



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110224119 A

(43)申请公布日 2019.09.10

(21)申请号 201910408729.5

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2017.03.30

H01M 4/36(2006.01)

(30)优先权数据

H01M 10/0525(2010.01)

2016-072436 2016.03.31 JP

H01M 4/131(2010.01)

2017-059661 2017.03.24 JP

(62)分案原申请数据

201710201867.7 2017.03.30

(71)申请人 本田技研工业株式会社

地址 日本东京都

申请人 日亚化学工业株式会社

(72)发明人 小川笃 川村壮史 锄柄宜

前山裕登 小林谦一

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张涛

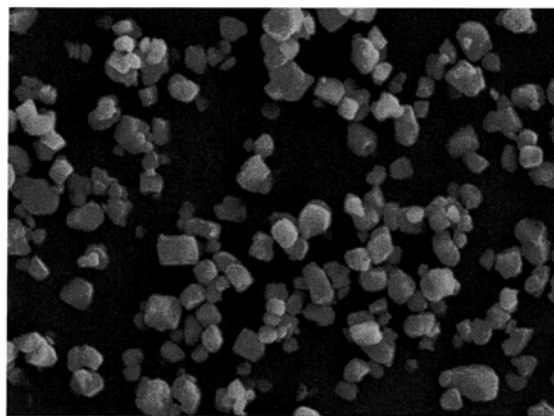
权利要求书2页 说明书14页 附图15页

(54)发明名称

非水电解质二次电池用正极活性物质

(57)摘要

本发明提供一种非水电解质二次电池用正极活性物质,其能够兼具高功率特性和高耐久性两者。非水电解质二次电池用正极活性物质含有锂过渡金属复合氧化物粒子组,该锂过渡金属复合氧化物粒子组:基于电子显微镜观察的平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $1\mu m$ 以上 $7\mu m$ 以下,基于体积基准的累积粒度分布的50%粒径 $D_{50}$ 与基于电子显微镜观察的平均粒径之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为1以上4以下,基于体积基准的累积粒度分布的90%粒径 $D_{90}$ 与10%粒径 $D_{10}$ 之比 $D_{90}/D_{10}$ 为4以下,所述锂过渡金属复合氧化物的组成中含有镍,并具有层状结构。



2.50  $\mu m$

1. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质,其含有锂过渡金属复合氧化物粒子组,该锂过渡金属复合氧化物粒子组:  
基于电子显微镜观察的平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $1\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下,  
基于体积基准的累积粒度分布的50%粒径 $D_{50}$ 与基于电子显微镜观察的平均粒径之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为1以上4以下,  
基于体积基准的累积粒度分布的90%粒径 $D_{90}$ 与10%粒径 $D_{10}$ 之比 $D_{90}/D_{10}$ 为4以下,  
所述锂过渡金属复合氧化物的组成中含有镍,并具有层状结构。
2. 如权利要求1所述的正极活性物质,其中,  
所述 $D_{50}$ 与所述 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为1以上3以下。
3. 如权利要求1或2所述的正极活性物质,其中,  
所述锂过渡金属复合氧化物具有由下述式(1)表示的组成:  
$$\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}^1_z\text{O}_{2+\alpha} \quad (1)$$
  
式(1)中, $p$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 及 $\alpha$ 满足 $1.0 \leq p \leq 1.3$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $x+y+z=1$ 、 $-0.1 \leq \alpha \leq 0.1$ , $M^1$ 表示Mn及Al中的至少一者。
4. 如权利要求3所述的正极活性物质,其中,  
 $0.3 \leq x < 0.8$ ,所述 $D_{50}$ 与所述 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为1以上2以下。
5. 如权利要求3所述的正极活性物质,其中,  
 $0.3 \leq x < 0.6$ ,锂过渡金属复合氧化物粒子中通过X射线衍射法而求出的镍元素的无序为1.5%以下。
6. 如权利要求3所述的正极活性物质,其中,  
 $0.3 \leq x < 0.6$ ,所述 $D_{90}$ 与 $D_{10}$ 之比 $D_{90}/D_{10}$ 为3以下。
7. 如权利要求3所述的正极活性物质,其中,  
 $0.3 \leq x < 0.6$ ,所述 $D_{90}$ 与 $D_{10}$ 之比 $D_{90}/D_{10}$ 为2.5以下。
8. 如权利要求3所述的正极活性物质,其中,  
 $0.3 \leq x < 0.6$ ,所述 $D_{50}$ 为 $1\mu\text{m}$ 以上 $5.5\mu\text{m}$ 以下。
9. 如权利要求3所述的正极活性物质,其中,  
 $0.3 \leq x < 0.6$ ,所述 $D_{50}$ 为 $1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下。
10. 如权利要求3所述的正极活性物质,其中,  
在 $0.3 \leq x < 0.6$ 时, $1.1 < p < 1.2$ 。
11. 如权利要求3所述的正极活性物质,其中,  
 $0.6 \leq x < 0.8$ ,所述锂过渡金属复合氧化物粒子中通过X射线衍射法而求出的镍元素的无序为2.0%以下。
12. 如权利要求3所述的正极活性物质,其中,  
 $0.6 \leq x < 0.8$ ,所述 $D_{90}$ 与 $D_{10}$ 之比 $D_{90}/D_{10}$ 为2.3以下。
13. 如权利要求3所述的正极活性物质,其中,  
 $0.6 \leq x < 0.8$ ,所述 $D_{50}$ 为 $1\mu\text{m}$ 以上 $5.5\mu\text{m}$ 以下。
14. 如权利要求3所述的正极活性物质,其中,  
 $0.8 \leq x \leq 0.95$ ,通过X射线衍射法而求出的镍元素的无序为4.0%以下。
15. 如权利要求3所述的正极活性物质,其中,

- 0.8 $\leq$ x $\leq$ 0.95,所述D<sub>90</sub>与D<sub>10</sub>之比D<sub>90</sub>/D<sub>10</sub>为3以下。
- 16.如权利要求3所述的正极活性物质,其中,  
0.8 $\leq$ x $\leq$ 0.95,所述D<sub>50</sub>为1 $\mu$ m以上5.5 $\mu$ m以下。
- 17.如权利要求1或2所述的正极活性物质,其中,  
相对于所述锂过渡金属氧化物中除锂之外的金属的总摩尔数,镍的摩尔比为0.3以上且0.95以下。
- 18.如权利要求1或2所述的正极活性物质,其中,  
相对于所述锂过渡金属氧化物中除锂之外的金属的总摩尔数,钴的摩尔比为0.4以下。
- 19.如权利要求1或2所述的正极活性物质,其中,  
所述锂过渡金属氧化物含有锰和铝中的至少一种,并且相对于除锂之外的金属的总摩尔数,锰和铝的总摩尔比为0.5以下。
- 20.如权利要求1或2所述的正极活性物质,其中,  
相对于所述锂过渡金属氧化物中除锂之外的金属的总摩尔数,锂的摩尔比为1.0以上且1.3以下。
- 21.如权利要求1或2所述的正极活性物质,其中,  
相对于所述锂过渡金属氧化物中除锂之外的金属的总摩尔数,氧的摩尔比为1.9以上且2.1以下。
- 22.如权利要求1或2所述的正极活性物质,其中,  
所述D<sub>50</sub>为10.4 $\mu$ m以下。
- 23.一种非水电解质二次电池用电极,其具备:  
集电体、配置于所述集电体上且含有权利要求1~22中的任一项所述的正极活性物质的正极活性物质层。
- 24.一种非水电解质二次电池,其具备权利要求23所述的电极。

## 非水电解质二次电池用正极活性物质

[0001] 本申请是中国申请号为201710201867.7、发明名称为“非水电解质二次电池用正极活性物质”且申请日为2017年3月30日的专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及非水电解质二次电池用正极活性物质。

### 背景技术

[0003] 作为电动汽车等大型动力设备用途的非水电解质二次电池用正极活性物质,要求同时具有高功率特性和高耐久性。为了得到高功率特性,提出了一种具有由大量一次粒子凝聚而成的二次粒子的结构的正极活性物质,其将二次粒子内部制成空心结构而使其高BET化,使凝聚成二次粒子的一次粒子尺寸减小等是很有效的。但是,在上述正极活性物质中,由于形成电极时的加压处理、充放电时的膨胀收缩等,有时会在二次粒子上产生裂纹,在耐久性上尚有改进空间。

[0004] 关于上述,提出了一种使构成一个2次粒子的1次粒子的数量减少的正极活性物质(例如,参照专利文献1)。另外,提出了一种仅分散有一次粒子的正极活性物质(例如,参照专利文献2)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:特开2001-243949号公报

[0008] 专利文献2:特开2004-355824号公报

### 发明内容

[0009] 发明所要解决的技术问题

[0010] 但是,在现有技术的正极活性物质中,有时不能以充分高的水平兼具功率特性和耐久性。本发明的一个实施方式的技术问题在于,提供一种能够兼具高功率特性和高耐久性的非水电解质二次电池用正极活性物质。

[0011] 用于解决技术问题的技术方案

[0012] 用于解决上述技术问题的具体方案如下所述,本发明包含以下形态。

[0013] 第一形态是一种非水电解质二次电池用正极活性物质,其含有锂过渡金属复合氧化物粒子组,该锂过渡金属复合氧化物粒子组:基于电子显微镜观察的平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $1\mu m$ 以上 $7\mu m$ 以下,基于体积基准的累积粒度分布的50%粒径 $D_{50}$ 与基于电子显微镜观察的平均粒径之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为1以上4以下,基于体积基准的累积粒度分布的90%粒径 $D_{90}$ 与10%粒径 $D_{10}$ 之比 $D_{90}/D_{10}$ 为4以下,所述锂过渡金属复合氧化物的组成中含有镍,并具有层状结构。

[0014] 第二形态是一种非水电解质二次电池用电极,其具备:集电体、配置于所述集电体上且含有所述正极活性物质的正极活性物质层。

[0015] 第三形态是一种具备所述电极的非水电解质二次电池。

[0016] 发明的效果

[0017] 根据本公开的一个实施方式,能够提供一种可兼具高功率特性和高耐久性的非水电解质二次电池用正极活性物质。

### 附图说明

[0018] 图1是表示实施例1的锂过渡金属复合氧化物粒子的SEM图像的一个例子的图;

[0019] 图2是表示实施例3的锂过渡金属复合氧化物粒子的SEM图像之一例子的图;

[0020] 图3是表示实施例4的锂过渡金属复合氧化物粒子的SEM图像之一例子的图;

[0021] 图4是表示实施例5的锂过渡金属复合氧化物粒子的SEM图像之一例子的图;

[0022] 图5是表示实施例6的锂过渡金属复合氧化物粒子的SEM图像之一例子的图;

[0023] 图6是表示比较例1的锂过渡金属复合氧化物粒子的SEM图像之一例子的图;

[0024] 图7是表示比较例2的锂过渡金属复合氧化物粒子的SEM图像之一例子的图;

[0025] 图8是表示实施例7的锂过渡金属复合氧化物粒子的SEM图像之一例子的图;

[0026] 图9是表示实施例8的锂过渡金属复合氧化物粒子的SEM图像之一例子的图;

[0027] 图10是表示比较例3的锂过渡金属复合氧化物粒子的SEM图像之一例子的图;

[0028] 图11是表示比较例4的锂过渡金属复合氧化物粒子的SEM图像之一例子的图;

[0029] 图12是表示实施例10的锂过渡金属复合氧化物粒子的SEM图像之一例子的图;

[0030] 图13是表示实施例11的锂过渡金属复合氧化物粒子的SEM图像之一例子的图;

[0031] 图14是表示实施例12的锂过渡金属复合氧化物粒子的SEM图像之一例子的图;

[0032] 图15是表示比较例5的锂过渡金属复合氧化物粒子的SEM图像之一例子的图;

### 具体实施方式

[0033] 下面,基于实施方式对本公开的非水电解质二次电池用正极活性物质进行说明。其中,以下所示的实施方式是用于将本发明的技术思想具体化的实施方式,并非要将本发明特定于以下的实施方式。此外,在本说明书中,就组合物中的各成分的含量而言,在组合物中属于各成分的物质存在多种的情况下,只要没有特别说明,都指的是组合物中存在的该多种物质的总量。

[0034] [非水电解质二次电池用正极活性物质]

[0035] 本公开的一个实施方式的非水电解质二次电池用正极活性物质(以下,也简称为“正极活性物质”)包含锂过渡金属复合氧化物粒子组,锂过渡金属复合氧化物在组成中含有镍,具有层状结构,就所述锂过渡金属复合氧化物粒子组而言,基于电子显微镜观察的平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $1\mu m$ 以上 $7\mu m$ 以下,基于体积基准的累积粒度分布的50%粒径 $D_{50}$ 与基于电子显微镜观察的平均粒径之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为1以上4以下,基于体积基准的累积粒度分布的90%粒径 $D_{90}$ 与10%粒径 $D_{10}$ 之比 $D_{90}/D_{10}$ 为4以下。

