

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97198469.7

[43]公开日 1999年10月20日

[11]公开号 CN 1232438A

[22]申请日 97.8.11 [21]申请号 97198469.7

[30]优先权

[32]96.8.12 [33]JP [31]231396/96

[32]96.12.20 [33]JP [31]355120/96

[86]国际申请 PCT/JP97/02803 97.8.11

[87]国际公布 WO98/06670 日 98.2.19

[85]进入国家阶段日期 99.4.1

[71]申请人 富士化学工业株式会社

地址 日本富士县

[72]发明人 松原行雄 上田正实

井上英俊 深美忠司

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 范明娥

权利要求书 6 页 说明书 22 页 附图页数 13 页

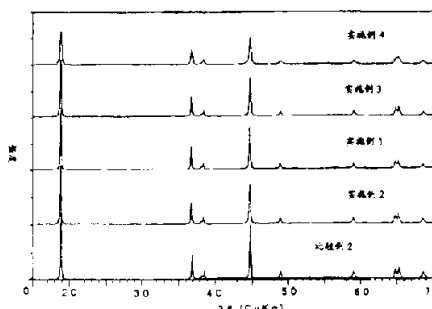
[54]发明名称 锂镍钴复合氧化物及其制法以及用于蓄电池的阳极活性材料

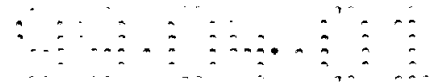
[57]摘要

本发明提供用于蓄电池的阳极活性材料,该材料具有优越的充放电循环特性,因此,保持可与至今已知的LiNiO₂相比较的高电池容量,甚至增加循环数也能保持,该材料在高温具有改进的循环特性(稳定性),并且该材料是以通式(I)所表示的复合氧化物:



(其中,M是选自Al、Fe、Mn和B中的至少一种元素,y是0.9≤y≤1.3,x是0<x≤0.5,x₁是0<x₁<0.5,x₁+x₂=x,当M是Al、Fe和Mn中至少一种元素时,x₂表示0<x₂≤0.3,当M是B时,x₂是0<x₂≤0.1,当M是B和选自Al、Fe和Mn中至少一种元素的组合物时,x₂表示0<x₂<0.3,但B在其中所占比例是在0到0.1范围内)。





权 利 要 求 书

1. 以通式(I)表示的复合氧化物, $Li_yNi_{1-x}Co_{x_1}M_{x_2}O_2$ (I)

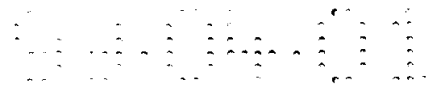
其中, M 代表选自 Al、Fe、Mn 和 B 中至少一种元素, y 表示 $0.9 \leq y \leq 1.3$, x 表示 $0 < x \leq 0.5$, x_1 是 $0 < x_1 < 0.5$, $x_1 + x_2 = x$; 当 M 是选自 Al、Fe 和 Mn 中至少一种元素时, x_2 表示 $0 < x_2 \leq 0.3$, 当 M 是 B 时, x_2 是 $0 < x_2 < 0.1$, 当 M 是 B 和选自 Al、Fe、Mn 中至少一种元素的组合物时, x_2 表示 $0 < x_2 < 0.3$, 但是其中 B 所占比例在 0 到 0.1 范围内。

2. 以通式(I)表示的复合氧化物, $Li_yNi_{1-x}Co_{x_1}M_{x_2}O_2$ (I)

10 其中, M 代表选自 Al、Fe、Mn 和 B 中至少一种元素, y 表示 $0.9 \leq y \leq 1.3$, x 表示 $0 < x \leq 0.5$, x_1 表示 $0 < x_1 < 0.5$, $x_1 + x_2 = x$; 当 M 是选自 Al、Fe 和 Mn 中至少一种元素时, x_2 表示 $0 < x_2 \leq 0.3$, 当 M 是 B 时, x_2 是 $0 < x_2 < 0.1$, 当 M 是 B 和选自 Al、Fe、Mn 中至少一种元素的组合物时, x_2 表示 $0 < x_2 < 0.3$, 但是其中 B 所占比例在 0 到 0.1 范围内, 其 X-射线衍射图样表明, 晶面(003)对晶面(104)即(003)/(104)的峰值强度比大于 1.2 并且晶面(006)对晶面(101)即(006)/(101)的峰值强度比小于 0.13, 所述晶面是以密勒晶面指数 hkl 所规定的, 三价(Ni + Co)对总(Ni + Co)的比例是 99 重量% 或更高; BET 比表面积为 $0.1 \sim 2m^2/g$ 并当以电子扫描显微镜(SEM)观察时, 平均次生颗粒大小 D 是在 $5 \sim 100\mu m$ 范围, 其颗粒大小分布的 10% 是 0.5D 或更多和 90% 是 2D 或更少, 球形次生颗粒的表面凹凸不平, 当用 SEM 观察时, 构成球形次生颗粒的初生颗粒按照长直径来说是在 $0.2 \sim 30\mu m$ 范围, 其平均大小是 $0.3 \sim 30\mu m$ 。

3. 以通式(I)表示的复合氧化物, $Li_yNi_{1-x}Co_{x_1}M_{x_2}O_2$ (I)

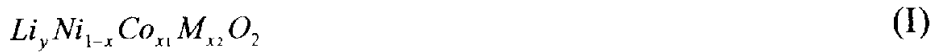
25 其中, M 代表选自 Al、Fe、Mn 和 B 中至少一种元素, y 表示 $0.9 \leq y \leq 1.3$, x 表示 $0 < x \leq 0.5$, x_1 表示 $0 < x_1 < 0.5$, $x_1 + x_2 = x$; 当 M 是选自 Al、Fe 和 Mn 中至少一种元素时, x_2 表示 $0 < x_2 \leq 0.3$, 当 M 是 B 时, x_2 是 $0 < x_2 < 0.1$, 当 M 是 B 和选自 Al、Fe、Mn 中至少一种元素的组合物时, x_2 表示 $0 < x_2 < 0.3$, 但其中 B 所占比例是在 $0 \sim 0.1$ 范围内, 其 X-射线衍射图样表明: 晶面(003)对晶面(104)即(003)/(104)的峰值强度比大于 1.2 并且晶面(006)对晶面(101)即(006)/(101)的峰值强度比小于 0.13, 所述晶面是以密勒晶面指数 hkl 所规定的, 并且三价(Ni + Co)对总



(Ni + Co)的比例是 99 重量% 或更高; BET 比表面积为 $0.1 \sim 2\text{m}^2/\text{g}$, 当用 SEM 观察时, 初生颗粒的平均长直径为 $0.3 \sim 30\mu$ 。

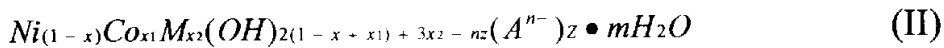
4. 根据权利要求 1 ~ 3 的复合氧化物, 其特征在于, 所述 M 是选自 Al 和 B 中的至少一种元素。

5 5. 以通式(I)所表示的复合氧化物的制备方法



其中, M 代表选自 Al、Fe、和 Mn 中至少一种元素, x 表示 $0 < x \leq 0.5$, x_1 表示 $0 < x_1 < 0.5$, $x_1 + x_2 = x$, x_2 表示 $0 < x_2 < 0.5$ 和 y 表示 $0.9 \leq y \leq 1.3$, 其特征在于,

10 将在水介质中的其量相当于以 y 所表示的 Li 原子摩尔数的锂化合物加入到具有通式(II)碱金属盐中,



15 其中, M 代表选自 Al、Fe 和 Mn 中的至少一种元素, x 表示 $0 < x \leq 0.5$, x_1 表示 $0 \leq x_1 < 0.5$, x_2 表示 $0 < x_2 \leq 0.3$, $x_1 + x_2 = x$, A^{n-} 代表一种具有 n 价的阴离子 ($n = 1 \sim 3$), z 和 m 是分别满足 $0.03 \leq z \leq 0.3$; $0 \leq m < 2$ 的正数, 以形成浆料, 将所形成的浆料喷雾干燥或冷冻干燥以及在氧化气氛中, 在约为 $600 \text{ }^\circ\text{C} \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下对喷雾干燥或冷冻干燥的产物加热约 4 小时。

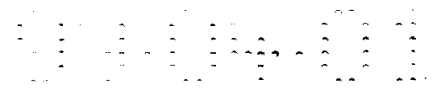
6. 以通式(I)所代表的复合氧化物的制备方法

20 $Li_y Ni_{1-x} Co_{x_1} M_{x_2} O_2 \quad (I)$

其中, M 代表 B, x 表示 $0 < x \leq 0.5$, x_1 表示 $0 < x_1 < 0.5$, $x_1 + x_2 = x$; x_2 表示 $0 < x_2 < 0.1$ 和 y 表示 $0.9 \leq y \leq 1.3$, 其特征在于, 首先将在水介质中的含有 x_2 摩尔% ($0 < x_2 < 0.1$, x、 x_1 和 x_2 之间的关系以 $x_2 = x - x_1$ 表示)的硼化合物加入到具有通式(III)的碱性金属盐中,

25 $Ni_{(1-2x)} Co_{x_1} (OH)_{2(1-x+x_1)-nz} (A^{n-})_z \cdot mH_2O \quad (III)$

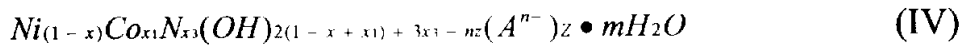
[其中, x 表示 $0 < x \leq 0.5$, x_1 表示 $0 \leq x_1 < 0.5$, A 代表具有 n 价 ($n = 1 \sim 3$) 的阴离子, z 和 m 是分别满足 $0.03 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq m < 2$ 的正数], 然后, 加入在水介质中的其量相当于以 y 所表示的锂原子摩尔数的锂化合物, 以形成浆料, 将所形成的浆料喷雾干燥或冷冻干燥以及在氧化气氛中, 在温度约为 $600 \text{ }^\circ\text{C} \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下对喷雾干燥或冷冻干燥产物加热约 4 小时。



7. 以通式(I)所代表的复合氧化物的制备方法



(其中, M 代表 B 和选自 Al、Fe、和 Mn 中至少一种元素的组合物, x 表示 $0 < x \leq 0.5$, x_1 表示 $0 < x_1 < 0.5$, $x_1 + x_2 = x$; x_2 表示 $0 < x_2 < 0.5$ 和 y 表示 $0.9 \leq y \leq 1.3$), 其特征在于, 将在水介质中含 x_4 摩尔%的硼化合物($0 < x_4 < 0.1$; x_4 、 x_3 和 x_2 的关系以 $x_4 + x_3 = x_2$ 表示)以及其量相当于以 y 所表示的锂原子摩尔数的锂化合物加入到具有通式(IV)的碱性金属盐中,

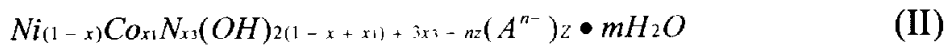


10 [其中, N 代表选自 Al、Fe 和 Mn 中的至少一种元素, 这方面在通式(I)中的 M 含有 B 和 N, 其中 B 含量以 x_4 表示, x 表示 $0 < x \leq 0.5$, x_1 表示 $0 < x \leq 0.5$, x_3 表示 $0 < x_3 \leq 0.3-x_4$, $x_1 + x_3 + x_4 = x$, A^{n-} 表示具有 n 价($n = 1 \sim 3$)的阴离子, z 和 m 是分别是满足 $0.03 \leq z \leq 0.3$; $0 \leq m < 2$ 的正数], 以形成浆料, 将所形成的浆料喷雾干燥或冷冻干燥以及在
15 氧化气氛下, 在约 $600\text{ }^\circ\text{C} \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下对喷雾干燥或冷冻干燥的产物加热约 4 小时。

8. 以通式(I)所代表的复合氧化物的制备方法



(其中, M 表示选自 Al、Fe 和 Mn 中的至少一种元素, x 表示 $0 < x \leq 0.5$, x_1 表示 $0 < x_1 < 0.5$, $x_1 + x_2 = x$; x_2 表示 $0 < x_2 < 0.5$ 以及 y 表示 $0.9 \leq y \leq 1.3$), 其特征在于, 将在水介质中的其量相当于以 y 所表示的锂原子
20 摩尔数的锂化合物加入到具有通式(II)的碱性金属盐中:

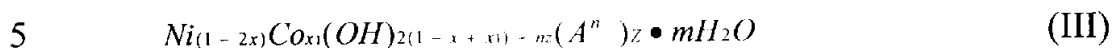


[其中, M 代表选自 Al、Fe 和 Mn 中的至少一种元素, x 表示 $0 < x \leq 0.5$, x_1 表示 $0 < x_1 < 0.5$, x_2 表示 $0 < x_2 \leq 0.3$, $x_1 + x_2 = x$, A^{n-} 代表具有 n 价($n = 1 \sim 3$)的阴离子, z 和 m 是分别满足 $0.03 \leq z \leq 0.3$; $0 \leq m \leq 2$ 的正数], 以形成浆料, 将所形成的浆料喷雾干燥或冷冻干燥, 将所得干燥
25 物质加压模制并在氧化气氛下, 在约为 $600\text{ }^\circ\text{C} \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度对加压模制的产物加热约 4 小时。

30 9. 以通式(I)所代表的复合氧化物的制备方法



(其中, M 代表 B, x 表示 $0 < x \leq 0.5$, x_1 表示 $0 < x_1 < 0.5$, $x_1 + x_2 = x$; x_2 表示 $0 < x_2 < 0.1$ 和 y 表示 $0.9 \leq y \leq 1.3$), 其特征在于, 首先将在水介质中的含有 x_2 摩尔% ($0 < x_2 < 0.1$, 在 x、 x_1 和 x_2 之间的关系以 $x_2 = x - x_1$ 表示) 的硼化合物加入到具有通式(III)的碱性金属盐中:

