



(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 I423503 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：100107078

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 03 日

(51)Int. Cl. : H01M4/131 (2010.01)

H01M4/505 (2010.01)

H01M4/525 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/03/04 日本

JP2010-048181

(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：佐藤博人 SATOH, HIROHITO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 1357932A

CN 101425608A

審查人員：陳澄安

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 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、及鋰離子電池

(57)摘要

本發明提供一種實現安全性優異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具有由以下組成式所示之層結構：



(式中，M 為 Mn 及 Co，x 為 0.9 ~ 1.2，y 為 0.8±0.025，z 為 1.8 ~ 2.4)。

將使用有由正極活性物質 91%、黏合劑 4.2%及導電材料 4.8%之重量比製作而成之正極複合材料的鋰離子電池充電至 4.3V 後，對正極複合材料 1.0mg 與由 1M-LiPF₆ 溶解於碳酸伸乙酯(EC)-碳酸二甲酯(DMC)(體積比 1：1)之混合溶劑中而成之電解液，一併以升溫速度 5°C/分鐘進行示差掃描熱量測定(DSC)，所獲得之 170 ~ 300°C 之累計發熱量為 1.4kJ/g 以下。



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：100107078

※申請日：100.3.3

※IPC 分類：

H01M 4/31 (2006.01)
H01M 4/50 (2006.01)
H01M 4/52 (2006.01)
H01M 4/54 (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
鋰離子電池

二、中文發明摘要：

本發明提供一種實現安全性優異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具有由以下組成式所示之層結構：



(式中，M 為 Mn 及 Co，x 為 0.9~1.2，y 為 0.8±0.025，z 為 1.8~2.4)。

將使用有由正極活性物質 91%、黏合劑 4.2%及導電材料 4.8%之重量比製作而成之正極複合材料的鋰離子電池充電至 4.3V 後，對正極複合材料 1.0mg 與由 1M-LiPF₆ 溶解於碳酸伸乙酯 (EC) - 碳酸二甲酯 (DMC) (體積比 1:1) 之混合溶劑中而成之電解液，一併以升溫速度 5°C / 分鐘進行示差掃描熱量測定 (DSC)，所獲得之 170~300°C 之累計發熱量為 1.4kJ/g 以下。

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、及鋰離子電池。

【先前技術】

材料使用具有比重小且易於引起電氣化學反應之性質的鋰之鋰離子電池，相較於鎳鎘電池或鎳氫電池，能夠以相同重量蓄積 2~3 倍能量。鋰離子電池具有上述優異之優點，另一方面，於安全性方面存在問題。

至今為止，關於鋰離子電池，很多報告指出由於各種原因造成電池內之材料燃燒，因此所產生之電池的異常發熱及著火引發的事故。如此鋰離子電池引起異常發熱或著火之現象稱為「熱失控」。若電池溫度上升，則電池內部之材料會分解而發熱。並且，若電池內部之發熱速度超過對電池外部之放熱速度則會導致熱失控，從而引起著火。

為改善鋰離子電池之安全性，先前使用各種方法，例如於專利文獻 1 中揭示有一種鋰二次電池正極用材料，其係含有含鋰複合氧化物即具有層狀岩鹽型結構之含鋰複合氧化物與具有擬尖晶石型結構之含鋰複合氧化物之混合物者，且上述含鋰複合氧化物係由通式 $\text{Li}_p\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{F}_a$ (其中，M 為選自由 Co 以外之過渡金屬元素，Al、Sn 及鹼土金屬元素所組成之群中之至少 1 種元素。 $0.9 \leq p \leq 1.1$ ， $0.97 \leq x \leq 1.00$ ， $0 \leq y \leq 0.03$ ， $1.9 \leq z \leq 2.1$ ， $x + y = 1$ ， $0 \leq a \leq 0.02$) 所示，並且記載有根據該方法，可提供一種熱安全性、體