[0036] 正极活性物质含有锂过渡金属复合氧化物粒子(以下,也简称为“复合氧化物粒子”)而构成,所述锂过渡金属复合氧化物粒子基于电子显微镜观察的平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $1\mu m$ 以上 $7\mu m$ 以下,且 $D_{50}$ 与 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为1以上4以下,且比值 $D_{90}/D_{10}$ 为4以下。 $D_{50}/D_{SEM}$ 为1以上4以下的意思是复合氧化物粒子由单一粒子构成,或是由数量较少的一次粒子构成(以下,一并简称为“单粒子”),且为一次粒子间的接触晶界较少的状态。另外, $D_{90}/D_{10}$ 为4以下

的意思是复合氧化物粒子的基于体积基准的累积粒度分布的分布宽度狭窄,且粒子尺寸一致。通过具备这种特征,能够兼具高功率特性和高耐久性。

[0037] 含有现有单粒子的锂过渡金属复合氧化物粒子的正极活性物质因为在充放电循环时会对由二次粒子的晶界解离引起锂离子的导电路径中断从而造成的容量保持率下降、锂离子的扩散移动阻力增大进行抑制,因此显示比含有具有由多个一次粒子凝聚而成的二次粒子的锂过渡金属复合氧化物粒子的正极活性物质更优异的耐久性。另一方面,由于几乎不形成如由凝聚粒子形成的正极活性物质那样的三维晶界网,且不能设计出利用晶界传导的高功率设计,因此存在功率特性会变得不充分的倾向。为了提高功率特性,认为可通过减小单粒子的粒径( $D_{SEM}$ )来改善,但当过小时,粒子彼此的相互作用就会增大,存在极板填充性会显著变差的倾向,另外,有时由于粉体流动性减小而操作性会显著变差。另一方面,特别是为了得到实用的能量密度,认为需要某种程度的粒子尺寸,但在加大了粒径的情况下,存在功率不足会变得更加显著的倾向。

[0038] 本公开的一个实施方式的锂过渡金属复合氧化物粒子由于粒子尺寸比现有的单粒子更一致,因此认为即使在以高电流密度进行了充放电的情况下,也可抑制由电流集中于一部分粒子造成的各粒子的充放电深度的不均,因此既可抑制由电流集中造成的电阻增大,又可抑制由循环引起的局部劣化。

[0039] 并且认为,由于通过晶界较少的锂过渡金属复合氧化物粒子的粒径一致,在制作电极时,即使在以高压进行了冲压的情况下,粒子也不会碎裂,因此能够将粒子间的空隙均匀化。另外认为,在构成了电池的情况下,会在粒子间的空隙内填充电解质而成为锂离子的扩散路径,但由于其扩散路径的大小一致,能够抑制各粒子的充放电不均。由此认为,即使是一次粒子间的接触晶界较少的锂过渡金属复合氧化物粒子,也既能够保证极板填充性,并且能够实现优异的功率特性。

[0040] 另外,通常在合成单粒子的情况下,为了使粒子生长,热处理温度需要设为高温。特别是在Ni比率较高的组成中,当进行高温烧成时,有时会产生Ni元素向Li侧的混入,即,所谓的无序产生。无序会阻碍复合氧化物粒子中的Li离子的扩散,成为电阻,会带来实用电流密度下充放电容量下降、功率特性下降等影响,因此优选进行抑制。通过抑制无序,能够在单粒子中实现更优异的容量及功率特性。

[0041] 在构成正极活性物质的复合氧化物粒子中,从耐久性的观点出发,基于电子显微镜观察的平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $1\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下,从输出功率密度及极板填充性的观点出发,在 $x$ 的范围为 $0.3 \leq x < 0.6$ 的情况下,优选为 $1.1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $1.3\mu\text{m}$ 以上,优选为 $4\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $2\mu\text{m}$ 以下。在 $x$ 的范围为 $0.6 \leq x \leq 0.95$ 的情况下,优选为 $1.1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $1.3\mu\text{m}$ 以上,优选为 $5\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $4\mu\text{m}$ 以下。

[0042] 基于电子显微镜观察的平均粒径 $D_{SEM}$ 作为球换算直径的算术平均值而求出,该球换算直径通过如下方法来计算:使用扫描式电子显微镜(SEM),根据粒径,在 $1000 \sim 10000$ 倍的范围内进行观察,选择100个能够确认粒子的轮廓的粒子,利用图像处理软件,对所选择到的粒子计算出球换算直径。

[0043] 就复合氧化物粒子而言,基于体积基准的累积粒度分布的50%粒径 $D_{50}$ 相对于基于电子显微镜观察的平均粒径 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为1以上4以下。在 $D_{50}/D_{SEM}$ 为1的情况下,表示的是单一粒子,且表示的是越接近1,构成的一次粒子的数越少。从耐久性的观点出发, $D_{50}/D_{SEM}$

优选为1以上4以下,从输出功率密度的观点出发,优选为3以下,特别优选为2.5以下。

[0044] 另外,复合氧化物粒子的50%粒径 $D_{50}$ 例如为 $1\mu\text{m}$ 以上 $21\mu\text{m}$ 以下,从输出功率密度的观点出发,优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $3\mu\text{m}$ 以上,另外,优选为 $8\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5.5\mu\text{m}$ 以下。

[0045] 50%粒径 $D_{50}$ 在使用激光衍射式粒径分布测定装置而在湿式条件下测定的体积基准的累积粒度分布中,作为与从小粒径侧起累积50%相对应的粒径而求出。同样,后述的90%粒径 $D_{90}$ 及10%粒径 $D_{10}$ 分别作为与从小径侧起累积90%及累积10%相对应的粒径而求出。

[0046] 就复合氧化物粒子而言,基于体积基准的累积粒度分布的90%粒径 $D_{90}$ 与10%粒径 $D_{10}$ 之比表示的是粒度分布的广度,且表示的是值越小,粒子的粒径越一致。 $D_{90}/D_{10}$ 为4以下,从输出功率密度的观点出发,优选为3以下,更优选为2.5以下。 $D_{90}/D_{10}$ 的下限例如为1.2以上。

[0047] 锂过渡金属复合氧化物在组成中含有镍,且具有层状结构。作为这种锂过渡金属复合氧化物,例如可举出:锂镍复合氧化物、锂镍钴锰复合氧化物等。其中,锂过渡金属复合氧化物优选具有用下述式(1)表示的组成。

[0048]  $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}^1_z\text{O}_{2+\alpha}$  (1)

[0049] 式(1)中, $p$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 及 $\alpha$ 满足 $1.0 \leq p \leq 1.3$ 、 $0.3 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $x+y+z=1$ 、 $-0.1 \leq \alpha \leq 0.1$ , $M^1$ 表示的是Mn及Al中的至少一者。

[0050] 锂过渡金属复合氧化物粒子可以掺杂有构成锂过渡金属复合氧化物的元素以外的元素。作为待掺杂的元素,例如可举出:B、Na、Mg、Si、P、S、K、Ca、Ti、V、Cr、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Ba、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Ta、W及Bi。作为这些元素的掺杂所使用的化合物,可举出含有选自这些元素中的至少一种元素的氧化物及氟化物,以及其Li复合氧化物等。掺杂量例如相对于锂过渡金属复合氧化物粒子可设为例如0.005摩尔%以上10摩尔%以下。

[0051] 另外,锂过渡金属复合氧化物粒子可以是具有含有锂过渡金属复合氧化物的芯粒子和配置于芯粒子表面的附着物的粒子。附着物只要配置于芯粒子表面的至少局部区域即可,优选配置于芯粒子的表面积的1%以上的区域。附着物的组成根据目的等适当选择,例如可举出含有选自B、Na、Mg、Si、P、S、K、Ca、Ti、V、Cr、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Ba、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Ta、W及Bi中的至少一种的氧化物及氟化物,以及其Li复合氧化物等。附着物的含量例如在锂过渡金属复合氧化物粒子中可设为0.03质量%以上10质量%以下,优选为0.1质量%以上2质量%以下。

[0052] 锂过渡金属复合氧化物在组成中含有镍。从非水电解质二次电池的初始效率的观点出发,锂过渡金属复合氧化物优选通过X射线衍射法而求出的镍元素的无序为4.0%以下,更优选为2.0%以下,进一步优选为1.5%以下。这里,镍元素的无序指的是应占有本来的位点的过渡金属离子(镍离子)的化学排列无秩序(chemical disorder)的意思。在层状结构的锂过渡金属复合氧化物中,在用Wyckoff符号表述的情况下,代表性的是应占有用3b表示的位点(3b位点,以下同样)的锂离子和应占有3a位点的过渡金属离子发生交换。由于镍元素的无序越小,初始效率越高,因此优选。

[0053] 锂过渡金属复合氧化物的镍元素的无序可通过X射线衍射法来求出。关于锂过渡金属复合氧化物,通过CuK $\alpha$ 射线,测定X射线衍射光谱。将组成模式设为 $\text{Li}_{1-d}\text{Ni}_d\text{MeO}_2$ (Me为锂

过渡金属复合氧化物中的镍以外的过渡金属), 基于所得到的X射线衍射光谱, 通过Rietveld分析, 进行结构最优化。以作为结构优化的结果而计算出的d的百分率为镍元素的无序的值。

[0054] 在锂过渡金属复合氧化物具有式(1)所示的组成的情况下, 在本发明之一实施方式中, a的范围、用 $D_{SEM}$ 、 $D_{50}$ 、 $D_{90}$ 及 $D_{10}$ 表示的粒径的范围、以及镍元素的无序的进一步优选的范围有时根据式(1)的x值而变动, 以下对它们进行例示。

[0055] 在式(1)中, 在x满足 $0.3 \leq x < 0.8$ 的情况下, 从输出功率密度的观点出发,  $D_{50}/D_{SEM}$ 优选为1以上2以下。

[0056] 在式(1)中, 在x满足 $0.3 \leq x < 0.6$ 的情况下, 从输出功率密度的观点出发, 优选满足以下形态中的至少一种。

[0057] (i) 从充放电容量的观点出发, 锂过渡金属复合氧化物粒子通过X射线衍射法而求出的镍元素的无序优选为1.5%以下。

[0058] (ii)  $D_{90}/D_{10}$ 优选为3.0以下, 更优选为2.5以下。

[0059] (iii) 从极板填充性的观点出发,  $D_{50}$ 优选为 $1\mu\text{m}$ 以上 $5.5\mu\text{m}$ 以下, 更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下。

[0060] (iv) 式(1)的a优选满足 $1.1 < a < 1.2$ 。

[0061] 在式(1)中, 在x满足 $0.6 \leq x < 0.8$ 的情况下, 从输出功率密度的观点出发, 优选满足以下形态中的至少一种。

[0062] (i) 从充放电容量的观点出发, 锂过渡金属复合氧化物粒子通过X射线衍射法而求出的镍元素的无序优选为2.0%以下。

[0063] (ii)  $D_{90}/D_{10}$ 优选为2.3以下。

[0064] (iii) 从极板填充性的观点出发,  $D_{50}$ 优选为 $1\mu\text{m}$ 以上 $5.5\mu\text{m}$ 以下。

[0065] 在式(1)中, 在x满足 $0.8 \leq x < 0.95$ 的情况下, 从输出功率密度的观点出发, 优选满足以下形态中的至少一种。

[0066] (i) 从充放电容量的观点出发, 锂过渡金属复合氧化物粒子通过X射线衍射法而求出的镍元素的无序优选为4.0%以下。

[0067] (ii)  $D_{90}/D_{10}$ 优选为3.0以下。

[0068] (iii) 从极板填充性的观点出发,  $D_{50}$ 优选为 $1\mu\text{m}$ 以上 $5.5\mu\text{m}$ 以下。

[0069] [正极活性物质的制造方法]

[0070] 本公开的正极活性物质所含的锂过渡金属复合氧化物粒子可通过包括如下工序的制造方法来制造: 将锂化合物和具有所希望的组成的氧化物混合而得到原料混合物的工序; 对所得到的原料混合物进行热处理的工序。关于热处理后所得到的热处理物, 可以进行粉碎处理, 也可以通过水洗等而进行去除未反应物、副生成物等的处理。另外, 可以进一步进行分散处理、分级处理等。