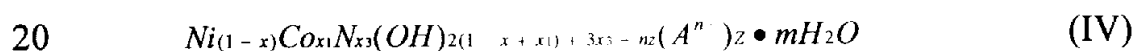


[其中, x 表示 $0 < x \leq 0.5$, x_1 表示 $0 < x_1 < 0.5$, A^{n-} 表示具有 n 价 ($n = 1 \sim 3$) 的阴离子, z 和 m 是分别满足 $0.03 \leq z \leq 0.3$; $0 \leq m < 2$ 的正数], 然后, 加入在水介质中其量相当于以 y 所表示的锂原子摩尔数的锂化合物, 以形成浆料, 将所得浆料喷雾干燥或冷冻干燥, 将所得干燥物质
10 加压模制以及在氧化气氛下, 约 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 温度对加压模制产物干燥产物加热约 4 小时。

10. 以通式(I)所代表的复合氧化物的制备方法



(其中, M 代表 B 和选自 Al、Fe 和 Mn 中的至少一种元素的组合物, x 表示 $0 < x \leq 0.5$, x_1 表示 $0 < x_1 < 0.5$, $x_1 + x_2 = x$; x_2 表示 $0 < x_2 < 0.5$ 和 y 表示 $0.9 \leq y \leq 1.3$), 其特征在于, 将含有 x_4 摩尔 ($0 < x_4 < 0.1$, x_4 、 x_3 和 x_2 的关系以 $x_4 + x_3 = x_2$ 表示) 的硼化合物和水介质中的其量相当于以 y 所表示的锂原子摩尔数的锂化合物加入到具有通式(IV)的碱性金属盐中:

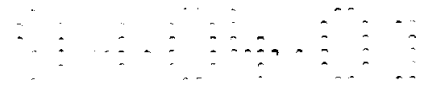


[其中, N 代表选自 Al、Fe 和 Mn 中至少一种元素, 在这一点上, 在通式(I)中的 M 含有 B 和 N, 其中的硼含量以 x_4 表示, x 表示 $0 < x \leq 0.5$, x_1 表示 $0 < x_1 < 0.5$, x_3 表示 $0 < x_3 \leq 0.3 - x_4$, $x_1 + x_3 + x_4 = x$, A^{n-} 代表具有 n 价 ($n = 1 \sim 3$) 的阴离子, z 和 m 分别满足 $0.03 \leq z \leq 0.3$; $0 \leq m < 2$ 范围的正数], 以形成浆料, 将所形成的浆料喷雾干燥或冷冻干燥, 将所得干燥物质加压模制并在氧化气氛中, 在约 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 的温度, 对加压模制产物加热约 4 小时。
25

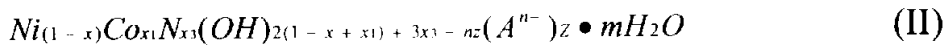
11. 以通式(I)所代表的复合氧化物的制备方法



(其中, M 代表选自 Al、Fe 和 Mn 中的至少一种元素, x 代表 $0 < x \leq 0.5$, x_1 表示 $0 < x_1 < 0.5$, $x_1 + x_2 = x$; x_2 表示 $0 < x_2 < 0.5$ 和 y 表示



0.9 ≤ y ≤ 1.3), 其特征在于, 将在水介质中的其量相当于以 y 所表示的锂原子摩尔数的锂化合物加入到具有通式(II)的碱性金属盐中:

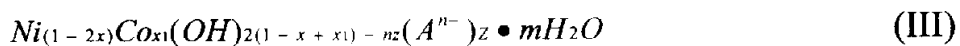


[其中, M代表选自 Al、Fe 和 Mn 中的至少一种元素, x 表示 0 < x ≤ 0.5, x₁ 表示 0 < x₁ < 0.5, x₂ 表示 0 < x₂ ≤ 0.3, x₁ + x₂ = x, Aⁿ⁻代表具有 n 价(n = 1 ~ 3)的阴离子, z 和 m 分别满足 0.03 ≤ z ≤ 0.3、0 ≤ m < 2 范围的正数], 以形成浆料, 将所得浆料喷雾干燥或冷冻干燥, 在约 600 °C ~ 900 °C 温度下预热所得干燥物质约 0.5 小时或更长, 将所得预热产物加压模制, 在氧化气氛中, 在约 600 °C ~ 900 °C 温度下加热该加压模制产物约 1 小时或更长。

12. 以通式(I)所代表的复合氧化物的制备方法



(其中: M 代表 B, x 表示 0 < x ≤ 0.5, x₁ 表示 0 < x₁ < 0.5, x₁ + x₂ = x; x₂ 表示 0 < x₂ < 0.1 和 y 表示 0.9 ≤ y ≤ 1.3), 其特征在于, 首先将在水介质中的含有 x₂ 摩尔% (0 < x₂ < 0.1, x、x₁ 和 x₂ 之间的关系以 x₂ = x - x₁ 表示)的硼化合物加入到具有通式(III)的碱性金属盐中:

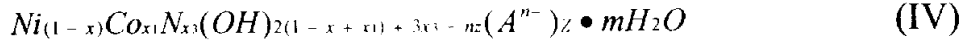
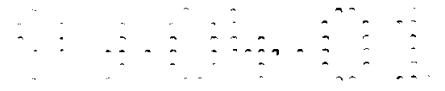


[其中, x 表示 0 < x ≤ 0.5, x₁ 表示 0 < x₁ < 0.5, Aⁿ⁻表示具有 n 价(n = 1 ~ 3)的阴离子, z 和 m 分别满足 0.03 ≤ z ≤ 0.3; 0 ≤ m < 2 范围的正数], 然后, 加入在水介质中其量相当于以 y 所表示的锂原子摩尔数的锂化合物, 以形成浆料。将所得浆料喷雾干燥或冷冻干燥, 在约 600 °C ~ 900 °C 的温度下预热所得干燥物质约 0.5 小时或更长, 将所得预热产物加压模制并在氧化气氛下, 在 600 °C ~ 900 °C 温度下对加压模制产物加热约 1 小时或更长。

13. 以通式(I)所表示的复合氧化物的制备方法



(其中, M 代表 B 以及选自 Al、Fe 和 Mn 中至少一种元素的组合物, x 表示 0 < x ≤ 0.5, x₁ 表示 0 < x₁ < 0.5, x₁ + x₂ = x; x₂ 表示 0 < x₂ < 0.5 和 y 表示 0.9 ≤ y ≤ 1.3), 其特征在于, 将含有 x₄ 摩尔%的硼化合物(0 < x₄ < 0.1, x₄、x₃ 和 x₂ 之间的关系以 x₄ + x₃ = x₂ 表示)和在水介质中的其量相当于以 y 所表示的锂原子摩尔数的锂化合物加入到具有通式(IV)的碱性金属盐中,



5 [其中，N代表选自Al、Fe和Mn中至少一种元素，在这方面，在通式(I)中的M含有B和N，B在其中的含量以 x_4 表示， x 表示 $0 < x \leq 0.5$ ， x_1 表示 $0 < x_1 < 0.5$ ， x_3 表示 $0 < x_3 \leq 0.3-x_4$ ， $x_1 + x_3 + x_4 = x$ ， A^{n-} 表示具有 n 价($n = 1 \sim 3$)的阴离子， z 和 m 分别满足 $0.03 \leq z \leq 0.3$ ； $0 \leq m \leq 2$ 范围的正数]，以形成浆料，将所形成的浆料喷雾干燥或冷冻干燥，在约 $600\text{ }^\circ\text{C} \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下对所得干燥物质预热约0.5小时或更长，将所得预热产物加压模制并在氧化气氛下，在约 $600\text{ }^\circ\text{C} \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下对加压模制产物加热1小时或更长。

- 10 14. 用于蓄电池的阳极活性材料，其特征在于，它含有权利要求1、2、3或4中任一项的复合氧化物作为有效组分。

说明书

锂镍钴复合氧化物及其制法 以及用于蓄电池的 阳极活性材料

5

本发明涉及锂镍钴复合氧化物及其制法以及用于蓄电池的阳极活性材料，该锂镍钴复合氧化物具有高纯度、高结晶性、高电池容量和稳定结构，因而，其容量降级小，甚至增加充放电循环数量时也是如此。

10 由于近年来要求电子器具体积小和轻便，所以提出以具有重量轻和高能密度的锂离子蓄电池组来代替镍/镉电池和镍氢电池的要求日益增加。

作为用于这种锂离子蓄电池的阳极活性材料已知的有 LiNiO_2 和 LiCoO_2 ，它们是能够嵌入或脱去锂离子的层状化合物。其中，由于 LiNiO_2 的电容量高于 LiCoO_2 ，所以它是有希望的。

15 然而， LiNiO_2 未被投入实际使用，因为它在充放电循环特性、蓄电稳定性和高温稳定性上还有问题，仅有 LiCoO_2 在实际上已用作阳极活性材料。

尽管人们作了各种努力来改进 LiNiO_2 在作为蓄电池阳极活性材料使用方面的上述缺陷，但仍未实现解决所有上述的缺陷。

20 也就是，在 LiNiO_2 情况下，已知，当许多锂离子从其中释放时(充电期间)，由于其二维结构而使其结构变得不稳定，因而锂离子的蓄电池的循环性能、蓄电稳定性和高温稳定性不良[例如，见 J. Electrochem. Soc., 140 [7] P.1862-1870(1993); Solid State Ionics, 69 p.265-270(1994)]。尽管作了许多努力以其它组分(Co、Mn、Fe、Ti、V等)替代一部分 Ni 来稳定其结构，
25 以便保证其结构稳定性而消除上述缺陷，但是，在工业规模上难以获得作为固溶体的高纯和完全掺杂的晶体，因为，实际上，还使用干混和加热操作。

也企图将物理性能控制到某种特定状态，诸如作为固溶体的 LiNiO_2 颗粒和以其它组分掺杂产物的形状和大小。然而，未取得满意的结果。例如：
30 日本特许公开号 151998/1993 提出一种改进方案，将颗粒大小分布限定到如此程度：使 10 % 的累积大小是 3-15 μm ，50 % 的累积大小是 8 ~ 35 μm ，

以及90%的累积大小是30~80 μm 。然而通过研磨阳极活性材料很难将颗粒大小的分布调整到这种程度，并且这是不实际的操作。

通常， LiNiO_2 的制备是通过以干燥状态混合锂组分(LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等)和镍组分(氢氧化镍、碳酸镍等)，随后使该混合物进行反应，因此，
5 需要在高温加热长时间。结果，产生晶粒长大，但一些锂却被蒸发掉和形成作为副产物的 NiO ，从而，引起纯度降低。

因此，当初生颗粒尺寸小时，用干法难以制备高纯产品；另一方面，当初生颗粒尺寸大时，在结构中造成相当可观的晶格缺陷，结果导致纯度降低。用干法而以高水平保持结晶性和纯度是不可能将晶粒大小调整到所
10 需程度。

本发明的目的在于提供一种新型锂镍钴复合氧化物，该复合氧化物针对迄今已知的 LiNiO_2 及其有关复合物的上述缺点具有改进的性能，也就是，该复合氧化物具有高纯度、高结晶性、高蓄电池容量和稳定结构，因此，容量降级小，甚至在充放电循环数目增加时也是如此。

本发明另一目的是提供一种制备所述锂镍钴复合氧化物的方法，通过与迄今已知干法不同的湿法，因此，所形成的球形颗粒，次生颗粒和初生颗粒的大小可按照需要设定。
15

本发明又一目的是提供一种用于锂离子蓄电池的阳极活性材料，该阳极活性材料含有作为有效组分的所述锂镍钴复合氧化物。

作为经过努力研究而达到上述目的的结果，本发明人发现一种复合氧化物，它可以用下列通式(I)表示并且通过下述湿法首次制备出来：
20



(其中，M表示至少一种选自Al、Fe、Mn和B的元素，y表示 $0.9 \leq y \leq 1.3$ ， $x_1 + x_2 = x$ ，x表示 $0 < x \leq 0.5$ ， x_1 是 $0 < x_1 < 0.5$ ；当M是
25 Al、Fe和Mn中至少一种元素时， x_2 是 $0 < x_2 \leq 0.3$ ，当M是B时， x_2 是 $0 < x_2 < 0.1$ 以及当M是B和选自Al、Fe、Mn中至少一种元素的组合物时， x_2 是 $0 < x_2 \leq 0.3$ ，其中，B所占比例范围是0到0.1。

本发明的新型复合氧化物具有如下特性：

第一个特性是以上述通式(I)所表示的组合物，基于该组合物，在保持
30 有如 LiNiO_2 的高蓄电池容量的同时，不仅可改进其缺陷，也改进诸如循环性能(由于增加循环数而导致的放电容量的恶化)和高温稳定性，而且也将昂

贵的钴用量降低到最小，因此，也具有经济上的优点。

5 复合氧化物的第二个特性是：当以 X-射线衍射图样来鉴定时，它具有高结晶性和高纯度，也就是，复合氧化物高纯化到如此程度，以致由 X-射线衍射图样表示的晶面(003)对晶面(104)，即(003)/(104)的峰值强度比为 1.2 或更高以及晶面(006)对晶面(101)，即(006)/(101)的峰值强度比是 0.13 或更低，而所述晶面是以密勒晶面指数 hkl 所规定的， $(\text{Ni}^{3+} + \text{Co}^{3+})$ 对总的(Ni + Co)的比例是 99 重量%或更高，BET 比表面积是 $0.1 \sim 2\text{m}^2/\text{g}$ ，平均次生颗粒大小 D 是在 $5 \sim 100\mu\text{m}$ 范围，其颗粒大小分布的 10 % 是 0.5D 或更高和 90 % 是 2D 或更低，球形次生颗粒的表面是凹凸不平的，正如用扫描
10 电子显微镜(SEM)所观察到的，以及构成球形次生颗粒的初生颗粒在 $0.2 \sim 30\mu\text{m}$ 范围，按照长直径来说是具有平均直径为 $0.3 \sim 30\mu\text{m}$ ，如在 SEM 上所观察的那样。

在 LiNiO_2 和其有关复合氧化物的情况下，当企图将部分 Ni 以其它一种组分或多种组分掺杂作为固溶体时，用迄今已知的干法难以使其掺杂均
15 匀，因为均匀性与所加入的其它一个(多个)组分的量成比例地降低，因此，不仅蓄电池容量降低，而且对循环性能、热电阻和电解液电阻的改进也是不充分的。

