



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201225392 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100126498

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 27 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/525 (2010.01)*

H01M4/505 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/12/03 日本

JP2010-270598

(71)申請人：J X 日鑛日石金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING & METALS
CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：小林俊介 KOBAYASHI, SHUNSUKE (JP)；梶谷芳男 KAJIYA, YOSHIO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 17 頁

(54)名稱

鋰離子電池用正極活性物質、鋰離子電池用正極、以及鋰離子電池

(57)摘要

提供一種具有良好電池特性之鋰離子電池用正極活性物質。鋰離子電池用正極活性物質係以下述組成式表示： $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{M}_y)\text{O}_{2+\alpha}$ (上述式中，M 為作為必須成份之 Co，及選自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Al、Bi、Sn、Mg、Ca、B 及 Zr 中之 1 種以上， $0 \leq x \leq 0.1$ ， $0 < y \leq 0.7$ ， $\alpha > 0$)，平均粒徑(D50)為 5 ~ 15 μm 。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201225392 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100126498

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 27 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/525 (2010.01)*

H01M4/505 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/12/03 日本

JP2010-270598

(71)申請人：J X 日鑛日石金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING & METALS
CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：小林俊介 KOBAYASHI, SHUNSUKE (JP)；梶谷芳男 KAJIYA, YOSHIO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 17 頁

(54)名稱

鋰離子電池用正極活性物質、鋰離子電池用正極、以及鋰離子電池

(57)摘要

提供一種具有良好電池特性之鋰離子電池用正極活性物質。鋰離子電池用正極活性物質係以下述組成式表示： $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{M}_y)\text{O}_{2+\alpha}$ (上述式中，M 為作為必須成份之 Co，及選自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Al、Bi、Sn、Mg、Ca、B 及 Zr 中之 1 種以上， $0 \leq x \leq 0.1$ ， $0 < y \leq 0.7$ ， $\alpha > 0$)，平均粒徑(D50)為 5 ~ 15 μm 。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種鋰離子電池用正極活性物質、鋰離子電池用正極、及鋰離子電池。

【先前技術】

鋰離子電池之正極活性物質，通常使用含鋰之過渡金屬氧化物。具體而言，為鈷酸鋰(LiCoO_2)、鎳酸鋰(LiNiO_2)、錳酸鋰(LiMn_2O_4)等，為了改善特性(高容量化、循環特性、保存特性、降低內部電阻、比率(rate)特性)或提高安全性而將該等複合化之技術不斷發展。對於車輛用或負載調平(load leveling)用等大型用途中之鋰離子電池，謀求與至今為止之行動電話用或個人電腦用不同之特性。

為了改善電池特性，先前使用各種方法，例如於專利文獻 1 中揭示有一種下述鋰二次電池用正極材料之製造方法，其特徵在於：將 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-\delta}$

($0.8 \leq x \leq 1.3$, $0 < y \leq 0.5$, M 表示選自由 Co、Mn、Fe、Cr、V、Ti、Cu、Al、Ga、Bi、Sn、Zn、Mg、Ge、Nb、Ta、Be、B、Ca、Sc 及 Zr 所組成之群中的至少一種元素， δ 相當於氧欠缺或氧過剩量，表示 $-0.1 < \delta < 0.1$) 之組成所示的鋰鎳複合氧化物通過分級機，以平衡分離粒徑 $D_h = 1 \sim 10 \mu\text{m}$ 分離成粒徑較大者與較小者，以重量比為 $0:100 \sim 100:0$ 摻合粒徑較大者與較小者。並且，記載有若根據該方法，即可輕易製造比率特性與容量各項平衡的鋰二次電池用正極材料。

[專利文獻 1]日本專利第 4175026 號公報

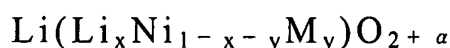
【發明內容】

專利文獻 1 中記載之鋰鎳複合氧化物係其組成式中之氧量過剩者，但即便如此，對於作為高品質之鋰離子電池用正極活性物質而言，仍然具有改善之餘地。

因此，本發明之課題在於，提供一種具有良好電池特性之鋰離子電池用正極活性物質。

本發明人經努力研究，結果發現正極活性物質之氧量與電池特性之間存在緊密之相關關係。即，發現當正極活性物質之氧量為某數值以上時，可獲得特別良好之電池特性。又，發現於氧量為某個值以上的正極活性物質中控制粉體的平均粒徑，藉此可獲得更加良好之電池特性。

