

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01D 15/00

H01M 4/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97117013.4

[45] 授权公告日 2001 年 9 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1071708C

[22] 申请日 1997.9.23

[21] 申请号 97117013.4

[30] 优先权

[32] 1996.9.24 [33] JP [31] 274185/1996

[73] 专利权人 日本电池株式会社

地址 日本京都市

[72] 发明人 哈利勒·阿米涅 安田秀雄 藤田雄耕

[56] 参考文献

EP0554649 1993. 8. 11 C01B624

EP0730314 1995. 3. 3 H01M448

JP5612576 1981. 1. 8 H01M408

审查员 左嘉勋

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

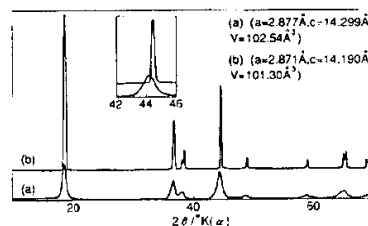
代理人 丁业平

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 2 页

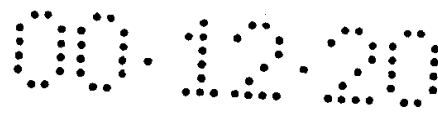
[54] 发明名称 锂二次电池的正极活性材料的生产方法

[57] 摘要

将锂化合物和含有过渡金属如 V、Cr、Mn、Fe、Zn 和 Co 的氢氧化正镍悬浮在水中或有机溶剂中,并通过水热法使所得的溶液在高压釜中相互反应,以此来合成含过渡金属的镍酸锂。



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



权 利 要 求 书

1. 锂二次电池的正极活性材料的生产方法，该方法包括下列步骤：

5 将锂化合物、镍和除镍之外的过渡金属的复合氢氧化物溶解在或悬浮于有机溶剂或水中；以及

通过水热法使所述的组分在加压的高压釜中反应以制备 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ 。

10 2. 按照权利要求 1 的锂二次电池的正极活性材料的生产方法，其中所述的过渡金属包括 V、Cr、Mn、Fe、Zn 和 Co 中的至少一种。

3. 按照权利要求 1 或 2 的锂二次电池的正极活性材料的生产方法，其中所述的锂化合物包括锂的无机盐、氢氧化物或有机盐。

15 4. 按照权利要求 1 中所述的锂二次电池的正极活性材料的生产方法，其中化学式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ 中的 x 满足 $0.05 < x < 0.5$ 。

20 5. 按照权利要求 1 中所述的锂二次电池的正极活性材料的生产方法，其中所述的有机溶剂是乙醇、甲醇、丙酮和乙腈中的至少一种。

6. 按照权利要求 1 中所述的锂二次电池的正极活性材料的生产方法，其中在所说的通过水热法进行反应的反应步骤中，反应温度在 $105 - 250^\circ\text{C}$ 的范围内。

25 7. 按照权利要求 1 中所述的锂二次电池的正极活性材料的生产方法，其中在所说的通过水热法进行反应的反应步骤中，反应压力在 $10 - 500$ 大气压的范围内。

说明书

锂二次电池的正极活性材料的生产方法

5 本发明涉及使用有机电解质溶液、聚合物电解质或无机固体电解质的锂二次电池的正极活性材料的生产方法。

10 目前，被称作锂离子二次电池的电池已被付诸于实践。该电池的负极采用碳材料，其正极采用钴酸锂(LiCoO_2)，并用有机电解质溶液做电解液，所述的钴酸锂是具有层状结构的嵌锂化合物。因为该电池具有极高的能密度，该电池被用在了各种各样的便携式电子设备中。钴酸锂作为正极活性材料具有几个好处如：其操作电位高，相对于 Li/Li^+ 达4V；其实际的比容量高，达约150mAh/g；而且其循环可逆性好。然而，钴非常昂贵，因为其在自然界中储量有限。因此，较便宜的镍酸

15 锂(LiNiO_2)可作为钴酸锂的替代物。

与钴酸锂类似，镍酸锂具有属于空间群 $R\bar{3}m$ 的六方晶层状结构。镍酸锂的电位相对于 Li/Li^+ ，为约4V，而其实际的比容量为约200mAh/g，该值比钴酸锂的还高。当将该物质用作正极时，在充电和放电期间就会发生多阶段的过程，电池电位显示4个平级期，表示由于几种结构的转变导致了四相反应，例如，在固态离子(Solid State Ionics), 44, 87(1990)中所报道的。结果，该电池的电化学性能随着循环的进行而下降得极快。相应地，虽然比容量在起始时很大，为约200mAh/g，但随着充/放电的反复进行，它就会大大地下降。在