本发明的锂镍钴复合氧化物能保持高纯度，尽管它是以选自 Al、Fe、Mn 和 B 中至少一种元素所掺杂。如下述实施例所示，层间距离可被有效地
20 缩短，特别是通过 Co 和 Al 和/或 B 共同使用时更是如此，因此，能避免由于锂离子的可逆性脱开所致的镍结构不稳定性。本发明最大的特性是将 Co 和选自 Al、Fe、Mn 和 B 中至少一种元素作为固溶体以少量和均匀地掺杂进锂镍复合氧化物中，通过下述湿法，可制得作为具有高纯度和高结晶性的组合物的本发明锂镍钴复合氧化物。

25 本发明复合氧化物的第三特性是可获得均匀的初生颗粒，并且能按照需要调整次生颗粒的形状和大小。

当考虑到初生颗粒的大小时，对于以 LiMO_2 为代表的层状化合物来说，由于锂离子的可逆性脱开，通常初生颗粒的大小是重要的。

30 初生颗粒越细，在固体内部的离子传导性就越好，并且锂离子更易于与外面的可逆地脱开。

另一方面，从结晶度方面考虑复合氧化物时，当结晶度小时，晶粒长

大不能充分地进行，并且纯度必然变低。当原生颗粒小时，由于可吸湿性，其蓄电稳定性也差，从而，不能稳定地达到良好蓄电特性。而且，考虑到高温电阻和与电解液的反应性，也希望初生颗粒大些。作为努力研究的结果，本发明人成功地以下述组合的湿法-喷雾(或冷冻)干燥法-加压模制和加热法制得了具有如下均匀的初生颗粒的复合氧化物，其初生颗粒的长直径在 0.2 ~ 30 μm 范围，最好在 1 ~ 20 μm 范围。

初生颗粒和次生颗粒两者都均匀的复合氧化物可通过特别使用喷雾干燥-加热方法而制备。当用 SEM 观察时，初生颗粒的长直径在 0.2 ~ 30 μm 范围，优选在 1 ~ 20 μm 范围内，并且其平均大小在 0.3 ~ 30 μm 。以喷雾干燥-加热方法所制成的球形次生颗粒的平均大小 D 为 5 ~ 300 μm ，优选为 5 ~ 100 μm ，最好为 5 ~ 20 μm ，并且颗粒均匀到如此程度，以致 10 % 的颗粒大小分布是 0.5D 或更高和 90 % 的为 2D 或更低，正如在 SEM 下所观察的，球形次生颗粒的表面是凹凸不平的。

当用 SEM 观察时，球形次生颗粒的颗粒比(长直径和短直径之比)的范围是：最大 1.5 或 1.5 以下以及其平均值是 1.2 或 1.2 以下，其 90 % 或更多分布在 1.3 或 1.3 以下，这表明它们是均匀的颗粒，甚至当在加热后以粉碎所制备的复合氧化物中包含一些具有比上述限定更大的颗粒比的颗粒。

从这样的物理性能可以理解，不仅本发明的，优选是由喷雾干燥-加热方法所制备的本发明球形产物适宜于最紧密堆积密度；而且，当用作电池时，它们还有如下的优点：与各自电解液和导电介质的接触表面增大，从而使锂离子易于与外部的可逆地脱开。

球形次生颗粒的大小可按照需要设定在 5 μm 到 100 μm 范围内。然而，从操作性观点来看，要求其平均大小约为 5 ~ 30 μm 以用作电池材料。同样，BET 比表面积是在 0.1 ~ 2 m^2/g 范围。当将它用作电池材料时，由于电解质粘度不增加，所以不会造成传导性降低。

同样，为了将初生颗粒的平均长直径设定在约 1 μm ~ 30 μm 的目的，可以通过对如上述的喷雾(或冷冻)干燥的产品加压模制，就可更简便地和方便地制得。当初生颗粒大时，它具有如下物理性能：高纯度和高结晶性、优越的高温稳定性，因此，它可优选地用作在苛刻条件下使用的蓄电池组的阳极活性材料。由于使用加压模制，使堆积密度变大。该大的堆积密度有利于提高蓄电容量。

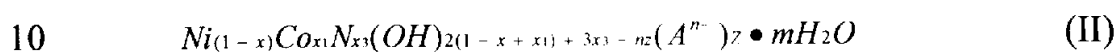
以下详细说明制备以上述通式(I)所表示的本发明复合氧化物的方法。

在制备以上述通式(I)所表示的复合氧化物中,按照以下三种分类使用下述方法:① M 至少是选自 Al、Fe 和 Mn 中的一种元素;② M 是 B;③ M 是 B 和选自 Al、Fe、Mn 中至少一种元素的组合物。

5 也就是,①在制备以通式(I)所表示的复合氧化物方法中,



(其中, M 是至少选自 Al、Fe 和 Mn 中的一种元素)所述复合氧化物可以通过将其量为相当于以 y 所表示的 Li 原子摩尔数的锂化合物加到在水介质中的以通式(II)所表示的碱金属盐中:

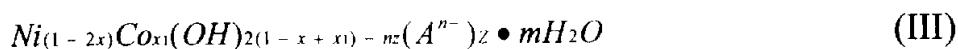


[其中, M 是选自 Al、Fe 和 Mn 中的至少一种元素, x 是 $0 < x \leq 0.5$, x_1 是 $0 \leq x_1 \leq 0.5$, x_2 是 $0 < x_2 \leq 0.3$, $x_1 + x_2 = x$, A^{n-} 代表一种具有 n 价($n = 1-3$)的阴离子, z 和 m 是分别满足 $0.03 \leq z \leq 0.3$; $0 \leq m \leq 2$ 范围的正数], 形成浆料, 将所形成的浆料喷雾干燥或冷冻干燥, 并在约 600
15 $^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ 温度下对该喷雾干燥或冷冻干燥的产物在氧化气氛下加热 4 小时。

②在制备以通式(I)所表示的复合氧化物方法中,



(其中, M 代表 B), 所述复合氧化物可通过将含有 x_2 摩尔% B 的硼化合物
20 [x_2 是 $0 < x_2 < 0.1$, 在 x、 x_1 和 x_2 之间的关系是以 $x_2 = x - x_1$ 表示]加到在水的介质中的以通式(III)所代表的一种碱金属盐中:



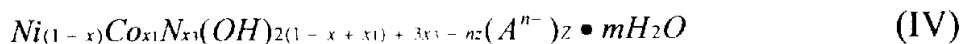
[其中, x 是 $0 < x \leq 0.5$, x_1 是 $0 < x_1 < 0.5$, A^{n-} 代表具有 n 价($n = 1 \sim 3$)的阴离子, z 和 m 分别表示满足 $0.03 \leq z \leq 0.3$; $0 \leq m < 2$ 的正数],
25 随后, 在其中加入相当于按以 y 表示的 Li 原子摩尔数的锂化合物量, 以形成浆料, 将所形成的浆料喷雾干燥或冷冻干燥, 在氧化气氛下, 在约 600 $^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ 的温度下, 加热该喷雾干燥或冷冻干燥产物 4 小时。

③在制备以通式(I)所代表的复合氧化物方法中:



30 (其中, M 代表 B 和选自 Al、Fe 和 Mn 中至少一种元素的组合物), 所述复合氧化物可通过将含有 x_4 摩尔% 硼的硼化合物 [x_2 是 $0 < x_4 < 0.1$, x_4 ,

x_3 和 x_2 之间的关系以 $x_4 + x_3 = x_2$ 表示]和其量相当于以 y 表示的锂的原子摩尔数的锂化合物加到在水介质中的以通式(IV)表示的碱金属盐中:



[其中, N 是选自 Al、Fe 和 Mn 中的至少一种元素, 这里通式(I)中的 M 含有 N 和 B 两种, 并且如果其中的 B 含量以 x_4 表示, 则 x 代表 $0 < x \leq 0.5$, x_1 表示 $0 < x_1 < 0.5$, x_3 表示 $0 < x_3 \leq 0.3-x_4$, $x_1 + x_3 + x_4 = x$, A^{n-} 代表具有 n 价($n = 1 \sim 3$)的阴离子, z 和 m 分别表示满足 $0.03 \leq z \leq 0.3$, $0 \leq m < 2$ 的正数], 以形成浆料, 将所形成的浆料喷雾干燥或冷冻干燥, 在氧化气氛下, 在温度约 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 下对该喷雾干燥或冷冻干燥的产品加热 4 小时。

作为水溶性锂化合物和以通式(II)、(III)或(IV)(以下总称为“碱性金属盐”)表示的碱性金属盐可使用各含一种阴离子的盐, 该阴离子在加热时被蒸发掉。

作为锂化合物的实例可选自 LiOH 、 LiNO_3 、 Li_2CO_3 和其水合物中的一种或多种的锂化合物。

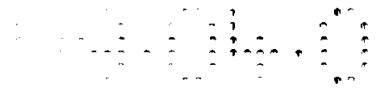
作为硼化合物的实例优选使用硼酸和四硼酸锂。

作为在碱性金属盐中 A^{n-} 的实例可选自 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CH_3COO^- 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 所表示的阴离子。

从产量、反应性、资源的有效利用和氧化加速作用方面考虑, 在这些化合物中可用 LiOH 作为锂化合物; 用硼酸作为硼化合物; 用其中阴离子为硝酸基的碱性金属盐。从蓄电池特性方面考虑, 这三种化合物的组合是特别优选的。

作为可在本发明中所使用的碱性金属盐最好是具有特定成分的、当用施氏方法(scherer method)测量时, 其初生颗粒的大小细到低于 $0.1\mu\text{m}$ 。

同样, 这种细颗粒的 BET 比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 或更高时是令人满意的, 优选是 $40\text{m}^2/\text{g}$ 或更高, 最好是 $100\text{m}^2/\text{g}$ 或更高。至于 BET 比表面积, 如果在水溶液中的碱性金属盐是被干燥以后测量的, 则当在干燥过程中很细的原生颗粒聚集以后再测量该聚集物的 BET 比表面积。如果其聚集力强, 则氮气不能进入其中, 从而其 BET 比表面积变小。因而, 实际上在水溶液中与锂化合物反应的碱性金属盐表示高 BET 比表面积, 从而其表面是高度反应性的。然而从上述实际情况出发, 将 BET 比表面积设定在 $10\text{m}^2/\text{g}$ 或更高。



具有这样特定组成的碱性金属盐是层状结构，并且其 M 至少是 Al、Fe、Mn 中之一的碱性金属盐的化学组成和结晶结构类似于 $Ni_{1-x}Co_xM_x$ 的氢氧化物。其 M 是 B 的化学组成和结晶结构类似于 $Ni_{1-x}Co_x$ 的氢氧化物。其 M 是 B 和选自 Al、Fe、Mn 中至少一种元素的组合物的化学组成和结晶结构类似于 $Ni_{1-x}Co_xM_x$ 的氢氧化物。而且，在所有情况下，碱性金属盐是微晶的，其表面是高度活性的。当它与锂化合物诸如 LiOH 反应时，就形成所需的 $Li_yNi_{1-x}Co_xM_xO_2$ 的前身。

只有当使用这种特定组分的碱性金属盐时，才能获得作为本发明目的的、具有极高结晶性的高纯度 $Li_yNi_{1-x}Co_xM_xO_2$ 。在与锂化合物的反应性上上述氢氧化物不及碱性金属盐。另一方面，当在碱性金属盐中的阴离子量增加时，碱性金属盐偏离层状结构并在加热过程中，阴离子对 $Li_yNi_{1-x}Co_xM_xO_2$ 形成起抑制作用，因而，所要求的具有高纯度和极高结晶性的化合物就不能制得。

本发明中所用的碱性金属盐可通过在低于 80 °C 条件下，加入其量约为 0.7 ~ 0.95 当量、优选约为 0.8 ~ 0.95 当量的、基于 $Ni_{1-x}Co_xN_x$ 盐、 $Ni_{1-x}Co_x$ 盐或 $Ni_{1-x}Co_xN_x$ 盐的碱，来实施反应而制备。在反应中所用碱的实例包括碱金属氢氧化物诸如氢氧化钠；碱土金属氢氧化物诸如氢氧化钙、胺等。在这方面，优选的是该碱性金属盐在配制好后最好在 20 ~ 70 °C 熟化 0.1 ~ 10 小时。随后，以水洗除去任何副产物，并加入锂化合物，为制备含硼的复合氧化物还可加入硼化合物。

为了干燥由这种反应所制得的浆料，用喷雾干燥或冷冻干燥法是理想的。从球形成粒特性和组分的均匀性考虑，其中干燥使用可立即完成的喷雾干燥法是优选的(需要一些干燥时间的干燥法中，锂迁移进入颗粒表面而得到不均匀组成)。

加热是在氧化气氛下(在氧气流下)、在温度 600 °C ~ 800 °C，优选在 700 °C ~ 750 °C 下进行 4 小时或更长，优选是 4 ~ 72 小时，更好约 4 ~ 20 小时。如果加热时间是 72 小时或更长，则不仅使成本增加，而且也导致锂的蒸发，因而，三价(Ni + Co)对总(Ni + Co)的比例变得很低，并且纯度变坏。

关于加热，在用干法的已知技术中，对于难以使其从二价转变为三价的 Ni 来说需要至少加热 20 小时。根据这事实，甚至其加热时间小于 20 小

时也能实施的本发明方法是很经济的和有利的。

第二个方法是加压模制法，该法对于使初生颗粒加大和进而使堆积密度提高的目的是有利的。

5 将从上述喷雾干燥或冷冻干燥所得的干燥产品进行加压模制。然后加热，因此，不仅使初生颗粒的大小可任意地设定在 $1 \sim 30\mu\text{m}$ 范围内，而且可以制得具有高堆积密度、高结晶度和高纯度的复合氧化物。

