



(10) 申请公布号 CN 117480122 A

(43) 申请公布日 2024.01.30

(21) 申请号 202280042207.8

(22) 申请日 2022.03.10

(30) 优先权数据

2021-075470 2021.04.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/010677 2022.03.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/230387 JA 2022.11.03

(71) 申请人 三井金属矿业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 元野隆二 原周平 荒川泰辉

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

专利代理师 陈建全

(51) Int.Cl.

C01G 33/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

铈酸锂溶液及其制造方法

(57) 摘要

本发明的铈酸锂溶液是包含锂与铈的摩尔比Li/Nb为0.8~2.0的铈酸锂以及铵离子的铈酸锂溶液,通过动态光散射法得到的所述铈酸锂溶液中的铈酸锂的粒径(D50)为100nm以下。另外,本发明的铈酸锂溶液的制造方法具有下述的工序:生成含有铈的酸性铈溶液的工序;通过将酸性铈溶液添加至氨水的逆中和法来得到含有铈的沉淀浆料的工序;以及一边将混合有含有铈的沉淀浆料和氢氧化锂的混合物进行搅拌一边保持于20℃~100℃,从而得到铈酸锂溶液的工序。

1. 一种铌酸锂溶液,其特征在于,其是包含锂与铌的摩尔比Li/Nb为0.8~2.0的铌酸锂以及铵离子的铌酸锂溶液,

通过动态光散射法得到的所述铌酸锂溶液中的铌酸锂的D50粒径为100nm以下。

2. 根据权利要求1所述的铌酸锂溶液,其特征在于,所述铌酸锂溶液中不含有过氧化氢。

3. 根据权利要求1或2所述的铌酸锂溶液,其特征在于,所述铌酸锂溶液为水溶液。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的铌酸锂溶液,其特征在于,所述铌酸锂溶液中的铌酸锂浓度为0.1~30质量%。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的铌酸锂溶液,其特征在于,所述铌酸锂溶液中的铌酸锂浓度为5~20质量%。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的铌酸锂溶液,其特征在于,所述铌酸锂的D50粒径为30nm以下。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的铌酸锂溶液,其特征在于,所述铌酸锂的D50粒径为10nm以下。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的铌酸锂溶液,其特征在于,其是用于锂离子二次电池用正极或用于正极材料的被覆。

9. 一种锂离子二次电池用正极活性物质,其特征在于,其表面被权利要求1~8中任一项所述的铌酸锂溶液所包含的铌酸锂被覆。

10. 一种锂离子二次电池,其特征在于,其具有被覆有权利要求9所述的所述正极活性物质的正极。

11. 一种铌酸锂溶液的制造方法,其特征在于,其具有下述的工序:

生成含有铌的酸性铌溶液的工序;

通过将所述酸性铌溶液添加至氨水的逆中和法来得到含有所述铌的沉淀浆料的工序;以及

一边将混合有所得到的含有所述铌的沉淀浆料和氢氧化锂的混合物进行搅拌一边保持于20°C~100°C,从而得到铌酸锂溶液的工序。

12. 根据权利要求11所述的铌酸锂溶液的制造方法,其特征在于,所述酸性铌溶液是通过将铌溶解于包含氢氟酸的酸性溶液而成的溶解液进行溶剂萃取而得到的含有氟化物离子的酸性铌溶液,

所述铌酸锂溶液的制造方法具有下述的工序:

将氟化物离子从含有所述铌的沉淀浆料去除,从而得到含铌的沉淀物的工序;

一边将混合有所得到的所述含铌的沉淀物和氢氧化锂的混合物进行搅拌一边保持于20°C~100°C,从而得到铌酸锂溶液的工序;以及

将所述铌酸锂溶液放冷至室温的工序。

13. 一种被覆有铌酸锂的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,其具有下述的工序:

将权利要求1至7中任一项所述的铌酸锂溶液、正极活性物质以及氢氧化锂水溶液进行混合,从而生成含有铌酸锂的电池用正极活性物质浆料的工序;以及

将所述含有铌酸锂的电池用正极活性物质浆料进行干燥的工序。

## 铌酸锂溶液及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种铌酸锂溶液及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 专利文献1中公开了一种技术,其是将铌酸锂的单晶用作非线性光学材料,通过使铌酸锂的溶液被覆锂离子二次电池的正极活性物质粒子的表面,由此降低锂离子二次电池的正极与电解质之间所产生的界面电阻。关于专利文献1所公开的铌酸锂的前体水溶液,为了提升保存稳定性而添加了过氧化氢水。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2020-66570号公报

### 发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 然而,关于添加有过氧化氢水的铌酸锂的前体水溶液,在专利文献1中公开了如下的注意点。其公开了以下的点:若过氧化氢水的浓度相对于铌1mol而言小于0.1mol,则所生成的铌的多酸与氢氧化物离子反应而分解;另外,若铌酸锂的前体水溶液中游离的过氧化氢小于0.01质量%,则难以保持该前体水溶液的稳定性;再者,由于铌酸锂的前体水溶液中存在过氧化氢,因而可溶化的铌酸的一部分有可能形成不稳定的过氧络合物。

[0008] 本发明是鉴于上述课题而提供一种在水中的分散性高、对于水的溶解性良好、且保存稳定性优异的铌酸锂溶液及其制造方法。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 为了解决上述课题而完成的本发明的铌酸锂溶液的特征在于,其是包含锂与铌的摩尔比Li/Nb为0.8~2.0的铌酸锂以及铵离子的铌酸锂溶液,通过动态光散射法得到的所述铌酸锂溶液中的铌酸锂的粒径(D50)为100nm以下。