20 充电和放电曲线中，所述的结构转变发生在电位曲线上的四个平缓阶段。

为了抑制充电和放电时的结构转变，以其它元素代替一部分的镍是有效的。例如，用钴代替镍在化学快讯(Chem. Express), 6, 161(1991)中已有报道。在该方法中，采用了高温固相烧结法，其中

30 将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 LiOH 的水溶液混合；并使所得的混合物于90℃预先干燥；然后于800℃在空气中进行烧结。再者，在固态离子(Solid State Ionics), 57, 311(1992)中还有用锰代替一部分镍的报道。在第36届电池讨论会的研讨纪要(36th Battery Discussion Meeting Lecture Summary), 9, 17, (1995)

35 中亦有用碱土金属如Mg、Ca、Sr、Ba等代替一部分镍(代替的比

率在0.05-0.10之间)的报道。无论哪种情况,与采用纯的 LiNiO_2 的情形相比,充、放电容量的衰减均得到了限制。但是,还存在着起始比容量相对较低的问题。

5 一般说来,当在约 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 采用高温固相烧结法时,由于锂的蒸发,比容量通常变低,至使化学计量的活性材料不容易获得。在该固相烧结法中,应降低烧结温度以便避免锂在高温时蒸发。然而,这样却不能成功地得到镍酸锂。为了对这一点加以改进,采取了有效的对策。在该对策中,用镍和钴的复合氢氧化物而不是镍和钴的各自的盐来作原料,例如,第36届电池讨论会研讨纪要(1995)第65页所述的,也就是说,10 虽然镍盐和钴盐一般是二价盐,但是,必须把Ni和Co氧化成三价,以便合成由 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 代表其组成的含钴镍酸锂。在低温时不能将Ni和Co从二价氧化到三价。相反,如果Ni和Co是以复合氢氧化物($\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{OOH}$)的形式提供的,那么当使氢氧化物($\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{OOH}$)与锂化合物反应时,既使在 $400-500\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温下也会15 产生 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$,因为Ni和Co都是三价的了。

在低温固相烧结法中,当把硝酸锂用作锂化合物时,可获得 190 mAh/g 的很高的比容量;而当使用氢氧化锂时,获得的比容量不高于约 160 mAh/g 。这是因为硝酸锂在约 $253\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下熔融,然后易于与氢氧化物起反应;而当使用氢氧化锂时,没有熔融发生。如上所述,在改善比容量方面,硝酸锂是极好的材料,但也它有缺点,因为在固相烧结过程中会产生有害的 NO_x 气体。而且,当把氩气(80%)和氧气(20%)的混合气体用作烧结过程的保护气体时,可获得高的比容量。然而,在使用空气的情况下,因为由于二氧化碳的存在至使产生了杂质碳酸锂,引起了比容量降低的问题。20 25

另一方面,作为锂二次电池的活性材料的合成方法,采用了被称作水热法的方法,在该方法中,例如可使反应在不高于 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 的低温下及在高压下进行。然而,到目前为止,水热法,例如,通过采用离子化合物和氢氧化锂作原料还只用来合成 LiFeO_2 (固态离子(Solid State Ionics), 79, 1369(1995))和合成 LiMnO_2 (首届电化学材料科学研讨会进展(Proc. First Scientific Workshop For Electrochem. Materials), P.75(1996))。30

35

如上所述,合成被其它元素部分取代了的镍酸锂 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$



的方法不能同时满足：(A)高比容量，(B)在合成期间无 NO_x 气体的产生以及(C)在合成期间采用空气作为保护气体。

5 本发明的目的在于提供镍酸锂正极活性材料的生产方法，所述的正极活性材料其比容量大并且在充/放电循环期间没有相变发生。

在根据本发明的方法中，镍和除镍之外的任何过渡金属的复合氢氧化物(Ni_{1-x} Me_xOOH)和锂化合物在高压釜中，在 105°C-250°C 的低温和高压下通过水热法互相发生反应，以此来合成 LiNi_{1-x} Me_xO₂。

10 本发明提供了生产含有过渡金属镍酸锂的方法，该镍酸锂在低温空气中不随着充/放电循环而发生相变，并表现出高的比容量。该合成方法不仅具有优点，即该方法采用了空气而没有 NO_x 气体的产生，而且该合成法具有极大的工业价值，即可大大节约常规高温烧结中由电炉所消耗掉的电能，因为该方法是低温合成法。

