

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H01M 4/36
H01M 4/04 C01D 15/00
H01M 10/40



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97115013.3

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1159783C

[22] 申请日 1997. 7. 16 [21] 申请号 97115013. 3
[30] 优先权
[32] 1996. 7. 16 [33] JP [31] 206612/1996
[71] 专利权人 日本电池株式会社
地址 日本国京都市
[72] 发明人 安田秀雄
审查员 罗 宁

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司
代理人 王维玉

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称 镍酸锂正极物质、其生产方法以及
装有该活性物质的锂电池

[57] 摘要

一种正极活性物质含有磷、镍酸锂和钴，其晶体结构是无定形的。在该正极活性材料中钴含量为 2 ~ 60mol% (Co/(Ni + Co))。本发明也公开了含有该正极活性材料的锂电池。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种镍酸锂正极活性物质，含有磷、含钴无定形镍酸锂，其中钴含量范围以 $\text{Co}/(\text{Ni}+\text{Co})$ 计为 2-20 mol%。

5

2. 按权利要求 1 的镍酸锂正极活性物质，其中镍酸锂是含钴 Li_xNiO_2 ， x 的取值范围为 $2 \geq x \geq 1$ 。

10

3. 按权利要求 1 的镍酸锂正极活性物质，其中采用 $\text{CuK}\alpha$ 源的镍酸锂的 X 射线衍射图的 (003) 晶面的衍射峰的半峰宽不小于 $2\theta = 0.5^\circ$ 度。

4. 一种锂电池，具有如权利要求 1、2 或 3 之正极活性物质。

15

5. 一种生产镍酸锂正极活性物质的方法，包括的步骤有：
混合锂盐、磷酸盐和至少一种含钴的氢氧化镍和含钴的氢氧化正镍；和
在大于或等于 120°C 下热处理该混合物料。

20

6. 按权利要求 5 的生产镍酸锂正极活性物质的方法，其中所述锂盐至少是氢氧化锂和硝酸锂中的一种。

镍酸锂正极物质、其生产方法以及 装有该活性物质的锂电池

5

发明领域

本发明涉及一种作镍酸锂正极物质的含钴无定形镍酸锂正极活性物质及其生产方法。

10

背景技术

近些年来，由于轻便电子设备的发展，所以一直要求高性能的电池。装有碳负极和层状结构复合氧化物钴酸锂正极的锂电池作为非水溶液电池已付诸于实施，这种电池具有很高的操作电压和很高的能量密度。但是， LiCoO_2 的价格昂贵且来源短缺。为此，建议用锂锰复合氧化物或镍酸锂作替代物质。然而，用含锰复合氧化物的锂的电池具有理论电容密度低和电容随充电/放电循环降低明显的缺点。

15

20

从另一方面来说， LiNiO_2 (含锂氧化物) 是层状化合物，它有着与早已被采用的 LiCoO_2 相同晶体结构，并且在 NiO_6 八面体公用棱的层之间含有引入的锂。通常以下述的方式制作，即把镍源如 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiCO_3 或 NiO 以及 NiOOH 等与锂源如 LiOH 、 LiNO_3 或 Li_2CO_3 和 Li_2O_2 等混合，然后使如此形成的混合物在约 600°C - 900°C 的气氛下加热处理。

25

30

正如在“固态离子型表面活性剂”(Solid State Ionics)1990 年第 44 期第 87 页、“化学快讯”(Chem. Express) 1992 年第 7 期第 689 页或“第 33 次电池研讨论文集”(Dai 33 Kai Denchi Tooronkai Kooen Youshi Shuu)中所发表的，它的结构与岩盐结构相似，使镍被锂离子取代，产生无序结构，所以使电容量降低。为了消除这种难题，曾试图使用氢氧化正镍(nickel oxyhydroxide)作镍物质。例如，未审查日本专利公开昭 63-19760 提出使用含 20-75% Co 的氢氧化正镍作为锂电池用活性物质。

