



(21)申請案號：109101979

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 20 日

(51)Int. Cl. : C01G49/02 (2006.01)

C01G51/04 (2006.01)

C01G53/04 (2006.01)

H01M4/525 (2010.01)

(30)優先權：2019/01/22 日本

2019-008264

(71)申請人：日商田中化學研究所股份有限公司 (日本) TANAKA CHEMICAL CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：片桐一貴 KATAGIRI, KAZUKI (JP)；增川貴昭 MASUKAWA, TAKAAKI (JP)；
高嶋正洋 TAKASHIMA, MASAHIRO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 19 頁

(54)名稱

非水電解質二次電池用複合氫氧化物小粒子

(57)摘要

本發明係提供一種與鋰化合物之反應性已和粒徑較大的其他複合氫氧化物達到同等化之複合氫氧化物。

本發明之複合氫氧化物係非水電解質二次電池之正極活性物質的前驅物，且含有選自由鎳、鈷及錳所組成之群組之金屬中的至少 1 種者，該複合氫氧化物之累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)為 4.0 μ m 以下，敲緊密度(g/ml)/累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)(μ m)為 0.60g/ml $\cdot\mu$ m 以上，藉由 BET 法所測定之比表面積為 15.0m²/g 以下。

The present invention provides a composite hydroxide whose reactivity with lithium compounds has been equalized with other composite hydroxides having a larger particle size.

Provided is a composite hydroxide which is a precursor of a positive electrode active material of a non-aqueous electrolyte secondary battery, and which contains at least one metal selected from the group consisting of nickel, cobalt, and manganese; wherein the secondary particle diameter (D50) having a cumulative volume percentage of 50% by volume is 4.0 μ m or less, the tap density (g/ml)/the secondary particle diameter (D50) (μ m) having a cumulative volume percentage of 50% by volume is 0.60 g/ml $\cdot\mu$ m or more, and a specific surface area measured by BET method is 15.0 m²/g or less.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 非水電解質二次電池用複合氫氧化物小粒子

【英文發明名稱】 COMPOSITE HYDROXIDE SMALL PARTICLES FOR
NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY
BATTERIES

【中文】

本發明係提供一種與鋰化合物之反應性已和粒徑較大的其他複合氫氧化物達到同等化之複合氫氧化物。

本發明之複合氫氧化物係非水電解質二次電池之正極活性物質的前驅物，且含有選自由鎳、鈷及錳所組成之群組之金屬中的至少 1 種者，該複合氫氧化物之累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)為 $4.0\ \mu\text{m}$ 以下，敲緊密度(g/ml)/累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)(μm)為 $0.60\text{g/ml} \cdot \mu\text{m}$ 以上，藉由 BET 法所測定之比表面積為 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【英文】

The present invention provides a composite hydroxide whose reactivity with lithium compounds has been equalized with other composite hydroxides having a larger particle size.

Provided is a composite hydroxide which is a precursor of a positive electrode active material of a non-aqueous electrolyte secondary battery, and which contains at least one metal selected from the group consisting of nickel, cobalt, and manganese;

wherein the secondary particle diameter (D50) having a cumulative volume percentage of 50% by volume is 4.0 μm or less, the tap density (g/ml)/the secondary particle diameter (D50) (μm) having a cumulative volume percentage of 50% by volume is 0.60 g/ml $\cdot \mu\text{m}$ or more, and a specific surface area measured by BET method is 15.0 m^2/g or less.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 非水電解質二次電池用複合氫氧化物小粒子

【英文發明名稱】 COMPOSITE HYDROXIDE SMALL PARTICLES FOR
NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY
BATTERIES

【技術領域】

【0001】 本發明係關於非水電解質二次電池之正極活性物質的前驅物之複合氫氧化物，尤其關於不論粒徑的大小為何，與鋰化合物之反應性皆達到均一化之複合氫氧化物。

【先前技術】

【0002】 近年來，從降低環境負荷之觀點來看，在可攜式機器的電源或是使用或併用電力之車輛等的動力源等廣泛領域中係使用二次電池。二次電池例如有鋰離子二次電池等採用非水電解質之二次電池。鋰離子二次電池等採用非水電解質之二次電池係適合於小型化、輕量化，而且具有高利用率、高循環特性、大放電容量之優異的電池特性。

【0003】 為了充分地發揮採用非水電解質之二次電池的上述電池特性，增大二次電池的容量者乃為有利者，故要求於正極中高密度地填充有非水電解質二次電池的正極活性物質。非水電解質二次電池的正極活性物質例如可藉由燒製正極活性物質的前驅物之複合氫氧化物與鋰化合物之混合物而製造。因此，對

於正極活性物質的前驅物之複合氫氧化物，亦與正極活性物質同樣地要求高填充密度。

【0004】 因此，曾有人提出一種 BET 比表面積為 1.0 至 10.0m²/g、碳含量為 0.1 質量%以下、於 X 射線繞射之(101)面的半寬度為 1.5°以下且平均粒徑為 5 至 25μm 之鎳鈷錳複合氫氧化物，作為可得到高密度之非水電解質二次電池的正極活性物質之鎳鈷錳複合氫氧化物(專利文獻 1)。