就可流动性、模制和充填性能来说作为喷雾干燥产品的球形颗粒是出色的粉体，并且它是可按照惯用方法加压成型的优良材料。

10 虽然模制所用的压力可根据所用压机和进料量而变化，并不受特别限制，通常， $500 \sim 3000\text{kg/cm}^3$ 是合适的。

所用压机并不受特别限制，它可以是一种可压制的。因此，压片机、压块机、滚压机都可适用。

加压模制产品的密度可以是约 $1\text{-}4\text{g/cc}$ ，优选为约 $2 \sim 3\text{g/cc}$ 。

15 加压模制是很有用的，其中，分子间的移动距离变短并在加热期间的晶粒增长加速。因而，要进行加压模制的材料不是必需一定是喷雾干燥的球形颗粒产品，也可使用冷冻干燥产品。

这种加压模制产品可原样不动地加热。加热是在氧气氛下、温度通常 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ ，优选是 $700^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 下加热 4 小时或更多，最好是 $10 \sim 72$ 小时。

20 加热时间越长，原生颗粒大小越大，因此，加热时间要根据所需原生颗粒大小而定。

25 为了在短时间内完成加热，可使用预热和后热的二次加热。将以上述方法所得浆料进行喷雾干燥或冷冻干燥，并将该喷雾干燥或冷冻干燥的产品在氧化气氛下、在约 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 温度下第一次预热 0.5 小时或更多(优选 $0.5 \sim 4$ 小时)，如果需要可将预热产品粉化，并加压成型，然后在氧化气氛下、在约 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 温度后热 1 小时或更多(优选 $4 \sim 48$ 小时)。通过使用这种方法，可缩短加热所需的总时间。

30 这样制得的以通式(I)表示的本发明复合氧化物保持高度的蓄电池容量 $160 \sim 180\text{m Ah/g}$ ，甚至在 100 个充放电循环之后也是如此，并且具有改进的高温循环性能(稳定性)这可由下述实施例中明显看出，因此，它可有效地用作蓄电池的阳极活性材料。

图 1 分别是在实施例 1 ~ 4 和在比较例 1 ~ 2 中所得复合氧化物的粉末 X-射线衍射图样。

图 2 是实施例 1 中所得复合氧化物的初生颗粒的 SEM 照片($\times 1,500$ 倍放大)。

5 图 3 是实施例 4 中所得复合氧化物的初生颗粒的 SEM 照片($\times 1,500$ 倍放大)。

图 4 是实施例 5 中所得复合氧化物的粉末 X-射线衍射图样。

图 5 是实施例 6 所得复合氧化物的粉末 X-射线衍射图样。

图 6 是实施例 7 所得复合氧化物的粉末 X-射线衍射图样。

10 图 7 是实施例 5 中所得复合氧化物的 SEM 照片($\times 30,000$)。

图 8 是实施例 6 中所得复合氧化物的初生颗粒的 SEM 照片($\times 3,000$ 倍放大)。

图 9 是实施例 7 中所得复合氧化物的初生颗粒的 SEM 照片($\times 10,000$ 倍放大)。

15 图 10 是实施例 8 所得复合氧化物的粉末 X-射线衍射图样。

图 11 是实施例 9 中所得复合氧化物的粉末 X-射线衍射图样。

图 12 是实施例 10 中所得复合氧化物的粉末 X-射线衍射图样。

图 13 是实施例 11 中所得复合氧化物的粉末 X-射线衍射图样。

20 图 14 是实施例 8 中所得复合氧化物的初生颗粒的 SEM 照片($\times 1,500$ 倍放大)。

图 15 是实施例 10 中所得复合氧化物的初生颗粒的 SEM 照片($\times 1,500$ 倍放大)。

图 16 是实施例 11 中所得复合氧化物的初生颗粒的 SEM 照片($\times 1,500$ 倍放大)。

25 用下列实施例具体说明本发明。

实施例 1

制备一种 2.0M 的硝酸镍和硝酸钴的混合水溶液, 其中, Ni:Co 的摩尔比是 80:19。使用定量泵、在搅拌下将该混合水溶液和 1.0M 氢氧化钠水溶液加到反应容器中, 同时调整所加氢氧化钠水溶液的量, 以使在反应温度 30 25 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 pH8.0, 从而, 进行连续反应。停留时间平均是 10 分钟。

在连续反应期间, 将从反应容器溢流的反应产物收集在接受器中, 当

收集到所需量的反应产物，反应就完成。

将所得反应产物过滤，水洗(部分水洗后产品进行干燥，其组成是 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.19}(\text{OH})_{1.833}(\text{NO}_3)_{0.14.7} \cdot 0.16\text{H}_2\text{O}$)并使其悬浮于水中。然后，在该悬浮体中加入硼酸，就悬浮体中的 Ni 和 Co 含量来说，硼酸的加入量要使 Ni:Co:B 的摩尔比例成为 80:19:1。在所得浆料中滴加 3.0M 氢氧化锂水溶液，其加入量要使 $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{B})$ 的摩尔比成为 1.05。

随后，将该反应混合物喷雾干燥，将所得干凝胶放在氧化铝舟中，并在管式炉中，在氧气氛下，在 750 °C 加热 10 小时(管式炉是 TF-630 型，山田电气公司的产品)。

10 加热产物的化学组成是 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.19}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$ 。

实施例 2

制备一种 2.0M 硝酸镍和硝酸钴的混合水溶液，其中，Ni:Co 的摩尔比是 80:19.5。按照与实施例 1 相似的方法，同时加入该混合水溶液和 1.0M 氢氧化钠水溶液，以保持 pH8.0，随后使连续反应在 25 °C 进行，其停留时间 15 是 10 分钟。

将所得反应产物过滤，水洗(水洗后将部分干燥，其组成是 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.195}(\text{OH})_{1.86}(\text{NO}_3)_{0.130} \cdot 0.22\text{H}_2\text{O}$)。并悬浮于水中。然后，在该悬浮体中加入硼酸，就在悬浮体中 Ni 和 Co 的含量来说，其加入量要使 Ni:Co:B 的摩尔比成为 80:19.5:0.5。在该所得浆料中滴加 3.0M 氢氧化锂水溶液，其加入量要使 $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{B})$ 的摩尔比成为 1.05。随后，将反应混合物喷雾干燥。将所得干凝胶放在氧化铝舟中，并在管式炉(TF-630 型，山田电气公司的产品)中，在氧气氛下，在 750 °C 下加热 10 小时。

加热产品的化学组成是 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.195}\text{B}_{0.005}\text{O}_2$ 。

实施例 3

25 制备 2.0M 硝酸镍和硝酸钴的混合水溶液，其中，Ni:Co 的摩尔比是 80:18。按照与实施例 1 相似的方法将该混合水溶液和 1.0M 氢氧化钠水溶液同时加入，以保持 pH8.0，随即使连续反应在 25 °C 下进行，其停留时间是 10 分钟。

30 将所得反应产物过滤，水洗(水洗后将部分干燥，其组成是 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.18}(\text{OH})_{1.79}(\text{NO}_3)_{0.17} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$)，并悬浮于水中。然后，在悬浮体中加入硼酸，就在悬浮体中 Ni 和 Co 的含量来说，硼酸的加入量要使 Ni:Co:B



的摩尔比成为 80:18:2。在所得浆料中滴加 3.0M 氢氧化锂水溶液，其加入量要使 $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{B})$ 的摩尔比成为 1.05。随后，将反应混合物喷雾干燥。将所得干凝胶置于氧化铝舟中，在管式炉(TF-630 型，山田电气公司产品)中，在氧气氛下，在 750 °C 加热 10 小时。

5 加热产物的化学组成是 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.18}\text{B}_{0.02}\text{O}_2$ 。

实施例 4

制备 2.0M 硝酸镍和硝酸钴的混合水溶液，其中，Ni:Co 的摩尔比是 80:15。按照与实施例 1 相似的方法，将混合水溶液和 10M 氢氧化钠水溶液同时加入，以保持 pH8.0 随后使连续反应在 25 °C 下进行，其停留时间是 10 分钟。

15 将所得反应产物过滤，水洗(将水洗后部分干燥，其组成是 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_{1.76}(\text{NO}_3)_{0.14} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$)，并悬浮于水中。然后，在该悬浮体中加入硼酸，就在悬浮体中的 Ni 和 Co 的含量而言，硼酸的加入量要使 Ni:Co:B 的摩尔比成为 80:15:5。在所得浆料中滴加 3.0M 氢氧化锂溶液，其加入量要使 $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{B})$ 成为 1.05。随后，将该反应混合物喷雾干燥，将所得干凝胶置于氧化铝舟中，在管式炉(TF-630 型、山田电气公司产品)中，在氧气氛下，在 750 °C 下加热 10 小时。

加热产物的化学组成是 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{B}_{0.05}\text{O}_2$ 。

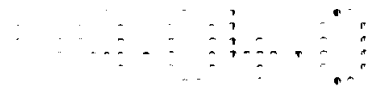
比较例 1

20 制备 2.0M 硝酸镍和硝酸钴的混合水溶液，其中，Ni:Co 的摩尔比是 80:10。按照与实施例 1 相似的方法，将混合水溶液和 1.0M 氢氧化钠水溶液同时加入，以使 pH 保持在 8.0，随后使连续反应在 25 °C 下进行，其停留时间是 10 分钟。

25 将所得反应产物过滤，水洗(将水洗后部分干燥，其组成是 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.01}(\text{OH})_{1.68}(\text{NO}_3)_{0.12} \cdot 0.19\text{H}_2\text{O}$)，并悬浮于水中。然后，在该悬浮体中加入硼酸，就在悬浮体中的 Ni 和 Co 的含量来说，其加入量要使 Ni:Co:B 的摩尔比成为 80:10:10。在所得浆料中滴加 3.0M 氢氧化锂溶液，其加入量要使 $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{B})$ 摩尔比成为 1.05。随后，将该反应混合物喷雾干燥，将所得干凝胶置于氧化铝舟中，在管式炉(TF-630 型、山田电气公司产品)中，在氧气氛下，在 750 °C 下加热 10 小时。

30

加热产物的化学组成是 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{B}_{0.10}\text{O}_2$ 。



比较例 2

制备 2.0M 硝酸镍和硝酸钴混合水溶液，其中，Ni:Co 的摩尔比是 80:20。按照与实施例 1 相似的方法，将混合水溶液和 1.0M 氢氧化钠水溶液同时加入，以使 pH 保持在 8.0，随后使连续反应在 25 °C 下进行，其停留时间是 10 分钟。

将所得反应产物过滤、水洗(将部分水洗后干燥，其组成是 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_{1.87}(\text{NO}_3)_{0.13} \cdot 0.14\text{H}_2\text{O}$)，并悬浮于水中。然后，在该悬浮体中滴加 3.0 氢氧化锂水溶液，其量要使 Li/(Ni + Co) 的摩尔比成为 1.05。随后，将反应混合物喷雾干燥，将所得干凝胶置于氧化铝舟中，在管式炉(TF-630 型、山田电气公司产品)中，在氧气氛下，在 750 °C 下加热 10 小时。

焙烧产物的化学组成是 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ 。

比较例 3(与实施例 1 相当的干燥方法)

以干燥状态将 1.00M 氢氧化铝、0.80 摩尔氢氧化镍、0.19 摩尔氢氧化钴和 0.01 摩尔硼酸充分混合并在研体内粉化。然后制成直径 14mm × 厚 2mm 的丸粒，将所得丸粒在氧气氛下，在 750 °C 加热 48 小时。

热处理产物的化学组成是 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.19}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$ 。

由实施例 1 ~ 4 和比较例 1 ~ 2 所制得的复合氧化物的粉末 X-射线衍射图样分别示于图 1。由图 1 明显可见，每个方法中都未见到基于副产物的任何峰，并且这些复合氧化物都评定为均匀掺杂层状结构。

由实施例 1 和 4 所制得的复合氧化物的初生颗粒的各个 SEM 照片(× 1,500 倍放大)分别示于图 2 和 3。示于各照片下部的标度单位“-”表明 10μm。

同样，就由上述实施例 1 ~ 4 和下述实施例 5 ~ 12 中连续反应所得的碱性金属盐而言所测的、以 X-射线所评定的各结晶大小分别总述于表 1 中。从表 1 可见，在所有情况下结晶大小都小于 0.1μ，这表明已形成了具有细的初生颗粒的碱性金属盐。

表 1

由连续反应所得的碱性金属盐的结晶大小	
号	结晶大小(埃)
实施例 1	38.1
实施例 2	42.5
实施例 3	34.6
实施例 4	45.1
实施例 5	37.9
实施例 6	46.2
实施例 7	37.4
实施例 8	38.1
实施例 9	35.3
实施例 10	40.5
实施例 11	43.5
实施例 12	41.4

而且, 就这些复合氧化物所测的: 在(Ni + Co)中三价的比例; 物理性能诸如 BET 比表面积、用粉末 X-射线衍射所测的(003)/(104)以及(006)/(101)的峰值强度比、以激光微径迹所测的平均次生颗粒大小和从 SEM 观察所得的初生颗粒的长直径, 都示于表 2。

三价(Ni + Co)比和 BET 比表面积是按照实验例 2 和 3 分别测定的。

表 2

号	在(Ni + Co)中三价的比例(%)	BET m ² /g	(003)/ (104) 之比	(006)/ (101) 之比	平均次生 颗粒大小 (μm)	原生颗粒 的平均长 直径(μm)
实施例 1	99.8	0.1	1.310	0.101	15.21	0.72
实施例 2	99.7	0.2	1.304	0.102	17.21	0.65
实施例 3	99.9	0.1	1.273	0.111	18.01	0.62
实施例 4	99.1	0.1	1.211	0.106	16.42	0.68
比较例 1	89.5	0.2	0.873	0.268	17.21	0.61
比较例 2	99.6	0.1	1.245	0.104	18.21	0.67

从表 2 所示结果看出, 当在通式(I)中的 M 是 B 时, 其中硼加入量(硼

含量)是 10 摩尔%的比较例 1 的复合氧化物具有低的三价比。从粉末 X-射线衍射所得的(003)/(104)的峰值强度比低于 1.2，而(006)/(101)者则高于 0.13，因此，其结晶性低。由于这个事实，当在通式(I)中的 M 是 B 时， x_2 的数字值最好是 $0 < x_2 \leq 0.05$ 。