[0071] 作为得到具有希望的组成的氧化物的方法, 可举出: 按照目标组成将原料化合物(氢氧化物或碳酸化合物等)混合, 然后通过热处理使其分解为氧化物的方法; 将可溶于溶剂的原料化合物溶解于溶剂中, 通过温度调节、pH调节、络合剂添加等, 按照目标组成得到前体的沉淀物, 通过对这些前体进行热处理, 得到氧化物的共沉淀法等。

[0072] 下面, 以锂过渡金属复合氧化物用式(1)来表示的情况为例对正极活性物质的制

造方法的一个例子进行说明。

[0073] 得到原料混合物的方法优选包含:通过共沉淀法而得到含有镍、钴、锰及铝中的至少一者的复合氧化物的工序;将所得到的复合氧化物和碳酸锂、氢氧化锂等锂化合物混合的工序。

[0074] 通过共沉淀法而得到复合氧化物的方法可包括:对以希望的构成含有金属离子的混合水溶液的pH等进行调节而得到晶种的晶种生成工序;使所生成的晶种生长而得到具有希望的特性的复合氢氧化物的晶析工序;对所得到的复合氢氧化物进行热处理而得到复合氧化物的工序。关于得到复合氧化物的方法的详细内容,可参照特开2003-292322号公报、特开2011-116580号公报等。

[0075] 通过共沉淀法而得到的复合氧化物的作为粒度分布指标的 $D_{90}/D_{10}$ 例如为3以下,优选为2以下。另外, $D_{50}$ 例如为 $12\mu\text{m}$ 以下,优选为 $6\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $4\mu\text{m}$ 以下,另外,例如为 $1\mu\text{m}$ 以上,优选为 $2\mu\text{m}$ 以上。

[0076] 复合氧化物的镍、钴、锰及铝的含有比 $\text{Ni}/\text{Co}/(\text{Mn}+\text{Al})$ 例如可设为 $1/1/1$ 、 $6/2/2$ 、 $8/1/1$ 等。

[0077] 原料混合物除含有复合氧化物以外,还优选含有锂化合物。作为锂化合物,可举出:碳酸锂、氢氧化锂、氧化锂等。要使用的锂化合物的粒径作为 $D_{50}$ ,例如为 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下,优选为 $2\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下。原料混合物的锂的含量例如作为 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}+\text{Al})$ 而言为1.0以上,另外,可设为1.3以下,优选为1.2以下。复合氧化物和锂化合物的混合例如可利用高速剪切混合机等而进行。

[0078] 通过对所得到的原料混合物进行热处理,能够得到锂过渡金属复合氧化物粒子。热处理的温度例如为 $700^\circ\text{C}\sim 1100^\circ\text{C}$ 。热处理可以在单一温度下进行,也可以在多个温度下进行。在多个温度下进行热处理的情况下,例如可在 $700^\circ\text{C}\sim 925^\circ\text{C}$ 的范围内进行第一热处理,接着,在 $930^\circ\text{C}\sim 1100^\circ\text{C}$ 的范围内进行第二热处理。也可以进一步在 $700^\circ\text{C}\sim 850^\circ\text{C}$ 的范围内追加进行第三热处理。

[0079] 热处理的时间例如为1~40小时,在多个温度下进行热处理的情况下,可分别设为1~10小时。热处理的气氛可以为大气中,也可以为氧气氛。

[0080] 可以对热处理物进行粉碎处理、分散处理、分级处理等。由此,能够得到希望的锂过渡金属复合氧化物粒子。

[0081] 另外,在对热处理物进行粉碎处理、分散处理、分级处理等以后,可以进一步混合锂化合物而得到混合物,并进行追加的热处理。在进一步混合锂化合物的情况下,混合物的锂的含量例如作为 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}+\text{Al})$ 而言可设为1.05以上1.3以下,优选为1.1以上1.2以下。另外,追加的热处理的温度可设为 $850^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 的范围,优选设为 $870^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$ 的范围,优选为比原料混合物的热处理温度更低的温度。追加的热处理的热处理时间例如可设为2小时~15小时。在进行了追加的热处理以后,可以进行粉碎处理、分散处理、分级处理等。

[0082] [非水电解质二次电池用电极]

[0083] 非水电解质二次电池用电极具备:集电体、配置于集电体上且含有上述非水电解质二次电池用正极活性物质的正极活性物质层。具备这种电极的非水电解质二次电池能够实现高耐久性和高功率特性。

[0084] 作为集电体的材质,例如可举出铝、镍、不锈钢等。正极活性物质层可通过将上述的正极活性物质、导电材料、粘合剂等与溶剂一起混合而得到的正极合剂,并将其涂布于集电体上,然后进行干燥处理、加压处理等来形成。作为导电材料,例如可举出:天然石墨、人造石墨、乙炔黑等。作为粘合剂,例如可举出:聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚酰胺丙烯酸树脂等。

[0085] [非水电解质二次电池]

[0086] 非水电解质二次电池具备上述非水电解质二次电池用电极。非水电解质二次电池除具备非水电解质二次电池用电极以外还具备非水性二次电池用负极、非水电解质、隔板等而构成。关于非水电解质二次电池的负极、非水电解质、隔板等,可适当使用例如特开2002-075367号公报、特开2011-146390号公报、特开2006-12433号公报(这些由于参照其公开内容整体而在本说明书中引入)等记载的用于非水电解质二次电池用的物质。

[0087] [实施例]

[0088] 下面,对本发明的实施例进行具体说明。

[0089] 首先,对以下实施例及比较例的物性的测定方法进行说明。

[0090] 关于 $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 及 $D_{90}$ ,使用激光衍射式粒径分布测定装置(株式会社岛津制作所制造的SALD-3100),测定体积基准的累积粒度分布,求出对应于从小粒径侧起累积的各自的粒径。

[0091] 基于电子显微镜观察的平均粒径 $D_{SEM}$ 可作为球换算直径的算术平均值而求出,所述球换算直径通过如下方法而得到:使用扫描式电子显微镜(SEM),在以1000~10000倍进行观察的图像中,选择100个可确认粒子的轮廓的粒子,使用图像处理软件(ImageJ),对所选择到的粒子计算出球换算直径。

[0092] 关于镍元素的无序的值(Ni无序量),通过X射线衍射法,按以下顺序求出。

[0093] 关于所得到的锂过渡金属复合氧化物粒子,通过CuK $\alpha$ 射线,测定出X射线衍射光谱(管电流200mA、管电压45kV)。基于所得到的X射线衍射光谱,将组分模式设为 $Li_{1-d}Ni_dMeO_2$ (Me为锂过渡金属复合氧化物中的镍以外的过渡金属),通过使用Rietan2000软件的Rietveld分析,对锂过渡金属复合氧化物进行结构最优化。以作为结构优化的结果而计算出的d的百分率为Ni无序量。

[0094] (实施例1)

[0095] (晶种生成工序)

[0096] 首先,在反应槽内放入10kg水,一边搅拌,一边以铵离子浓度达到1.8质量%的方式进行调节。将槽内温度设定为25℃,使氮气流通,将反应槽内空间的氧浓度保持在10体积%以下。在该反应槽内的水中添加25质量%氢氧化钠水溶液,将槽内溶液的pH值调节到13.5以上。

[0097] 接着,将硫酸镍溶液、硫酸钴溶液及硫酸锰溶液混合,以摩尔比制备出1:1:1的混合水溶液。

[0098] 添加上述混合水溶液直到溶质达到4摩尔为止,一边用氢氧化钠溶液将反应溶液中的pH值控制到12.0以上,一边进行晶种生成。

[0099] (晶析工序)

[0100] 在上述晶种生成工序后,直到晶析工序结束,都将槽内温度维持在25℃以上。另

外,准备溶质1200摩尔的混合水溶液,然后将该混合水溶液与氨水溶液一起花5小时以上的同时添加,使得将溶液中的铵离子浓度维持在2000ppm以上,并且使得不会在反应槽内重新产生晶种生成。在反应中,进行控制使用氢氧化钠溶液将反应溶液中的pH值维持在10.5~12.0。在反应中,进行逐次取样,在复合氢氧化物粒子的 $D_{50}$ 成为约 $4.5\mu\text{m}$ 时,结束添加。

[0101] 接着,对生成物进行水洗、过滤、干燥,得到复合氢氧化物粒子。对所得到的氢氧化物前体在大气气氛下以 $300^\circ\text{C}$ 进行20小时的热处理,得到具有 $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}=0.33/0.33/0.33$ 组成比率,且 $D_{10}=3.4\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=4.5\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=6.0\mu\text{m}$ 、 $D_{90}/D_{10}=1.8$ 的复合氧化物。

[0102] (合成工序)

[0103] 对所得到的复合氧化物和碳酸锂进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.15$ ,得到原料混合物。将所得到的原料混合物在大气中以 $925^\circ\text{C}$ 进行7.5小时烧成,然后在 $1030^\circ\text{C}$ 下进行6小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行10分钟的分散处理,使之通过干式筛,得到粉状体。利用干式分级机,将所得到的粉状体分为大中小三级,选取中粒子。相对于分级前而言,分级后中粒子的比例为46wt%。

[0104] 通过以上操作,可得到基于电子显微镜观察的平均粒径 $D_{\text{SEM}}$ 为 $3.6\mu\text{m}$ 、 $D_{10}=3.7\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=5.1\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=6.7\mu\text{m}$ 、 $D_{50}$ 与平均粒径 $D_{\text{SEM}}$ 之比 $D_{50}/D_{\text{SEM}}$ 为1.4、粒度分布之比 $D_{90}/D_{10}$ 为1.8、Ni无序量为0.3%、由结构式: $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物粒子。表1表示的是所得到的锂过渡金属复合氧化物粒子的物性值,图1表示的是SEM图像。

[0105] (实施例2)

[0106] 除将实施例1中的晶析工序的混合水溶液的添加结束时刻变更为复合氢氧化物粒子的 $D_{50}$ 为约 $3.0\mu\text{m}$ 的时刻以外,在相同的条件下进行,得到具有 $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}=0.33/0.33/0.33$ 组成比率且 $D_{10}=2.2\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=3.0\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=4.1\mu\text{m}$ 、 $D_{90}/D_{10}=1.9$ 的复合氧化物。对得到的复合氧化物和碳酸锂进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.05$ ,得到原料混合物。将得到的原料混合物在大气中以 $925^\circ\text{C}$ 进行7.5小时烧成,然后在 $1030^\circ\text{C}$ 下进行6小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行30分钟的分散处理,使之通过干式筛,得到粉状体。对所得到的粉状体和碳酸锂进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.17$ ,在大气中以 $700^\circ\text{C}$ 进行10小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行30分钟的分散处理,使之通过干式筛,得到粉状体。

[0107] 通过以上操作,可得到平均粒径 $D_{\text{SEM}}$ 为 $1.2\mu\text{m}$ 、 $D_{10}=1.4\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=3.2\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=5.1\mu\text{m}$ 、 $D_{50}$ 与平均粒径 $D_{\text{SEM}}$ 之比 $D_{50}/D_{\text{SEM}}$ 为2.7,粒度分布之比 $D_{90}/D_{10}$ 为3.6,Ni无序量为1.7%、由组成式: $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物粒子。表1表示的是所得到的锂过渡金属复合氧化物粒子的物性值。

[0108] (实施例3)

[0109] 在与实施例2相同的条件下,得到复合氧化物。对所得到的复合氧化物和碳酸锂进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.05$ ,得到原料混合物。将所得到的原料混合物在大气中以 $925^\circ\text{C}$ 进行7.5小时烧成,然后在 $1030^\circ\text{C}$ 下进行6小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行30分钟的分散处理,使之通过干式筛,得到粉状体。对所得到的粉状体和碳酸锂进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.17$ ,在大气中以 $900^\circ\text{C}$ 进行10小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行30分钟的分散处理,使之

通过干式筛,得到粉状体。

[0110] 通过以上操作,可得到平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $1.2\mu\text{m}$ , $D_{10}=1.5\mu\text{m}$ , $D_{50}=3.3\mu\text{m}$ , $D_{90}=5.1\mu\text{m}$ , $D_{50}$ 与平均粒径 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为2.8,粒度分布的 $D_{90}/D_{10}$ 比为3.4,Ni无序量为0.9%、由结构式: $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物粒子。表1表示的是所得到的锂过渡金属复合氧化物粒子的物性值,图2表示的是SEM图像。

[0111] (实施例4)

[0112] 在与实施例2相同的条件下,得到复合氧化物。对所得到的复合氧化物和碳酸锂进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.05$ ,得到原料混合物。将所得到的原料混合物在大气中以 $925^\circ\text{C}$ 进行7.5小时烧成,然后在 $1030^\circ\text{C}$ 下进行6小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行30分钟的分散处理,使之通过干式筛,得到粉状体。对所得到的粉状体和碳酸锂进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.17$ ,在大气中以 $900^\circ\text{C}$ 进行10小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用喷射式粉碎机,将供给压调节到 $0.4\text{MPa}$ 、将粉碎压调节到 $0.55\text{MPa}$ ,使得一次粒子不会粉碎,进行2次分散处理,使之通过干式筛,得到粉状体。