【0005】 另一方面，正極活性物質的前驅物之複合氫氧化物會因其粒徑大小的不同，與鋰化合物之反應性亦有所不同。亦即，因應複合氫氧化物之粒徑的增大，複合氫氧化物的比表面積會降低，所以與鋰化合物之反應性有降低之傾向。於專利文獻 1 之鎳鈷錳複合氫氧化物雖然使正極活性物質的填充密度提升而有益於優異的電池特性，但由於鎳鈷錳複合氫氧化物之粒徑大小的不同，導致與鋰化合物之反應性產生變化。於專利文獻 1 中，為了將良好的電池特性賦予至粒徑大的鎳鈷錳複合氫氧化物而增大鋰化合物的添加量時，鋰會與粒徑小的鎳鈷錳複合氫氧化物過量地反應，有時無法將優異的電池特性賦予至粒徑小的鎳鈷錳複合氫氧化物。

【0006】 從上述中可知，於專利文獻 1 中，對於不論粒徑的大小為何，藉由使與鋰化合物之反應性達到均一化來提升電池特性者仍存在有改善的空間。

【0007】 此外，為了得到高密度的正極活性物質，有時會採用具有複數種粒度分布的峰值之正極活性物質，亦即混合存在有具有靠粒徑較大側之粒度分布的峰值之正極活性物質與具有靠粒徑較小側之粒度分布的峰值之正極活性物質之所謂雙峰的正極活性物質。於製造具有複數種粒度分布的峰值之正極活性物質時，若使粒徑大的複合氫氧化物與鋰充分地反應，則如上述般，鋰會與粒徑

小的複合氫氧化物過量地反應。因此在具有複數種粒度分布的峰值之正極活性物質用的複合氫氧化物中，亦進行以下正極活性物質的製造：將複合氫氧化物區分為粒徑大的複合氫氧化物與粒徑小的複合氫氧化物，將適量的鋰化合物分別添加於各複合氫氧化物並於燒製後混合。

【0008】 然而，在將鋰化合物分別添加於粒徑大的複合氫氧化物與粒徑小的複合氫氧化物之各複合氫氧化物並進行燒製時，由於需設置複數條燒製產線，所以正極活性物質的生產效率仍存在有改善的空間。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

專利文獻 1：日本特開 2013-171744 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0010】 鑑於上述情況，本發明之目的在於提供一種與鋰化合物之反應性已和粒徑較大的其他複合氫氧化物達到同等化之複合氫氧化物。

[用以解決課題之技術手段]

【0011】 本發明之構成的主旨係如以下所述。

[1]一種複合氫氧化物，係非水電解質二次電池之正極活性物質的前驅物，且含有選自由鎳、鈷及錳所組成之群組之金屬中的至少 1 種，該複合氫氧化物之累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)為 4.0 μ m 以下，敲緊密度(g/ml)/累

積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)(μm)為 $0.60\text{g/ml} \cdot \mu\text{m}$ 以上，藉由 BET 法所測定之比表面積為 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[2]如[1]所述之複合氫氧化物，其累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)為 $3.5\mu\text{m}$ 以下。

[3]如[1]或[2]所述之複合氫氧化物，其中，前述複合氫氧化物含有：鎳，鈷，錳，以及選自由鋁、鈣、鈦、鈮、鉻、鋯、鋇及鎢所組成之群組之 1 種以上的添加金屬元素 M；而且鎳：鈷：錳：添加元素 M 之莫耳比為 $1-x-y-z : x : y : z$ ，其中 $0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 < z \leq 0.05$ 、 $x+y+z=1$ 。

[4]如[1]至[3]中任一項所述之複合氫氧化物，其中，[累積體積百分率為 90 體積%之二次粒徑(D90)-累積體積百分率為 10 體積%之二次粒徑(D10)]/累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)為 1.30 以上 1.80 以下。

[5]如[1]至[4]中任一項所述之複合氫氧化物，其平均粒子強度為 45MPa 以上 100MPa 以下。

【0012】於上述[5]的樣態中，所謂「粒子強度」意指於使用微小壓縮試驗機對任意地選擇之 1 個複合氫氧化物粒子施加試驗壓力(負荷)並測定複合氫氧化物的位移量，然後緩慢地提高試驗壓力來進行時，在試驗壓力幾乎維持為一定下將移位量成為最大之壓力值設為試驗力(P)，並藉由以下述數學式(A)所示之平松氏等人的式子(日本礦業會誌, Vol. 81, (1965))所算出之強度(St)。所謂「平均粒子強度」意指合計進行 5 次上述操作並從粒子強度的 5 次平均值所算出之值。

$$\text{St}=2.8 \times \text{P}/(\pi \times \text{d} \times \text{d}) \quad (\text{d}: \text{複合氫氧化物粒徑}) \quad (\text{A})$$

微小壓縮試驗機例如可列舉出島津製作所股份有限公司製「微小壓縮試驗機 MCT-510」。

[發明之效果]

【0013】 根據本發明之複合氫氧化物的樣態，藉由累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)為 $4.0\mu\text{m}$ 以下，敲緊密度(g/ml)/累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)(μm)為 $0.60\text{g/ml} \cdot \mu\text{m}$ 以上，且藉由 BET 法所測定之比表面積為 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下，可使與鋰化合物之反應性和具有較本發明之複合氫氧化物的 D50 更大之 D50 的其他複合氫氧化物達到同等化。

【0014】 因此，於使用本發明之複合氫氧化物以及具有較本發明之複合氫氧化物的 D50 更大之 D50 的其他複合氫氧化物，來製造具有複數種粒度分布的峰值之正極活性物質時，可在混合本發明之複合氫氧化物與上述其他複合氫氧化物之狀態下添加鋰化合物並燒製。從上述結果來看，藉由使用本發明之複合氫氧化物，可提升具有複數種粒度分布的峰值之正極活性物質的生產效率。