以上述見解為基礎而完成之本發明，於一態樣中為一種鋰離子電池用正極活性物質，其係以下述組成式表示：



(上述式中，M 為作為必須成份之 Co，及選自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Al、Bi、Sn、Mg、Ca、B 及 Zr 中之 1 種以上， $0 \leq x \leq 0.1$ ， $0 < y \leq 0.7$ ， $\alpha > 0$)，

平均粒徑(D50)為 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 。

此處，「D50」係指以體積基準之累積分率(cumulative fraction)計相當於 50%之粒徑。

本發明之鋰離子電池用正極活性物質，於一實施形態中，平均粒徑(D50)為 $7 \sim 13 \mu\text{m}$ 。

本發明之鋰離子電池用正極活性物質，於另一實施形

態中，M 為選自 Mn 及 Co 中之 1 種以上。

本發明之鋰離子電池用正極活性物質，於再另一實施形態中，組成式中， $\alpha > 0.05$ 。

本發明之鋰離子電池用正極活性物質，於再另一實施形態中，組成式中， $\alpha > 0.1$ 。

本發明之鋰離子電池用正極活性物質，於再另一實施形態中，於粒度分布中，D90 為 $20\ \mu\text{m}$ 以下。此處，「D90」係指以體積基準之累積分率計相當於 90% 之粒徑。

本發明於另一態樣中為一種鋰離子電池用正極，其係使用有本發明之鋰離子電池用正極活性物質。

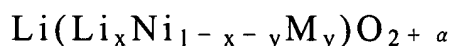
本發明於再另一態樣中為一種鋰離子電池，其係使用有本發明之鋰離子電池用正極。

根據本發明，可提供一種具有良好電池特性之鋰離子電池用正極活性物質。

【實施方式】

(鋰離子電池用正極活性物質之構成)

本發明之鋰離子電池用正極活性物質之材料，可廣泛使用適用作為一般鋰離子電池用正極用之正極活性物質的化合物，尤佳使用鈷酸鋰(LiCoO_2)、鎳酸鋰(LiNiO_2)、錳酸鋰(LiMn_2O_4)等含鋰之過渡金屬氧化物。使用上述材料而製作之本發明之鋰離子電池用正極活性物質係以下述組成式表示：



(上述式中，M 為作為必須成份之 Co，及選自 Sc、Ti、

V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Al、Bi、Sn、Mg、Ca、B 及 Zr 中之 1 種以上， $0 \leq x \leq 0.1$ ， $0 < y \leq 0.7$ ， $\alpha > 0$ ）。

鋰離子電池用正極活性物質中之鋰相對於全部金屬的比率為 $0.9 \sim 1.2$ ，此係由於若未達 0.9 ，則難以保持穩定之結晶構造，若超過 1.2 則變得無法確保電池之高容量。

本發明之鋰離子電池用正極活性物質之氧，於組成式中如上述，係表示為 $O_{2+\alpha}$ ($\alpha > 0$)，過剩地含有，當用於鋰離子電池之情形時，容量、比率特性及容量保持率等電池特性變得良好。又，藉由過剩地含有氧，可充分進行製造過程中之燒成，因此，粒子形狀或大小會均一化。此處，關於 α ，較佳為 $\alpha > 0.05$ ，更佳為 $\alpha > 0.1$ 。

本發明之鋰離子電池用正極活性物質係由一次粒子、一次粒子凝聚而形成之二次粒子、或一次粒子及二次粒子的混合物所構成。該等一次粒子、一次粒子凝聚而形成之二次粒子、或一次粒子及二次粒子的混合物之平均粒徑(D50)為 $5 \sim 15 \mu m$ 。若平均粒徑(D50)為 $5 \sim 15 \mu m$ ，則會成為不均被抑制之粉體，而可在鋰離子電池之電極製作時均勻地塗佈活性物質，進而可抑制電極組成之不均。因此，於使用於鋰離子電池時，比率特性及循環特性變得良好。平均粒徑(D50)較佳為 $7 \sim 13 \mu m$ 。

本發明之鋰離子電池用正極活性物質之粒度分布中，D90 為 $20 \mu m$ 以下。若 D90 為 $20 \mu m$ 以下，則粒子間之反應的不均會變小，而可達到比率特性及循環特性提升之效果。D90 較佳為 $13 \sim 20 \mu m$ 。