[0113] 通过以上操作,可得到平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $1.4\mu\text{m}$ , $D_{10}=1.1\mu\text{m}$ , $D_{50}=1.9\mu\text{m}$ , $D_{90}=2.8\mu\text{m}$ , $D_{50}$ 与平均粒径 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为1.4,粒度分布 $D_{90}/D_{10}$ 之比为2.5,Ni无序量为1.0%,由组成式: $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物粒子。表1表示的是所得到的锂过渡金属复合氧化物粒子的物性值,图3表示的是SEM图像。

[0114] (实施例5)

[0115] 除将实施例1中的晶析工序的混合水溶液的添加结束时刻变更为复合氢氧化物粒子的 $D_{50}$ 成为 $9.9\mu\text{m}$ 的时刻以外,在相同的条件下进行,得到具有 $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}=0.33/0.33/0.33$ 组成比率且 $D_{10}=8.6\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=9.9\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=12.7\mu\text{m}$ 、 $D_{90}/D_{10}=1.5$ 的复合氧化物。对所得到的复合氧化物和碳酸锂进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.05$ ,得到原料混合物。将所得到的原料混合物在大气中以 $925^\circ\text{C}$ 进行7.5小时烧成,然后在 $1080^\circ\text{C}$ 下进行6小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行10分钟的分散处理,使之通过干式筛,得到粉状体。对得到的粉状体和碳酸锂进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.14$ ,在大气中以 $900^\circ\text{C}$ 进行10小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行10分钟的分散处理,使之通过干式筛,得到粉状体。

[0116] 通过以上操作,可得到平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $6.8\mu\text{m}$ , $D_{10}=7.6\mu\text{m}$ , $D_{50}=10.4\mu\text{m}$ , $D_{90}=16.4\mu\text{m}$ , $D_{50}$ 与平均粒径 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为1.5、粒度分布的 $D_{90}/D_{10}$ 比值为2.2,Ni无序量为1.1%,由组成式: $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物粒子。表1表示的是所得到的锂过渡金属复合氧化物粒子的物性值,图4表示的是SEM图像。

[0117] (实施例6)

[0118] 在与实施例2相同的条件下,得到复合氧化物。对所得到的复合氧化物和碳酸锂进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.05$ ,得到原料混合物。将所得到的原料混合物在大气中以 $925^\circ\text{C}$ 进行7.5小时烧成,然后在 $1030^\circ\text{C}$ 下进行6小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行10分钟的分散处理,使之通过干式筛,得到粉状体。对所得到的粉状体和碳酸锂进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.14$ ,在大气中以 $900^\circ\text{C}$ 进行10小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行10分钟的分散处理,使之

通过干式筛,得到粉状体。

[0119] 通过以上操作,可得到平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $1.25\mu\text{m}$ 、 $D_{10}=2.7\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=4.5\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=6.7\mu\text{m}$ 、 $D_{50}$ 与平均粒径 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为3.6,粒度分布的 $D_{90}/D_{10}$ 比为2.5,Ni无序量为1.0%,由组成式: $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物粒子。表1表示的是所得到的锂过渡金属复合氧化物粒子的物性值,图5表示的是SEM图像。

[0120] (比较例1)

[0121] 在实施例1的晶析工序反应时,一边将在另外的上述晶种生成工序中制作出的晶种浆料多次地添加到反应槽中,一边混合水溶液的添加结束时刻变更为复合氢氧化物粒子的 $D_{50}$ 为 $5.0\mu\text{m}$ 的时刻,除此以外,都在相同的条件下进行,得到具有 $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}=0.33/0.33/0.33$ 组成比率且 $D_{10}=2.4\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=5.0\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=12.2\mu\text{m}$ 、 $D_{90}/D_{10}=5.1$ 的复合氧化物。对所得到的复合氧化物和碳酸锂进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.05$ ,得到原料混合物。将所得到的原料混合物在大气中以 $925^\circ\text{C}$ 进行7.5小时烧成,然后在 $1030^\circ\text{C}$ 下进行6小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行10分钟的分散处理,使之通过干式筛,得到粉状体。对所得到的粉状体和碳酸锂进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.14$ ,在大气中以 $900^\circ\text{C}$ 进行10小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行10分钟的分散处理,使之通过干式筛,得到粉状体。

[0122] 通过以上操作,可得到平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $3.65\mu\text{m}$ 、 $D_{10}=2.5\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=7.0\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=13.5\mu\text{m}$ 、 $D_{50}$ 与平均粒径 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为1.9、粒度分布的 $D_{90}/D_{10}$ 比为5.4、Ni无序量为0.9%、由组成式: $\text{Li}_{1.14}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物粒子。表1表示的是所得到的锂过渡金属复合氧化物粒子的物性值,图6表示的是SEM图像。

[0123] (比较例2)

[0124] 在与实施例2相同的条件下,得到复合氧化物。对所得到的复合氧化物和碳酸锂进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.15$ ,得到原料混合物。将所得到的原料混合物在大气中以 $950^\circ\text{C}$ 进行15小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行10分钟的分散处理,使之通过干式筛,得到粉状体。

[0125] 通过以上操作,可得到平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $0.49\mu\text{m}$ 、 $D_{10}=3.0\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=4.4\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=7.6\mu\text{m}$ 、 $D_{50}$ 与平均粒径 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为9.0、粒度分布的 $D_{90}/D_{10}$ 比为2.5、Ni无序量为0.9%、由组成式: $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物粒子。表1表示的是所得到的锂过渡金属复合氧化物粒子的物性值,图7表示的是SEM图像。

[0126] (实施例7)

[0127] 将实施例1的硫酸镍溶液和硫酸钴溶液及硫酸锰溶液变更为摩尔比为6:2:2的混合水溶液,晶析工序的混合水溶液的添加结束时刻变更为复合氢氧化物粒子的 $D_{50}$ 为 $4.7\mu\text{m}$ 的时刻,除此以外,都在相同的条件下进行,得到具有 $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn}=0.60/0.20/0.20$ 组成比率且 $D_{10}=4.0\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=4.7\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=6.2\mu\text{m}$ 、 $D_{90}/D_{10}=1.6$ 的复合氧化物。对所得到的复合氧化物和碳酸锂进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.06$ ,得到原料混合物。将所得到的原料混合物在氧气流中以 $870^\circ\text{C}$ 进行7小时烧成,然后在 $970^\circ\text{C}$ 下进行7小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行10分钟的分散处理,得到粉状体。并且,在旋转叶片式的高速搅拌混合机中添加粉状体和相对于粉状体为10质量%的水,通过以2000rpm进行搅拌,使晶界的残余碱溶出,并进行分散处理,在 $350^\circ\text{C}$ 下干燥后,使之通过干式筛,得到粉

状体。

[0128] 通过以上操作,可得到平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $3.7\mu\text{m}$ 、 $D_{10}=3.4\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=5.4\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=7.7\mu\text{m}$ 、 $D_{50}$ 与平均粒径 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为1.5、粒度分布的 $D_{90}/D_{10}$ 比为2.3、Ni无序量为1.5%、由组成式: $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.60}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物粒子。表1表示的是所得到的锂过渡金属复合氧化物粒子的物性值,图8表示的是SEM图像。

[0129] (实施例8)

[0130] 在与实施例7相同的条件下,得到复合氧化物。对所得到的复合氧化物和氢氧化锂一水和物进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.17$ ,得到原料混合物。将所得到的原料混合物在大气中以 $930^\circ\text{C}$ 进行10小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行10分钟的分散处理,得到粉状体。并且,在旋转叶片式的高速搅拌混合机中添加粉状体和相对于粉状体为10质量%的水,通过以2000rpm进行搅拌,使晶界的残余碱溶出,并进行分散处理,在 $350^\circ\text{C}$ 下干燥后,使之通过干式筛,得到粉状体。

[0131] 通过以上操作,可得到平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $3.2\mu\text{m}$ 、 $D_{10}=3.6\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=6.1\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=9.2\mu\text{m}$ 、 $D_{50}$ 与平均粒径 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为1.9、粒度分布的 $D_{90}/D_{10}$ 比为2.6、Ni无序量为1.2%、由组成式: $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物粒子。表1表示的是所得到的锂过渡金属复合氧化物粒子的物性值,图9表示的是SEM图像。

[0132] (实施例9)

[0133] 在与实施例7相同的条件下,得到复合氧化物。对得到的复合氧化物和碳酸锂进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.17$ ,得到原料混合物。将所得到的原料混合物在大气中以 $930^\circ\text{C}$ 进行10小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行10分钟的分散处理,得到粉状体。并且,在旋转叶片式的高速搅拌混合机中添加粉状体和相对于粉状体为10质量%的水,通过以2000rpm进行搅拌,使晶界的残余碱溶出,并进行分散处理,在 $350^\circ\text{C}$ 下干燥后,使之通过干式筛,得到粉状体。

[0134] 通过以上操作,可得到平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $3.1\mu\text{m}$ 、 $D_{10}=3.8\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=6.3\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=9.6\mu\text{m}$ 、 $D_{50}$ 与平均粒径 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为2.0、粒度分布的 $D_{90}/D_{10}$ 比为2.5、Ni无序量为2.2%、由结构式: $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物粒子。表1表示的是所得到的锂过渡金属复合氧化物粒子的物性值。

[0135] (比较例3)

[0136] 在与实施例7相同的条件下,得到复合氧化物。对得到的复合氧化物和氢氧化锂一水和物进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.17$ ,得到原料混合物。将所得到的原料混合物在大气中以 $810^\circ\text{C}$ 进行10小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行10分钟的分散处理,使之通过干式筛,得到粉状体。

[0137] 通过以上操作,可得到平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $0.4\mu\text{m}$ 、 $D_{10}=3.2\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=4.7\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=7.5\mu\text{m}$ 、 $D_{50}$ 与平均粒径 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为11.8、粒度分布的 $D_{90}/D_{10}$ 比为2.3、Ni无序量为1.0%、由组成式: $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物粒子。表1表示的是得到的锂过渡金属复合氧化物粒子的物性值。图10表示的是SEM图像。

[0138] (比较例4)

[0139] 在与实施例7相同的条件下,得到复合氧化物。对得到的复合氧化物和氢氧化锂一水和物进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.17$ ,得到原料混合物。将所得到的原料混合物在

大气中以930℃进行10小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行10分钟的分散处理,使之通过干式筛,得到粉状体。

[0140] 通过以上操作,可得到平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $3.2\mu\text{m}$ 、 $D_{10}=4.1\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=9.6\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=23.4\mu\text{m}$ 、 $D_{50}$ 与平均粒径 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为3.0、粒度分布的 $D_{90}/D_{10}$ 比为5.7、Ni无序量为1.3%、由组成式: $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物粒子。表1表示的是所得到的锂过渡金属复合氧化物粒子的物性值。图11表示的是SEM图像。

[0141] (实施例10)

[0142] 将实施例1的硫酸镍溶液、硫酸钴溶液及硫酸锰溶液的混合比以摩尔比计变更为8:1:1,得到混合水溶液,晶析工序的混合水溶液的添加结束时刻变更为复合氢氧化物粒子的 $D_{50}$ 为 $4.7\mu\text{m}$ 的时刻,除此以外,都在相同的条件下进行,得到具有Ni/Co/Mn=0.80/0.10/0.10组成比率且 $D_{10}=3.4\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=4.6\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=6.1\mu\text{m}$ 、 $D_{90}/D_{10}=1.8$ 的复合氧化物。对所得到的复合氧化物和氢氧化锂一水和物进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.04$ ,得到原料混合物。将所得到的原料混合物在氧气流中以870℃进行5小时烧成,然后在1000℃下进行10小时烧成,并且在780℃下进行5小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行10分钟的分散处理,得到粉状体。并且,在旋转叶片式的高速搅拌混合机中添加粉状体和相对于粉状体为10质量%的水,通过以2000rpm进行搅拌,使晶界的残余碱溶出,并进行分散处理,在350℃下干燥后,使之通过干式筛,得到粉状体。

[0143] 通过以上操作,可得到平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $3.1\mu\text{m}$ 、 $D_{10}=3.7\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=7.1\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=12.0\mu\text{m}$ 、 $D_{50}$ 与平均粒径 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为2.3、粒度分布的 $D_{90}/D_{10}$ 比值为3.2、Ni无序量为1.7%、由组成式: $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物粒子。表1表示的是所得到的锂过渡金属复合氧化物粒子的物性值。图12表示的是SEM图像。

[0144] (实施例11)