【0015】 根據本發明之複合氫氧化物的樣態，藉由使平均粒子強度成為 45MPa 以上 100MPa 以下，可使與鋰化合物之反應性和具有較本發明之複合氫氧化物的 D50 更大之 D50 的其他複合氫氧化物更確實地達到同等化。

【圖式簡單說明】

【0016】

第 1 圖(a)為實施例 1 之 TG 及 DTG 的結果之圖表，第 1 圖(b)為比較例 1 之 TG 及 DTG 的結果之圖表。

【實施方式】

【0017】 以下詳細地說明本發明之非水電解質二次電池之正極活性物質的前驅物之複合氫氧化物。本發明之非水電解質二次電池之正極活性物質的前驅物之複合氫氧化物(以下有時僅稱為「本發明之複合氫氧化物」)，係含有選自由鎳(Ni)、鈷(Co)及錳(Mn)所組成之群組之金屬中的至少 1 種。亦即，本發明之複合氫氧化物係含有鎳、鈷、錳中的 1 種以上作為必要金屬成分。

【0018】 本發明之複合氫氧化物係由複數個一次粒子凝聚所形成之二次粒子。本發明之複合氫氧化物的粒子形狀並無特別限定，可為各式各樣的形狀，例如可列舉出大致呈球狀、大致呈橢圓形狀。

【0019】 本發明之複合氫氧化物之累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(以下有時僅稱為「D50」)為 $4.0\mu\text{m}$ 以下。本發明之複合氫氧化物的 D50 只要是 $4.0\mu\text{m}$ 以下即可，並無特別限定，從更確實地提升具有複數種粒度分布的峰值之正極活性物質的密度之觀點來看，其上限值較佳為 $3.7\mu\text{m}$ ，特佳為 $3.5\mu\text{m}$ 。另一方面，從可使與鋰化合物之反應性和具有較本發明之複合氫氧化物的 D50 更大之 D50 的其他複合氫氧化物(以下有時僅稱為「其他複合氫氧化物」)更確實地達到同等化之觀點來看，本發明之複合氫氧化物之 D50 的下限值較佳為 $2.0\mu\text{m}$ ，特佳為 $2.3\mu\text{m}$ 。上述上限值、下限值可任意地組合。

【0020】 本發明之複合氫氧化物之敲緊密度(單位： g/ml)相對於 D50(單位： μm)之比，亦即敲緊密度(g/ml)/D50(μm)為 $0.60\text{g/ml} \cdot \mu\text{m}$ 以上。本發明之複合氫氧化物之敲緊密度(g/ml)/D50(μm)之值只要是 $0.60\text{g/ml} \cdot \mu\text{m}$ 以上即可，並無特別限定，從可使與鋰化合物之反應性和其他複合氫氧化物更確實地達到同等化之觀點來看，其下限值較佳為 $0.62\text{g/ml} \cdot \mu\text{m}$ ，特佳為 $0.64\text{g/ml} \cdot \mu\text{m}$ 。另一方面，從複合氫氧化物的生產容易性之觀點來看，本發明之複合氫氧化物之敲緊密度

(g/ml)/D50(μm)之值的上限值較佳為 $0.90\text{g/ml} \cdot \mu\text{m}$ ，特佳為 $0.75\text{g/ml} \cdot \mu\text{m}$ 。上述上限值、下限值可任意地組合。

【0021】本發明之複合氫氧化物之藉由 BET 法所測定之比表面積為 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。本發明之複合氫氧化物之藉由 BET 法所測定之比表面積只要是 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下即可，並無特別限定，從可使與鋰化合物之反應性和其他複合氫氧化物更確實地達到同等化之觀點來看，其上限值較佳為 $12.0\text{m}^2/\text{g}$ ，特佳為 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 。另一方面，從防止與鋰化合物之反應性過度降低之觀點來看，藉由 BET 法所測定之比表面積的下限值較佳為 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ ，特佳為 $8.0\text{m}^2/\text{g}$ 。上述上限值、下限值可任意地組合。

【0022】於本發明之複合氫氧化物中，藉由 D50 為 $4.0\mu\text{m}$ 以下，敲緊密度 (g/ml)/D50(μm)為 $0.60\text{g/ml} \cdot \mu\text{m}$ 以上，且藉由 BET 法所測定之比表面積為 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下，可使與鋰化合物之反應性和具有較本發明之複合氫氧化物的 D50 更大之 D50 的其他複合氫氧化物達到同等化。因此，於使用本發明之複合氫氧化物以及具有較本發明之複合氫氧化物的 D50 更大之 D50 的其他複合氫氧化物，來製造具有複數種粒度分布的峰值之正極活性物質時，即使在混合本發明之複合氫氧化物與上述其他複合氫氧化物之狀態下添加鋰(Li)化合物並進行燒製處理，本發明之複合氫氧化物亦不會與鋰(Li)過剩地反應，不論粒徑的大小為何，皆可與鋰(Li)化合物進行均一的反應。從上述結果來看，藉由使用本發明之複合氫氧化物，不須將具有複數種粒度分布的峰值之複合氫氧化物區分為粒徑大的複合氫氧化物與粒徑小的複合氫氧化物而添加鋰化合物並進行燒製處理。因此，藉由使用本發明之複合氫氧化物，可提升具有複數種粒度分布的峰值之正極活性物質的生產效率。

【0023】本發明之複合氫氧化物之敲緊密度(g/ml)只要使敲緊密度(g/ml)/D50(μm)之值成為 $0.60\text{g/ml} \cdot \mu\text{m}$ 以上即可，並無特別限定，例如從可使與鋰化合物之反應性和其他複合氫氧化物更確實地達到同等化之觀點來看，其下限值較佳為 1.50g/ml ，尤佳為 1.70g/ml ，特佳為 1.80g/ml 。另一方面，從防止與鋰化合物之反應性過度降低之觀點來看，敲緊密度的上限值較佳為 2.50g/ml ，特佳為 2.20g/ml 。上述上限值、下限值可任意地組合。