[0011] 关于本发明的铌酸锂溶液,若铌酸锂溶液中的铌酸锂(LiNbO<sub>3</sub>)的锂与铌的摩尔比Li/Nb为0.8~2.0,则可抑制发生从该溶液析出沉淀物等,溶液的稳定性提升。另外,铌酸锂溶液中的锂与铌的摩尔比Li/Nb更优选为0.9~1.5,进一步优选为0.9~1.2。

[0012] 此处,推测本发明的铌酸锂溶液中的铌酸锂是作为铌酸与锂进行了离子键合的状态的离子而存在于溶液中。据认为,本发明的铌酸锂溶液中氢氧化物离子是作为阴离子存在,而几乎不存在氟化物离子及氯化物离子等卤化物离子,锂是作为阳离子存在,因此据认为铌是作为NbO<sub>3</sub><sup>-</sup>之类的阴离子或多个铌原子与氧原子键合而成的多金属氧酸盐(多酸)离子存在。

[0013] 另外,本发明的铌酸锂溶液除了包含铌酸锂以外,还包含铵离子。在后述的本发明的铌酸锂溶液的制造方法中会详细地进行说明,在该制造工序中,通过将酸性铌溶液添加至氨水的逆中和法,生成含有铌的沉淀浆料即含水铌酸铵滤饼后,会生成本发明的铌酸锂

溶液,因此据认为锂离子和被取代的铵离子作为阳离子而存在于该溶液中。

[0014] 存在于该溶液中的铵离子浓度的测量方法可列举出:将氢氧化钠加入该溶液并将氨蒸馏分离,通过离子计将铵离子浓度进行定量的方法;用导热度分析仪将气化的试样中的 $N_2$ 成分进行定量的方法;凯氏定氮法(Kjeldahl method)、气相色谱法(GC)、离子色谱法、GC-MS(质谱)等。

[0015] 本发明的铈酸锂溶液所包含的铵离子的铵离子浓度优选为0.001质量%~25质量%,更优选为0.5质量%~10质量%,进一步优选为1质量%~8质量%。

[0016] 再者,从分散性高的观点来看,通过动态光散射法得到的该铈酸锂溶液中的铈酸锂粒径优选为100nm以下。另外,从经时变化小因而稳定、且成膜时形成无未被覆的部位的良好涂膜以及可确保充分的被膜重量的观点来看,该铈酸锂溶液中的铈酸锂粒径(D50)优选为更小径。该铈酸锂溶液中的铈酸锂粒径(D50)更优选为80nm以下,进一步优选为50nm以下,特别优选为30nm以下,更特别优选为20nm以下,进一步特别优选为10nm以下,再特别优选为5nm以下,再进一步特别优选为3nm以下。这样一来,本发明的铈酸锂溶液中的铈酸锂粒径(D50)是使用动态光散射法来测量的结果,将铈酸锂粒径(D50)为100nm以下的状态的液体作为本发明的“铈酸锂溶液”。

[0017] 此处,动态光散射法是指下述的方法:通过对悬浮溶液等溶液照射激光等光,从而测量来自于进行布朗运动的粒子群的光散射强度,从其强度的时间变动求出粒径与分布。具体而言,粒度分布的评价方法是使用Zeta电位/粒径/分子量测量系统(大冢电子株式会社:ELSZ-2000),依据JIS Z8828:2019“粒径分析-动态光散射法”来实施。此外,在测量之前,为了将作为测量对象的溶液中的灰尘等去除,而用孔径 $2\mu\text{m}$ 的过滤器将该溶液进行过滤,并用超声波清洗机(AS ONE公司制:VS-100III)实施28kHz、3分钟的超声波处理。此外,粒径(D50)是指表示累计分布曲线的50%累计值的粒径即中位直径(D50)。

[0018] 此外,本发明中的“溶液”并不限于溶质在溶剂中以单分子的状态分散或混合者,也包含多个分子通过分子间的相互作用而吸引的聚集体,例如(1)多聚体分子、(2)溶剂化分子、(3)分子簇、(4)胶体粒子等分散于溶剂而成的聚集体。

[0019] 另外,本发明的铈酸锂溶液优选是该铈酸锂溶液中不含过氧化氢。

[0020] 一般而言,在氧化铈作为多酸离子存在于溶液中的情况下,会抑制其与氢氧化铈离子反应而分解,因此添加过氧化氢来提升稳定性,但关于本发明的铈酸锂溶液,因为在该溶液中存在铵离子,因此即使在不存在过氧化氢的状态下,也能确保长期稳定性。

[0021] 溶液中的过氧化氢的检测方法例如可通过使用标准添加法,测量与过氧化氢的标准液的吸光度的相对强度,从而确认该溶液中不含过氧化氢。具体而言,发现从已知浓度、例如包含1质量%过氧化氢的标准液与无添加过氧化氢的标准液中各自的紫外可见光吸收光谱观测到伴随着过氧络合物形成的吸光度变化的波长区域,若该波长区域中无添加过氧化氢的标准液与过氧化氢浓度不明的试样的吸光度之差小于1%,则可确认过氧化氢浓度不明的试样中实质上不含过氧化氢。在该溶液中包含过氧化氢的情况下,过氧化氢会与铈的多酸反应而形成过氧络合物,因此如上所述,通过确认无添加过氧化氢的标准液的吸光度之差,可确认溶液中不含过氧化氢。另外,除了上述标准添加法以外,还有下述的方法:使用例如市售的过氧化氢测量试剂盒,于该溶液中加入会与过氧化氢进行呈色反应的试剂,测量其发色;或者,也可于该溶液中加入会与过氧化氢进行荧光反应的试剂,测量其发光,