[0145] 在与实施例10相同的条件下,得到复合氧化物。对所得到的复合氧化物和氢氧化锂一水和物进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.04$ ,得到原料混合物。将所得到的原料混合物在氧气流中以780℃进行5小时烧成,然后在950℃下进行10小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行10分钟的分散处理,得到粉状体。并且,在旋转叶片式的高速搅拌混合机中添加粉状体和相对于粉状体为10质量%的水,通过以2000rpm进行搅拌,使晶界的残余碱溶出,并进行分散处理,在350℃下干燥后,使之通过干式筛,得到粉状体。

[0146] 通过以上操作,可得到平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $2.5\mu\text{m}$ 、 $D_{10}=3.0\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=5.3\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=8.2\mu\text{m}$ 、 $D_{50}$ 与平均粒径 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为2.1、粒度分布的 $D_{90}/D_{10}$ 比为2.7、Ni无序量为2.3%、由组成式: $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物粒子。表1表示的是所得到的锂过渡金属复合氧化物粒子的物性值。图13表示的是SEM图像。

[0147] (实施例12)

[0148] 在与实施例10相同的条件下,得到复合氧化物。对所得到的复合氧化物和氢氧化锂一水和物以进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.04$ ,得到原料混合物。将所得到的原料混合物在氧气流中以780℃进行5小时烧成,然后在1000℃下进行10小时烧成,得到熔结体。将所得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行10分钟的分散处理,得到粉状体。进而,在旋转叶片式的高速搅拌混合机中添加粉状体和相对于粉状体为10质量%的水,通过以

2000rpm进行搅拌,使晶界的残余碱溶出,并进行分散处理,在350℃下干燥后,使之通过干式筛,得到粉状体。

[0149] 通过以上操作,可得到平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $3.0\mu\text{m}$ 、 $D_{10}=3.7\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=6.6\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=9.6\mu\text{m}$ 、 $D_{50}$ 与平均粒径 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为2.2、粒度分布的 $D_{90}/D_{10}$ 比为2.6、Ni无序量为4.2%、由中式: $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物粒子。表1表示的是所得到的锂过渡金属复合氧化物粒子的物性值。图14表示的是SEM图像。

[0150] (比较例5)

[0151] 将实施例1的混合水溶液变更为硫酸镍溶液和硫酸钴溶液以摩尔比为80:15的比例进行混合而成的溶液,晶析工序的混合水溶液的添加结束时刻变更为复合氢氧化物粒子的 $D_{50}$ 为 $4.6\mu\text{m}$ 的时刻,除此以外,都在相同的条件下进行,得到具有 $\text{Ni}/\text{Co}=0.80/0.15$ 组成比率且 $D_{10}=3.4\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=4.6\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=6.1\mu\text{m}$ 、 $D_{90}/D_{10}=1.8$ 的复合氧化物。对得到的复合氧化物和氧化铝进行混合,使得成为 $\text{Ni}/\text{Co}/\text{Al}=0.80/0.15/0.05$ 的组成比率,另外,对氢氧化锂一水和物进行混合,使得 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.04$ ,得到原料混合物。将所得到的原料混合物在大气中以710℃进行5小时烧成,得到熔结体。将得到的熔结体粉碎,利用树脂制球磨机,进行10分钟的分散处理,使之通过干式筛,得到粉状体。

[0152] 通过以上操作,可得到平均粒径 $D_{SEM}$ 为 $0.3\mu\text{m}$ 、 $D_{10}=4.5\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=5.8\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=7.4\mu\text{m}$ 、 $D_{50}$ 与平均粒径 $D_{SEM}$ 之比 $D_{50}/D_{SEM}$ 为19.3,粒度分布的 $D_{90}/D_{10}$ 比为1.6,Ni无序量为1.0%,由结构式: $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{MnAl}_{0.05}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物粒子。表1表示的是所得到的锂过渡金属复合氧化物粒子的物性值。图15表示的是SEM图像。

[0153] [评价]

[0154] 以上述得到的锂过渡金属复合氧化物为正极活性物质,按以下顺序制作出评价用电池。

[0155] (正极的制作)

[0156] 将正极活性物质96质量份、乙炔黑3质量份及聚偏二氟乙烯(PVDF)1质量份分散在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,制备出正极合剂。将所得到的正极合剂涂布于作为集电体的铝箔,在干燥后,用辊压机进行压缩成形,然后切断成指定的尺寸,由此制作出正极。

[0157] (负极的制作)

[0158] 将负极活物质96质量份、及PVDF4质量份分散在NMP中,制备出负极合剂。将所得到的负极合剂涂布于作为集电体的铜箔,在干燥后,用辊压机进行压缩成形,然后切断成指定的尺寸,由此制作出负极。

[0159] (评价用电池的制作)

[0160] 在正极及负极的集电体上分别安装引线电极以后,在正极和负极之间配置隔板,然后将它们收纳在袋状的层压包内。接下来,使其在65℃下进行真空干燥,去除各部件所吸附的水分。其后,在氩气氛下,向层压包内注入电解液,然后进行密封。将如上所述得到的电池装入25℃的恒温槽内,以微弱电流进行熟化。作为电解液,使用碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(MEC)以体积比3:7混合,且溶解有六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )并使得浓度为 $1\text{mol}/\text{l}$ 的电解液。

[0161] (充放电试验)

[0162] 如下所述,对上述得到的评价用电池评价输出功率密度和耐久性。

[0163] (输出功率密度)

[0164] 将评价用电池进行放电,设定为SOC50%的状态,在25℃的环境下保持2小时。接下来,从SOC50%的状态起进行恒流放电,测定第10秒的直流电阻,计算出输出功率密度。此外,将放电下限电压设为2.7V。

[0165] (耐久性)

[0166] 在60℃的温度条件下,进行充放电循环试验。充放电循环试验设为以如下的充放电循环为1循环且进行总计1000次该循环的试验,所述充放电循环如下:以电流密度2.0mA/cm<sup>2</sup>的恒定电流进行充电,直至充电上限电压4.2V为止,接下来,以电流密度2.0mA/cm<sup>2</sup>的恒定电流进行放电,直至放电下限电压2.7V为止。然后,每个循环都测定出放电容量,使用(第1000次循环的放电容量/第1次循环的放电容量)×100这种公式,计算出耐久性(%)。

[0167] 将评价结果集中表示在表1中。

[0168] [表1]

[0169]

	组成				D <sub>SEM</sub> (μm)	D <sub>10</sub> (μm)	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> (μm)	D <sub>50</sub> /D <sub>SEM</sub>	D <sub>90</sub> /D <sub>10</sub>	Ni 无规 量(%)	输出功率 密度(W/kg)	耐久性 (%)
	p	x	y	z									
实施例 1	1.15	0.33	0.33	0.33	3.6	3.7	5.1	6.7	1.4	1.8	0.3	9560	86
实施例 2	1.17	0.33	0.33	0.33	1.2	1.4	3.2	5.1	2.7	3.6	1.7	7800	86
实施例 3	1.17	0.33	0.33	0.33	1.2	1.5	3.3	5.1	2.8	3.4	0.9	8090	85
实施例 4	1.17	0.33	0.33	0.33	1.4	1.1	1.9	2.8	1.4	2.5	1.0	10220	86
实施例 5	1.14	0.33	0.33	0.33	6.8	7.6	10.4	16.4	1.5	2.2	1.1	9180	86
实施例 6	1.14	0.33	0.33	0.33	1.25	2.7	4.5	6.7	3.6	2.5	1.0	6810	76
比较例 1	1.14	0.33	0.33	0.33	3.65	2.5	7	13.5	1.9	5.4	0.9	6200	76
比较例 2	1.15	0.33	0.33	0.33	0.49	3	4.4	7.6	9.0	2.5	0.9	5950	76
实施例 7	1.06	0.6	0.2	0.2	3.7	3.4	5.4	7.7	1.5	2.3	1.5	10500	84
实施例 8	1.17	0.6	0.2	0.2	3.2	3.6	6.1	9.2	1.9	2.6	1.2	9800	85
实施例 9	1.17	0.6	0.2	0.2	3.1	3.8	6.3	9.6	2.0	2.5	2.2	9150	84
比较例 3	1.17	0.6	0.2	0.2	0.4	3.2	4.7	7.5	11.8	2.3	1.0	6400	73
比较例 4	1.17	0.6	0.2	0.2	3.2	4.1	9.6	23.4	3.0	5.7	1.3	6660	72
实施例 10	1.04	0.8	0.1	0.1	3.1	3.7	7.1	12.0	2.3	3.2	1.7	11000	84
实施例 11	1.04	0.8	0.1	0.1	2.5	3	5.3	8.2	2.1	2.7	2.3	11700	83
实施例 12	1.04	0.8	0.1	0.1	3.0	3.7	6.6	9.6	2.2	2.6	4.2	10600	83
比较例 5	1.04	0.8	0.15	-	0.30	4.5	5.8	7.4	19.3	1.6	1	7100	70

[0170] 如表1所示,实施例1~12的正极活性物质与比较例1~5相比,显示更优异的输出功率密度和耐久性。其中,在x的范围为 $0.3 \leq x < 0.6$ 的情况下,

[0171] 实施例1、3、5显示更优异的输出功率密度,实施例4显示特别优异的输出功率密度。另外,在x的范围为 $0.6 \leq x < 0.8$ 的情况下,实施例8显示更优异的输出功率密度,实施例7显示特别优异的输出功率密度,在x的范围为 $0.8 \leq x < 0.95$ 的情况下,实施例10显示更优异的输出功率密度,实施例11显示特别优异的输出功率密度。

[0172] 产业实用性

[0173] 具备使用本公开的正极活性物质的非水电解质二次电池用电极的非水电解质二次电池由于具有优异的输出功率密度和耐久性,所以可优选用于电动汽车等大型动力设备。