【0024】顯示本發明之複合氫氧化物的粒度分布寬之[累積體積百分率為 90 體積%之二次粒徑(以下有時僅稱為「D90」)—累積體積百分率為 10 體積%之二次粒徑(以下有時僅稱為「D10」)]/D50 之值並無特別限定。於本發明之複合氫氧化物中，即使不實施分級步驟等調整粒度分布寬之步驟，亦可使與鋰化合物之反應性和其他複合氫氧化物達到同等化。例如從可藉由省略粒度分布寬的調整步驟來提升複合氫氧化物的生產效率之觀點來看，本發明之複合氫氧化物之粒度分布寬的下限值較佳為 1.00，尤佳為 1.15，特佳為 1.30。從使本發明之複合氫氧化物中之粒徑小的粒子與粒徑大的粒子對於鋰(Li)化合物之反應性達到均一化之觀點來看，上述粒度分布寬的上限值較佳為 1.90，特佳為 1.80。上述上限值、下限值可任意地組合。

【0025】從對於鋰(Li)化合物之反應性的均一化及生產效率之觀點來看，本發明之複合氫氧化物之 D90 的下限值較佳為 $4.2\mu\text{m}$ ，特佳為 $4.4\mu\text{m}$ ，D90 的上限值較佳為 $6.2\mu\text{m}$ ，特佳為 $5.2\mu\text{m}$ 。此外，本發明之複合氫氧化物之 D10 的下限值較佳為 $0.2\mu\text{m}$ ，特佳為 $0.4\mu\text{m}$ ，D10 的上限值較佳為 $1.6\mu\text{m}$ ，特佳為 $1.4\mu\text{m}$ 。上述上限值、下限值可任意地組合。上述 D10、D50、D90 意指使用雷射繞射散射法並藉由粒度分布測定裝置所測定之粒徑。

【0026】 本發明之複合氫氧化物的平均粒子強度並無特別限定，從可使與鋰化合物之反應性和其他複合氫氧化物更確實地達到同等化之觀點來看，其下限值較佳為 45MPa，特佳為 55MPa。另一方面，從防止與鋰化合物之反應性過度降低之觀點來看，平均粒子強度的上限值較佳為 100MPa，特佳為 80MPa。上述上限值、下限值可任意地組合。

【0027】 本發明之複合氫氧化物的成分只要含有選自由鎳(Ni)、鈷(Co)及錳(Mn)所組成之群組之金屬中的至少 1 種即可，並無特別限定，例如可列舉出：含有鎳(Ni)，鈷(Co)，錳(Mn)，以及選自由鋁(Al)、鈣(Ca)、鈦(Ti)、釩(V)、鉻(Cr)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)及鎢(W)所組成之群組之 1 種以上的添加金屬元素 M；而且鎳(Ni)：鈷(Co)：錳(Mn)：添加金屬元素 M 之莫耳比為 $1-x-y-z : x : y : z$ （其中 $0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 < z \leq 0.05$ ）之複合氫氧化物等。

【0028】 接著說明本發明之複合氫氧化物的製造方法。首先藉由共沉澱法，適當地添加含有金屬鹽之溶液例如含有選自由鎳鹽(例如硫酸鹽)、鈷鹽(例如硫酸鹽)及錳鹽(例如硫酸鹽)所組成之群組的金屬鹽中的至少 1 種之溶液，以及錯合劑與 pH 調整劑，藉此使其於反應槽內進行中和反應而得到含有複合氫氧化物之漿液。漿液的溶劑例如使用水。

【0029】 錯合劑只要是可在水溶液中與金屬元素的離子例如選自由鎳、鈷及錳所組成之群組之金屬中的至少 1 種金屬的離子形成錯合物者即可，並無特別限定，例如可列舉出銨離子供給物。銨離子供給物例如可列舉出氨水、硫酸銨、氯化銨、碳酸銨、氟化銨等。於中和反應時，為了調整水溶液的 pH，可視需要添加鹼金屬氫氧化物(例如氫氧化鈉、氫氧化鉀)作為 pH 調整劑。

【0030】 將上述含有金屬鹽之溶液、pH 調整劑及銨離子供給物適當地連續供給至反應槽，並適當地攪拌反應槽內的物質時，含有金屬鹽之溶液的金屬(例如選自由鎳、鈷及錳所組成之群組之金屬中的至少 1 種)會進行共沉澱反應，而調製出含有複合氫氧化物之漿液。於共沉澱反應時，將反應槽內之混合液的溫度控制在 30℃ 至 60℃ 的範圍，並於將 pH 調整劑與銨離子供給物供給至反應槽時，將反應槽內之混合液的銨濃度控制在 3.5g/L 至 5.0g/L 的範圍，藉此可得到 D50 為 4.0 μ m 以下，敲緊密度(g/ml)/D50(μ m)為 0.60g/ml $\cdot$ μ m 以上，且藉由 BET 法所測定之比表面積為 15.0m²/g 以下之複合氫氧化物。此外，液溫 40℃ 基準之反應槽內之混合液的 pH 較佳為 11.0 以上 12.5 以下，特佳為 11.5 以上 12.3 以下。設置在反應槽之攪拌裝置的攪拌條件與反應槽中的滯留時間可適當地調整在既定範圍。