由此将该溶液中的过氧化氢进行定性分析及定量分析。

[0022] 另外,本发明的铌酸锂溶液中,该铌酸锂溶液优选为水溶液。

[0023] 本发明的铌酸锂溶液中的铌酸锂在水中的分散性高且对于水的溶解性良好,因此可使用纯水作为溶剂。

[0024] 另外,本发明的铌酸锂溶液的特征在于,该铌酸锂溶液中的铌酸锂浓度为0.1~30质量%。再者,本发明的铌酸锂溶液的特征在于,该铌酸锂溶液中的铌酸锂浓度为5~20质量%。

[0025] 从兼具铌酸锂溶液的实用性及稳定性的观点来看,铌酸锂溶液中的铌酸锂浓度优选为0.1~30质量%,另外,更优选为1~25质量%,进一步优选为3~21质量%,特别优选为5~20质量%。

[0026] 此处,铌酸锂溶液中的铌酸锂浓度是将该溶液根据需求用稀盐酸适度稀释,使用ICP发射光谱法(Agilent Technologies公司制:AG-5110),依据JIS K0116:2014,测量并算出以氧化铌( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )换算计的Nb重量分率和Li的重量分率。此外,本发明的铌酸锂溶液中的铌酸并不一定以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的状态存在。以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计来表示铌酸的含量是基于表示铌浓度时的惯例。

[0027] 另外,本发明的铌酸锂溶液可用于锂离子二次电池用正极或用于正极材料的被覆,或是用于全固体锂离子电池用正极或用于正极材料的被覆。

[0028] 本发明的铌酸锂溶液中,除了通过目视观察在设定为室温(25°C)的恒温器内静置1个月后该溶液的状态的经时稳定性试验及动态光散射法来测量该溶液中的铌酸锂粒子的经时粒径(D50)的结果以外,还从涂布于作为锂离子二次电池用正极的集电板的代替品的玻璃基板上并将其涂膜状态以光学显微镜观察的成膜性试验、以及将该溶液混合至正极活性物质并目视确认有无发泡的安全性试验的结果可知,本发明的铌酸锂溶液适合用于被覆锂离子二次电池用正极或用于被覆正极材料。

[0029] 另外,本发明的锂离子二次电池用正极活性物质的特征在于,其表面被覆有该铌酸锂溶液所包含的铌酸锂。

[0030] 通过进行用扫描式电子显微镜观察用本发明的铌酸锂溶液被覆锂离子二次电池用正极活性物质的粒子表面的状态的被覆观察,可确认该正极活性物质的表面被铌酸锂所被覆。另外,被覆本发明的锂离子二次电池用正极活性物质表面的铌酸锂的被覆量可通过下述方式算出:使该锂离子二次电池用正极活性物质溶解于适量的氢氟酸,使用ICP发射光谱法(Agilent Technologies公司制:AG-5110),依据JIS K0116:2014,测量被覆该正极活性物质的粒子表面的铌酸锂的铌重量分率浓度。该铌重量分率浓度优选为1以上,更优选为超过1,进一步优选为1.1以上,特别优选为1.2以上。

[0031] 再者,本发明的铌酸锂溶液在不妨碍其作用效果的范围内也可含有源自铌酸锂的成分及源自氨的成分以外的成分(称为“其他成分”)。作为其他成分,可列举出例如Na、Mg、Si、K、Ca、Ti、Mn、Ni、Zn、Sr、Zr、Ta、Mo、Ba、W等。但是,并不限于它们。本发明的铌酸锂溶液中其他成分的含量优选为小于5质量%,更优选为小于4质量%,进一步优选为小于3质量%。此外,预设本发明的铌酸锂溶液包含非有意添加的不可避免的杂质。不可避免的杂质的含量优选为小于0.01质量%。

[0032] 另外,本发明的锂离子二次电池的特征在于具有被覆有该正极活性物质的正极。

[0033] 如上所述,被本发明的铌酸锂溶液所被覆的正极活性物质适合用于被覆锂离子二次电池用正极的表面,因此通过使被本发明的铌酸锂溶液所被覆的正极活性物质被覆于正极表面,可实现提升作为锂离子二次电池的性能。

[0034] 以下说明上述本发明的铌酸锂溶液的制造方法。

[0035] 本发明的铌酸锂溶液的制造方法具有下述工序:生成含有铌的酸性铌溶液的工序;通过将该酸性铌溶液添加至氨水的逆中和法而得到含有铌的沉淀浆料的工序;以及一边将混合有所得到的含有该铌的沉淀浆料与氢氧化锂及纯水的混合物进行搅拌一边保持于 $20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ,从而得到铌酸锂溶液的工序。

[0036] 首先,在生成含有铌的酸性铌溶液的工序中,酸性铌溶液是指通过将铌溶解于包含氢氟酸的酸性溶液而成的溶解液进行溶剂萃取而得到的含有氟化物离子的酸性铌溶液。此外,关于本说明书所提及的铌,若无特别说明,包含铌酸化合物。

[0037] 此处,含有氟化物离子的酸性铌溶液、例如氟化铌水溶液优选是以加入水(例如纯水)而含有以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计为 $1 \sim 100\text{g/L}$ 的铌的方式进行调整。此时,若铌浓度以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计为 $1\text{g/L}$ 以上,则成为容易溶于水的铌酸化合物水合物,因此为优选,在考虑生产率的情况下,更优选为 $10\text{g/L}$ 以上,进一步优选为 $20\text{g/L}$ 以上。另一方面,若铌浓度以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计为 $100\text{g/L}$ 以下,则成为容易溶于水的铌酸化合物水合物,因此为优选,为了合成容易更确实地溶于水的铌酸化合物水合物,更优选为 $90\text{g/L}$ 以下,进一步优选为 $80\text{g/L}$ 以下,特别优选为 $70\text{g/L}$ 以下。此外,从使铌或氧化铌完全溶解的观点来看,氟化铌水溶液的pH优选为2以下,更优选为1以下。

