



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112840487 A

(43) 申请公布日 2021.05.25

(21) 申请号 201980067702.2

(22) 申请日 2019.10.09

(30) 优先权数据

2018-194172 2018.10.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.04.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/039747 2019.10.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/080210 JA 2020.04.23

(71) 申请人 日本化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 菊池政博 成桥智真 福知稔

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳 程采

(51) Int.Cl.

H01M 4/525 (2006.01)

C01G 51/00 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

锂二次电池用正极活性物质、其制造方法和
锂二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种循环特性、平均工作电压的下降少、平均工作电压被维持得较高并且能够提高能量密度维持率的锂二次电池用正极活性物质、其工业上有利的制造方法、以及循环特性、平均工作电压的特性优异、能量密度维持率高的锂二次电池。锂二次电池用正极活性物质的特征在于：由含钛的锂钴复合氧化物颗粒与无机氟化物颗粒的混合物构成。锂二次电池用正极活性物质的制造方法的特征在于：包括对含钛的锂钴复合氧化物颗粒和无机氟化物颗粒进行混合处理而得到含钛的锂钴复合氧化物颗粒与无机氟化物颗粒的混合物的第一工序。锂二次电池的特征在于：作为正极活性物质，使用本发明的锂二次电池用正极活性物质。

1. 一种锂二次电池用正极活性物质,其特征在于:
由含钛的锂钴复合氧化物颗粒与无机氟化物颗粒的混合物构成。
2. 如权利要求1所述的锂二次电池用正极活性物质,其特征在于:
所述含钛的锂钴复合氧化物颗粒的Ti的含量相对于锂钴复合氧化物颗粒中的Co原子以Ti原子换算计为0.05~2.0摩尔%。
3. 如权利要求1或2中任一项所述的锂二次电池用正极活性物质,其特征在于:
所述含钛的锂钴复合氧化物颗粒含有选自作为M元素的Ca、Mg、Sr、Zr、Al、Nb、B和W中的1种或2种以上。
4. 如权利要求3所述的锂二次电池用正极活性物质,其特征在于:
所述含钛的锂钴复合氧化物颗粒含有选自作为M元素的Ca、Mg、Sr、Zr和Al中的至少1种或2种以上。
5. 如权利要求3所述的锂二次电池用正极活性物质,其特征在于:
所述含钛的锂钴复合氧化物颗粒含有作为M元素的Mg、Sr、Zr和Al。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的锂二次电池用正极活性物质,其特征在于:
所述无机氟化物颗粒的含量相对于所述含钛的锂钴复合氧化物颗粒中的Co原子以F原子换算计为0.05~2.0摩尔%。
7. 如权利要求1~6中任一项所述的锂二次电池用正极活性物质,其特征在于:
作为所述无机氟化物颗粒,含有 MgF_2 和/或 AlF_3 。
8. 一种锂二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于:
包括对含钛的锂钴复合氧化物颗粒和无机氟化物颗粒进行混合处理而得到含钛的锂钴复合氧化物颗粒与无机氟化物颗粒的混合物的第一工序。
9. 如权利要求8所述的锂二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于:
通过干式混合进行所述第一工序的混合处理。
10. 如权利要求9所述的锂二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于:
在水的存在下进行所述第一工序的干式混合处理。
11. 如权利要求8所述的锂二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于:
通过湿式混合进行所述第一工序的混合处理。
12. 如权利要求8~11中任一项所述的锂二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于:
还包括对进行所述第一工序而得到的含钛的锂钴复合氧化物颗粒与无机氟化物颗粒的混合物进行加热处理的第二工序。
13. 如权利要求12所述的锂二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于:
所述第二工序中的加热处理的温度为200~1100℃。
14. 如权利要求8~13中任一项所述的锂二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于:
所述含钛的锂钴复合氧化物颗粒含有选自作为M元素的Ca、Mg、Sr、Zr、Al、Nb、B和W中的1种或2种以上。
15. 一种锂二次电池,其特征在于:
作为正极活性物质,使用权利要求1~7中任一项所述的锂二次电池用正极活性物质。

