋰與前體藉由混合機施加剪切力而進行了混合，前述前體由以硫酸鎳和硫酸鈷的水溶液製備而成的氫氧化鎳及氫氧化鈷構成且 D_{50} 為 $3.9\mu\text{m}$ 。另外，氫氧化鋁製備成鋁相對於前體量為 2 莫耳%，碳酸鋰製備成相對於鎳-鈷-鋁的總計的莫耳比為 1.025。

[0046] (製程 2) 在氧化鋁製的陶瓷舟皿上取藉由製程 1 獲得的混合物 60g，設置於管狀爐。從管狀爐的一方以每分鐘 5L 的供給速度供給氧氣的同時開始升溫。升溫速度以每小時 155°C 升溫至 690°C ，以 690°C 保持 10 小時之後，冷卻至室溫。如此獲得鎳鋰金屬複合氧化物粉體。將燒成物的掃描型電子顯微鏡圖像示於圖 7 和圖 8，將粒度分佈測定的結果示於表 1。

[0047]

(粒徑分佈測定)

在所獲得的鎳鋰金屬複合氧化物粉體中發現了粒子的凝聚時，利用研鉢進行粉碎之後，無粒子的凝聚時，直接使其通過 JIS Z 8801-1:2006 規定的公稱開口 $53\mu\text{m}$ 的標準篩。利用 HORIBA, Ltd.製雷射散射型粒度分佈測定裝置 LA-950 來測定與通過篩子的鎳鋰金屬複合氧化物粒子的

粒度分佈對應的累積分佈，基於體積基準求出 $D_{0.001}$ 、 D_{10} 、 D_{50} （中值粒徑）、 D_{90} 、 D_{100} 。

[0048]

（實施例 2）

對前體使用 D_{50} 為 $1.85\mu\text{m}$ 者之外，以與實施例 1 相同的方式進行了燒成。將燒成物的掃描型電子顯微鏡圖像示於圖 9 及圖 10，將粒度分佈測定的結果示於表 1。

[0049]

（比較例 1）

為改變了實施例 1 的製程 2 中的燒成條件的例子。亦即，在氧化鋁製的陶瓷舟皿上取藉由製程 1 獲得的混合物 60g，設置於管狀爐。從管狀爐的一方以每小時 5L 的供給速度供給氧氣的同時開始升溫。升溫速度以每小時 155°C 升溫至 780°C ，以 780°C 保持 5 小時之後，冷卻至室溫。如此獲得鎳鋰金屬複合氧化物。燒成物堅固地凝聚，因此利用研鉢進行粉碎之後，進行基於掃描型電子顯微鏡的觀察和粒度分佈測定。將電子顯微鏡圖像示於圖 11 及圖 12，將粒度分佈測定的結果示於表 1。

[0050]

（比較例 2）

為改變了實施例 1 的製程 2 中的燒成條件的例子。亦即，在氧化鋁製的陶瓷舟皿上取藉由製程 1 獲得的混合物 60g，設置於管狀爐。從管狀爐的一方以每小時 5L 的供給速度供給氧氣的同時開始升溫。升溫速度以每小時 155°C

升溫至 810°C，以 810°C 保持 15 小時之後，冷卻至室溫。如此獲得鎳鋰金屬複合氧化物。燒成物堅固地凝聚，因此利用研鉢進行粉碎之後，進行基於掃描型電子顯微鏡的觀察和粒度分佈測定。將電子顯微鏡圖像示於圖 13 及圖 14，將粒度分佈測定的結果示於表 1。

[0051]

[表 1]