[0038] 接着,在通过将该酸性铌溶液添加至氨水的逆中和法而得到含有铌的沉淀浆料的工序(以下称为逆中和工序)中,优选是通过将含有氟化物离子的酸性铌溶液添加至预定浓度的氨水中、也即逆中和法,得到含有铌的沉淀浆料。

[0039] 用于逆中和的氨水的氨浓度优选为10质量%~30质量%。若该氨浓度为10质量%,则铌不易溶解不全,而可使铌或铌酸完全溶解于水。另一方面,若该氨浓度为30质量%以下,则为氨的饱和水溶液附近,因此为优选。

[0040] 从这样的观点来看,氨水的氨浓度优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上,进一步优选为20质量%以上,特别优选为25质量%。另一方面,该氨浓度优选为30质量%以下,更优选为29质量%以下,进一步优选为28质量%以下。

[0041] 逆中和工序时,关于添加至氨水的氟化铌水溶液的添加量, $\text{NH}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的摩尔比优选为95~500,更优选为100~450,进一步优选为110~400。另外,关于添加至氨水的氟化铌水溶液的添加量,从生成可溶解于胺或稀氨水的铌酸化合物的观点来看, $\text{NH}_3/\text{HF}$ 的摩尔比优选为3.0以上,更优选为4.0以上,进一步优选为5.0以上。另一方面,从降低成本的观点来看, $\text{NH}_3/\text{HF}$ 的摩尔比优选为100以下,更优选为50以上,进一步优选为40以上。

[0042] 在逆中和工序中,氟化铌水溶液添加至氨水所花费的时间优选为1分钟以内,更优选为30秒以内,进一步优选为10秒以内。即,并不是花时间缓慢地添加氟化铌水溶液,而优选的是例如一下子投入等,尽量在短时间内投入至氨水,使其进行中和反应。另外,逆中和工序中,是将酸性的氟化铌水溶液添加至碱性的氨水,因此可在保持高pH的状态下使其进行中和反应。此外,氟化铌水溶液及氨水可在常温下直接使用。

[0043] 另外,本发明的铌酸锂溶液的制造方法具有将氟化物离子从通过逆中和法得到的

含有铌的沉淀浆料中去除、得到经去除氟化物离子后的含铌的沉淀物的工序。通过逆中和法得到的含有铌的沉淀浆料中存在氟化铵等氟化合物作为杂质,因此优选是将它们去除。

[0044] 氟化合物的去除方法为任选的,例如可采用下述的方法:由使用了氨水或纯水的逆渗透过滤、超滤、微滤等使用了膜的过滤实施的方法、离心分离、其他公知的方法。此外,从含有铌的沉淀浆料中去除氟化物离子时,并不特别需要温度调节,也可在常温下实施。

[0045] 具体而言,使用离心分离机将通过逆中和法得到的含有铌的沉淀浆料进行倾析,重复清洗直到游离的氟化物离子量成为100mg/L以下为止,由此得到经去除氟化物离子后的含铌的沉淀物。

[0046] 用于去除氟化物离子的清洗液优选为氨水。具体而言,优选为5.0质量%以下的氨水,更优选为4.0质量%以下的氨水,进一步优选为3.0质量%以下的氨水,特别优选为2.5质量%的氨水。若为5.0质量%以下的氨水,则氨、铵离子相对于氟为适当的,并且可避免增加不必要的成本。

[0047] 通过将以此方式进行操作而得到的经去除氟化物离子后的含铌的沉淀物用纯水等进行稀释,可得到经去除氟化物离子后的含有铌的沉淀浆料。此外,含有该铌的沉淀浆料的铌浓度是采集该浆料的一部分,于110°C使其干燥24小时后,于1000°C烧成4小时而生成 $Nb_2O_5$ 。测量以此方式生成的 $Nb_2O_5$ 的重量,从其重量能算出该浆料的铌浓度。

[0048] 然后,一边将混合有经去除氟化物离子后的含有该铌的沉淀浆料与氢氧化锂一水合物的混合物进行搅拌一边保持于20°C~100°C,由此可得到本发明的铌酸锂溶液。

[0049] 具体而言,以使最终混合物的铌酸锂浓度以 $Nb_2O_5$ 换算计成为0.1~30质量%且锂与铌的摩尔比Li/Nb成为0.8~2.0的方式,将所得到的含有所述铌的沉淀浆料与氢氧化锂一水合物混合,由此得到半透明白色浆料。一边将该半透明白色浆料进行搅拌一边将液体温度保持于50°C~100°C(例如,70°C)1小时~24小时,由此可得到本发明的无色透明的铌酸锂溶液。另外,也可于混合有含有所述铌的沉淀浆料与氢氧化锂一水合物的混合物中添加纯水、碱性水溶液、例如氨水并混合。添加至该混合物的氨水的氨浓度可为任意浓度。例如,可为0.1质量%~30质量%,也可为10质量%~25质量%。

[0050] 进而,将所得到的铌酸锂溶液放冷至室温。此外,通过使本发明的铌酸锂溶液干燥,可得到铌酸锂粉末。

[0051] 从该铌酸锂溶液稳定的观点来看,通过上述制造方法所得到的本发明的铌酸锂溶液的pH优选为9以上。再者,本发明的铌酸锂溶液的pH更优选为10以上,进一步优选为10.5以上,特别优选为11以上。

[0052] 再者,以下对制造被覆有上述本发明的铌酸锂溶液的锂离子二次电池用正极活性物质的方法进行说明。

[0053] 被覆有铌酸锂溶液的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法的特征在于,其具有下述的工序:将铌酸锂溶液、正极活性物质及氢氧化锂水溶液混合,从而生成含有铌酸锂的电池用正极活性物质浆料的工序;以及将所述含有铌酸锂的电池用正极活性物质浆料进行干燥的工序。