5 关于其它物理性能，在上述实施例和比较例 1 ~ 2 中的复合氧化物各自都具有相似的物理性能，因为它们全部都是用湿式喷雾干燥法制备的。

而且，表 3 表明使用实施例 1 ~ 4 和比较例 1 ~ 2 的各复合氧化物、按照实验实例 4 所做电池试验(充电和放电试验)的结果，以估价初始放电容量(mAh/g)。在第 100 次循环的放电容量和在第 100 次循环的放电容量的降低率(%)。当与以干法所制得的比较例 3 的复合氧化物相比，实施例 1 ~ 4 的复合氧化物具有改进的循环性能和初始放电容量。

表 3

号	初始放电容量 (mAh/g)	在第 100 循环的放 电容量(mAh/g)	在第 100 循环放电 容量的降低率(%)
实施例 1	187	182	2.7
实施例 2	185	174	5.9
实施例 3	184	178	3.3
实施例 4	178	167	6.2
比较例 1	152	89	41.4
比较例 2	184	171	9.3
比较例 3	163	112	31.2

从表 3 可以看出每个都含有硼的实施例 1 ~ 4 的复合氧化物与不含硼的比较例 2 的复合氧化物相比，具有改进的循环特性，特别是，其硼含量在 0.05 ~ 2 摩尔%的实施例 1 ~ 3 的复合氧化物还具有改进的初始放电容量。

实施例 5

15 制备了其中 Ni:Co:Al 的摩尔比为 8:1:1 的 2.0 摩尔/升的硝酸镍、硝酸钴和硝酸铝的混合水溶液。在反应 pH 为 8.0、反应温度为 25 °C 和剧烈搅拌下连续加入该混合水溶液和 1.0 摩尔/升氢氧化钠水溶液。

20 将所得反应混合物过滤、水洗并悬浮于水中，从而得到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.10}(\text{OH})_{1.7}(\text{NO}_3)_{0.40}$ 的浆料。将 3.0 摩尔/升氢氧化锂水溶液滴加到

所得的浆料中,就上述浆料的(Ni + Co + Al)含量而言,其滴加量要使 Li/(Ni + Co + Al)的原子比成为 1.05,以实施反应。随后,将反应混合物喷雾干燥。将所得干凝胶置于氧化铝舟中,在管式炉中、在氧气氛下,于 750 °C 加热 10 小时,并在研钵内粉化,得到粉状 $\text{LiNi}_{0.797}\text{Co}_{0.101}\text{Al}_{0.102}\text{O}_2$ 。

5 实施例 6

制备 2.0 摩尔/升的硝酸镍、硝酸钴和硝酸铝混合水溶液,其中, Ni:Co:Al 的摩尔比是 16:3:1。在 pH 为 8、反应温度为 25 °C 和在剧烈搅拌的反应条件下,连续加入该混合水溶液和 1.0 摩尔/升氢氧化钠水溶液。

将所得反应混合物过滤,水洗并悬浮于水中,从而制得
10 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{1.7}(\text{NO}_3)_{0.35}$ 的浆料。将 3.0 摩尔/升氢氧化锂水溶液滴加入所得的浆料中,就上述浆料中的(Ni + Co + Al)含量而言,其滴加量要使 Li/(Ni + Co + Al)的原子比成为 1.05,以便实施反应。随后,将反应混合物喷雾干燥。将所得干凝胶用静态压缩机,在 $2\text{t}/\text{cm}^2$ 压力下,压成具有 ϕ 14、厚为 2mm 的丸粒。将该丸粒置入氧化铝舟中,在管式炉内,在氧气氛
15 下、在 750 °C 加热 48 小时,并在研钵中粉化,得到粉末状 $\text{LiNi}_{0.785}\text{Co}_{0.161}\text{Al}_{0.054}\text{O}_2$ 。

实施例 7

制备 Ni:Co:Al 的摩尔比为 16:3:1 的 2.0 摩尔/升的硝酸镍、硝酸钴和硝酸铝的混合水溶液。在 pH 为 8,反应温度为 25 °C 和剧烈搅拌的反应条件
20 下,连续加入该混合水溶液和 1.0 摩尔/升氢氧化钠水溶液。

将所得反应混合物过滤,水洗并悬浮于水中,从而得到
 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{1.7}(\text{NO}_3)_{0.35}$ 的浆料。将 3.0 摩尔/升氢氧化锂水溶液滴加到所得的浆料中,就上述浆料中的(Ni + Co + Al)含量而言,其滴加量要使 Li/(Ni + Co + Al)的原子比成为 1.05,以便实施反应。随后,将反应混合物
25 物冷冻干燥。用静态压缩机,在压力 $2\text{t}/\text{cm}^2$ 下,将所得干凝胶压成具有 ϕ 14、厚为 2mm 的丸粒。将该丸粒置于氧化铝舟中,在管式炉中、在氧气氛下,于 750 °C 加热 48 小时,并在研钵中粉化,得到粉末状的 $\text{LiNi}_{0.798}\text{Co}_{0.151}\text{Al}_{0.051}\text{O}_2$ 。

将由实施例 5、6 和 7 所制得的复合氧化物的粉末 X-射线衍射图样分
30 别示于图 4、5 和 6。从图明显可见,每个方法都未见到基于副产物的任何峰,并且这些复合氧化物都被评定为均匀掺杂层状结构。



而且，就这些复合氧化物分别测定的在(Ni + Co)中的三价比例以及物理性能：诸如 BET 比表面积、得自粉末 X-射线衍射的(003)/(104)和(006)/(101)的峰值强度比以及堆积密度都示于表 4。表明实施例 5 的复合氧化物的初生颗粒的 SEM 照片($\times 30,000$ 倍放大)示于图 7；表明实施例 6 的复合氧化物的初生颗粒(10,000 倍放大)的示于图 8；表明实施例 7 的复合氧化物的初生颗粒的(10,000 倍放大)示于图 9。示于各照片下部的标度单位“-”表明 $10\mu\text{m}$ 。

按照实施例 2 和 3 分别测定了三价(Ni + Co)比和 BET 比表面积。

表 4

号	在(Ni + Co)中的三价比(%)	BET m^2/g	(003)/(104)之比	(006)/(101)之比	松密度颗粒大小(g/ml)
实施例 5	100	0.43	1.466	0.115	1.75
实施例 6	99.7	0.68	1.557	0.111	2.24
实施例 7	99.2	0.61	1.351	0.119	2.21

10 从表 4 明显可见，三价(Ni + Co)比近似 100 %；以粉末 X-射线衍射所得的(003)/(104)的峰值强度比大于 1.2，而(006)/(101)的峰值强度比则小于 0.13，因此，结晶程度极高。

而且，从 SEM 照片也可看出：在实施例 6 和 7 的复合氧化物分别进行加压模制时，初生颗粒长到很大程度并且其堆积密度变得十分高。

15 实施例 8

制备 2.0 摩尔/升的硝酸镍、硝酸钴和硝酸铝混合水溶液，其中，Ni:Co:Al 的摩尔比是 790:165:25。在剧烈搅拌下，在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 同时加入该混合水溶液和 1.0 摩尔/升氢氧化钠水溶液，以便保持 pH 为 10，从而实施连续反应。

20 将所得反应产物过滤，水洗(水洗后将部分干燥，其组成是 $\text{Ni}_{0.79}\text{Co}_{0.165}\text{Al}_{0.025}(\text{OH})_{1.845}(\text{NO}_3)_{0.14} \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$)并悬浮于水中。随后，在悬浮体中加入硼酸，就悬浮体中的 Ni、Co 和 Al 的含量而言，硼酸的加入量要使 Ni:Co:Al:B 的摩尔比成为 790:165:25:20。在所得浆料中滴加 3.0M 氢氧化锂水溶液，其滴加量要使 Li/(Ni + Co + Al + B)的原子比成为 1.05。随
25 后，将该反应混合物喷雾干燥，将所得干凝胶置于氧化铝舟内，在管式炉(TF-630 型、山田电气公司制品)中，在氧气氛下，在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 10 小时，

然后，在研钵内粉化，得到粉末状 $\text{LiNi}_{0.790}\text{Co}_{0.165}\text{Al}_{0.025}\text{B}_{0.020}\text{O}_2$ 。

实施例 9

制备 2.0 摩尔/升的硝酸镍、硝酸钴和硝酸铝混合水溶液，其中，Ni:Co:Al 的摩尔比是 790:140:50。在 25 °C 剧烈搅拌下，同时加入该混合水溶液和 1.0 摩尔/升氢氧化钠水溶液，以使 pH 值保持在 9.75，从而实施连续反应。

将所得反应产物过滤，水洗(洗后将部分干燥，其组成是 $\text{Ni}_{0.79}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{1.86}(\text{NO}_3)_{0.15} \cdot 0.24\text{H}_2\text{O}$)并悬浮于水中。随后，在悬浮体中加入硼酸，就悬浮体中的 Ni、Co 和 Al 的含量而言，硼酸加入量要使 Ni:Co:Al:B 的摩尔比成为 790:140:50:20。在所得浆料中滴加 3.0M 氢氧化锂水溶液，其滴加量要使 Li/(Ni + Co + Al + B)的原子比为 1.05。随后，将该反应混合物喷雾干燥，将所得干凝胶置于氧化铝舟内，在管式炉(TF-630 型、山田电气公司制品)中，在氧气氛下，在 775 °C 加热 10 小时，然后，在研钵内粉化，得到粉末状 $\text{LiNi}_{0.790}\text{Co}_{0.140}\text{Al}_{0.050}\text{B}_{0.020}\text{O}_2$ 。

15 实施例 10

制备 2.0 摩尔/升的硝酸镍、硝酸钴和硝酸铝混合水溶液，其中，Ni:Co:Al 的摩尔比是 790:90:100。在 25 °C 剧烈搅拌下，同时加入该混合水溶液和 1.0 摩尔/升氢氧化钠水溶液，以使 pH 保持在 9.5，从而实施连续反应。

20 将所得反应混合物过滤，水洗(洗后将部分干燥，其成分是 $\text{Ni}_{0.79}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.10}(\text{OH})_{1.92}(\text{NO}_3)_{0.14} \cdot 0.18\text{H}_2\text{O}$)并悬浮于水中。随后，在悬浮体中加入硼酸，就悬浮体中的 Ni、Co 和 Al 的含量而言，硼酸的加入量要使 Ni:Co:Al:B 的摩尔比成为 790:90:100:20。在所制得浆料中滴加 3.0M 氢氧化锂水溶液，其滴加量要使 Li/(Ni + Co + Al + B)的原子比成为 1.05。随后，25 将此反应混合物喷雾干燥，将所得干凝胶置于氧化铝舟内，在管式炉(TF-630 型、山田电气公司制品)中，在氧气氛下，在 775 °C 加热 10 小时，然后，在研钵内粉化，得到粉末状 $\text{LiNi}_{0.790}\text{Co}_{0.090}\text{Al}_{0.100}\text{B}_{0.020}\text{O}_2$ 。

实施例 11

30 制备 2.0 摩尔/升的硝酸镍、硝酸钴和硝酸铝和硝酸铁混合水溶液，其中，Ni:Co:Al:Fe 的摩尔比是 800:100:50:50。在 25 °C 剧烈搅拌下，同时加入该混合水溶液和 1.0 摩尔/升氢氧化钠水溶液，以使 pH 保持在 9.5，从而实施连续反应。

将所得反应产物过滤，水洗(洗后将部分干燥，其组成是 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.01}\text{Al}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}(\text{OH})_{1.96}(\text{NO}_3)_{0.14} \cdot 0.18\text{H}_2\text{O}$)，并悬浮于水中以形成浆料。在所制得的浆料中滴加 3.0M 氢氧化锂水溶液，其量要使 $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} + \text{Fe})$ 的原子比成为 1.05。随后，将反应混合物喷雾干燥。将所得干凝胶置于氧化铝舟内，在管式炉(TF-630 型、山田电气公司产品)中，在氧气氛下，在 725 °C 加热 15 小时，然后，在研钵中粉化，得到粉末状的 $\text{LiNi}_{0.800}\text{Co}_{0.100}\text{Al}_{0.050}\text{Fe}_{0.050}\text{O}_2$ 。

实施例 12

制备 2.0 摩尔/升的硝酸镍、硝酸钴和硝酸锰混合水溶液，其中，
10 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$ 的摩尔比为 800:150:50。在 25 °C 剧烈搅拌下，同时加入该混合水溶液和 1.0 摩尔/升氢氧化钠水溶液，以使 pH 值保持在 9.0，从而实施连续反应。

将所得反应产物过滤，水洗、并悬浮于水中，以形成浆料。在所制得的浆料中滴加 3.0M 氢氧化锂水溶液，其量要使 $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ 的原子
15 比成为 1.05。随后，将反应混合物喷雾干燥。将所得干凝胶置于氧化铝舟内，并在管式炉(TF-630 型、山田电气公司产品)内，在氧气氛下，在 750 °C 加热 10 小时，然后，在研钵内粉碎，得到粉末状的 $\text{LiNi}_{0.800}\text{Co}_{0.150}\text{Mn}_{0.050}\text{O}_2$ 。

比较例 4(与实施例 5 相对应的干法)

20 将 1.00 摩尔氢氧化锂、0.80 摩尔氢氧化镍、0.10 摩尔氢氧化钴和 0.01 摩尔的氢氧化铝在干燥状态下充分混合，并在研钵内粉碎并制成直径 14mm × 厚 2mm 的颗粒将所得颗粒在氧气氛下 750 °C 加热 48 小时。

加热产物的化学组成是 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ 。

比较例 5(与实施例 8 相对应的干法)

25 将 1.00 摩尔氢氧化锂、0.79 摩尔氢氧化镍、0.165 摩尔氢氧化钴、0.025 摩尔的氢氧化铝和 0.02 摩尔硼酸在干燥状态下充分混合并在研钵内粉碎然后粒化成直径 14mm × 厚 2mm 大小颗粒，将所得颗粒在氧气氛下，在 750 °C 下加热 48 小时。

加热产物的化学组成是 $\text{LiNi}_{0.79}\text{Co}_{0.165}\text{Al}_{0.025}\text{B}_{0.02}\text{O}_2$ 。