【0031】 本發明之複合氫氧化物的製造方法所使用之反應槽例如可列舉出：用以將所得之含有複合氫氧化物之漿液分離而進行溢流之連續式，或是至在反應結束前不會排出至系統外之分批式。

【0032】 如上述般，在將從中和反應步驟所得之含有複合氫氧化物之漿液過濾後，以鹼水溶液洗淨並接著進行水洗，藉此去除所含有之雜質後，進行加熱處理使其乾燥，可得到粒子狀的複合氫氧化物。

[實施例]

【0033】 接著說明本發明之複合氫氧化物的實施例，惟在未脫離其主旨的範圍內，本發明並不限定於此等例。

【0034】 實施例及比較例之鎳複合氫氧化物的製造

將以既定比率混合有硫酸鎳、硫酸鈷及硫酸錳而得之水溶液、硫酸銨水溶液(銨離子供給物)以及氫氧化鈉水溶液，滴入於具有既定容積之反應槽中，一面將反應槽內所容納之混合液的銨濃度與液溫 40°C 基準的 pH 維持在下述第 1 表之值，一面藉由攪拌機連續地攪拌。此外，反應槽內之混合液的液溫維持在下述第 1 表之值。使藉由中和反應所生成之含有複合氫氧化物之漿液從反應槽的溢流管中溢流而取出。將已於反應槽內滯留 3 次滯留以上後所取出之上述含有複合氫氧化物之漿液予以過濾後，以鹼水溶液洗淨並接著進行水洗，然後施以脫水、乾燥之各處理而得到粒子狀的複合氫氧化物。

【0035】 實施例及比較例之複合氫氧化物的中和反應條件如下述第 1 表所示。

【0036】 實施例及比較例之複合氫氧化物的物性以及與鋰化合物之反應性的評估項目如以下所述。

(1)複合氫氧化物的組成分析

組成分析係在使所得之複合氫氧化物溶解於鹽酸後，使用感應耦合電漿發光分析裝置(Perkin Elmer Japan 股份有限公司製、Optima7300DV)來進行。

【0037】 (2)D10、D50、D90

藉由粒度分布測定裝置(日機裝股份有限公司製、「Microtrac MT3300 EXII」)對所得之複合氫氧化物進行測定(原理為雷射繞射散射法)。使用 D10、D50、D90 的測定結果來分別算出敲緊密度/D50 之值以及顯示粒度分布寬之(D90-D10)/D10 之值。

粒度分布測定裝置的測定條件如下，溶劑：水、溶劑折射率：1.33、粒子折射率：1.55、穿透率 80±5%、分散介質：10.0wt%六偏磷酸鈉水溶液

【0038】 (3)敲緊密度(TD)

使用敲緊機(Seishin Enterprise 股份有限公司製、「KYT-4000」)，藉由 JIS R1628 所記載之手法中之定容積測定法對所得到之複合氫氧化物進行敲緊密度的測定。

【0039】 (4)BET 比表面積

於氮氣環境中，以 105°C 將所得到之複合氫氧化物 1g 乾燥 30 分鐘後，使用比表面積測定裝置(Mountech 股份有限公司製、「Macisorb」)並藉由 1 點 BET 法來進行測定。

【0040】 (5)平均粒子強度

對於所得到之複合氫氧化物，使用微小壓縮試驗機「MCT-510」(島津製作所股份有限公司製)，對任意地選擇之 1 個複合氫氧化物粒子施加試驗壓力(負荷)並測定複合氫氧化物的位移量。於緩慢地提高試驗壓力來進行時，在試驗壓力幾乎維持為一定下，將移位量成為最大之壓力值設為試驗力(P)，並藉由以下述數學式(A)所示之平松氏等人的式子(日本礦業會誌, Vol. 81, (1965))來算出粒子強度(St)。此操作合計進行 5 次並從粒子強度的 5 次平均值中算出平均粒子強度。

$$St=2.8 \times P / (\pi \times d \times d) \quad (d: \text{複合氫氧化物的粒徑}) \quad (A)$$

【0041】 (6)TG 測定(熱重測定)

以使鋰/(鎳+鈷+錳)的莫耳比率成為 1.05 之方式，分別將氫氧化鋰一水合物混合於實施例 1 及比較例 1 之複合氫氧化物而調製混合物。在最高溫度 1000°C、升溫速度 10°C/分、取樣頻率 1 次/30 秒、乾空氣供給量 200ml/min 下，對所得到之混合物進行 TG 測定(熱重測定)。此外，藉由對 TG 測定資料進行微分以算出 DTG。TG 的測定裝置係使用日立製作所股份有限公司製的「TG/DTA6300」。實

施例 1 之 TG 及 DTG 的結果如第 1 圖(a)所示，比較例 1 之 TG 及 DTG 的結果如第 1 圖(b)所示。此外，複合氫氧化物與氫氧化鋰一水合物開始進行反應之溫度係設為從 DTG 圖表中於 $350^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ 的範圍內 DTG 成為最低時之溫度。對於實施例 2 至 3 及比較例 2 之複合氫氧化物，亦同樣從 TG 及 DTG 的結果(圖中未顯示)中求取與氫氧化鋰一水合物之反應起始溫度。

【0042】 實施例及比較例之複合氫氧化物的組成分析如下述第 1 表所示，除此之外的評估結果如下述第 2 表所示。

【0043】 [第 1 表]