[0054] 首先,在将本发明的铌酸锂溶液用纯水稀释后的铌酸锂水溶液中,添加电池用正极活性物质,例如 $LiMn_2O_4$ (Merck公司制:尖晶石型,粒径<0.5 $\mu m$ ),由此得到含有铌酸锂的浆料。然后,一边将含有铌酸锂的浆料进行搅拌一边滴入氢氧化锂水溶液,并保持于90°C下10

分钟,由此生成含有铌酸锂的电池用正极活性物质浆料。

[0055] 作为电池用正极活性物质等,除了上述 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 以外,还可使用 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、钼酸锂、 $\text{LiMnO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 。

[0056] 接着,将炉内温度保持于 $110^\circ\text{C}$ ,使含有铌酸锂的电池用正极活性物质浆料在大气干燥炉内干燥15小时,由此能够制造被铌酸锂所被覆的锂离子二次电池用正极活性物质。

[0057] 此外,上述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法中,虽然是添加了电池用正极活性物质,但也可根据用途进行适当变更。例如,也可添加分散剂、pH调整剂、着色剂、增稠剂、湿润剂、粘结剂树脂等。

[0058] 发明效果

[0059] 本发明的铌酸锂溶液在水中的分散性高、对于水的溶解性也良好、且保存稳定性优异。

### 具体实施方式

[0060] 以下,针对本发明的实施方式的铌酸锂溶液,根据以下实施例进一步进行说明。但是,以下实施例并不限定本发明。

[0061] (实施例1)

[0062] 使五氧化铌100g溶解于55%氢氟酸水溶液200g中,并添加830mL的离子交换水,由此得到以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计含有100g/L的铌( $\text{Nb}_2\text{O}_5=8.84$ 质量%)的氟化铌水溶液。将该氟化铌水溶液200mL以少于1分钟的时间添加至氨水( $\text{NH}_3$ 浓度为25质量%)1L中( $\text{NH}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 摩尔比= $177.9$ 、 $\text{NH}_3/\text{HF}$ 摩尔比= $12.2$ ),从而得到反应液(pH11)。该反应液为铌酸化合物水合物的浆料,换言之为含铌的沉淀物的浆料。

[0063] 接着,使用离心分离机将该反应液进行倾析,并清洗至游离的氟化物离子量成为100mg/L以下为止,从而得到经去除该氟化物离子后的含铌的沉淀。此时,清洗液中使用了氨水。

[0064] 再者,将经去除该氟化物离子后的含铌的沉淀用纯水进行稀释而得到浆料。将该浆料的一部分于 $110^\circ\text{C}$ 干燥24小时后,于 $1000^\circ\text{C}$ 烧成4小时,由此生成 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,从其重量算出浆料所包含的 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 浓度。

[0065] 然后,以使最终混合物的铌浓度以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计成为1质量%且Li/Nb的摩尔比成为1的方式,将用纯水稀释后的含铌的沉淀的浆料与氢氧化锂一水合物及纯水混合,由此得到半透明色的浆料混合物。一边将该混合物进行搅拌一边以使液体温度成为 $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、例如 $70^\circ\text{C}$ 的方式保持1小时后,得到实施例1的无色透明的铌酸锂水溶液。所得到的实施例1的铌酸锂水溶液的pH为11。

[0066] (实施例2)

[0067] 实施例2中,使半透明色的浆料混合物的铌浓度以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计为5质量%,除此之外,实施与实施例1相同的制造方法,得到实施例2的无色透明的铌酸锂水溶液。所得到的实施例2的铌酸锂水溶液的pH为11。

[0068] (实施例3)

[0069] 实施例3中,使半透明色的浆料混合物的铌浓度以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计为10质量%,除此之

外,实施与实施例1相同的制造方法,得到实施例3的无色透明的铌酸锂水溶液。所得到的实施例3的铌酸锂水溶液的pH为11。

[0070] (实施例4)

[0071] 实施例4中,使半透明色的浆料混合物的铌浓度以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计为20质量%,除此之外,实施与实施例1相同的制造方法,得到实施例4的无色透明的铌酸锂水溶液。所得到的实施例4的铌酸锂水溶液的pH为11。

[0072] (实施例5)

[0073] 实施例5中,使半透明色的浆料混合物的铌浓度以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计为10质量%且Li/Nb的摩尔比为2,除此之外,实施与实施例1相同的制造方法,得到实施例5的无色透明的铌酸锂水溶液。所得到的实施例5的铌酸锂水溶液的pH为11。

[0074] (实施例6)

[0075] 实施例6中,使半透明色的浆料混合物的铌浓度以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计为10质量%且Li/Nb的摩尔比为0.9,除此之外,实施与实施例1相同的制造方法,得到实施例6的无色透明的铌酸锂水溶液。所得到的实施例6的铌酸锂水溶液的pH为11。

[0076] (实施例7)

[0077] 实施例7中,将实施例1中所得到的半透明色的浆料混合物用水浴加热至 $70^\circ\text{C}$ ,一边搅拌一边保持2小时后,冷却至室温。为了补充因该加热而蒸发的水分而添加纯水,以使无色透明浆料混合物的铌浓度以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计成为5质量%的方式调整浓度,得到实施例7的无色透明的铌酸锂水溶液。所得到的实施例7的铌酸锂水溶液的pH为11。

[0078] (实施例8)

[0079] 实施例8中,将实施例1中所得到的半透明色的浆料混合物用水浴加热至 $70^\circ\text{C}$ 一边搅拌一边保持6小时后,冷却至室温。为了补充因该加热而蒸发的水分而添加纯水,以使无色透明浆料混合物的铌浓度以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计成为5质量%的方式调整浓度,得到实施例8的无色透明的铌酸锂水溶液。所得到的实施例8的铌酸锂水溶液的pH为11。