積容量密度、及充放電週期特性優異之由含鋰複合氧化物所構成之鋰二次電池正極用材料。

又，於專利文獻 2 中揭示有一種非水電解液二次電池用正極活性物質，其至少由尖晶石結構之鋰過渡金屬複合氧化物所構成，其特徵在於：上述鋰過渡金屬複合氧化物之示差掃描熱量測定獲得之發熱起始溫度為 220°C 以上，上述鋰過渡金屬複合氧化物之示差掃描熱量測定獲得之發熱量為 $700\sim 900\text{mJ}/\text{mg}$ 。並且記載有根據該方法，可提供一種即便於更嚴酷之使用環境下亦具有優異之電池特性的非水電解液二次電池用正極活性物質。

進而於專利文獻 3 中揭示有一種鋰二次電池，其係使正極活性物質使用具有尖晶石結構之鋰錳複合氧化物的正極與負極活性物質使用碳材料之負極浸潤於非水電解液中而成者，其特徵在於：上述鋰錳複合氧化物之示差掃描熱量儀獲得之發熱的總量為 $1.0\text{kJ}/\text{g}$ 以下。並且，記載有根據該方法，可提供一種安全性優異之非水電解液二次電池。

[專利文獻 1]日本特開 2006-164758 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2004-227790 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2004-6264 號公報

【發明內容】

然而，鋰離子電池之安全性為非常重要之課題，作為高品質之鋰離子電池用正極活性物質，尚存在改善之餘地。

因此，本發明之課題在於提供一種實現安全性優異之鋰離子電池之鋰離子電池用正極活性物質。

本發明人進行努力研究，結果發現根據正極活性物質之 DSC（示差掃描熱量測定）發熱曲線求得之累計發熱量與所製作之電池的安全性之間存在緊密的相關關係。即，關於正極活性物質，發現當根據特定升溫速度之 DSC（示差掃描熱量測定）發熱曲線求得之特定溫度範圍之累計發熱量為某值以上時，電池穩定發熱，可良好抑制熱失控。

以上述知識為基礎而完成之本發明於一態樣中為一種鋰離子電池用正極活性物質，其具有由以下組成式所示之層結構：



（式中，M 為 Mn 及 Co，x 為 0.9～1.2，y 為 0.8 ± 0.025 ，z 為 1.8～2.4），

且將使用有由正極活性物質 91%、黏合劑 4.2%及導電材料 4.8%之重量比製作而成之正極複合材料的鋰離子電池充電至 4.3V 後，對正極複合材料 1.0mg 與由 1M-LiPF₆ 溶解於碳酸伸乙酯（EC）－碳酸二甲酯（DMC）（體積比 1：1）之混合溶劑中而成之電解液，一併以升溫速度 5℃／分鐘進行示差掃描熱量測定（DSC），所獲得的 170～300℃ 之累計發熱量為 1.4kJ／g 以下。

本發明之鋰離子電池用正極活性物質於一實施形態中，累計發熱量為 1.3kJ／g 以下。

本發明之鋰離子電池用正極活性物質於其他實施形態中，累計發熱量為 1.25kJ／g 以下。

本發明於其他態樣中為一種鋰離子電池用正極，其係

使用本發明之鋰離子電池用正極活性物質。

本發明進而於其他態樣中為一種鋰離子電池，其係使用本發明之鋰離子電池用正極。

根據本發明，可提供一種實現安全性優異之鋰離子電池之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）

作為本發明之鋰離子電池用正極活性物質之材料，可廣泛使用作為通常之鋰離子電池用正極用之正極活性物質有用的化合物，尤佳使用鈷酸鋰（ LiCoO_2 ）、鎳酸鋰（ LiNiO_2 ）、錳酸鋰（ LiMn_2O_4 ）等含鋰過渡金屬氧化物。使用上述材料製作而成之本發明之鋰離子電池用正極活性物質具有由以下組成式所示之層結構：



（式中，M 為 Mn 及 Co，x 為 0.9～1.2，y 為 0.8 ± 0.025 ，z 為 1.8～2.4）。

鋰離子電池用正極活性物質中之鋰相對於總金屬之比率為 0.9～1.2，其原因在於，若未達 0.9 則難以保持穩定之結晶結構，若超過 1.2 則變得無法確保電池之高電容。