(鋰離子電池用正極及使用其之鋰離子電池之構成)

本發明之實施形態之鋰離子電池用正極，例如具有下述構造：將混合上述構成之鋰離子電池用正極活性物質、導電助劑及黏合劑而製備成之正極合劑，設置於由鋁箔等構成之集電體的單面或雙面。又，本發明之實施形態之鋰離子電池，具備有上述構成之鋰離子電池用正極。

(鋰離子電池用正極活性物質之製造方法)

其次，詳細說明本發明之實施形態之鋰離子電池用正極活性物質的製造方法。

首先，製作金屬鹽溶液。該金屬為Ni，及選自Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Al、Bi、Sn、Mg、Ca、B及Zr中之1種以上。又，金屬鹽為硫酸鹽、氯化物、硝酸鹽、乙酸鹽等，尤佳為硝酸鹽。其原因在於：即便是以雜質的形態混入燒成原料中，亦可直接燒成，故可省去清洗步驟；硝酸鹽會作為氧化劑而發揮功能，具有促進燒成原料中之金屬之氧化的功能。預先調整金屬鹽中所含各金屬成為所欲莫耳比率。藉此，決定正極活性物質中之各金屬的莫耳比率。

其次，使碳酸鋰懸浮於純水，其後投入上述金屬之金屬鹽溶液而製作金屬碳酸鹽溶液漿料。此時，漿料中會析出微小粒之含鋰碳酸鹽。再者，於作為金屬鹽之硫酸鹽或氯化物等之熱處理時其鋰化合物不進行反應之情形時，利用飽和碳酸鋰溶液清洗後進行過濾分離。如硝酸鹽或乙酸鹽，其鋰化合物於熱處理過程中作為鋰原料進行反應之情

形時，可不進行清洗，而直接過濾分離並加以乾燥，藉此使用作為燒成前驅物。

其次，藉由將過濾分離之含鋰碳酸鹽加以乾燥，而獲得鋰鹽之複合體(鋰離子電池正極材料用前驅物)之粉末。

其次，使用篩子或市售之分級裝置將乾燥而得之鋰離子電池正極材料用前驅物之粉末分級，而僅得到 $1\sim 30\mu\text{m}$ 之粒徑的粉末。

其次，準備具有特定大小之容量之燒成容器，於該燒成容器中填充經分級之 $1\sim 30\mu\text{m}$ 粒徑的鋰離子電池正極材料用前驅物之粉末。其次，將填充有鋰離子電池正極材料用前驅物之粉末的燒成容器搬移至燒成爐，進行燒成。燒成係藉由在氧氣環境下加熱保持特定時間來進行。又，若於 $101\sim 202\text{KPa}$ 之加壓下進行燒成，則由於會進一步增加組成中之氧量，故較佳。

然後，自燒成容器取出粉末，使用市售之粉碎裝置等進行粉碎，藉此獲得正極活性物質之粉體。此時之粉碎係以可得到所需之平均粒徑之方式來調整適當的粉碎強度及粉碎時間而進行。

【實施例】

以下，提供用以更好地理解本發明及其優點之實施例，但本發明並不限定於此等實施例。

(實施例 1～15)

首先，使表 1 中記載之投入量之碳酸鋰懸浮於純水 3.2 公升後，投入 4.8 公升金屬鹽溶液。此處，金屬鹽溶液係調

整各金屬之硝酸鹽之水合物，使各金屬成為表 1 中記載之組成比，又，調整成使全部金屬莫耳數為 14 莫耳。

再者，碳酸鋰之懸浮量為以 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{M}_y)\text{O}_{2+\alpha}$ 表示製品(鋰離子二次電池正極材料，即正極活性物質)且 x 為表 1 之值的量，分別由下式算出者。

$$W(\text{g}) = 73.9 \times 14 \times (1 + 0.5 \{(1 + X)/(1 - X)\}) \times A$$

上述式中，「A」係除了作為析出反應必需之量外，用以預先自懸浮量減去過濾後原料中殘留之碳酸鋰以外的鋰化合物之鋰量而乘的數值。「A」，如硝酸鹽或乙酸鹽於鋰鹽作為燒成原料進行反應之情形時為 0.9，如硫酸鹽或氯化物於鋰鹽未作為燒成原料進行反應之情形時為 1.0。