[0080] (实施例9)

[0081] 实施例9中,将实施例1中所得到的半透明色的浆料混合物用水浴加热至 $70^\circ\text{C}$ ,一边搅拌一边保持25小时后,冷却至室温。为了补充因该加热而蒸发的水分而添加纯水,以使无色透明浆料混合物的铌浓度以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计成为5质量%的方式调整浓度,得到实施例9的无色透明的铌酸锂水溶液。所得到的实施例9的铌酸锂水溶液的pH为11。

[0082] (实施例10)

[0083] 实施例10中,以使半透明色的浆料混合物的铌浓度以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计成为5质量%且 $\text{NH}_3$ 浓度成为5.5质量%的方式,在将实施例1的含铌的沉淀的浆料、氢氧化锂一水合物及纯水混合时,将该纯水的一部分置换成氨水( $\text{NH}_3$ 浓度为25质量%),除此之外,实施与实施例1相同的制造方法,得到实施例10的无色透明的铌酸锂水溶液。所得到的实施例10的铌酸锂水溶液的pH为11。

[0084] (实施例11)

[0085] 实施例11中,以使半透明色的浆料混合物的铌浓度以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计成为5质量%且 $\text{NH}_3$ 浓度成为10质量%的方式,在将实施例1的含铌的沉淀的浆料、氢氧化锂一水合物及纯水混合时,将该纯水的一部分置换成氨水( $\text{NH}_3$ 浓度为25质量%),除此之外,实施与实施例1

相同的制造方法,得到实施例11的无色透明的铌酸锂水溶液。所得到的实施例11的铌酸锂水溶液的pH为11。

[0086] (实施例12)

[0087] 实施例12中,将实施例1中所得到的半透明色的浆料混合物用水浴加热至70℃一边搅拌一边保持6小时后,冷却至室温。为了补充因该加热而蒸发的水分而添加纯水,以使无色透明浆料混合物的铌浓度以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计成为10质量%的方式调整浓度,得到实施例12的无色透明的铌酸锂水溶液。所得到的实施例12的铌酸锂水溶液的pH为11。

[0088] (实施例13)

[0089] 实施例13中,以使半透明色的浆料混合物的铌浓度以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计成为10质量%且 $\text{NH}_3$ 浓度成为8.2质量%的方式,在将实施例1的含铌的沉淀的浆料、氢氧化锂一水合物及纯水混合时,将该纯水的一部分置换成氨水( $\text{NH}_3$ 浓度为25质量%),除此之外,实施与实施例1相同的制造方法,得到实施例13的无色透明的铌酸锂水溶液。所得到的实施例13的铌酸锂水溶液的pH为11。

[0090] (比较例1)

[0091] 比较例1中,以使 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Nb}$ 的摩尔比成为0.3的方式,将35%过氧化氢水加入至实施例1的无色透明的铌酸锂水溶液中,得到比较例1的铌酸锂水溶液。所得到的比较例1的铌酸锂水溶液的pH为11。

[0092] (比较例2)

[0093] 比较例2中,以使 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Nb}$ 的摩尔比成为1的方式,将35%过氧化氢水加入至实施例1的无色透明的铌酸锂水溶液中,得到比较例2的铌酸锂水溶液。所得到的比较例2的铌酸锂水溶液的pH为8。

[0094] (比较例3)

[0095] 比较例3中,将上述氟化铌水溶液缓慢地添加至1%氢氧化锂水溶液500mL,得到 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 含量为5质量%、 $\text{Li}/\text{Nb}$ 的摩尔比为1的微粒子分散液。然后,对于该微粒子分散液,使用超滤装置进行过滤清洗至游离的氟化物离子量成为100mg/L为止,得到比较例3的铌酸锂溶胶。所得到的比较例3的铌酸锂溶胶的pH为8.6。

[0096] (比较例4)

[0097] 比较例4中,将实施例1中所得到的半透明色的浆料混合物用水浴加热至70℃,一边搅拌一边保持73小时后,冷却至室温。此外,确认了因该73小时加热而产生沉淀物。为了补充因该加热而蒸发的水分而添加纯水,以使浆料混合物的铌浓度以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算计成为5质量%的方式调整浓度,得到比较例4的铌酸锂水溶液。所得到的比较例4的铌酸锂水溶液的pH为11。

[0098] 然后,针对在实施例1~13及比较例1、2、4中所得到的铌酸锂水溶液、以及比较例3的铌酸锂溶胶,测量如下物性。以下显示所测量的物性值及其物性值的测量方法,并且将测量结果显示于表1。

[0099] <元素分析>

[0100] 根据需求将试样用稀盐酸适度稀释,使用ICP发射光谱法(Agilent Technologies公司制:AG-5110),依据JIS K0116:2014,测量 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 换算的Nb重量分率及Li的重量分率。

[0101] <氮定量分析>

[0102] 将氢氧化钠溶液(30g/100ml) 25ml加入至试样溶液1~5ml中,使该混合液沸腾并进行蒸馏,使其蒸馏液(约200ml)流出至装有纯水20ml和硫酸0.5ml的容器中,由此将氨分离。接着,将分离的氨转移至250ml的容量瓶,并用纯水定容为250ml。再者,将定容为250ml的溶液分取10ml到100ml的容量瓶中,于分取的溶液中加入氢氧化钠溶液(30g/100mL) 1ml,并用纯水定容为100ml。将以此方式所得到的溶液使用离子计(主体:HORITA F-53,电极:HORIBA500 2A)进行定量分析,由此测量溶液中所包含的铵离子浓度(质量%)。