30 将实施例 8 ~ 11 中所得的复合氧化物的粉末 X-射线衍射图样分别示于图 10 ~ 13。从其中可见，在每个方法中都未看到基于副产物的任何峰，并且证实复合氧化物具有均匀掺杂的层状结构。

而且, 就上述这些复合氧化物分别测定其三价(Ni + Co)比值和物理性能、诸如: BET比表面积、以粉末 X-射线衍射所得的(003)/(104)和(006)/(101)的峰值强度比, 结果示于表 5。将表示实施例 8 复合氧化物的初生颗粒的 SEM 照片($\times 1,500$ 倍放大)示于图 14; 将表示实施例 10 复合氧化物的初生颗粒的 SEM 照片($\times 1500$ 倍放大)示于图 15; 将表示实施例 11 复合氧化物的初生颗粒的 SEM 照片($\times 1,500$ 倍放大)示于图 16。示于各照片下部的标度单位“-”线表示 $10\mu\text{m}$ 。

三价(Ni + Co)比值和 BET 比表面积的测定是按照实验例 2 和 3 分别测定的。

10

表 5

号	在(Ni + Co)中 三价的比例(%)	BET m^2/g	(003)/(104) 的比值	(006)/(101) 的比值
实施例 8	100.0	0.44	1.330	0.105
实施例 9	100.0	0.62	1.236	0.102
实施例 10	99.8	0.57	1.311	0.114
实施例 11	99.9	0.69	1.334	0.099

从表 5 可见, 上述实施例的每一复合氧化物具有充分满足在后面所附权利要求内所规定的范围的物理性能。

此外, 表 6 给出了电池试验(充放电试验), 它是按照实验例 4 方法分别使用实施例 5 ~ 11 和比较例 4 ~ 5 的复合氧化物进行的, 以评价初始放电容量(mAh/g)、在第 100 循环的放电容量(mAh/g)以及在第 100 循环的放电容量降低率(%)。

15

表 6

号	初始放电容量 (mAh/g)	在第 100 循环的放 电容量(mAh/g)	在第 100 循环的放电容 量的降低率(%)
实施例 5	173	161	7.2
实施例 6	176	165	6.4
实施例 7	176	165	6.0
实施例 8	185	177	4.3
实施例 9	186	180	3.2
实施例 10	176	169	4.2

实施例 11	159	147	7.6
比较例 4	148	111	24.7
比较例 5	139	98	29.6

从表 6 可看出：当与示于表 3 的比较例 3 的复合氧化物相比时，锂镍钴复合氧化物随着其含铝量的增加以及相应地随着含 Co 量的降低而其初始放电容量降低，并且通过硼的加入可改进循环特性。而且，可了解到当与加入 Al 的情况相比时，Fe 的加入显示出初始放电容量有一个大的降低趋势。然而，与比较例 4 和 5 相比，本发明的复合氧化物在初始电容量和循环性能方面都具有优越性。

从以上结果可知，尽管 Al 的加入在使所用贵重的 Co 量下降方面具有意义，但是，它在电池性能方面有负作用。然而，以迄今为止所用阳极作为锂离子蓄电池的材料时具有热稳定性问题。另一方面，本发明的复合氧化物对于热稳定性方面具有良好的改进效果。

有一个方法可以作为阳极材料热稳定性的指标，对于处在充电状态下的阳极材料进行差热分析，并测定其在发生氧放出时的放热温度。然后，对由本发明制得的复合氧化物，按照实验例 5 的方法进行热稳定性试验，其结果示于表 7。

表 7

号	在发生氧放出时的放热峰温度(°C)
实施例 1	215
实施例 2	212
实施例 3	218
实施例 4	220
实施例 5	236
实施例 6	253
实施例 7	253
实施例 8	252
实施例 9	249
实施例 10	236
比较例 2	198



从表 7 可见，与比较例 2 的复合氧化物相比，将 Al 加入到锂镍钴复合氧化物中，引起发生氧放出时的放热温度的升高，进而如实施例 6 和 7 中的大原生颗粒造成放热温度升高，因此，能改进热稳定性。

如上所述，本发明的锂镍钴复合氧化物，特别是当电池运行时用 Al 和 5 /或 B 作为固溶体完全掺杂的是令人满意的蓄电池阳极材料。

实验例 1

施氏方法(scherrer's method):

由于结晶大小的均匀性和在晶体中没有应变，所以本法是根据基于衍射图样的宽度仅依赖于结晶大小的假设的下方程式 1 来计算结晶大小:

$$10 \quad D_{hkl} = (k \lambda) / (\beta \cos \theta) \quad (\text{方程式 1})$$

其中， D_{hkl} (埃)代表在垂直于面(hkl)方向的结晶大小， λ (埃)是 X-射线的波长， β (rad)是衍射图样的宽度， $\theta(^{\circ})$ 是衍射角， k 是常数。

实验例 2

测定三价(Ni + Co)的方法

15 三价(Ni + Co)比值表示三价(Ni + Co)对总(Ni + Co)的百分比值，是通过氧化-还原滴定法测定的。将 0.2 克试样溶解于 0.25MFeSO₄-3.6M H₂SO₄ 溶液中，在该溶液中加入 2ml 浓磷酸，用 0.1N KMnO₄ 溶液滴定上述混合物。以同样方法作空白试验。用下列方程式计算三价(Ni + Co)%，在该方程式中， f 代表 0.1N KMnO₄ 溶液的系数， X_0 是空白试验的滴定度 20 (ml)， X 是试样的滴定度(ml)， m 是试样的量(g)， A 是镍含量(%), B 是 Co 含量(%):

$$\text{在试样中的三价(Ni + Co)比(\%)} = 10f(X_0 - X) / m(A/5.871 + B/5.893)$$

实验例 3

测定 BET 比表面积的方法

25 将试样在 30 % 氮和 70 % 氮混合气体流下加热以脱气，随后，使用“MONOSORB”(一种 Yuasa Ionics 有限公司的产品)，按照 BET 一点连续流动方法测定比表面积。

实验例 4

电池试验方法

30 将锂镍复合氧化物、作为传导介质的乙炔碳黑和作为粘合剂的四氟乙烯混合，以 88:6.0:6.0 重量%的比混合。随后，将混合物在不锈钢筛上加压

模制，从而获得每一具有直径 18mm 的颗粒。将所得丸粒在 200 °C 干燥 2 小时，并用作阳极材料。

5 作为阴极材料使用加压粘结到不锈钢衬底上的轧制锂金属片，作为隔膜使用聚丙烯所制多孔膜(“Cell Guand 2502”)和玻璃滤器-纸滤器。使用的电解液是将 1M LiCeO₄ 溶解于碳酸亚乙酯/二甲基甲氧基乙烷(1:1 重量比)的混合物中。从构成试验电池(半开放型电池)起到试验完成的全部操作都是在一氩置换的干燥箱中进行的。锂电池的充电和放电是在恒定电流密度 0.4mA/cm² 下，在将电压控制在 3.0V 到 4.3V 之间下进行的。

实验例 5

10 热稳定性试验:

15 电池是以类似于实验例 4 相似方法制备，充电是在恒定电流密度为 0.4mA/m² 下，直到其达到 4.4V 为止。充电完成后，将电池卸开，取出阳极。将阳极板用电解液洗涤，并在真空下干燥。将干燥的阳极材料放到差热分析仪中、在氮气流下，在加热速率为 2 °C/min 时测定发生氧放出时的放热峰值温度。

如以上所解释的，按照本发明可提供一种以通式(I)所代表的新型复合氧化物:



20 并且，该复合氧化物可作为具有优越充放电循环特性的蓄电池的阳极活性材料，因此，与迄今已知 LiNiO₂ 相比，甚至在增加循环数情况下也能保持高电池容量；该复合氧化物在高温下还具有改进的循环性能(稳定性)。