藉由該處理，於溶液中會析出微小粒之含鋰碳酸鹽，使用壓濾機將該析出物過濾分離。

繼而，將析出物加以乾燥而獲得含鋰碳酸鹽(鋰離子電池正極材料用前驅物)。

其次，將乾燥而獲得之含鋰碳酸鹽經由篩子而分級成 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 之粒徑者。

其次，準備燒成容器，將含鋰碳酸鹽填充於該燒成容器內。其次，將燒成容器於大氣壓下放入氧氣環境爐，以表 1 中記載之燒成溫度加熱保持 10 小時後，進行冷卻，而獲得氧化物。

其次，使用小型粉碎機(hosokawamicon ACM-2EC)將所獲得之氧化物粉碎成平均粒徑 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ ，而獲得鋰離子二次電池正極材料之粉末。

(實施例 16)

實施例 16，係使原料之各金屬為表 1 所示組成，使金屬鹽為氯化物，析出含鋰碳酸鹽後，利用飽和碳酸鋰溶液進行清洗、過濾，除此之外，皆進行與實施例 1~15 相同之處理。

(實施例 17)

實施例 17，係使原料之各金屬為表 1 所示組成，使金屬鹽為硫酸鹽，析出含鋰碳酸鹽後，利用飽和碳酸鋰溶液進行清洗、過濾，除此之外，皆進行與實施例 1~15 相同之處理。

(實施例 18)

實施例 18，係使原料之各金屬為表 1 所示組成，並非於大氣壓下而是於 120KPa 之加壓下進行燒成，除此之外，皆進行與實施例 1~15 相同之處理。

(比較例 1~3)

比較例 1，係使原料之各金屬為表 1 所示組成，不進行前驅物乾燥後之分級，且使平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 以下或 $20\mu\text{m}$ 以上來進行最後之氧化物之粉碎，除此之外，皆進行與實施例 1~15 相同之處理。

(比較例 4~7)

比較例 4~7，係使原料之各金屬為表 1 所示組成，並非於氧氣環境爐中，而是於空氣環境爐中進行燒成步驟，除此之外，皆進行與比較例 1 相同之處理。

(評價)

(正極材料組成之評價)

各正極材料中之金屬含量係利用感應耦合電漿發射光譜分析儀(ICP-OES)測量，而算出各金屬之組成比(莫耳比)，且確認如表 1 所示。又，含氧量係利用 LECO 法測量並算出 α 。

(平均粒徑(D50)及 D90 之評價)

採集各正極材料之粉末，藉由雷射繞射型粒度分布測定裝置(島津製作所 SALD-3000)來測定 D50 及 D90。

(電池特性之評價)

以 85:8:7 之比例秤量各正極材料、導電材料與黏合劑，將黏合劑溶解於有機溶劑(N-甲基吡咯啉酮(N-methylpyrrolidone))後，再將正極材料與導電材料混合於其中進行漿料化，塗佈於 Al 箔上加以乾燥後進行壓製而製成正極。繼而，製作相對電極為 Li 之評價用 2032 型硬幣電池(coin cell)，使用 1M-LiPF₆ 溶解於 EC-DMC(1:1)而成者作為電解液，測量電流密度 0.2C 時之放電容量。又，算出電流密度 2C 時相對於電流密度 0.2C 時之電池容量的放電容量之比，獲得比率特性。並且，容量保持率，係藉由在室溫下將 1C 之放電電流所獲得之初始放電容量與 100 循環後之放電容量加以比較而測得。

該等之結果示於表 1。

[表 1]