[0103] <过氧化氢定性分析>

[0104] 分别测量未添加过氧化氢的标准液和以使按 $H_2O_2$ 换算计成为1质量%的方式添加过氧化氢的标准液的紫外可见光吸收光谱,将吸光度的变化率的最大波长设定为“ $\lambda$ ”。接着,针对过氧化氢浓度不明的试样,同样地测量波长 $\lambda$ 下的吸光度,在过氧化氢浓度不明的试样于波长 $\lambda$ 下的吸光度与未添加过氧化氢的标准液于波长 $\lambda$ 下的吸光度之比为1%以下的情况下,判断为该试样中未添加过氧化氢。

[0105] 紫外可见光吸收光谱的测量条件可为如下。

[0106] • 装置:UH4150型分光光度计(Hitachi High-Tech Science Corporation制)

[0107] • 测量模式:波长扫描

[0108] • 数据模式:%T(透射)

[0109] • 测量波长范围:200~2600nm

[0110] • 扫描速度:600nm/分钟

[0111] • 取样间隔:2nm

[0112] <动态光散射法>

[0113] 粒度分布的评价是使用Zeta电位/粒径/分子量测量系统(大冢电子股份有限公司制:ELSZ-2000),依据JIS Z 8828:2019“粒径分析-动态光散射法”而实施。另外,在测量之前,为了将作为测量对象的溶液中的灰尘等去除,用孔径 $2\mu\text{m}$ 的过滤器将该溶液进行过滤,并用超声波清洗机(AS ONE公司制:VS-100III)实施28kHz、3分钟的超声波处理。此外,粒径(D50)是指表示累计分布曲线的50%累计值的粒径即中位直径(D50)。表1的“初始粒径D50(nm)”是指刚生成后的铈酸锂水溶液中的铈酸锂粒径(D50)。另外,表1的“经时粒径D50(nm)”是指在设定为室温 $25^\circ\text{C}$ 的恒温器内静置1个月后的铈酸锂水溶液中的铈酸锂粒径(D50)。

[0114] <经时稳定性试验>

[0115] 将实施例1~13及比较例1、2、4的铈酸锂水溶液、以及比较例3的铈酸锂溶胶在设定为室温 $25^\circ\text{C}$ 的恒温器内静置1个月后,目视观察有无白色沉淀或凝胶化,由此来进行评价。将白色沉淀或凝胶化的一个都未观察到者视为具有经时稳定性并评价为“○”,将即使观察到白色沉淀或凝胶化的一个者也视为不具有经时稳定性并评价为“×”。此处,凝胶化的判定是将各铈酸化合物分散液装入塑料容器,使该容器倒立时,将未迅速落下的分散液判定为凝胶化。另外,使用上述动态光散射法,测量静置1个月后的实施例1~13及比较例1、2、4的铈酸锂水溶液中、以及比较例3的铈酸锂溶胶中的铈酸锂的经时粒径(D50)。

[0116] <成膜性试验>

[0117] 通过用光学显微镜观察来对形成于作为集电板的代替品的玻璃基板表面上的涂膜进行外观评价。将实施例1~13及比较例1、2、4的铈酸锂水溶液、以及比较例3的铈酸锂溶

胶一边用孔径 $2\mu\text{m}$ 的过滤器进行过滤一边使用注射器用丙酮进行脱脂清洗后,滴至经干燥的 $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 的玻璃基板,并通过旋涂(1500rpm,15秒)进行涂布。然后,通过将涂布的部位进行自然干燥而在玻璃基板上形成涂膜。在所形成的涂膜的中央 $15\text{mm}\times 15\text{mm}$ 的范围中,用光学显微镜(倍率:40倍)观察该玻璃基板,将气泡、涂敷不均、龟裂的一个都未观察到者视为成膜性优异并评价为“○”,将即使观察到气泡、涂敷不均、龟裂中的一个者也视为成膜性不佳并评价为“×”。

[0118] <安全性试验>

[0119] 对将实施例1~13及比较例1、2、4的铌酸锂水溶液、以及比较例3的铌酸锂溶胶添加至正极活性物质时有无发泡进行目视观察,进行评价。对将实施例1~13及比较例1、2、4的铌酸锂水溶液、以及比较例3的铌酸锂溶胶50mL于试验容器中作为正极活性物质的锰酸锂5g中整体混合时有无发泡进行目视观察。将一个发泡都未观察到者视为具有安全性并评价为“○”,将即使观察到一个发泡者也视为不具有安全性并评价为“×”。

[0120] <正极活性物质的生成方法>

[0121] 针对被实施例1~13及比较例1、2、4的铌酸锂水溶液、以及比较例3的铌酸锂溶胶所被覆的正极活性物质进行被覆观察,并且测量被覆量。进行被覆观察及被覆量测量的正极活性物质是通过如下的生成步骤来生成。

[0122] 以使铌浓度以换算成 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 计成为2.3质量%的方式,将在室温 $25^\circ\text{C}$ 静置1个月后的铌酸锂水溶液用纯水稀释。另外,在静置1个月后的铌酸锂水溶液中的铌浓度以换算成 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 计小于2.3质量%的情况下,不进行稀释。以使铌/锰酸锂的重量比成为2/100的方式,于稀释的铌酸锂水溶液中加入正极活性物质(锰酸锂),由此得到含有铌酸锂的正极活性物质浆料。接着,一边将所得到的含有铌酸锂的正极活性物质浆料进行搅拌一边以使最终的Li/Nb的摩尔比成为2的方式滴加氢氧化锂水溶液 $0.4\text{mol/L}$ ,在将液体温度保持于 $90^\circ\text{C}$ 的状态下搅拌10分钟。然后,将所得到的含有铌酸锂的正极活性物质浆料在大气干燥炉内于 $110^\circ\text{C}$ 下使其干燥15小时,由此得到被铌酸锂所被覆的正极活性物质。