鋰離子電池用正極活性物質由一次粒子、一次粒子凝聚而形成之二次粒子、或一次粒子及二次粒子的混合物構成。鋰離子電池用正極活性物質較佳為其一次粒子或二次粒子之平均粒徑為 2～15 μm 。

若平均粒徑未達 2 μm ，則難以塗佈於集電體上。若平

均粒徑超過 $15\mu\text{m}$ 則於填充時變得易於產生空隙，而使填充性下降。又，平均粒徑更佳為 $3\sim 12\mu\text{m}$ 。

（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具有例如如下結構：於由鋁箔等所構成之集電體之單面或雙面設有上述構成之鋰離子電池用正極活性物質、導電助劑、及黏合劑混合而製備成正極合劑之結構。又，本發明之實施形態之鋰離子電池具備上述構成之鋰離子電池用正極。

使用本發明之鋰離子電池用正極活性物質製作而成之鋰離子電池係藉由示差掃描熱量測定，根據以下方式而規定。此處，示差掃描熱量測定（Differential Scanning Calorimetry）係測定隨著溫度變化之試樣與基準物質之熱量差作為溫度的函數者。藉由以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之升溫速度測定之值而描繪之曲線（DSC 發熱曲線）中，當 $170\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之累計發熱量為 1.4kJ/g 以下時，電池穩定發熱，可良好抑制熱失控。其原因在於，若發熱之總量較少，則即使在放熱性不良之（易於蓄積熱量）環境下，亦不會上升至引起熱失控之溫度。

具體而言，將使用有由本發明之正極活性物質 91%、黏合劑 4.2% 及導電材料 4.8% 之重量比製作而成的正極複合材料的鋰離子電池充電至 4.3V 後，對正極複合材料 1.0mg 與由 $1\text{M}-\text{LiPF}_6$ 溶解於碳酸伸乙酯（EC）—碳酸二甲酯（DMC）（體積比 1:1）之混合溶劑中而成之電解液，一併以升溫速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 進行示差掃描熱量測定（DSC），

所獲得的 $170\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之累計發熱量為 1.4kJ/g 以下。又，累計發熱量較佳為 1.3kJ/g 以下，更佳為 1.25kJ/g 以下。

（鋰離子電池用正極活性物質之製造方法）

繼而，對本發明之實施形態之鋰離子電池用正極活性物質的製造方法進行詳細說明。

首先，製作金屬鹽溶液。該金屬為 Ni、Co 及 Mn。又，金屬鹽為硫酸鹽、氯化物、硝酸鹽、乙酸鹽等，尤佳為硝酸鹽。其原因在於，即便混入至燒成原料中成了雜質，亦可直接燒成，故而省去清洗步驟；硝酸鹽發揮氧化劑之功能，具有促進燒成原料中之金屬氧化的功能。預先將金屬鹽中所含各金屬調整為所需之莫耳比率。藉此，決定正極活性物質中之各金屬的莫耳比率。

繼而，使碳酸鋰懸浮於純水中，其後投入上述金屬之金屬鹽溶液來製作金屬碳酸鹽溶液漿料。此時，漿料中會析出微小粒之含鋰碳酸鹽。再者，當以硫酸鹽或氯化物等作為金屬鹽進行熱處理時其鋰化合物不進行反應之情形時，利用飽和碳酸鋰溶液清洗後進行過濾分離。如硝酸鹽或乙酸鹽之類之在熱處理過程中其鋰化合物會作為鋰原料進行反應之情形時，則不進行清洗，直接過濾分離，並加以乾燥，藉此可用作燒成前驅物。