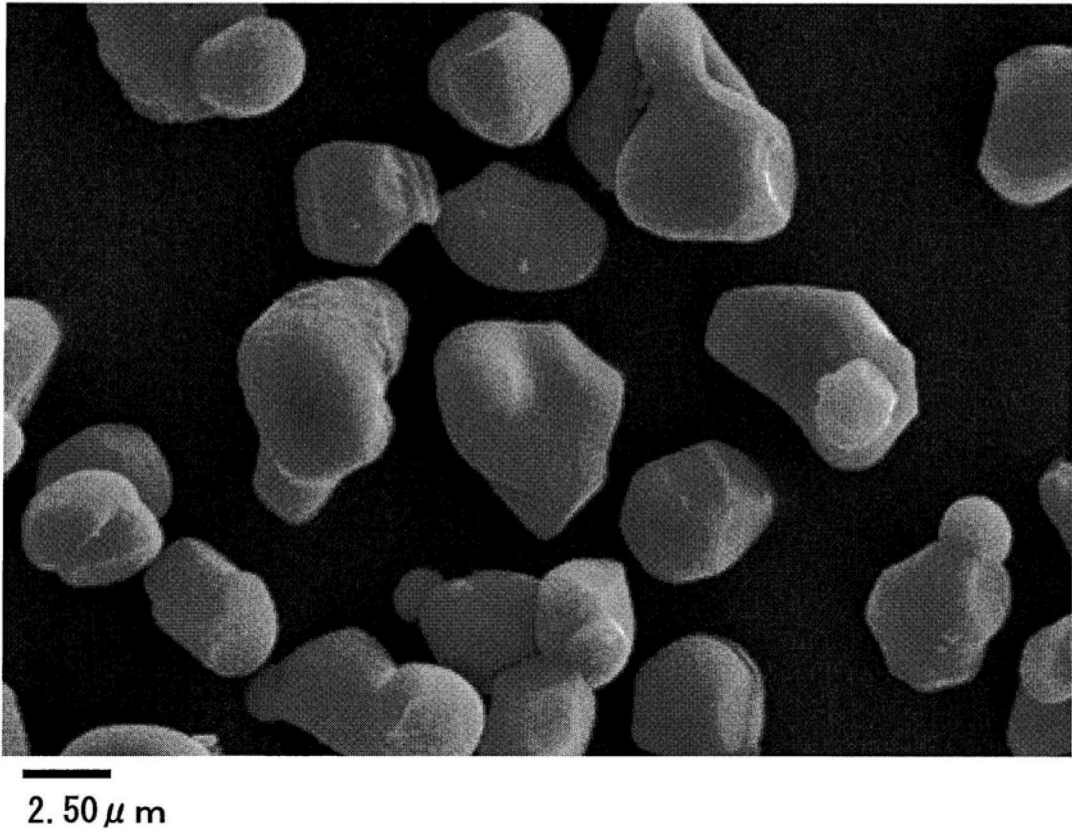


图1

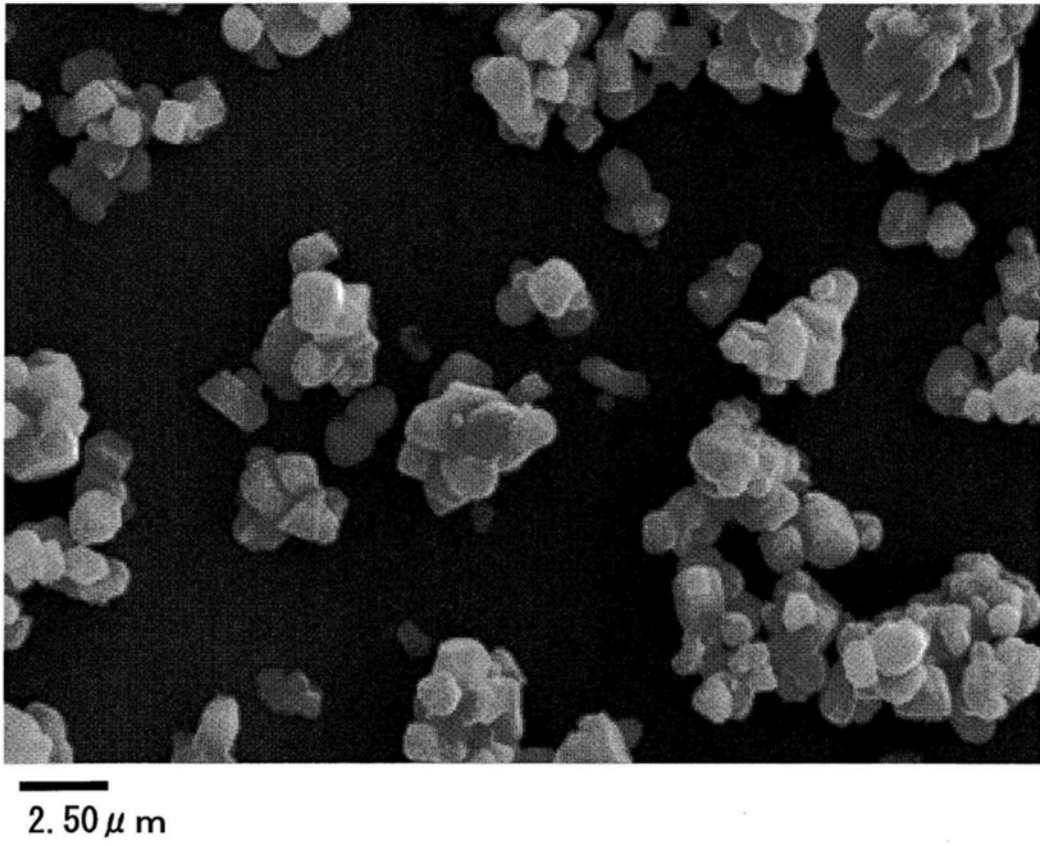
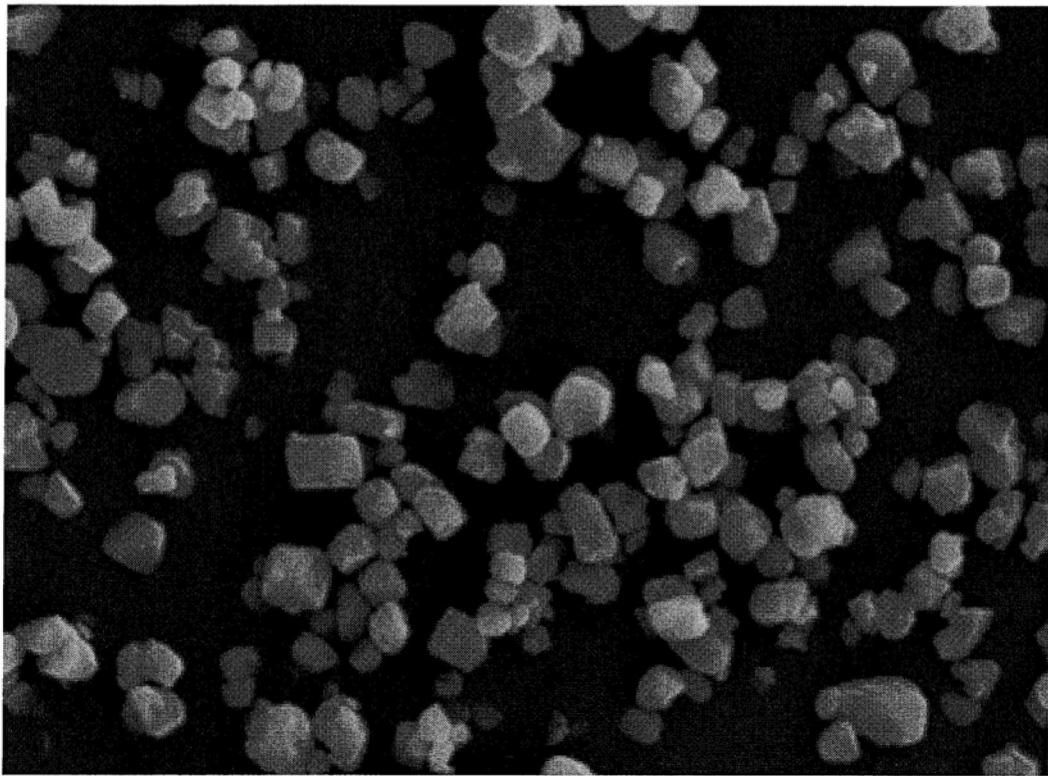
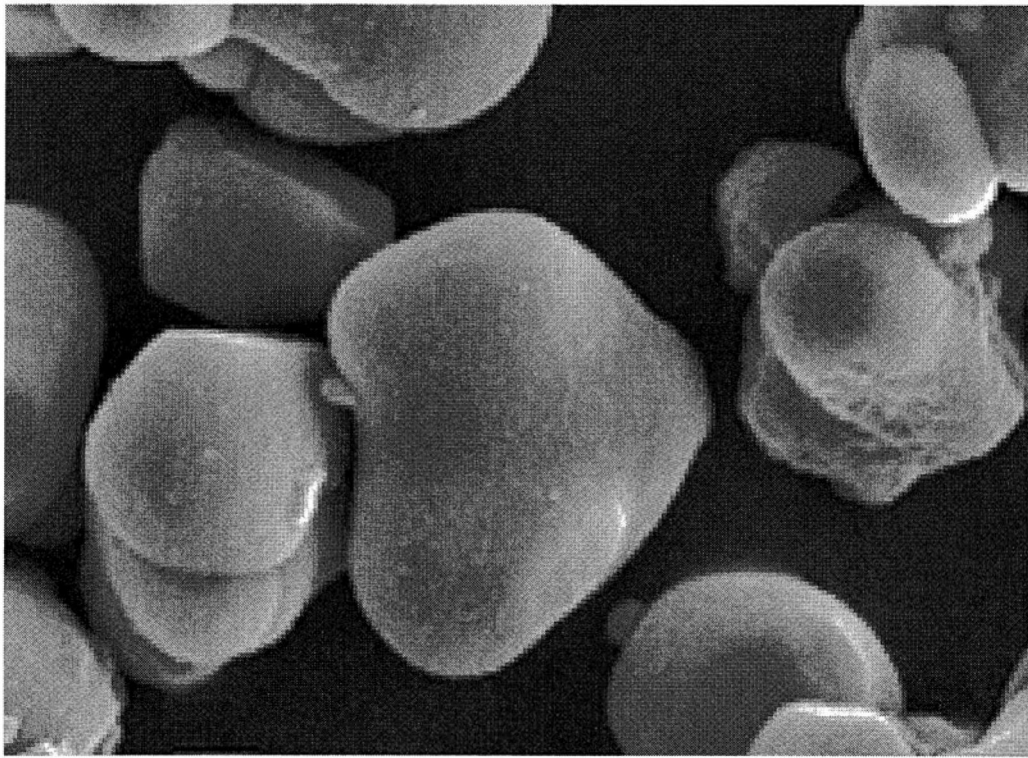


图2



2.50  $\mu$  m

图3



2.50 μm

图4

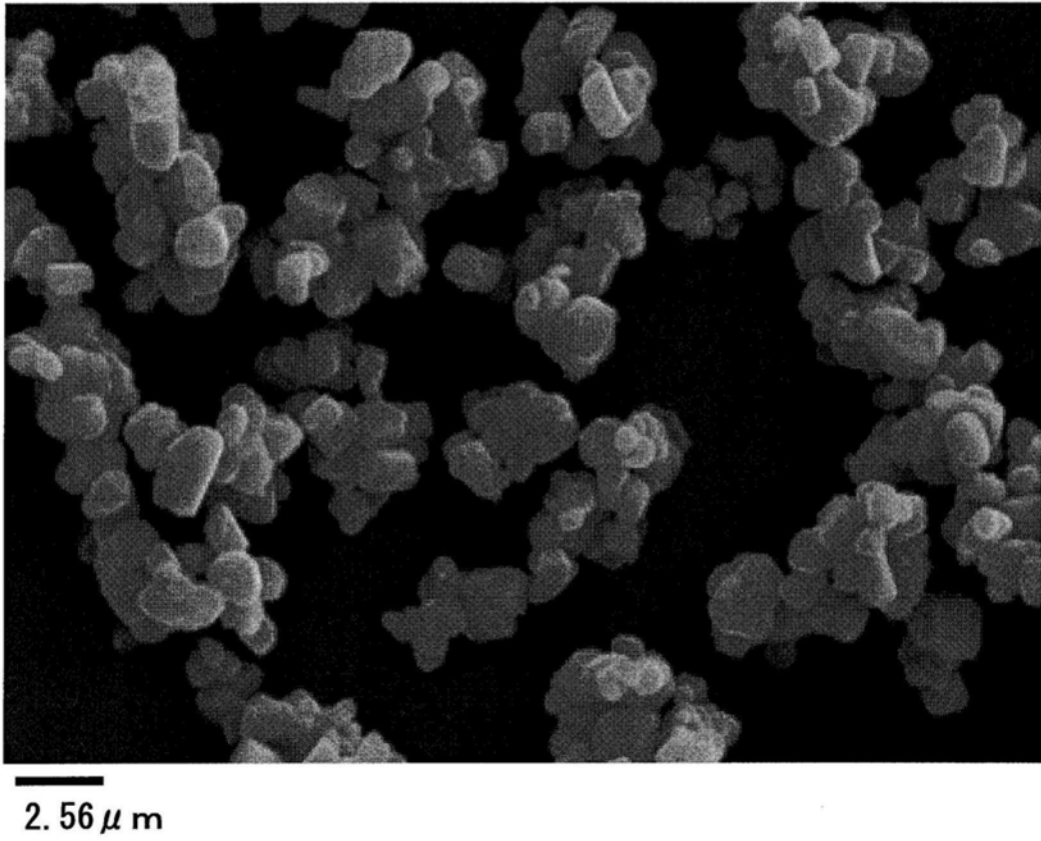
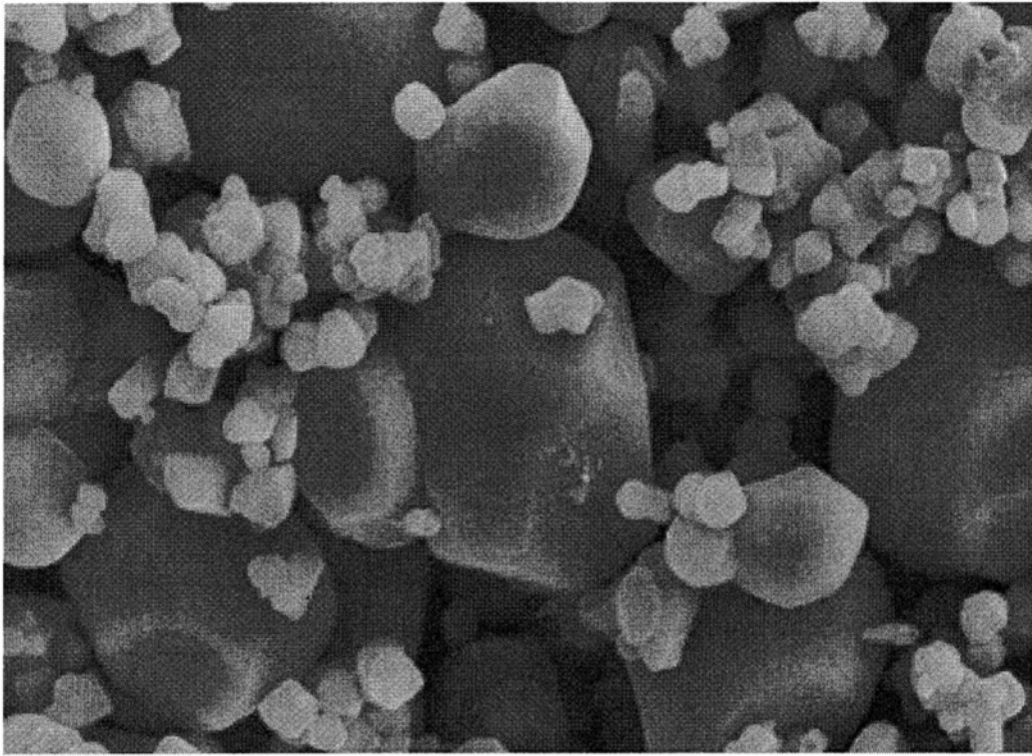