35

此外，为了改进放电特性，未审查日本专利公开平 6-31045 提出把含三价镍离子的氢氧化物或氧化物与锂盐混合，再经热处理，形成

5 混合物。根据这一方案，使次氯酸盐溶液、含氯溶液或含溴溶液与含有分散在其中的二价镍氢氧化物的氢氧化钠(NaOH)反应以制取氢氧化正镍。再使含氢氧化正镍的氢氧化物或氧化物与硝酸锂混合。对该混合物加压、模制或干燥，再于 600℃-800℃下的空气中加热。把生成的模型破碎后再次模制，并于 700℃-900℃空气中加热烧结，生成镍酸锂。

然而，上述的方法具有缺点，即难以产生纯的氧化镍锂；充电/放电特性电压在多次循环如四次时有变化；高效放电性能下降。

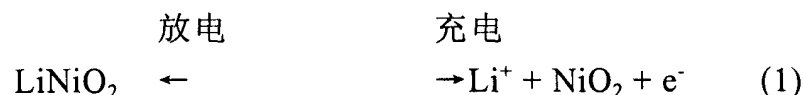
10 从另一方面来说，在“苏联电化学”(Soviet Electrochem.) 1970 年第 6 期第 1268 页、GS News 1978 年第 37 期第 84 页和 GS News 1986 年第 45 期第 23 页上公开的制造镍酸锂的方法采用的不是化学法而是电化学法。然而这些文献仅描述有关碱性电池的电极性能。

15 用电化学法制造的这种镍酸锂用于锂电池公开在未审查日本专利公开昭 63-19761 中。这篇参考文献提出使用在氢氧化锂溶液中充电的氢氧化镍为活性物质。其制造方法变得复杂化，以致于稳定的活性物质不能视情况而定获得。

20 未审查日本专利公开昭 63-19760 发表了三价或以下的氧化态的镍在非水溶液中能放电，例如含钴的氢氧化正镍(三价氧化态的镍)在引入的锂离子下于 2.7-2.4V 放电。

25 “固态离子型表面活性剂”1990 年第 44 期第 87 页报导了尽管能使 LiNiO_2 放电变成 Li_2NiO_2 ，但其放电电位在若干次循环后有变化致使六面体结构的 LiNiO_2 变成了正交结构的 Li_2NiO_2 。然而，该参考文献未说明正电极活性物质是否具有高容量。

30 通常，常规的氧化镍锂的容量最多约 200 mAh/g。另外，基于反应式(1)的单电子反应，认为理论容量密度为 275 mAh/g，所以需要实现其较高的容量。



如上所述，一般来说，合成镍酸锂可通过混合镍化合物和锂化合物，再于 600℃-900℃下氧化气氛中烘干该混合物。在如此高温气氛下出现的晶体结构不规则排列是一个非常突出的问题。

5 镍氧化物具有许多严重的缺陷，即其充电/放电电压特性在多次循环例如四次时有变化，而且高效放电性能下降。为此，不可能是具有相同层状结构镍酸锂的替换物。当从电极角度观察时，这有可能是由于钴酸锂对于锂离子拌随物在充电/放电反应时扩散是困难的造成，因此扩散不能均匀地发生。

10

为了获得具有均匀结构的镍酸锂，所以曾试图在较低温度下进行合成。然而，其固态烘干，它的反应性变低，对提供均匀的样品来说是困难的。因此，要求不同于固态烘干和基于简化工艺的低温合成。

15 从成本观点考虑，尽管低温合成是优选的，但有效的合成目前尚不能建立。

另外，对于硝酸锂与含钴氢氧化正镍反应而提供均匀的充电/放电反应所引起的氧化镍锂仅能得到最多约 200 mAh 令人不够满意的放电容量。

20

发明内容

25 本发明的目的在于提供一种正极活性物质，该物质具有均匀的充电/放电特性和超过常规基本上为理论容量的放电容量，还提供正极活性物质的生产方法和装有该正极活性物质的电池。