繼而，藉由將過濾分離之含鋰碳酸鹽加以乾燥，而獲得鋰鹽之複合體（鋰離子電池正極活性物質用前驅物）之粉末。

繼而，準備具有特定大小之容量之燒成容器，於該燒

成容器中填充鋰離子電池正極活性物質用前驅物之粉末。繼而，將填充有鋰離子電池正極活性物質用前驅物之粉末的燒成容器移設至燒成爐中，並進行燒成。燒成係藉由於氧氣環境下加熱保持特定時間而進行。又，若於 101～202KPa 下之加壓下進行燒成，則進而增加組成中之氧量，故較佳。燒成溫度係因應用作為原料之正極活性物質用前驅物中之 Li 量來適當設定。具體而言，若 Li 量較多則燒成變得易於進行，故而與 Li 較少之情形相比，燒成溫度之最佳值會偏移至較低側。因此，燒成溫度與正極活性物質用前驅物中之 Li 量之關係會對所製作之鋰離子電池用正極活性物質之性質造成影響，並因而對使用有該正極活性物質之鋰離子電池之電池特性造成影響。

其後，自燒成容器中取出粉末，並進行粉碎，藉此獲得正極活性物質之粉體。

又，本發明之鋰離子電池用正極係藉由如下方式而製作：將以如上所述方式製作而成之正極活性物質、導電助劑、及黏合劑混合而製備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，進而本發明之鋰離子電池係使用該鋰離子電池用正極而製作。

[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 1～5)

首先，使表 1 中記載之投入量之碳酸鋰懸浮於純水 3.2

公升中後，投入 4.8 公升金屬鹽溶液。此時將金屬鹽溶液調整如下：將各金屬之硝酸鹽之水合物調整成各金屬成為表 1 中記載之組成比，並調整成總金屬莫耳數成為 14 莫耳。

再者，碳酸鋰之懸浮量為由 $\text{Li}_x (\text{Ni}_y \text{M}_{1-y}) \text{O}_z$ 表示製品（鋰離子二次電池正極材料即正極活性物質）且 x 為表 1 之值的量，分別由下述式算出者。

$$W(\text{g}) = 73.9 \times 14 \times (1 + 0.5X) \times A$$

上述式中，乘以「A」數值之目的在於，除了析出反應必需之量外，再預先自懸浮量減去過濾後原料中殘留之碳酸鋰以外的鋰化合物之鋰量。「A」如硝酸鹽或乙酸鹽之類，於鋰鹽作為燒成原料而反應之情形時，為 0.9，如硫酸鹽或氯化物之類，於鋰鹽作為燒成原料而未反應之情形時，為 1.0。

經過該處理，於溶液中析出了微小粒之含鋰碳酸鹽，再使用壓濾機將該析出物過濾分離。

繼而，將析出物加以乾燥而獲得含鋰碳酸鹽（鋰離子電池正極活性物質用前驅物）。

繼而，準備燒成容器，於該燒成容器內填充含鋰碳酸鹽。繼而，將燒成容器於大氣壓下放入至氧氣環境爐中，歷時 6 小時升溫至表 1 中記載之燒成溫度後，加熱保持 2 小時，繼續使其冷卻，而獲得氧化物。繼而，粉碎所獲得之氧化物，獲得鋰離子二次電池正極活性物質之粉末。

（實施例 6～7）

於實施例 6 中，使原料之各金屬為表 1 所示之組成，

並非於大氣壓下而是於 120KPa 之加壓下進行燒成，除此之外，進行與實施例 1~5 相同之處理。進而，於實施例 7 中，使原料之各金屬為表 1 所示之組成，於 180KPa 之加壓下進行燒成，除此之外，進行與實施例 6 相同之處理。

(比較 1~5)

於比較例 1~5 中，改變碳酸鋰懸浮量、燒成溫度，除此之外，進行與實施例 1~5 相同之處理。

(評價)

各正極活性物質中之 Li、Ni、Mn 及 Co 含量係利用電感耦合電漿發光光譜分析裝置 (ICP-AES) 進行測定，算出各金屬之組成比 (莫耳比)。又，藉由 X 射線繞射確認結晶結構為層狀結構。