	單位	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2
組成(莫耳比 Ni:Co:Mn)	-	60:20:20	60:20:20	60:20:20	60:20:20	60:20:20
反應槽容量	L	500	500	500	15	15
反應溫度	$^{\circ}\text{C}$	60	50	50	50	70
反應槽內的氮濃度	g/L	4.5	3.9	4.0	0.0	3.4
pH(40 $^{\circ}\text{C}$ 基準)	-	12.0	12.1	12.0	10.6	12.0

【0044】 [第 2 表]

	D50	TD	BET比表面積	TD/D50	(D90-D10)/D50	平均粒子強度	與氫氧化鋰一水合物之反應起始溫度
單位	μm	g/ml	m^2/g	$\text{g}/\text{ml} \cdot \mu\text{m}$	—	Mpa	$^{\circ}\text{C}$
實施例 1	2.64	1.92	8.4	0.73	1.60	60.7	365.7
實施例 2	3.00	1.94	9.9	0.65	1.73	71.0	360.5
實施例 3	3.40	2.03	8.5	0.60	1.40	77.9	355.4
比較例 1	2.81	1.07	33.2	0.38	2.30	15.7	330.9
比較例 2	2.58	1.49	16.8	0.58	1.65	43.3	350.2

【0045】 如上述第 2 表所示，在使用 D50 為 2.64 至 $3.40\mu\text{m}$ ，敲緊密度(g/ml)/D50(μm)為 0.60 至 $0.73\text{g}/\text{ml} \cdot \mu\text{m}$ ，且 BET 比表面積為 8.4 至 $9.9\text{m}^2/\text{g}$ 之複合氫氧化物作為前驅物之實施例 1 至 3 中，與氫氧化鋰之反應起始溫度上升至

355.4 至 365.7°C，使與氫氧化鋰之反應性受到抑制。從上述內容中，可得知於實施例 1 至 3 中，可使與鋰化合物之反應性和 D50 較實施例 1 至 3 更大的其他複合氫氧化物達到同等化。因此，於使用實施例 1 至 3 之複合氫氧化物以及具有較實施例 1 至 3 之複合氫氧化物的 D50 更大之 D50 的其他複合氫氧化物，來製造具有複數種粒度分布的峰值之正極活性物質時，即使在混合實施例 1 至 3 之複合氫氧化物與上述其他複合氫氧化物之狀態下添加鋰化合物並進行燒製，本發明之複合氫氧化物亦不會與鋰(Li)過剩地反應，不論粒徑的大小為何，皆可與鋰(Li)化合物進行均一的反應。此外，在 BET 比表面積為 8.4 至 9.9m²/g 之實施例 1 至 3 中，平均粒子強度提升至 60.7 至 77.9MPa。

【0046】 尤其相較於敲緊密度(g/ml)/D50(μm)為 0.60g/ml·μm 之實施例 3，在敲緊密度(g/ml)/D50(μm)為 0.65 至 0.73g/ml·μm 之實施例 1、2 中，與氫氧化鋰之反應起始溫度更為上升，可進一步抑制與氫氧化鋰之反應性。

【0047】 另一方面，在使用 D50 為 2.58 至 2.81μm，敲緊密度(g/ml)/D50(μm)為 0.38 至 0.58g/ml·μm，且 BET 比表面積為 16.8 至 33.2m²/g 之複合氫氧化物作為前驅物之比較例 1 至 2 中，與氫氧化鋰之反應起始溫度停留在 330.9 至 350.2°C，無法抑制與氫氧化鋰之反應性。因此，於比較例 1 至 2 中，仍然無法使與鋰化合物之反應性和 D50 較比較例 1 至 2 更大的其他複合氫氧化物達到同等化。此外，在 BET 比表面積為 16.8 至 33.2m²/g 之比較例 1 至 2 中，平均粒子強度停留在 15.7 至 43.3MPa。

[產業上之可應用性]

【0048】 本發明之複合氫氧化物不論是具有複數種粒度分布的峰值之複合氫氧化物之粒徑的大小為何，皆可與鋰(Li)化合物進行均一的反應，所以從含

有本發明之複合氫氧化物之前驅物所得之正極活性物質，可藉由裝載於採用非水電解質之二次電池而賦予高利用率、高循環特性、大放電容量之優異的電池特性。因此，本發明之複合氫氧化物可利用在可攜式機器或車輛等廣泛的領域。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種複合氫氧化物，係非水電解質二次電池之正極活性物質的前驅物，且含有選自由鎳、鈷及錳所組成之群組之金屬中的至少 1 種，

該複合氫氧化物之累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)為 $4.0\mu\text{m}$ 以下，敲緊密度(g/ml)/累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)(μm)為 $0.60\text{g/ml} \cdot \mu\text{m}$ 以上，藉由 BET 法所測定之比表面積為 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