[0123] <被覆观察>

[0124] 通过用扫描式电子显微镜(SEM)观察被铌酸锂所被覆的正极活性物质的粒子表面的被覆状态来进行评价。使用扫描式电子显微镜(SEM),在加速电压为1kV的条件下,将倍率为50000倍的SEM像( $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ )进行5个画面观察,观察该正极活性物质的粒子表面的被覆状态。在上述观察条件下,将在粒子表面 $1\mu\text{m}$ 见方内一个未被覆的部位都未观察到者评价为“○”,将即使观察到一个未被覆的部位者也评价为“×”。

[0125] <被覆量的测量>

[0126] 通过将适量的氢氟酸添加至被铌酸锂所被覆的正极活性物质,得到被覆正极活性物质表面的铌酸锂溶解而成的溶解液。然后,针对该溶解液,使用ICP发射光谱法(Agilent Technologies公司制:AG-5110),依据JIS K0116:2014,测量并算出被覆正极活性物质表面的铌酸锂溶解而成的溶解液中的铌重量分率浓度。

[0127] [表1]

	物质的特别规定						液体/涂膜评价				电池评价		
	状态	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (质量%)	Li/Nb 摩尔比	NH <sub>3</sub> (质量%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Nb 摩尔比	初始粒径 D50(nm)	经时粒径 D50(nm)	经时稳定性	成膜性	安全性	被覆观察	被覆量 (质量%)	
[0128]	实施例 1	混合液	1	1.0	0.5	0.0	2.4	2.6	○	○	○	○	1.2
	实施例 2	混合液	5	1.0	1.3	0.0	5.0	5.1	○	○	○	○	1.2
	实施例 3	混合液	10	1.0	2.5	0.0	7.7	8.1	○	○	○	○	1.4
	实施例 4	混合液	20	1.0	6.7	0.0	9.1	9.5	○	○	○	○	1.4
	实施例 5	混合液	10	2.0	1.8	0.0	7.0	7.1	○	○	○	○	1.3
	实施例 6	混合液	10	0.9	2.2	0.0	6.9	6.8	○	○	○	○	1.3
	实施例 7	混合液	5	1.0	0.2	0.0	10.3	12.1	○	○	○	○	1.2
	实施例 8	混合液	5	1.0	0.006	0.0	16.8	20.6	○	○	○	○	1.1
	实施例 9	混合液	5	1.0	0.001	0.0	18.5	21.8	○	○	○	○	1.2
	实施例 10	混合液	5	1.0	5.5	0.0	8.2	8.8	○	○	○	○	1.0
	实施例 11	混合液	5	1.0	10.0	0.0	10.3	10.7	○	○	○	○	1.2
	实施例 12	混合液	10	1.0	0.03	0.0	18.8	22.4	○	○	○	○	1.1
	实施例 13	混合液	10	1.0	8.2	0.0	12.4	13.1	○	○	○	○	1.1
	比较例 1	混合液	10	1.0	<0.001	0.3	6.9	1270.0	×	×	×	×	1.0
	比较例 2	混合液	10	1.0	<0.001	1.0	-	-	×	×	×	×	0.9
	比较例 3	溶胶	5	1.0	<0.001	0.0	132.0	141.0	○	×	○	×	0.4
	比较例 4	混合液	5	1.0	<0.001	0.0	生成沉淀	生成沉淀	×	×	○	×	0.8

[0129] 如表1所示,关于实施例1~13的铌酸锂水溶液,锂与铌的摩尔比Li/Nb为0.8~2.0,另外,若该水溶液中通过动态光散射法得到的铌酸锂粒径(D50)为100nm以下,则经时稳定性试验、成膜性试验及安全性试验的所有结果中,都得到了良好的结果。

[0130] 关于实施例1~13的铌酸锂水溶液,虽然该水溶液中不含过氧化氢,但即使经过1个月后,铌酸锂的经时粒径(D50)相较于初始粒径(D50)也未发现大幅差异,其经时稳定性优异。此外,比较例2的铌酸锂水溶液中的铌酸锂的初始粒径(D50)及经时粒径(D50)因凝胶化而无法测量。另外,确认比较例4的铌酸锂水溶液生成沉淀物,而未进行铌酸锂的初始粒径(D50)及经时粒径(D50)测量。

[0131] 关于实施例1~13的铌酸锂水溶液,若该水溶液中的铌酸锂浓度为0.1~30质量%,则长期保管时的稳定性提升。

[0132] 关于被实施例1~13的铌酸锂水溶液所被覆的正极活性物质,将其粒子表面的被覆状态进行了SEM观察,其结果是,确认了为完全被该铌酸锂所被覆的状态。另外,这些被覆正极活性物质表面的铌酸锂的铌重量分率浓度为1.0质量%以上。另一方面,被比较例1的铌酸锂水溶液所被覆的被覆正极活性物质表面的铌酸锂的铌重量分率浓度虽然为1.0质量%,但将其粒子表面的被覆状态进行了SEM观察,其结果是,观察到未被覆的部位。

[0133] 本说明书公开的发明除了各发明和实施方式的构成以外,在可应用的范围内还包含:将上述这些局部构成变更为本说明书公开的其他构成并加以特别规定而成者;或将本说明书公开的其他构成附加于上述这些构成并加以特别规定而成者;或在可得到局部作用效果的限度内将上述这些局部构成删除并加以特别规定而成的上位概念化而成者。

[0134] 产业上的可利用性

[0135] 本发明的铌酸锂水溶液在水中的分散性高、对于水的溶解性也良好、且保存稳定性也优异,因此适合用于被覆锂离子二次电池的正极活性物质。