在本申请所附的附图中：

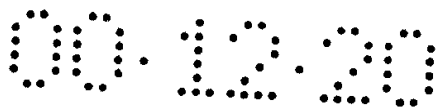
20 图 1 是 X-射线分析曲线，其中曲线(a)表示按照本发明的正极活性材料的 X-射线分析曲线，(b)表示按照常规方法的正极活性材料的 X-射线分析曲线。

图 2 是正极充/放电的特征曲线图，其中(a)是按照本发明的正极的充/放电特征曲线，(b)是按照常规方法的正极的充/放电特征曲线。

对本发明详细说明如下：

25 当复合氢氧化物和锂化合物的水溶液或复合氢氧化物及锂化合物在有机溶剂中的悬浮液放到高压釜中，在 105°C-250°C 的温度范围内加热，加热期间对高压釜内的物质施加 10-500 个大气压的压力，通过该水热反应，含有除镍以外的其它任何金属的镍酸锂(Ni_{1-x} Me_xO₂)就会相对容易地产生。在上述情况下，在高压釜中不是总需要氧气气氛。而且，
30 即使在把氢氧化物用作了锂化合物的情况下，该反应不仅能进行，而且反应温度是很低的，以至于即使将硝酸盐用作锂化合物，也不产生 NO_x 气体。虽然还未充分弄清水热反应的机理，可想到的是该反应是一种离子交换反应，如 Ni_{1-x} Me_xOOH+Li→LiNi_{1-x} Me_xO₂+H⁺。

35 把碱性氢氧化物加入到镍盐和除镍以外的任何过渡金属盐的水溶液混合物中，以此来产生镍和除镍之外的过渡金属的共沉淀复合氢氧化物，



所说的除镍之外的过渡金属例如为钒、铬、锰、铁或钴。然后，例如，使碱性的过二硫酸盐(碱性水溶液)作用于所得的共沉淀复合氢氧化物，来氧化该共沉淀的复合氢氧化物，以得到氢氧化物复合物。过渡金属的含量 x 可在 0.05-0.5 的范围内。

5

可将无机盐、氢氧化物或任何有机酸如乙酸、草酸、柠檬酸、酒石酸、丙酸等的盐用作锂盐。此外，虽然水是锂盐最合适的溶剂，但是有机溶剂如甲醇、乙醇、丙醇和乙腈等或有机溶剂和水混合的混合溶剂也可以有效地使用。

10

通过已知的方法，将所获得的 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ 与作为导电材料的碳粉或金属粉以及粘合剂一起形成电极。当把该电极用作锂二次电池的正极时，充/放电曲线表明，电位变化单调，说明只发生了一种相变。因此，循环寿命得以延长。

15

下面对本发明的实施例进行详细描述。

实施例 1

将镍和钴的复合氢氧化物 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{OOH}$ 和超过化学计量学计量的过量的氢氧化锂悬浮在水中。将该悬浮液放入高压釜中。该高压釜在 170°C 下加热 3 天。在本实例中，将高压釜内部的压力设置在 10-200 大气压的范围内。然后，以水洗涤所得的反应产物，并在 90°C 下干燥。由此得到的该样品的 X-射线衍射图谱如图 1 中的(a)线所示。便于比较，将采用同样的原料、通过传统的高温固相反应法制得的样品的 X-射线衍射图示于图 1 中，如(b)线所示。

20
25

30

从图 1 中可明显看出，两种样品均为 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ ，具有六方晶层状结构。本发明样品的点阵参数为 $a=2.877$ 埃、 $c=14.299$ 埃以及 $v=102.54$ 立方埃，而根据传统方法制得的样品的点阵参数为 $a=2.871$ 埃、 $c=14.190$ 埃以及 $v=101.30$ 立方埃。根据本发明制得的样品的 C-轴参数比根据传统方法的样品的 C-轴参数大。因此，在根据本发明的样品中，层间距离大，这样锂离子可容易地被提取出来并容易地重又嵌回其中。而且，镍离子不会位移到锂离子位点，因为该物质是在低温下通过离子交换工艺制备的，这样相变几乎不发生。