本发明的正极活性物质含有镍酸锂和钴(Co)，并具有无定形的晶体结构。

30 按照本发明的锂电池装有上述的正极活性物质。

此外，在本发明中，正极活性物质是由这样一种方法生产的，在该方法中先使含钴的氢氧化镍或氢氧化正镍、锂盐和磷酸盐混合再使如此产生的物料进行热处理。

35

根据本发明，不同于常规正极，含钴无定形镍酸锂的正极活性物

质具有很高的放电容量和连续放电特性。这意味着锂离子由于电极反应很容易从表面扩散进入晶体结构中，且该晶体结构不改变直到镍的氧化态变成3价或更低的化合价。

5 此外，当把本发明的正极活性物质用于电池时，能量密度会得到很大的改进。因此，可以获得高容量和长寿命的电池。

附图简述

10 图1是表明各种正极活性物质A和B以及常规活性物质H的X射线衍射特性曲线图；和

图2是表明本发明电池G和常规电池H间放电特性曲线比较图。

本发明的详细说明将参照附图予以描述。

15 优选实施方案

本发明涉及的不是常规氧化镍锂而是含钴的无定形氧化镍锂的正极活性物质，这种物质具有均匀的充电/放电特性和超过通常被认为是常规的基本上是理论容量206mAh/g的放电容量。

20

无定形镍酸锂的正极活性物质可以利用含钴的正极活性物质中所含的磷进行生产。

25

更准确地说，可用这样一种方式生产，即先混合含钴的氢氧化镍、氢氧化锂和磷酸，再进行热处理。可用另一种方法生产，即先混合含钴的氢氧化正镍、氢氧化锂和磷酸，接着进行热处理。

30

在这种情况下，还可用这样一种方式生产，即制备含氢氧化锂和磷酸的溶液以便提供含锂离子和磷酸根离子的溶液。氢氧化正镍状态可以是 β 型、 γ 型或这些型的混合型。氢氧化镍的状态可以是 β 型或 α 型。

35

本发明含钴的无定形镍酸锂的正极活性物质在其X射线衍射峰(CuK α)的(003)晶面的半值不小于 $2\theta=0.5$ 度时是有效的。最好的是，(003)晶面的半峰宽不小于 $2\theta=1$ 。

活性物质用于碱性电池如 Ni-Cd 或 Ni-Zn 电池的正极时可得到改进的高效放电性能。该内容公开在未审查日本专利公开昭 62-19310 中。然而,这篇参考文献没有涉及使用被用于锂电池的氧化镍锂的上述物质作为氢氧化镍的原料。

5

实施例

以下参照实施例进行说明本发明。值得注意的是本发明不限于下面所描述的实施例,并且在不偏离本发明的精神的情况下可以进行改动。

10

实施例 1

把含 2 mol% 钴 {Co/(Ni+Co)} 粒径为 5-50 μm 的 3 mol 氢氧化镍粉末 $\{\text{Ni}_{0.98}\text{Co}_{0.02}(\text{OH})_2\}$ 、3 mol 氢氧化锂 (LiOH) 和 0.1 mol 磷酸 (H_3PO_4) 在空气气氛中于 700 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 7 小时,以便提供本发明含磷的无定形镍酸锂的正极活性物质 A。

15

实施例 2

把含 5 mol% 钴 {Co/(Ni+Co)} 粒径为 5-50 μm 的 2 mol 氢氧化正镍粉末 ($\beta\text{-Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{OOH}$)、含相同量氢氧化锂的水溶液以及 0.2 mol 的次磷酸锂 (LiH_2PO_2) 在含 20% 氩气的气氛中于 150 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 10 小时,以便提供本发明含磷的无定形镍酸锂的正极活性物质 B。

20

实施例 3

把 35 g/l 的磷酸 H_3PO_4 加到含 10 mol% 钴 {Co/(Ni+Co)} 的硝酸钴和硝酸镍的混合水溶液中 (pH=1.0, 比重为 1.65 (20 $^{\circ}\text{C}$)), 再进一步加入 4.5 mol/l 的氢氧化钠 (NaOH) 溶液。如此产生的沉淀用热水漂洗之后于 120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥,再用球磨机磨碎。这样,就可合成出粒径为 50-100 μm 的含磷无定形氢氧化镍粉末。