	製程 1	製程 2	鎳鋰金屬複合氧化物粉體						
	前體的中 值粒徑 (D ₅₀)	燒成溫 度時間	組成	粒子的 凝聚	粒度分佈 (μm)				
	μm	°C (h)			D _{0.001}	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₁₀₀
實施例 1	3.90	690 (10)	Li _{1.025} Ni _{0.86} Co _{0.12} Al _{0.02} O ₂	無	1.5	3.6	5.7	8.9	17.4
實施例 2	1.85	690 (10)	Li _{1.025} Ni _{0.86} Co _{0.12} Al _{0.02} O ₂	無	1.2	2.7	4.7	7.5	15.2
比較例 1	3.90	780 (5)	Li _{1.025} Ni _{0.86} Co _{0.12} Al _{0.02} O ₂	有	0.3	1.9	6.1	18.5	133.0
比較例 2	3.90	810 (15)	Li _{1.025} Ni _{0.86} Co _{0.12} Al _{0.02} O ₂	有	0.6	6.7	19.6	37.8	88.5

[0052] 在比較例 1 和比較例 2 中，以高於碳酸鋰的熔點的溫度進行了燒成。在比較例 1 中，D₁₀₀ 表示 133 這樣較大的值，因此認為生成了比較大量的凝聚粒子。由電子顯微鏡圖像認為還產生了大量的微粉，前述微粉認為是藉由用於拆散強力的凝聚的粉碎而生成的，這將由 D_{0.001} 表示 0.3 μm 這樣微小的值來證明。

[0053] 在比較例 2 中，儘管進行了粉碎，但是可獲得粒度分佈偏向大粒徑側的鎳鋰金屬複合氧化物。例如，

D_{50} 達到接近 $20\mu\text{m}$ 的較大的值。電子顯微鏡照片中觀察不到前體粒子的形狀，觀察到不規則地凝聚而成的形狀，因此暗示粒子間的凝聚。

[0054] 相對於此，在實施例 1 中儘管沒有進行任何燒成後的粉碎，但在電子顯微鏡圖像中未觀察到任何裂紋、微粉。實施例 1 的中值粒徑： $5.7\mu\text{m}$ 與前體的中值粒徑： $3.9\mu\text{m}$ 沒有太大的差距，由此可知正極活性物質粒子的凝聚得到抑制。另外，由 $D_{0.01}$ 到 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{100} 為止，粒徑沒有急劇變化，因此生成了粒度比較一致的鋰金屬複合氧化物粒子。

[0055] 在實施例 2 中，亦同樣地生成了相對維持前體的粒子系統且粒度比較一致的金屬複合氧化物粒子。在電子顯微鏡照片中，雖然稍微觀察到微粉，但未觀察到較大的凝聚粒子，可知良好地保持了前體的形狀。

[0056] 這樣在本發明之鎳鋰金屬複合氧化物粉體的製造方法中，使用碳酸鋰作為鋰原料並以碳酸鋰的熔點以下的溫度進行燒成，由此能夠高效地製造粒徑比較小且示出比較均勻的粒度分佈的鎳鋰金屬複合氧化物粉體。能夠將這種鎳鋰金屬複合氧化物粉體直接用作正極活性物質，因此不存在作為現有問題的粒子的過度粉碎的憂慮。藉由本發明之方法能夠提供一種無微粉或粒子的裂紋的鋰離子電池用正極活性物質用的鎳鋰金屬複合氧化物粉體。

[產業上之可利用性]

[0057] 本發明作為供給低成本且高性能的鋰離子電池用正極活性物質的方法是有益的。本發明中所獲得的鎳鋰金屬複合氧化物粉體和利用該鎳鋰金屬複合氧化物粉體的鋰離子電池有助於行動資訊終端和電池搭載車輛的性能提高。由於無粒子的過度粉碎，因此提供一種無微粉或粒子的裂紋的小粒徑的鎳鋰金屬複合氧化物粉體的製造方法。

【符號說明】

[0058]