35

接着，将由上述方法制得的 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 、作为导电剂的5%的乙炔黑和作为粘合剂的5%的聚偏氟乙烯的n-甲基-2-吡咯烷酮溶液(浓度为3%)相互混合，形成糊状物。将所得的糊状物涂施到作为集流网的铝网上，然后在250℃下干燥，以此来形成大小为25 × 25(mm)的电极。该电池包括用作正极的钴镍酸锂($\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$)、用作对电极的金属锂和电解质溶液，所述的电解质溶液由溶解在碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯混合溶剂中的1M LiClO_4 溶液组成。对该电池进行了测试。需附带说明的是，金属锂被用作参照电极。

图2显示的是第一轮充/放电曲线，(a)代表根据本发明的正极的充/放电曲线，(b)代表根据传统方法的正极的充/放电曲线。在两种情况下，充/放电曲线的电位变化都是单调的。然而，显然的是，根据本发明所制备的正极的比容量(175mAh/g)比根据传统方法制备的正极的比容量(120mAh/g)大得多。而且，当以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度对两种电极进行测试时，充电终止电位为4.1V(参照锂电极)而放电终止电位为3.0V，两电极在第50周充/放电循环后均表现出初始容量的98%。

实施例2

用复合氢氧化镍锰 $\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{OOH}$ 代替实施例1中的复合氢氧化物 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{OOH}$ 。向硝酸镍和硝酸锰水溶液的混合物中加入氢氧化钠，使复合氢氧化物沉淀，在此之后向其中加入过二硫酸盐的氢氧化钠溶液，以此来制备氢氧化物。然后，把氢氧化镍锰复合物和与前者等当量的醋酸锂分散于500ml的乙醇溶液中，并使所得的分散液在高压釜中于220℃进行水热反应。结果，得到了 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 。该活性材料的比容量为172mAh/g。

图 1

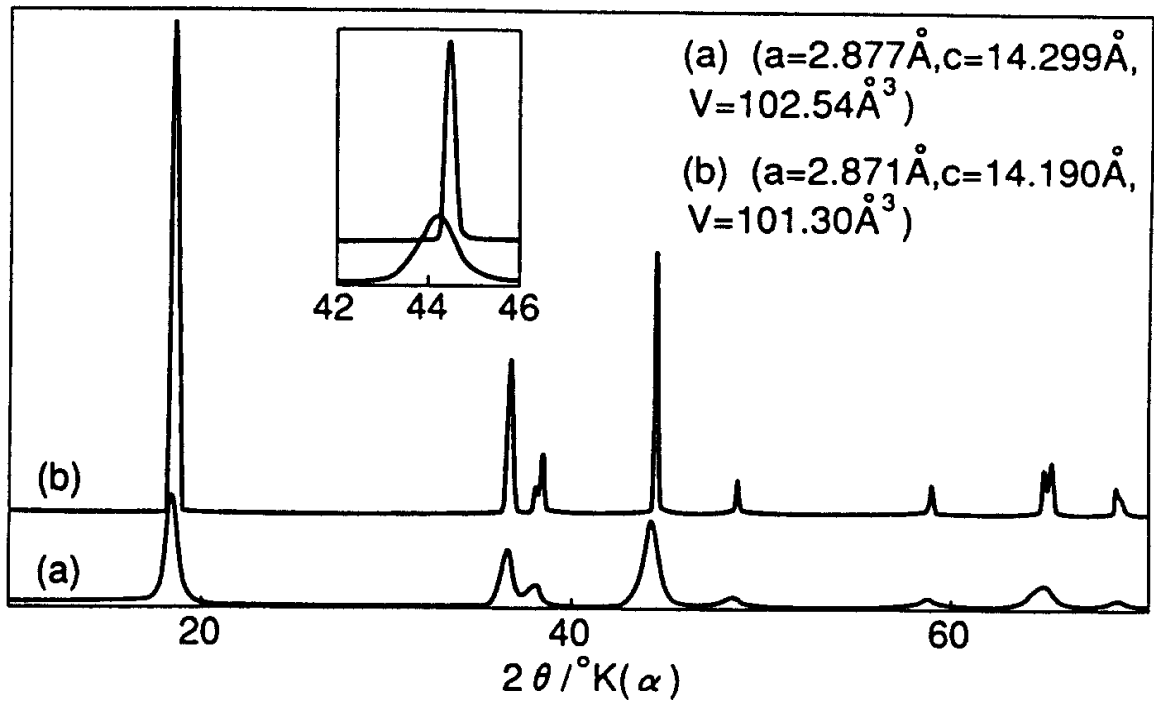


图 2