25

30

把与等量硝酸锂 (LiNO_3) 混合的镍粉磨碎。使如此产生的物料在含 20% 氧的氩气气氛中于 400 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 10 小时,于是产生本发明含磷的无定形镍酸锂的正极物质 C。

实施例 4

35

把 35 g/l 的磷酸 H_3PO_4 加到含 5 mol% 钴 {Co/(Ni+Co)} 的硝酸钴和硝酸镍的混合溶液 (pH=1.0, 比重 1.65 (20 $^{\circ}\text{C}$)) 中。此外,再往该溶液中

加 4.5 mol/l 的氢氧化钠溶液。

如此产生的沉淀用热水漂洗再于 120℃下干燥。用球磨机磨碎沉淀以便合成出粒径为 50-100 μm 的含磷无定形氢氧化镍粉末。

5

把与等量的氢氧化锂(LiOH)混合的镍粉磨碎。如此产生的物料在含 20%氧的氩气气氛中于 700℃下热处理 10 小时，于是产生本发明含磷的无定形镍酸锂的正极物质 D。

10

实施例 5

把 35 g/l 的磷酸 H_3PO_4 加到含 8 mol% 钴 {Co/(Ni+Co)} 的硝酸钴和硝酸镍的混合溶液(pH=1.0, 比重 1.65(20℃))中。进一步把 4.5 mol/l 的氢氧化钠溶液加到该溶液中。

15

如此产生的沉淀用热水漂洗再于 120℃下干燥。用球磨机磨碎沉淀以便合成出粒径为 50-100 μm 的含磷无定形氢氧化镍粉末。

20

把 3 mol 的这种镍粉与 6 mol 过二硫酸钾在 2 mol/l 的氢氧化钠溶液中混合，再用热水漂洗。如此产生的物料于 110℃下干燥，以合成出无定形 β - $Ni_{0.92}Co_{0.08}OOH$ 。使这种无定形 β - $Ni_{0.92}Co_{0.08}OOH$ 粉末于 60℃下与等量的含 LiOH 的 5 mol/l LiOH 溶液混合，再于 150℃下热处理，于是提供了无定形镍酸锂的正极活性物质 E。

实施例 6

25

把 35 g/l 的磷酸 H_3PO_4 加往含 15 mol% 钴 {Co/(Ni+Co)} 的硝酸钴和硝酸镍的混合溶液中(pH=1.0, 比重 1.65(20℃))。进一步往该溶液加 4.5 mol/l 的氢氧化钠溶液。

30

如此产生的沉淀用热水漂洗，并于 120℃下干燥。沉淀物用球磨机磨碎，以合成出粒径为 50-100 μm 含磷无定形氢氧化镍粉末。

35

把这种粉末包在镍网状物中，在具有镍板相反电极的 5.8 mol/l 氢氧化钠溶液中以 0.1C(相对 $Ni_{0.75}Co_{0.25}(OH)_2$ 的理论容量)充电 15 小时。粉末用热水漂洗后干燥，这样产生了无定形 β - $Ni_{0.85}Co_{0.15}OOH$ 。

把氢氧化正镍混合在 4.5 mol/l 的氢氧化锂溶液中，再于 120℃下

干燥，以产生无定形镍酸锂的正极活性物质 F。

实施例 7

5 把 35 g/l 的磷酸 H_3PO_4 加往含 20 mol% 钴 {Co/(Ni+Co)} 的硝酸钴和硝酸镍的混合溶液中(pH=1.0，比重 1.65(20℃))。进一步往该溶液中加入 4.5 mol/l 氢氧化钠溶液。

如此产生的沉淀用热水漂洗，再于 120℃ 下干燥。沉淀用球磨机磨碎，以合成出粒径为 50-100 μm 含磷的无定形氢氧化镍粉末。

10 把该粉末包在镍的网状物中，再于具有镍板相反电极的 4.5 mol/l 氢氧化锂溶液中以 0.1C(相对 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$) 的理论容量)充电 15 小时。使粉末热处理，这样就产生了无定形镍酸锂的正极活性物质 G。