图5



2.50  $\mu$  m

图6

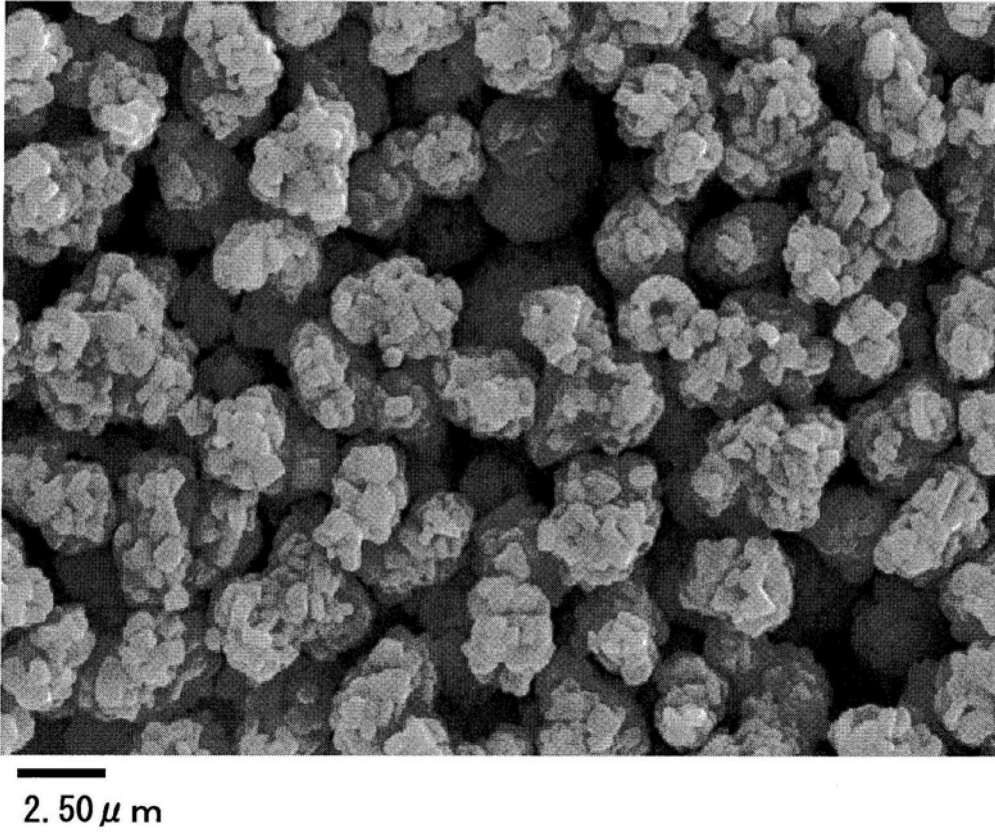


图7

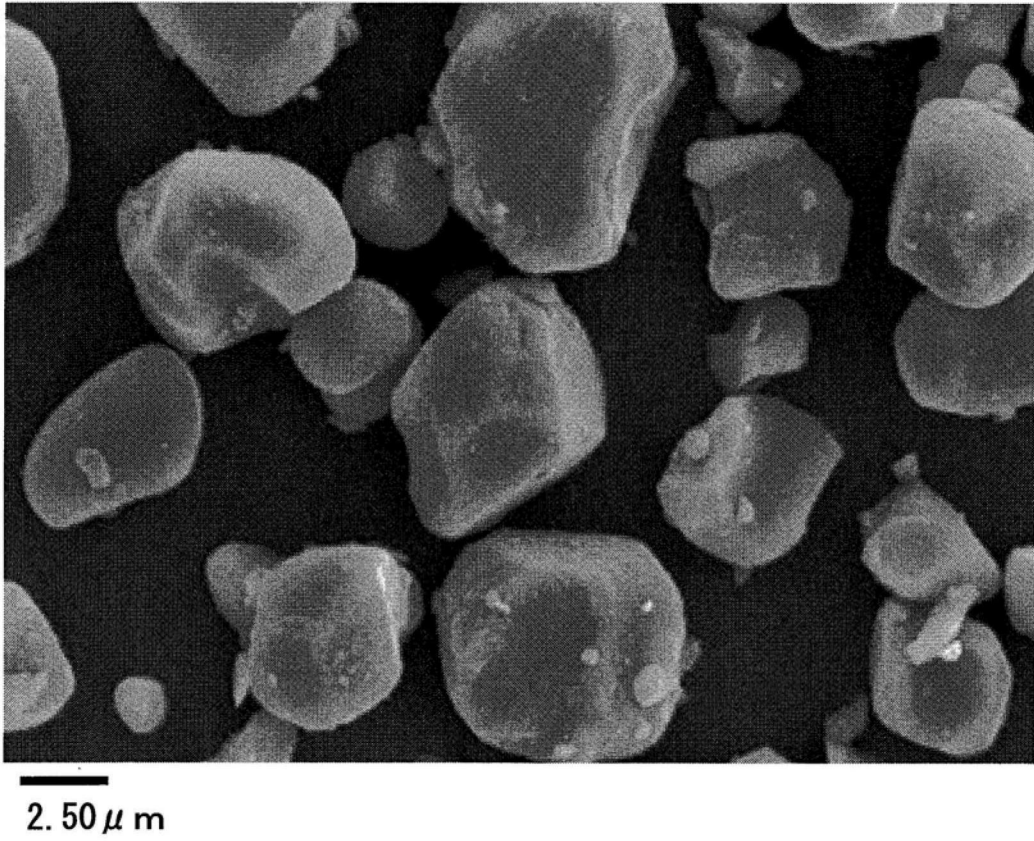
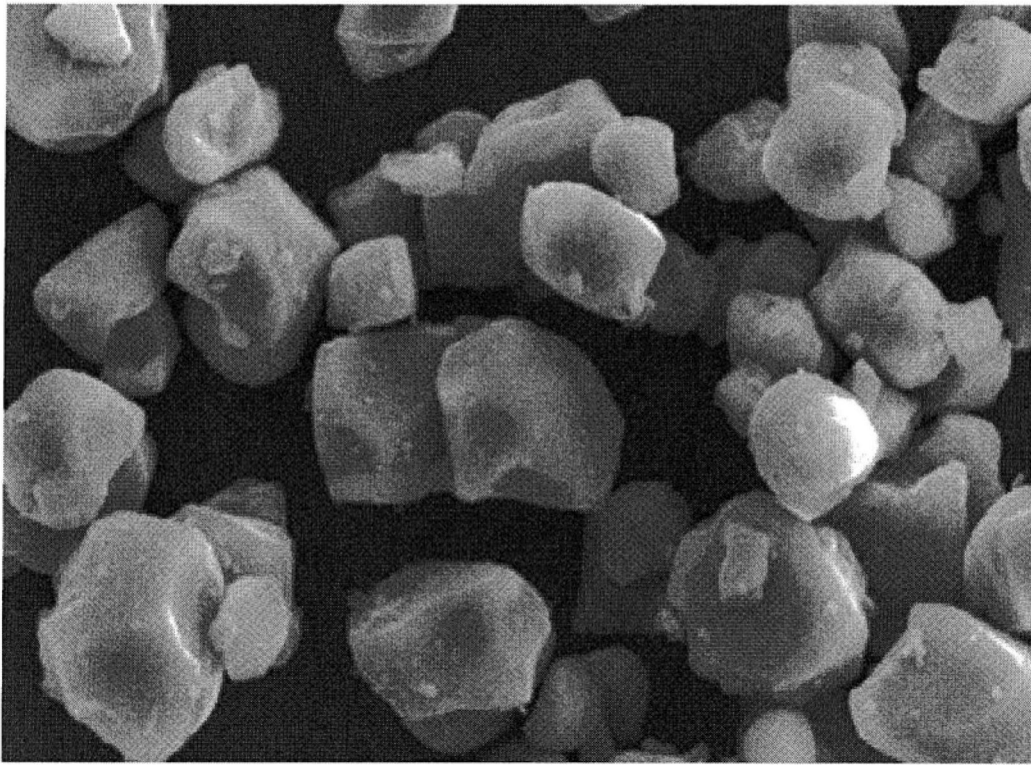


图8



2.50 μm

图9

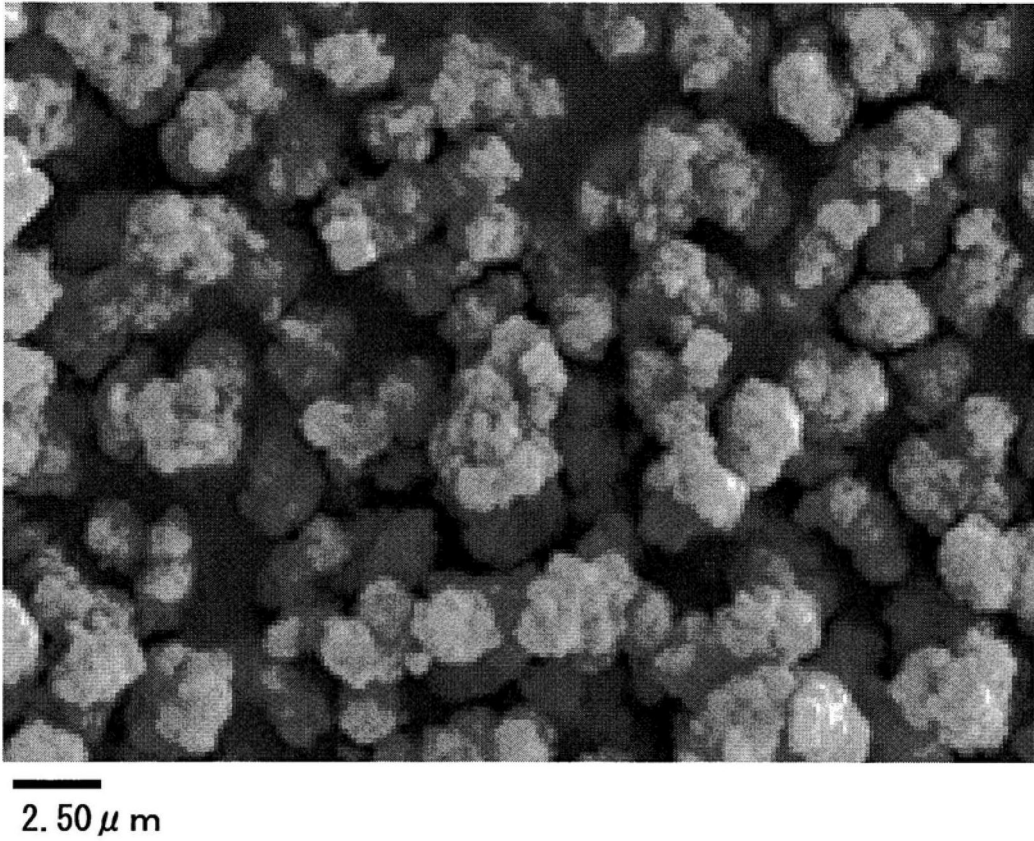
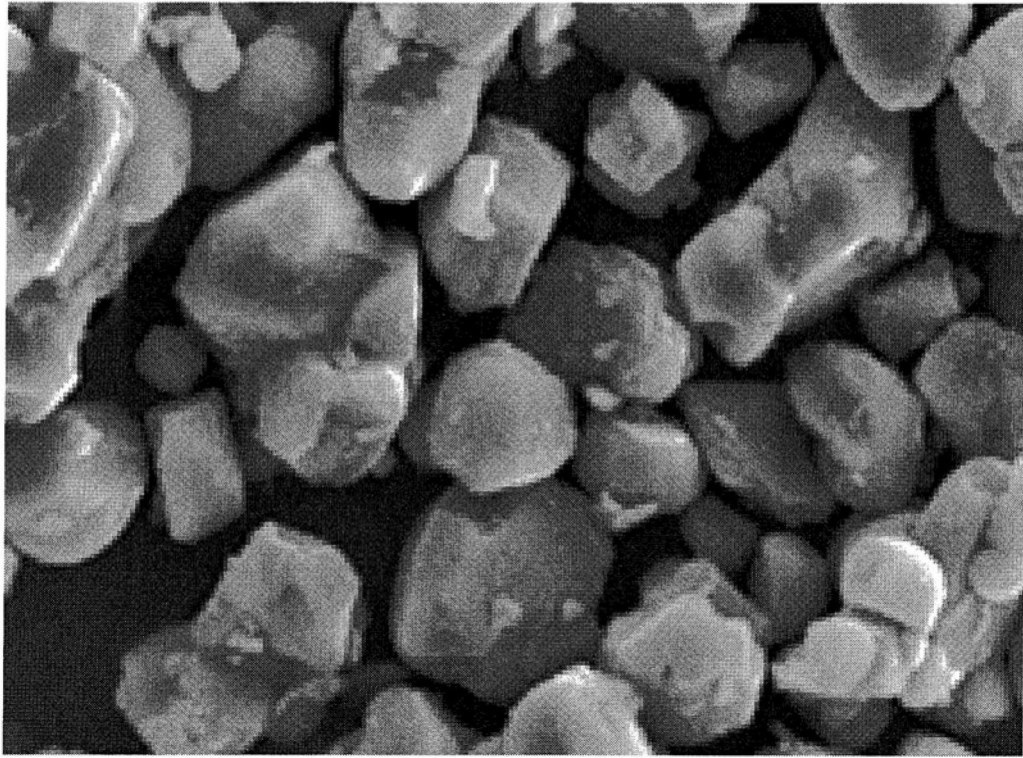