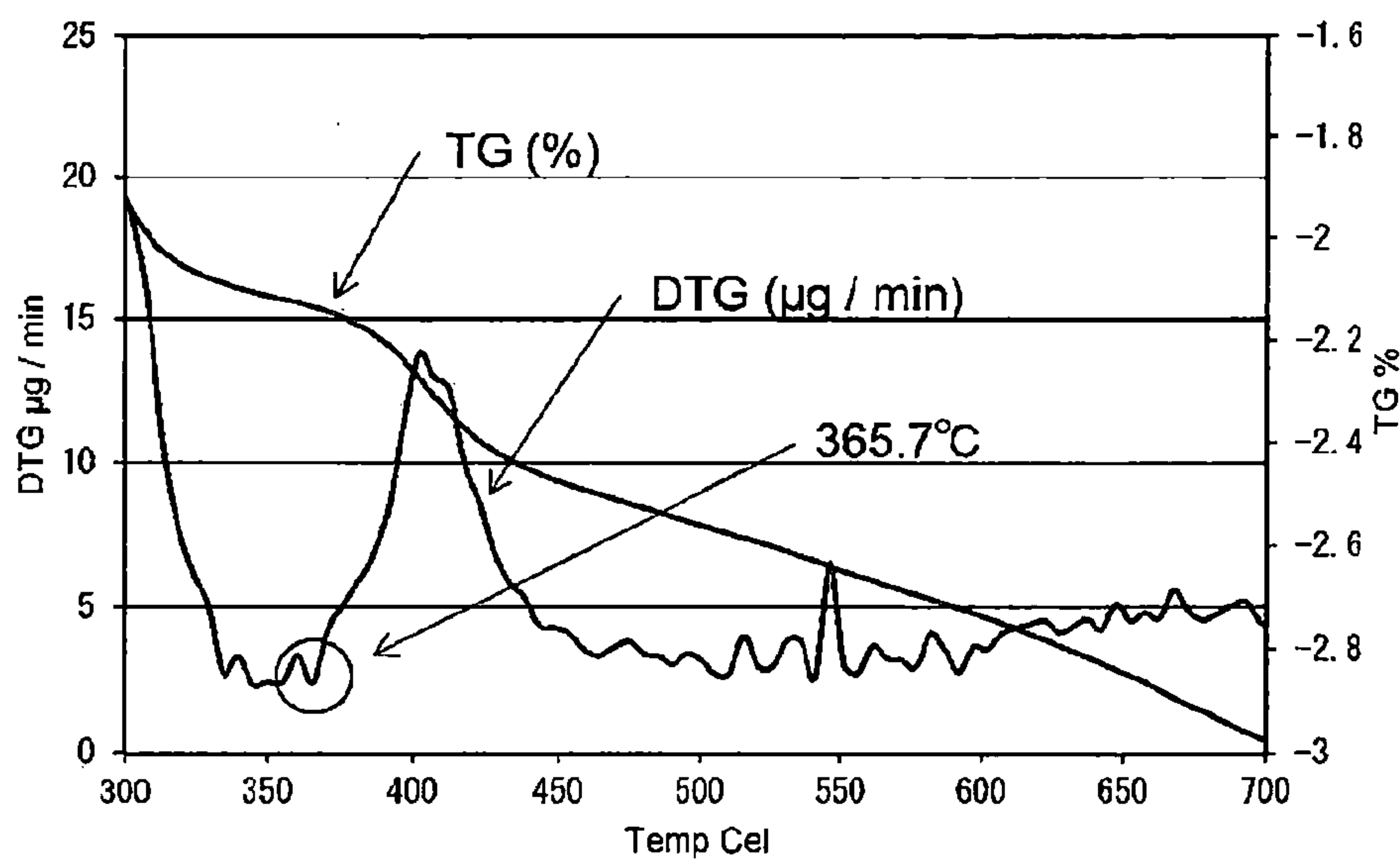
【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述之複合氫氧化物，其累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)為 $3.5\mu\text{m}$ 以下。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之複合氫氧化物，其中，前述複合氫氧化物含有：鎳，鈷，錳，以及選自由鋁(Al)、鈣(Ca)、鈦(Ti)、釩(V)、鉻(Cr)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)及鎢(W)所組成之群組之 1 種以上的添加金屬元素 M；而且鎳：鈷：錳：M 之莫耳比為 $1-x-y-z : x : y : z$ ，其中 $0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 < z \leq 0.05$ 、 $x+y+z=1$ 。

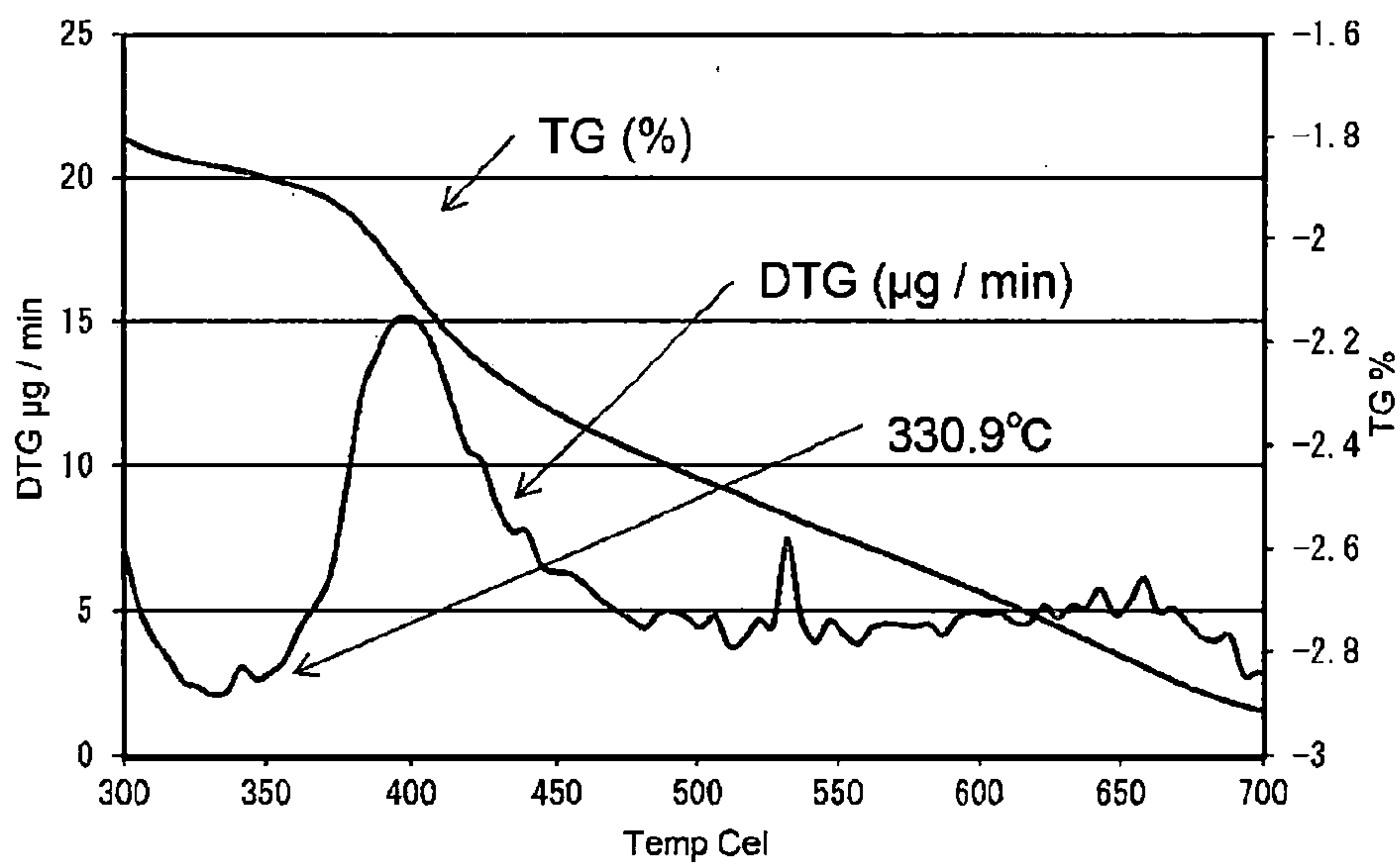
【第4項】 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之複合氫氧化物，其中，[累積體積百分率為 90 體積%之二次粒徑(D90)-累積體積百分率為 10 體積%之二次粒徑(D10)]/累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)為 1.30 以上 1.80 以下。