还有，由于再加入以 M 代表的金属，可将贵重 Co 的用量压到最低，从成本方面考虑，这也是有利的。

说明书附图

图 1

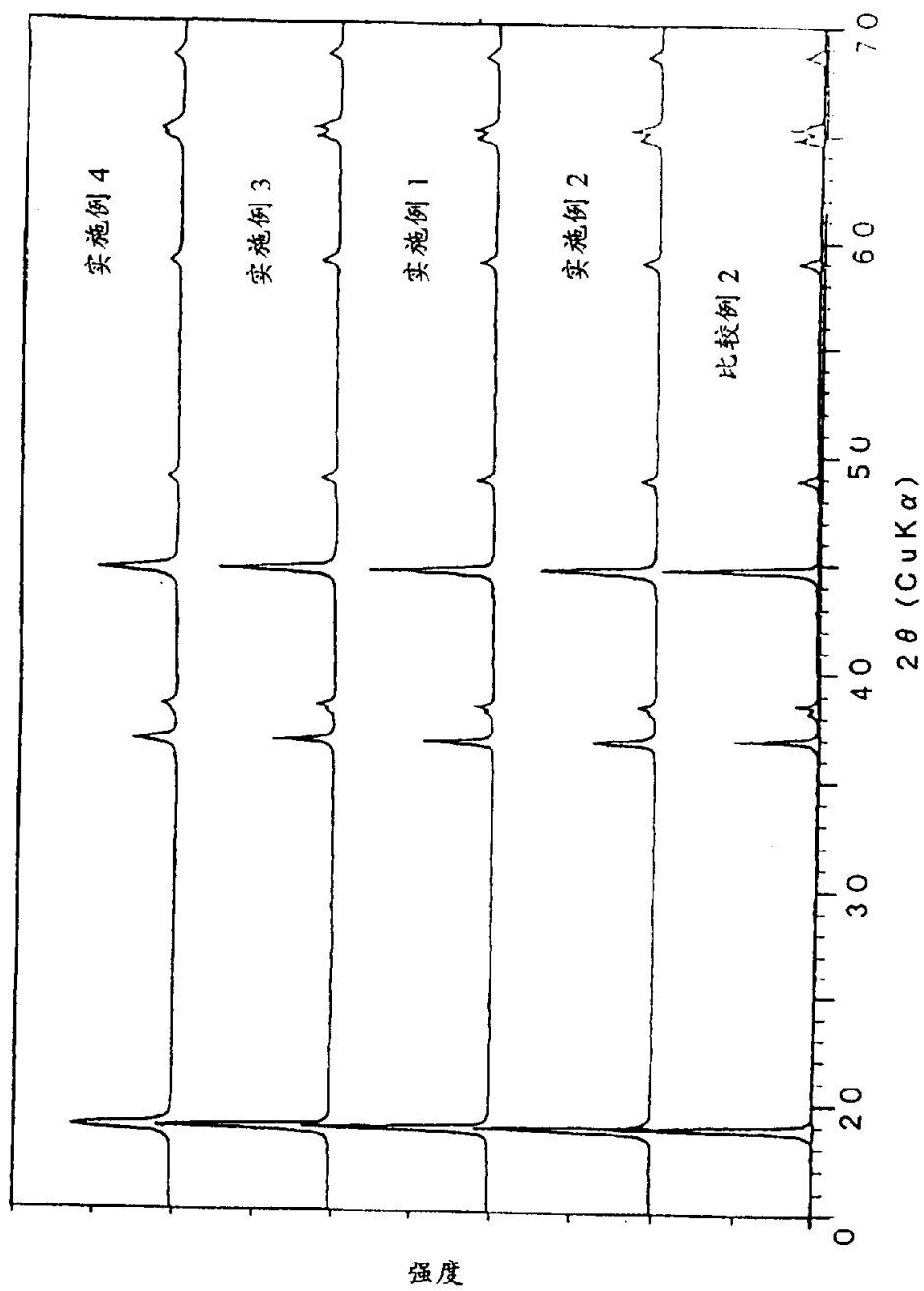


图 2



图 3

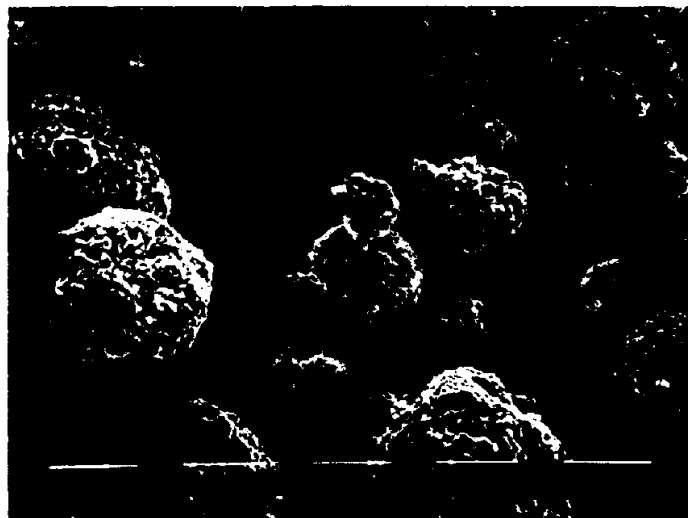
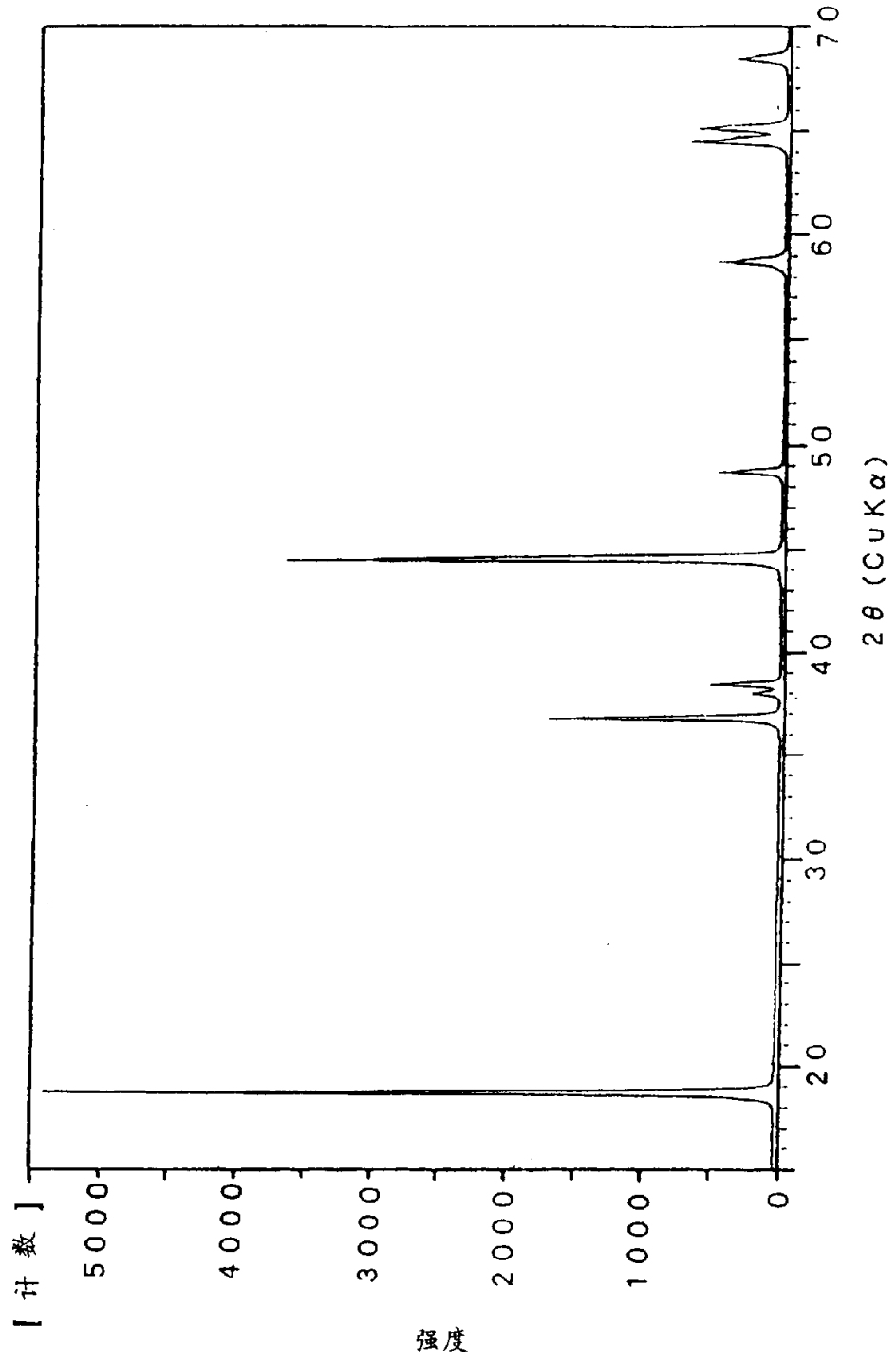