15 X 射线衍射分析

使上述实施例的无定形镍酸锂正极活性物质在下列条件下经 X 射线衍射分析。

测量条件

20 输出电压：30 kV

输出电流：20 mA

图 1 是表明本发明正极物质 A 和 B 的 X 射线衍射分析结果曲线。图 1 的曲线还表明不使用磷酸生产常规镍酸锂 H 的分析结果。

25 正如由曲线所示，常规镍酸锂的 X 射线衍射显示尖锐的衍射峰，而本发明的镍酸锂 A 则有宽的衍射峰。这说明了镍酸锂 A 是无定形的。

30 尤其是镍酸锂 B 没有衍射峰，因此是无定形的。

与物质 B 的结果类似，本发明的镍酸锂 C、D、E、F 和 G 的结果已被证明是无定形的。

35 放电试验

把 100 份上述各种物质和 8 份乙炔黑的混合粉末通过 60 ml 1%的 N-甲基-2-吡啶烷酮溶液变为膏状物。把孔隙率为 90%的泡沫镍填满膏状物。置于 120℃下干燥以制成尺寸为 30 mm×40 mm×0.8 mm 且额定容量为 300 mAh 的正极板。

5

用如此制备的正极板一片、具有相同尺寸的金属锂板两片和 300 ml 碳酸亚乙酯和含 1 mol/l 高氯酸锂的碳酸二乙酯在电解液中的混合溶液被用于制造样品电池 A、B、C、D、E、F 和 G(相应于本发明各实施例的正极活性物质)。

10

使正极板在 15 mA 下充电至 4.2V(对于金属锂),接着在 30 mA 下充电至 2.0V。所得到的电池容量对活性物质的重量列于表 1 中。

表 1

正极板	放电容量(mAh/g)
A	220
B	235
C	240
D	230
E	265
F	280
G	300
H	150

15

正如从表中所示,使用本发明正极板的电池容量在 220-300 mAh/g 的范围内, 这比采用常规正极的电池 150 mAh 高许多。

按本发明的各电池 A、B、C、D、E、F 和 G 与常规电池 H 比较具有连续曲线的放电特性。这表明锂在本发明的电池中能均匀地扩散。

20

作为典型的实例,表明最高放电容量的电池 G 和常规电池 H 示于图 2 中。

25

正如由曲线图所示,本发明电池 G 的放电容量大于采用常规正极

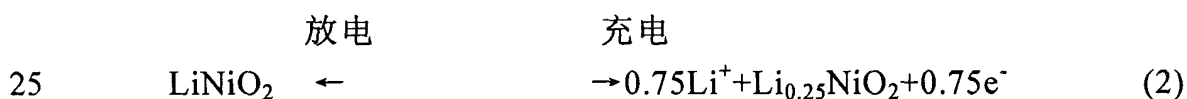
活性物质的电池 H，并且表明是一条连续曲线。另外，当常规电池 H 的放电容量在端电压 3.5V 时急剧地下降，尤其是在 3.0V 或以下，而本发明的电池 G 放电容量在 3.5V 或以下时是逐渐下降的。

5 因此，可以确定本发明无定形镍酸锂的正极活性物质具有能在 3.5V 或以下起动放电的放电特性曲线。此倾向出现在采用无定形的正极活性物质的电池中，并且在 2-60 mol% 钴含量(Co/(Co+Ni))范围内是显著的。

10 上述倾向变得显著是因为镍酸锂在X射线衍射(CuK α)的(003)晶面的半峰宽，并且在该值为 $2\theta=1$ 度或以上时尤其显著。这一点有可能是由于本发明活性物质的晶体结构不规则的排列不总是出现而获得了具有大表面积的电池。