繼而，關於該正極活性物質，藉由以下方式測定 DSC 發熱曲線。首先，以正極活性物質 91%、黏合劑 4.2%及導電材料 4.8%之重量比進行稱量，將黏合劑溶解於有機溶劑 (N-甲基吡咯啉酮 (N-methylpyrrolidone)) 中，於其中混合正極活性物質及導電材料，使其漿料化而製成正極複合材料，塗佈於 Al 箔上並加以乾燥後，進行壓製而製成正極。對該正極以使正極複合材料之重量為 10.0~10.2mg 之方式進行打通。繼而，製作以相對電極為 Li 之評價用 2032 型硬幣電池 (coin cell)，電解液使用由 1M-LiPF₆ 溶解於碳酸伸乙酯 (EC) - 碳酸二甲酯 (DMC) (體積比 1:1) 中而成者，以電流密度 0.2C 充電至 4.3V 後，放電至 3.0V，再次充電至 4.3V。

繼而，自該硬幣電池中取出電極，利用碳酸二甲酯（DMC）清洗後，削切正極複合材料。將該正極複合材料 1.0mg 與由 1M-LiPF₆ 溶解於碳酸伸乙酯（EC）－碳酸二甲酯（DMC）（體積比 1：1）中而成之電解液，一併裝入至 SUS 製之樣品盤中，使用 Seiko Instruments 公司製造之 DSC6200，以升溫速度 5°C／分鐘進行示差掃描熱量測定。藉此獲得 DSC 發熱曲線，進而根據該 DSC 發熱曲線獲得 170～300°C 之累計發熱量。又，於 25°C 之室內，使 2mmΦ 之釘子貫通該硬幣電池，放入至銷售之填充有棉手帕之 10cm 立方之箱子中，測定 180 秒後之電池用表面之溫度。

該等之結果示於表 1。

[表 1]

	碳酸鋰 懸浮量 (g)	除去 Li 之總金屬 中之各金屬之組成比			燒成 溫度 (°C)	x	z	累計 發熱量 (kJ/g)	180 秒後之 表面溫度 (°C)
		Ni	Co	Mn					
實施例 1	1406	80	10	10	900	1.02	2.20	1.24	40
實施例 2	1415	80	10	10	900	1.04	2.31	1.28	38
實施例 3	1406	80	10	10	880	1.02	2.25	1.33	41
實施例 4	1424	80	10	10	880	1.06	2.35	1.31	42
實施例 5	1397	80	10	10	880	1.00	2.19	1.40	43
實施例 6	1406	80	10	10	900	1.02	2.33	1.22	38
實施例 7	1406	80	10	10	900	1.02	2.37	1.05	36
比較例 1	1424	80	10	10	900	1.06	2.38	1.56	49
比較例 2	1406	80	10	10	920	1.02	2.14	1.62	52
比較例 3	1406	80	10	10	850	1.02	2.14	1.64	51
比較例 4	1406	80	10	10	860	1.02	2.14	1.61	48
比較例 5	1406	80	10	10	870	1.02	2.26	1.48	47

【圖式簡單說明】

無

【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，其具有由以下組成式所示之層結構：



(式中，M 為 Mn 及 Co，x 為 0.9~1.2，y 為 0.8 ± 0.025 ，z 為 1.8~2.4)，

且將使用有由該正極活性物質 91%、黏合劑 4.2%及導電材料 4.8%之重量比製作而成之正極複合材料的鋰離子電池充電至 4.3V 後，對該正極複合材料 1.0mg 與由 1M-LiPF₆ 溶解於碳酸仲乙酯 (EC) - 碳酸二甲酯 (DMC) (體積比 1:1) 之混合溶劑中而成之電解液，一併以升溫速度 5°C / 分鐘進行示差掃描熱量測定 (DSC)，所獲得之 170~300 °C 之累計發熱量為 1.4kJ / g 以下。

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，該累計發熱量為 1.3kJ / g 以下。

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，該累計發熱量為 1.25kJ / g 以下。

4.一種鋰離子電池用正極，其係使用申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之鋰離子電池用正極活性物質。

5.一種鋰離子電池，其係使用申請專利範圍第 4 項之鋰離子電池用正極。

八、圖式：

(無)