	碳酸鋰懸浮量 (g)	除去 Li 之全部金屬中之各金屬的組成比										保持 溫度 (°C)	×	α	平均粒徑 (D50) (μm)	D90 (μm)	放電 容量 (mAh/g)	比率 特性 (%)	容量 保持率 (%)
		Ni	Co	Mn	Ti	Cr	Fe	Cu	Al	Sn	Mg								
實施例 1	1393	33.3	33.3	33.3								1000	0.00	0.13	5.5	10.2	153	92	90
實施例 2	1393	33.3	33.3	33.3								1000	0.00	0.12	8.1	15.1	154	92	91
實施例 3	1393	33.3	33.3	33.3								1000	0.00	0.12	11.3	17.6	155	92	92
實施例 4	1393	33.3	33.3	33.3								1000	0.00	0.12	14.3	19.8	154	91	91
實施例 5	1393	33.3	33.3	33.3								970	0.00	0.16	10.8	17.5	155	95	92
實施例 6	1393	33.3	33.3	33.3								950	0.00	0.18	10.0	16.9	155	95	92
實施例 7	1442	33.3	33.3	33.3								1000	0.025	0.06	10.8	17.3	160	91	88
實施例 8	1490	33.3	33.3	33.3								1000	0.05	0.04	11.5	18.5	150	95	92
實施例 9	1393	33	33	33						1		1000	0.00	0.13	13.0	19.6	153	93	90
實施例 10	1393	80	10	10								750	0.00	0.15	10.0	17.2	195	90	85
實施例 11	1393	80	15		2.5						2.5	750	0.00	0.16	7.6	15.1	190	87	85
實施例 12	1393	80	15			5						750	0.00	0.18	7.8	15.4	187	87	84
實施例 13	1393	80	15				5					750	0.00	0.17	8.2	15.5	180	85	82
實施例 14	1393	80	15					5				750	0.00	0.17	7.9	15.3	190	89	82
實施例 15	1393	80	15						5			750	0.00	0.15	7.8	15.3	178	85	82
實施例 16	1393	33.3	33.3	33.3								1000	0.00	0.10	12.0	19.3	153	91	90
實施例 17	1393	33.3	33.3	33.3								1000	0.00	0.11	12.4	19.2	152	91	90
實施例 18	1393	33.3	33.3	33.3								950	0.00	0.21	9.8	17.1	155	95	93
比較例 1	1393	33.3	33.3	33.3								1000	0.00	0.18	4.2	9.2	153	92	88
比較例 2	1393	33.3	33.3	33.3								1000	0.00	0.13	23.5	30.7	154	89	88
比較例 3	1393	80	10	10								750	0.00	0.15	27.5	34.2	180	75	77
比較例 4	1393	33.3	33.3	33.3								1100	0.00	-0.02	14.8	19.9	148	89	83
比較例 5	1393	80	10	10								750	0.00	0.00	10.5	17.6	170	77	77
比較例 6	1393	80	15						5			750	0.00	-0.01	8.2	15.0	165	75	73
比較例 7	1393	80	15		2.5						2.5	750	0.00	0.00	8.5	15.3	170	79	72

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

100126478

H01M 4/525 (2010.01)

※申請日：

100. 7. 27

※IPC 分類：

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

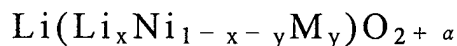
一、發明名稱：(中文/英文)

鋰離子電池用正極活性物質、鋰離子電池用正極、以及鋰離子電池

二、中文發明摘要：

提供一種具有良好電池特性之鋰離子電池用正極活性物質。

鋰離子電池用正極活性物質係以下述組成式表示：

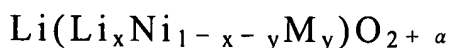


(上述式中，M 為作為必須成份之 Co，及選自 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Al、Bi、Sn、Mg、Ca、B 及 Zr 中之 1 種以上， $0 \leq x \leq 0.1$ ， $0 < y \leq 0.7$ ， $\alpha > 0$)，平均粒徑(D50)為 5~15 μm 。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種鋰離子電池用正極活性物質，其係以下述組成式表示：



(上述式中，M為作為必須成份之Co，及選自Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Al、Bi、Sn、Mg、Ca、B及Zr中之1種以上， $0 \leq x \leq 0.1$ ， $0 < y \leq 0.7$ ， $\alpha > 0$)，

平均粒徑(D50)為 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 。

2.如申請專利範圍第1項之鋰離子電池用正極活性物質，其中，該平均粒徑(D50)為 $7 \sim 13 \mu\text{m}$ 。

3.如申請專利範圍第1或2項之鋰離子電池用正極活性物質，其中，該M為選自Mn及Co中之1種以上。

4.如申請專利範圍第1或2項之鋰離子電池用正極活性物質，其中，該組成式中， $\alpha > 0.05$ 。

5.如申請專利範圍第4項之鋰離子電池用正極活性物質，其中，該組成式中， $\alpha > 0.1$ 。

6.如申請專利範圍第1或2項之鋰離子電池用正極活性物質，其中，該於粒度分布中，D90為 $20 \mu\text{m}$ 以下。

7.一種鋰離子電池用正極，其係使用有申請專利範圍第1或2項之鋰離子電池用正極活性物質。

8.一種鋰離子電池，其係使用有申請專利範圍第7項之鋰離子電池用正極。

八、圖式：

(無)

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無