15 重要的是正极活性物质能提供较常规理论容量为 275 mAh/g 更高的理论容量。

20 一般来说，镍酸锂的电极反应能用如上所述的反应式(1)表示。在这种情况下，当镍酸锂的氧化态超过化合价 3.75 时，它的晶体结构就变得不稳定了。由此，对于金属锂最高充电电压设定为 4.2V 左右。于是，能实际使用的理论容量按反应式(2)中 0.75 个电子反应为 206 mAh/g。



然而，采用本发明正极活性物质的电池即使当镍的氧化态具有化合价 3.75 时也能提供较理论值高的放电容量。

30 考虑到这一事实和放电能在 3.5V 或以下的放电电压时发生的事实，可以看出能发生放电的区域放电深度低于镍化合价 3。如上所述，尽管在镍酸锂中放电能在化合价为 3 或以下时发生，但据极导晶体结构改变且放电电位是不连续的。从另一方面来说，在本发明的情况下，放电电位是连续变化的。这一点有可能意味着当镍酸锂像在本发明中一样是无定形的时候，锂离子很容易从表面扩散到晶体结构中，而且

35 在维持其晶体结构时，放电能在化合价为 3 或以下的情况下发生。

这种情况下，理论容量当 1.75 个电子反应时为 448 mAh/g，其放电状态可表示为 Li_2NiO_2 ，而其充电状态可用 $\text{Li}_{0.25}\text{NiO}_2$ 的反应式(3)表示。进一步假设充电状态为 NiO_2 时，理论容量为 512 mAh/g。

5

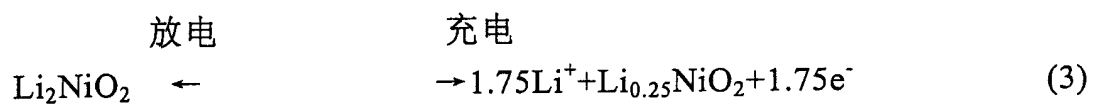


图 1

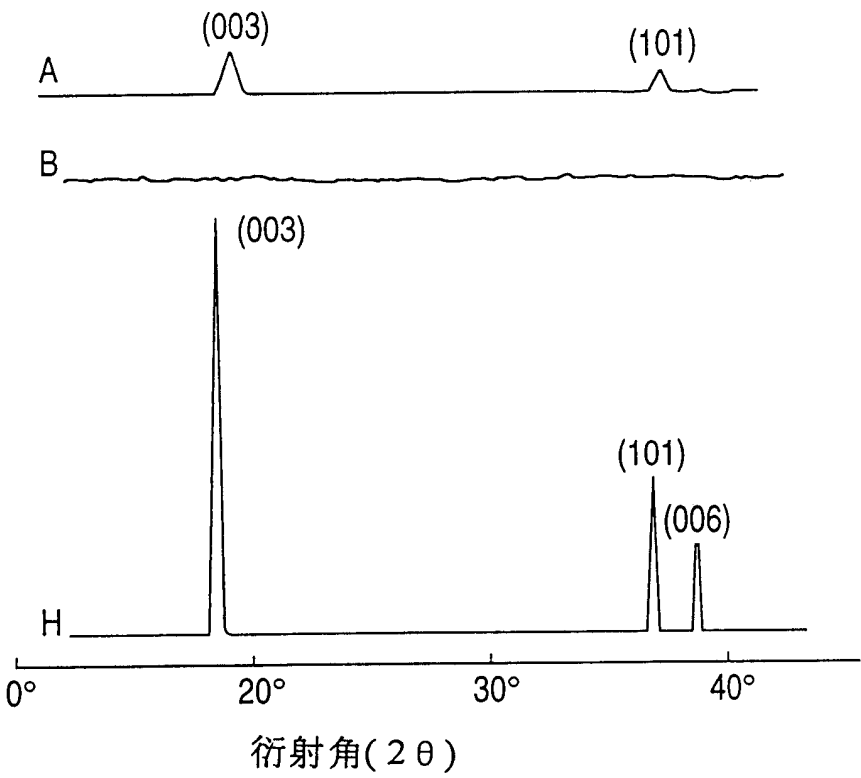


图 2