图10



2.50  $\mu$  m

图11

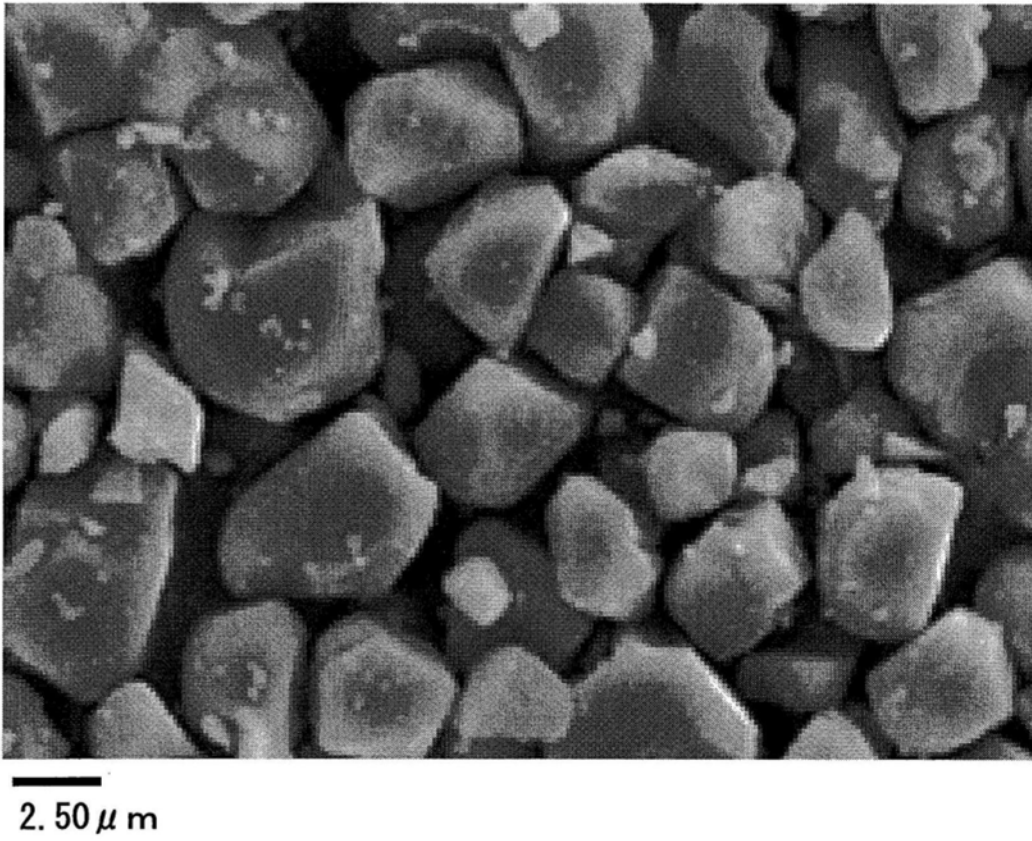
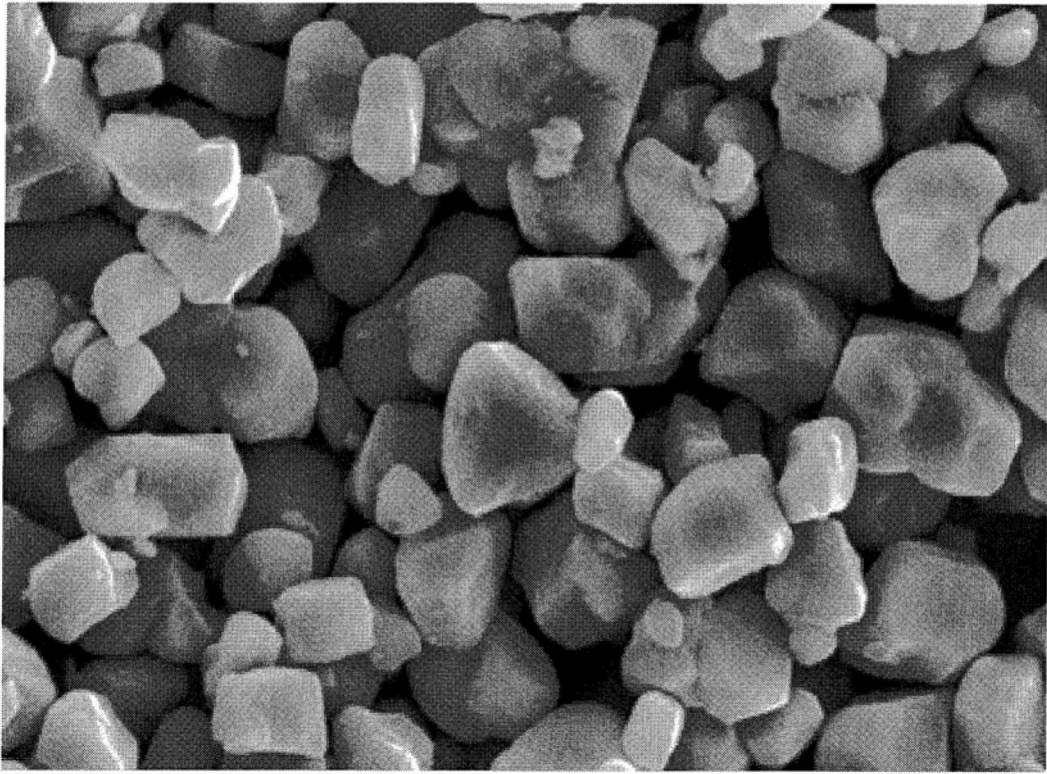
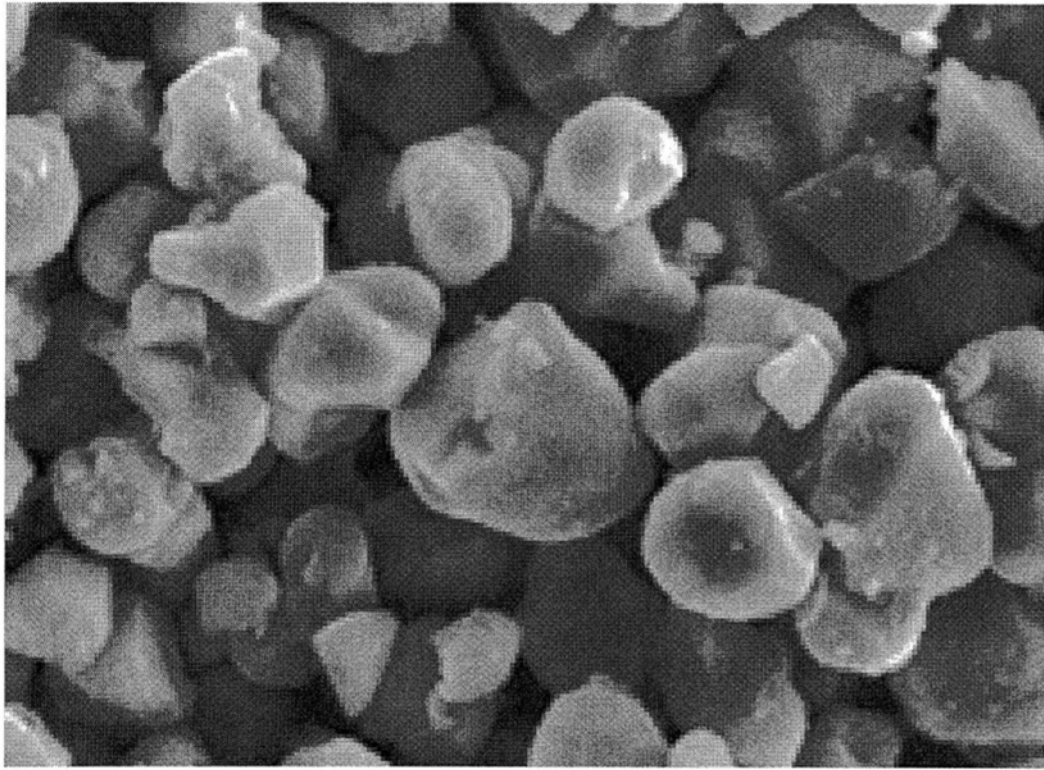


图12



2.50  $\mu\text{m}$

图13



2.50  $\mu\text{m}$

图14

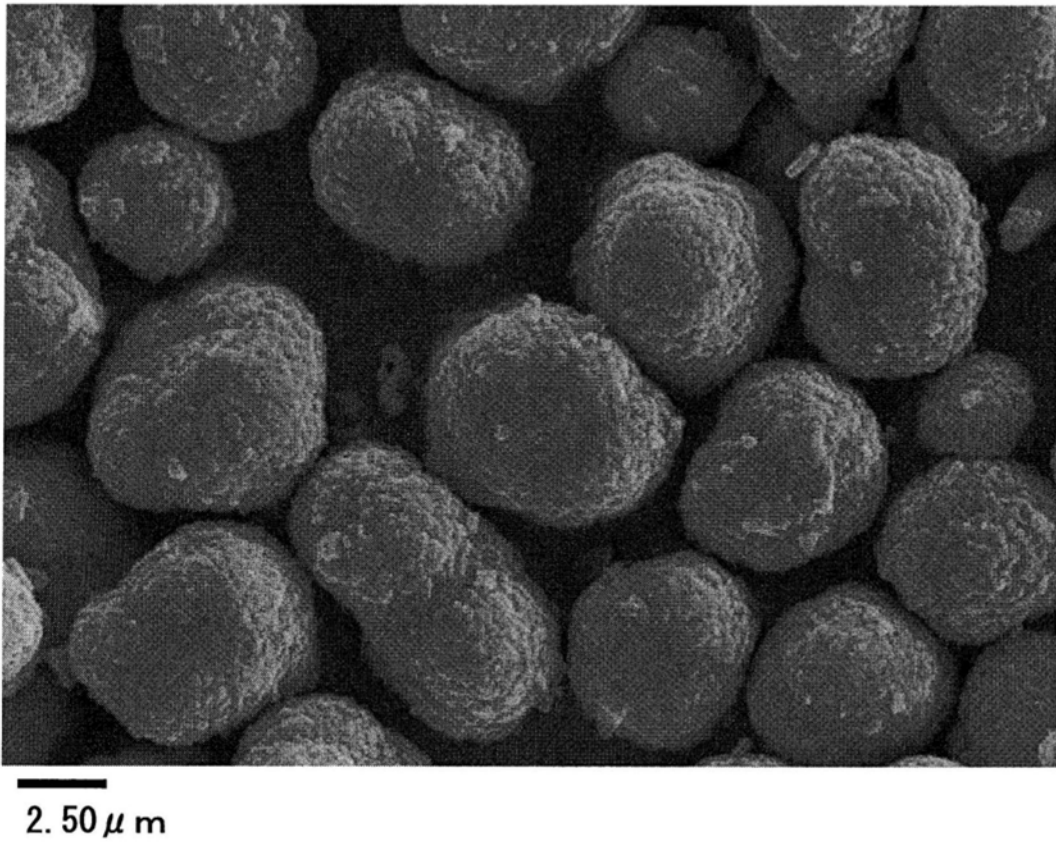


图15