【第5項】 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之複合氫氧化物，其平均粒子強度為 45MPa 以上 100MPa 以下。

【發明圖式】



(a)



(b)

【第1圖】

積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)(μm)為 $0.60\text{g/ml} \cdot \mu\text{m}$ 以上，藉由 BET 法所測定之比表面積為 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[2]如[1]所述之複合氫氧化物，其累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)為 $3.5\mu\text{m}$ 以下。

[3]如[1]或[2]所述之複合氫氧化物，其中，前述複合氫氧化物含有：鎳，鈷，錳，以及選自由鋁、鈣、鈦、鈇、鉻、鋯、鋮、鉬及鎢所組成之群組之 1 種以上的添加金屬元素 M；而且鎳：鈷：錳：添加元素 M 之莫耳比為 $1-x-y-z : x : y : z$ ，其中 $0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 < z \leq 0.05$ 。

[4]如[1]至[3]中任一項所述之複合氫氧化物，其中，[累積體積百分率為 90 體積%之二次粒徑(D90)-累積體積百分率為 10 體積%之二次粒徑(D10)]/累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)為 1.30 以上 1.80 以下。

[5]如[1]至[4]中任一項所述之複合氫氧化物，其平均粒子強度為 45MPa 以上 100MPa 以下。

【0012】於上述[5]的樣態中，所謂「粒子強度」意指於使用微小壓縮試驗機對任意地選擇之 1 個複合氫氧化物粒子施加試驗壓力(負荷)並測定複合氫氧化物的位移量，然後緩慢地提高試驗壓力來進行時，在試驗壓力幾乎維持為一定下將移位量成為最大之壓力值設為試驗力(P)，並藉由以下述數學式(A)所示之平松氏等人的式子(日本礦業會誌, Vol. 81, (1965))所算出之強度(St)。所謂「平均粒子強度」意指合計進行 5 次上述操作並從粒子強度的 5 次平均值所算出之值。

$$\text{St}=2.8 \times \text{P}/(\pi \times d \times d) \quad (d: \text{複合氫氧化物粒徑}) \quad (\text{A})$$

微小壓縮試驗機例如可列舉出島津製作所股份有限公司製「微小壓縮試驗機 MCT-510」。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種複合氫氧化物，係非水電解質二次電池之正極活性物質的前驅物，且含有選自由鎳、鈷及錳所組成之群組之金屬中的至少 1 種，

該複合氫氧化物之累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)為 $4.0\mu\text{m}$ 以下，敲緊密度(g/ml)/累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)(μm)為 $0.60\text{g/ml} \cdot \mu\text{m}$ 以上，藉由 BET 法所測定之比表面積為 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述之複合氫氧化物，其累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)為 $3.5\mu\text{m}$ 以下。

【第3項】如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之複合氫氧化物，其中，前述複合氫氧化物含有：鎳，鈷，錳，以及選自由鋁(Al)、鈣(Ca)、鈦(Ti)、釩(V)、鉻(Cr)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)及鎢(W)所組成之群組之 1 種以上的添加金屬元素 M；而且鎳：鈷：錳：M 之莫耳比為 $1-x-y-z : x : y : z$ ，其中 $0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 < z \leq 0.05$ 。

【第4項】如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之複合氫氧化物，其中，[累積體積百分率為 90 體積%之二次粒徑(D90)-累積體積百分率為 10 體積%之二次粒徑(D10)]/累積體積百分率為 50 體積%之二次粒徑(D50)為 1.30 以上 1.80 以下。

【第5項】如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之複合氫氧化物，其平均粒子強度為 45MPa 以上 100MPa 以下。