- 1：供氣口
- 2：排氣口
- 3：容器本體
- 4：蓋
- 5：分隔板
- 6：供氣路
- 7：排氣路
- 8：供氣路
- 9：排氣路

I651271

【發明摘要】

【中文發明名稱】

小粒徑的鎳鋰金屬複合氧化物粉體的製造方法

【中文】

本發明之課題在於提供一種小粒徑的鎳鋰金屬複合氧化物粉體的製造方法。在小粒徑的鎳鋰金屬複合氧化物粉體的製造方法中，將碳酸鋰作為鋰源，以碳酸鋰的熔點以下的溫度進行燒成，從而不會引起粒子的凝聚，無粒子的過度粉碎，因此不會產生微粉或粒子的裂紋。

【指定代表圖】第(7)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明圖式】

圖 1

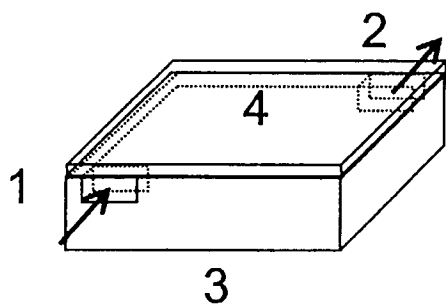


圖 2

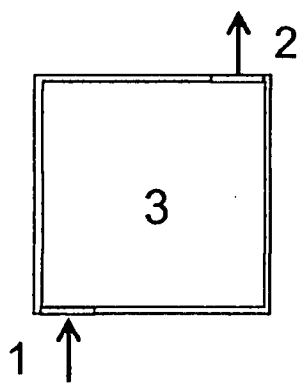


圖 3

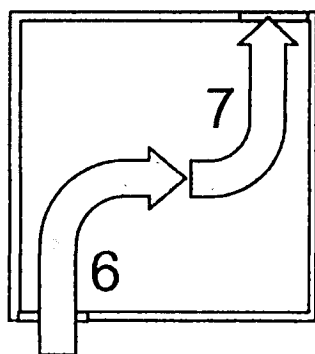


圖 4

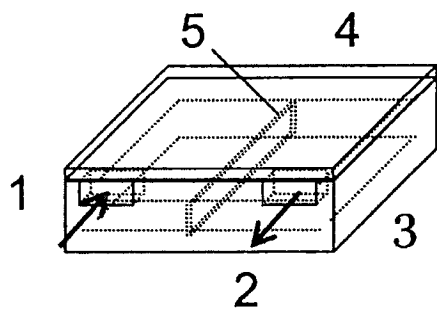


圖 5

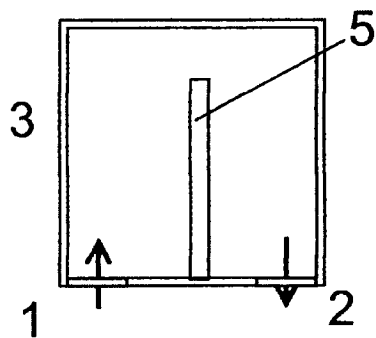
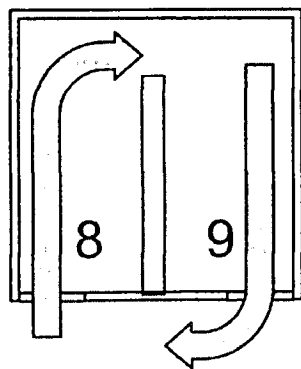


圖 6



【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

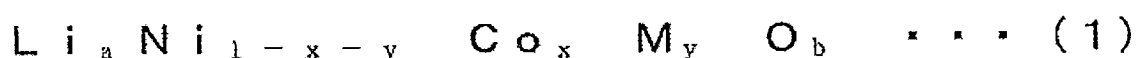
一種鎳鋰金屬複合氧化物粉體的製造方法，前述鎳鋰金屬複合氧化物粉體由以下式（1）表示的鎳鋰金屬複合氧化物構成：表示粒子分佈的累積%粒徑以 $D_{0.001}$ 計表示 $0.8\mu\text{m} \sim 3.0\mu\text{m}$ ，以 D_{10} 計表示 $2.0\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$ ，以 D_{50} 計表示 $2.0\mu\text{m} \sim 6.5\mu\text{m}$ ，以 D_{90} 計表示 $5.5\mu\text{m} \sim 12.0\mu\text{m}$ 及以 D_{100} 計表示 $10.0\mu\text{m} \sim 20.0\mu\text{m}$ ，前述方法中，使用碳酸鋰作為鋰源，且包括以下製程 1 和/或製程 1'及製程 2：