图 4



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

图 5

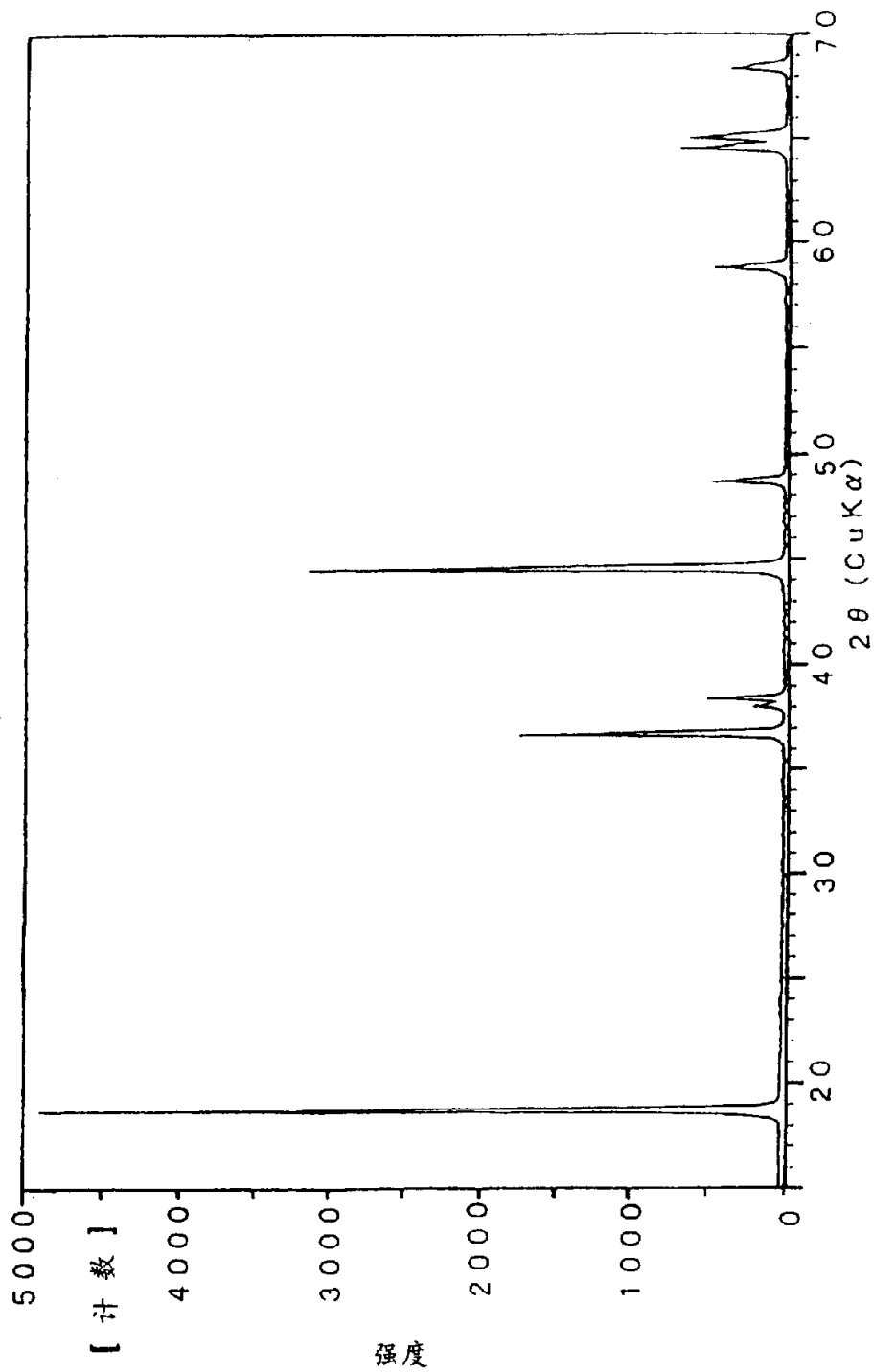


图 6

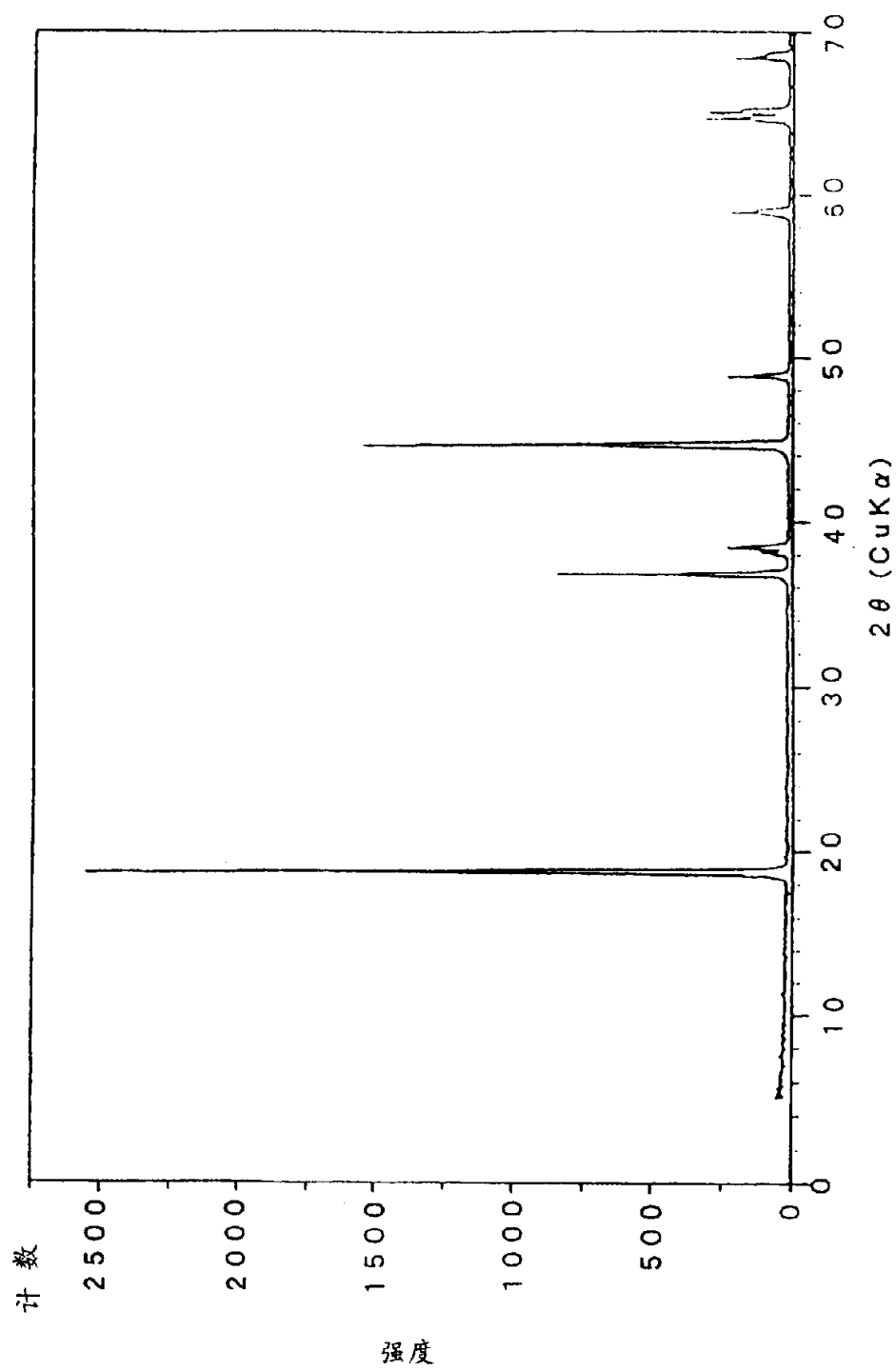


图 7



图 8

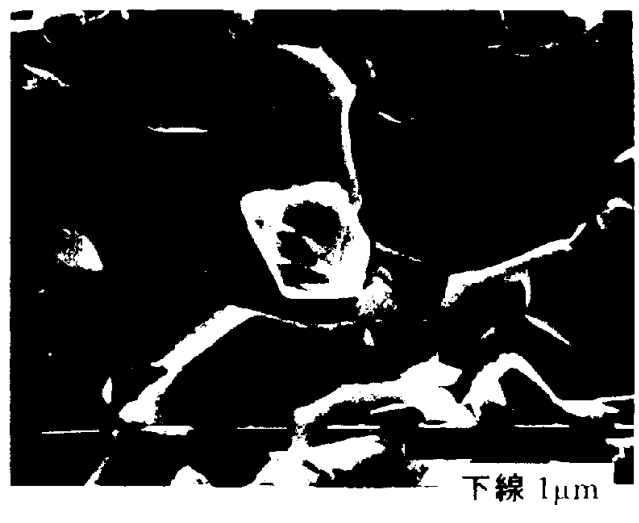


图 9



图 10

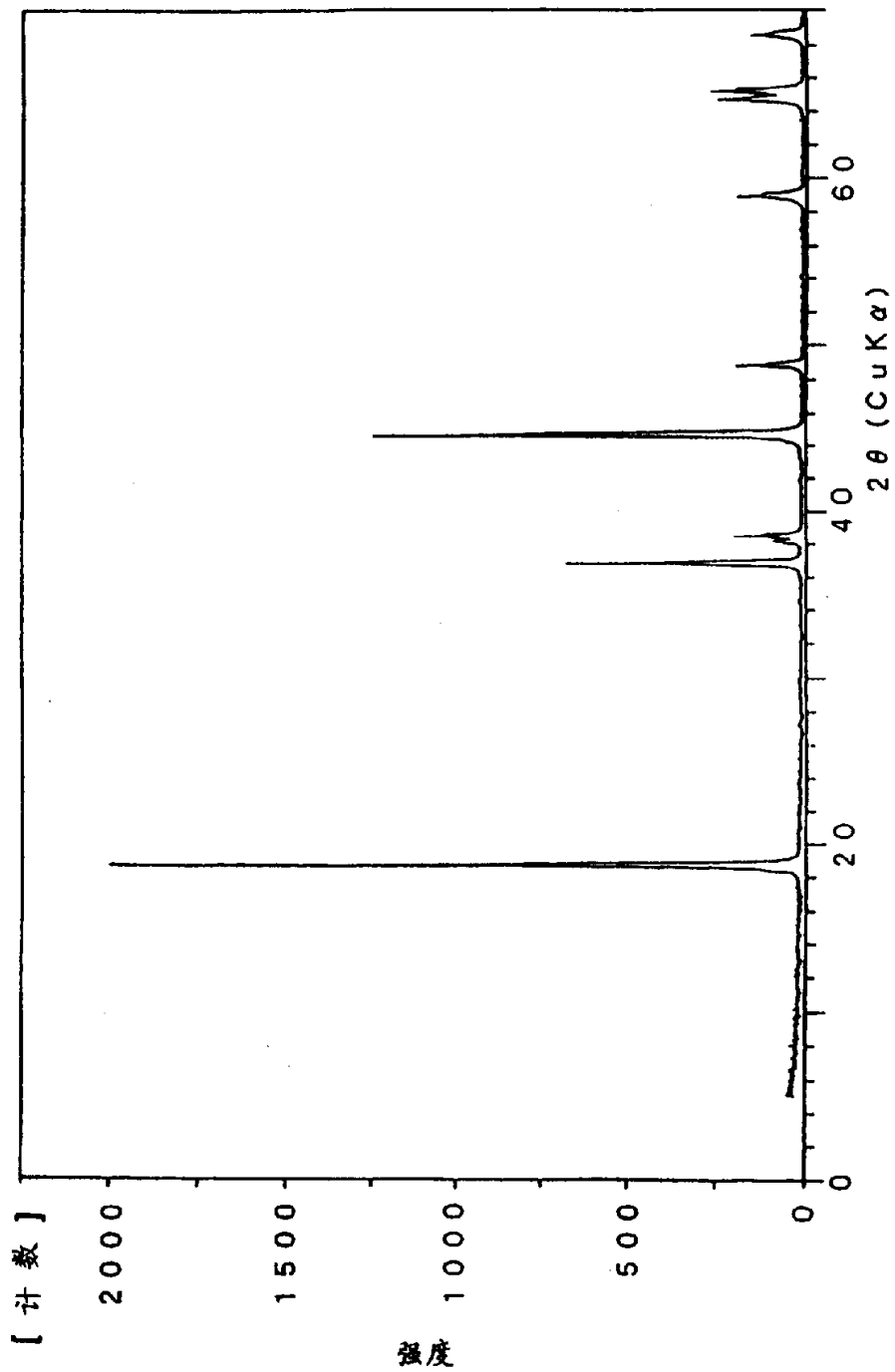


图 11

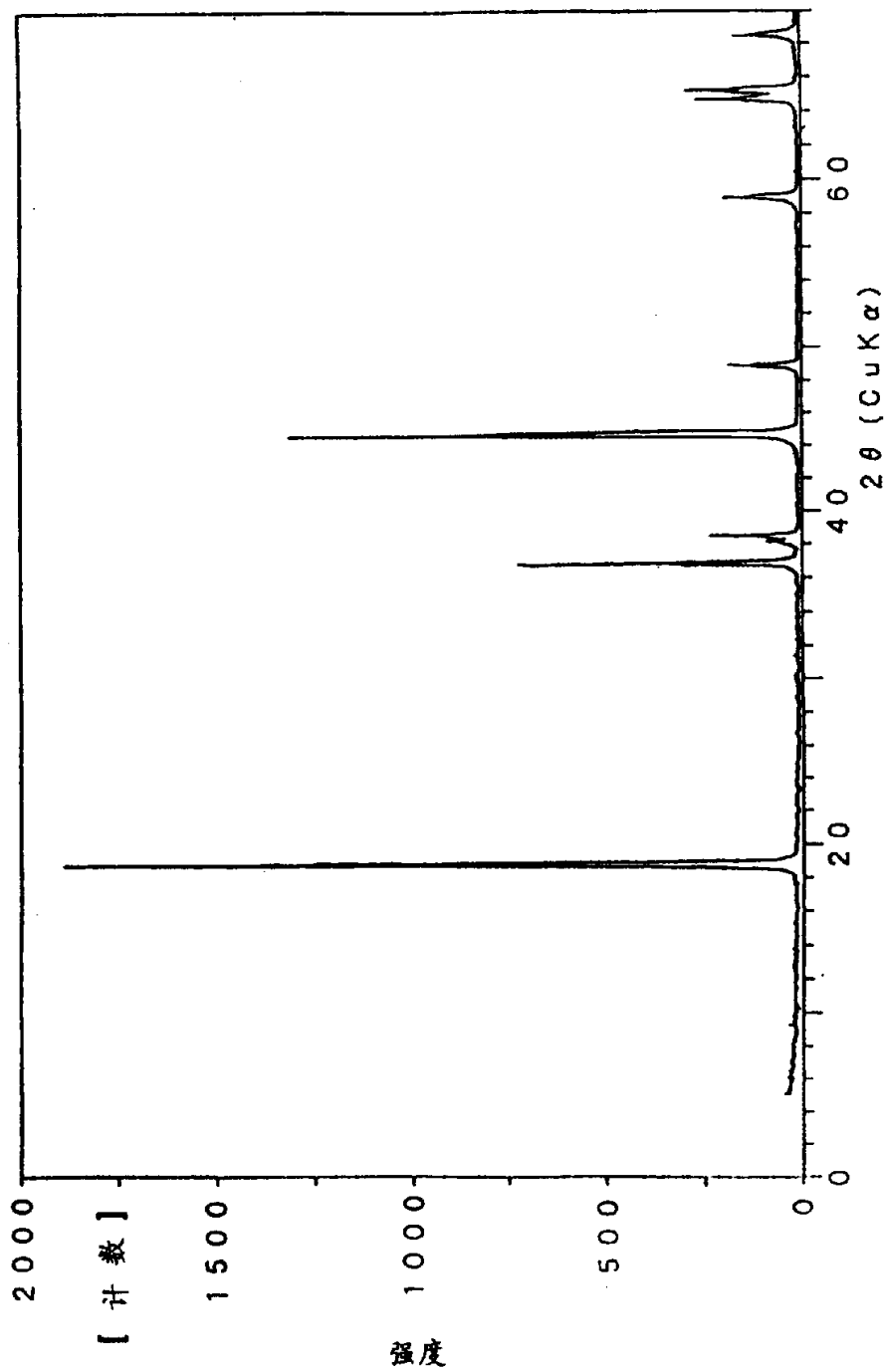


图 12

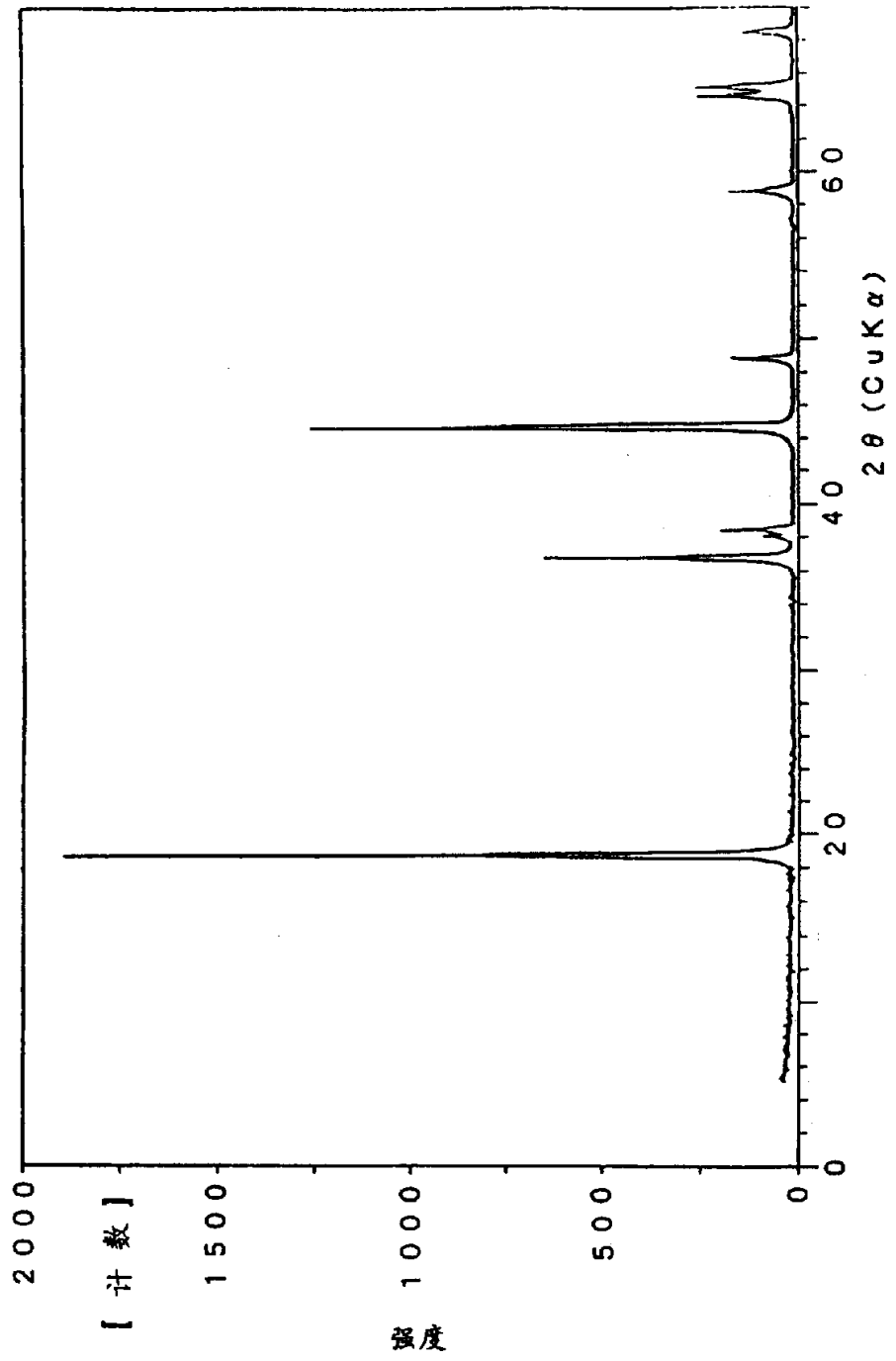


图 13

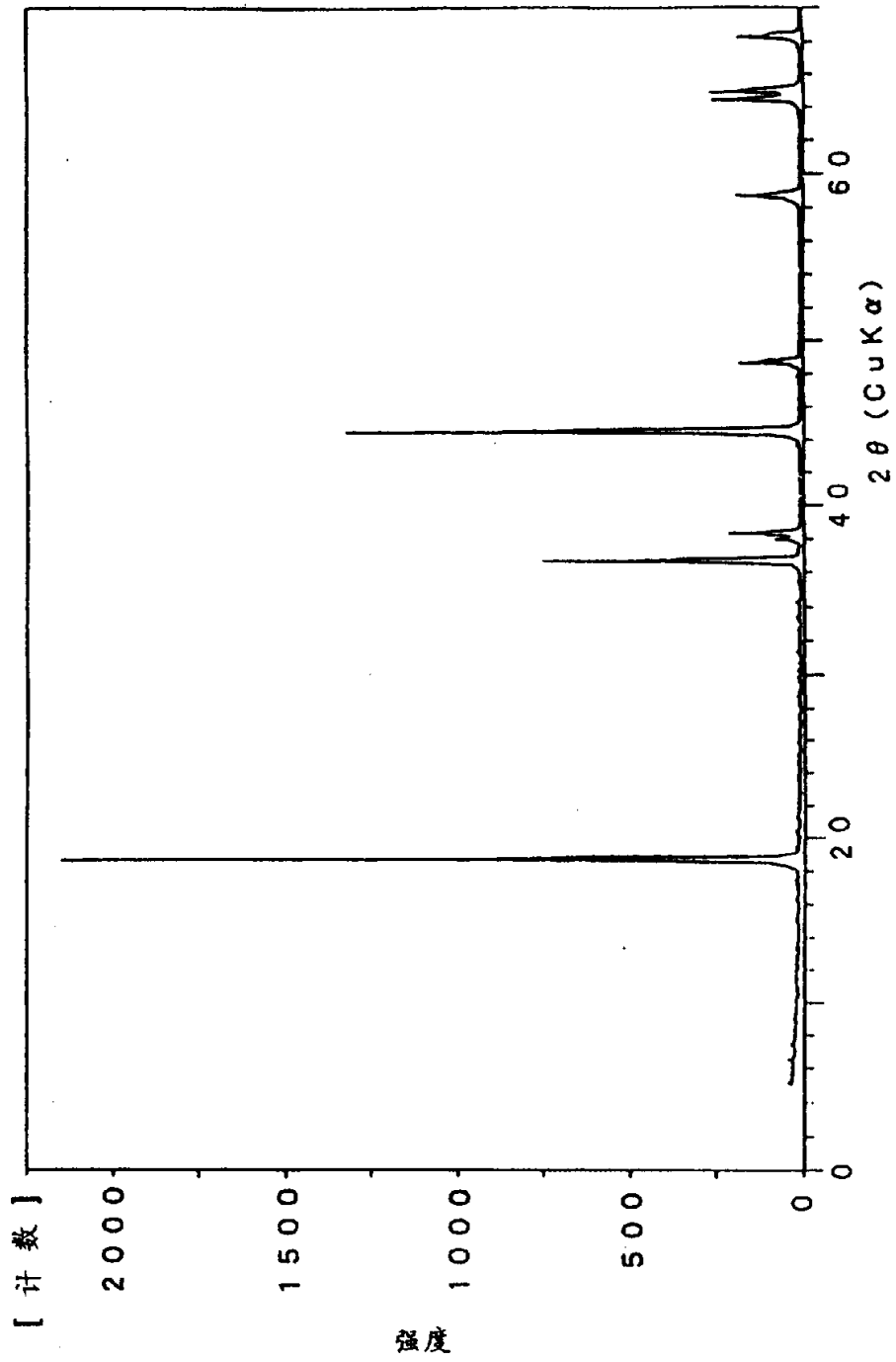


图 14

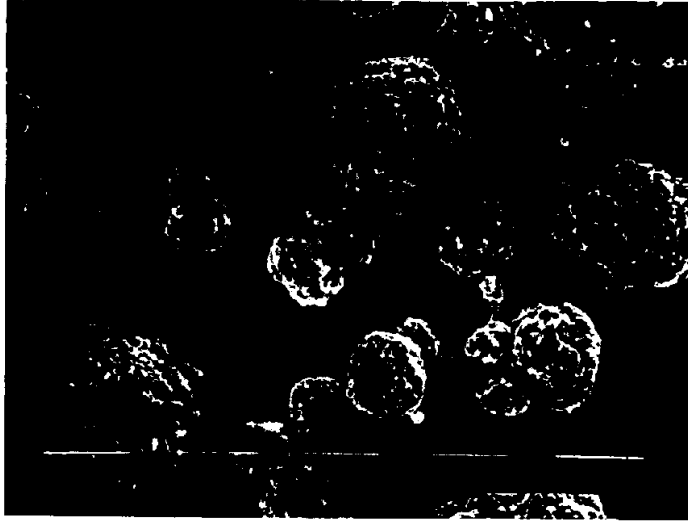


图 15



图 16