（製程 1）藉由將金屬 M 的氫氧化物和/或金屬 M 的氧化物以及碳酸鋰與前體進行混合而獲得混合物的製程，前述前體含有鎳氫氧化物和/或鎳氧化物以及鈷氫氧化物和/或鈷氧化物；

（製程 1'）藉由將碳酸鋰與前體進行混合而獲得混合物的製程，前述前體含有鎳氫氧化物和/或鎳氧化物、鈷氫氧化物和/或鈷氧化物以及金屬 M 的氫氧化物和/或金屬 M 的氧化物；及

（製程 2）藉由將製程 1 和/或製程 1'中獲得的混合物以小於碳酸鋰的熔點的溫度進行燒成而獲得燒成物的製程，

[化學式 1]



式（1）中， $0.90 < a < 1.10$ 、 $1.7 < b < 2.2$ 、 $0.01 < x < 0.15$ 且 $0.005 < y < 0.10$ ，M 為包含作為必要元素的 Al，

且亦可包含選自 Mn、W、Nb、Mg、Zr 及 Zn 的元素的金屬。

【第 2 項】

如請求項 1 之鎳鋰金屬複合氧化物粉體的製造方法，其中，在製程 2 中使用連續式爐或間歇式爐。

【第 3 項】

如請求項 1 或 2 之鎳鋰金屬複合氧化物粉體的製造方法，其中，在製程 2 中使用選自迴轉窯、輾道窯、馬弗爐的燒成爐。

【第 4 項】

如請求項 1 或 2 之鎳鋰金屬複合氧化物粉體的製造方法，其特徵為，經製程 2 獲得的鎳鋰金屬複合氧化物無粒子的凝聚。

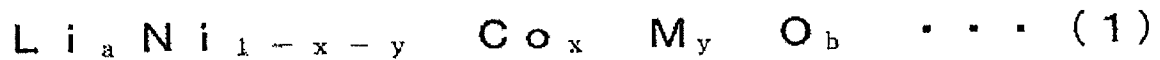
【第 5 項】

如請求項 1 或 2 之鎳鋰金屬複合氧化物粉體的製造方法，其中，在製程 2 之後還包括粉碎經過製程 2 而得的鎳鋰金屬複合氧化物的燒成物的製程和/或篩選經過製程 2 而得的鎳鋰金屬複合氧化物的燒成物的製程。

【第 6 項】

一種鎳鋰金屬複合氧化物粉體，其由以下式 (1) 表示的鎳鋰金屬複合氧化物構成，累積%粒徑以 $D_{0.001}$ 計表示 $0.8\mu\text{m} \sim 3.0\mu\text{m}$ ，以 D_{10} 計表示 $2.0\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$ ，以 D_{50} 計表示 $2.0\mu\text{m} \sim 6.5\mu\text{m}$ ，以 D_{90} 計表示 $5.5\mu\text{m} \sim 12.0\mu\text{m}$ 及以 D_{100} 計表示 $10.0\mu\text{m} \sim 20.0\mu\text{m}$ ，

[化學式 2]



式 (1) 中， $0.90 < a < 1.10$ 、 $1.7 < b < 2.2$ 、 $0.01 < x < 0.15$ 且 $0.005 < y < 0.10$ ，M 為包含作為必要元素的 Al，且亦可包含選自 Mn、W、Nb、Mg、Zr 及 Zn 的元素的金屬。

【第 7 項】

如請求項 6 之鎳鋰金屬複合氧化物粉體，其中，該鎳鋰金屬複合氧化物粉體無凝聚。