锂二次电池用正极活性物质、其制造方法和锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂二次电池用正极活性物质、其制造方法和使用该正极活性物质的锂二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,随着家用电器中便携化、无线化的快速发展,作为膝上型电脑、手机、摄像机等小型电子设备的电源,锂离子二次电池已被实用化。对于该锂离子二次电池,自从1980年水岛等人报道了钴酸锂能够有效地用作锂离子二次电池的正极活性物质以来,关于锂系复合氧化物的研究开发活跃地展开,迄今为止已经提出了多种方案。

[0003] 然而,使用了钴酸锂的锂二次电池存在循环特性因钴原子溶出等而劣化的问题。

[0004] 在下述专利文献1中提出了一种将钴酸锂的颗粒表面上钛的存在比例为20%以上的锂钴系复合氧化物作为正极活性物质的锂二次电池。另外,在下述专利文献2中提出了一种由含有0.20~2.00重量%Ti原子的锂过渡金属复合氧化物构成的锂二次电池用正极活性物质,将上述Ti原子从锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面沿深度方向存在、并且在颗粒表面具有最大的浓度梯度的锂钴系复合氧化物作为正极活性物质。另外,在下述专利文献3和在下述专利文献4中提出了将含有Sr原子和Ti原子的锂钴复合氧化物作为正极活性物质。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2005-123111号公报

[0008] 专利文献2:国际公开W02011/043296号小册子

[0009] 专利文献3:日本特开2013-182758号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2013-182757号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的技术问题

[0012] 然而,即使是这些现有技术的方法,仍然存在循环特性劣化的问题。

[0013] 并且,要求锂二次电池的进一步高容量化、面向高能化的高电压耐性,并且要求循环特性提高且平均工作电压下降少、平均工作电压被维持得较高、并且能量密度维持率高。

[0014] 因此,本发明的目的在于提供一种循环特性优异、平均工作电压下降少、平均工作电压被维持得较高并且能够提高能量密度维持率的锂二次电池用正极活性物质、其工业上有利的制造方法、以及循环特性、平均工作电压的特性优异、能量密度维持率高的锂二次电池。

[0015] 用于解决技术问题的技术方案

[0016] 鉴于上述情况,本发明的发明人反复进行潜心研究,结果发现,通过将含钛的锂钴复合氧化物颗粒与无机氟化物颗粒的混合物用作锂二次电池的正极活性物质,能够得到具

有优异的循环特性、平均工作电压下降少、平均工作电压被维持得较高以及能量密度维持率高的锂二次电池等,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明(1)提供一种锂二次电池用正极活性物质,其由含钛的锂钴复合氧化物颗粒与无机氟化物颗粒的混合物构成。

[0018] 另外,本发明(2)提供(1)的锂二次电池用正极活性物质,其中,上述含钛的锂钴复合氧化物颗粒的Ti的含量相对于锂钴复合氧化物颗粒中的Co原子以Ti原子换算计为0.05~2.0摩尔%。

[0019] 另外,本发明(3)提供(1)或(2)中任一项所述的锂二次电池用正极活性物质,其中,上述含钛的锂钴复合氧化物颗粒含有选自Ca、Mg、Sr、Zr、Al、Nb、B和W(M元素)中的1种或2种以上。

[0020] 另外,本发明(4)提供(3)的锂二次电池用正极活性物质,其中,上述含钛的锂钴复合氧化物颗粒含有作为M元素的选自Ca、Mg、Sr、Zr和Al中的至少1种或2种以上。

[0021] 另外,本发明(5)提供(3)的锂二次电池用正极活性物质,其中,上述含钛的锂钴复合氧化物颗粒含有作为M元素的Mg、Sr、Zr和Al。

[0022] 另外,本发明(6)提供(1)~(5)中任一项所述的锂二次电池用正极活性物质,其中,上述无机氟化物颗粒的含量相对于上述含钛的锂钴复合氧化物颗粒中的Co原子以F原子换算计为0.05~2.0摩尔%。

[0023] 另外,本发明(7)提供(1)~(6)中任一项所述的锂二次电池用正极活性物质,其中,作为上述无机氟化物颗粒,含有 MgF_2 和/或 AlF_3 。

[0024] 另外,本发明(8)提供一种锂二次电池用正极活性物质的制造方法,其包括对含钛的锂钴复合氧化物颗粒和无机氟化物颗粒进行混合处理而得到含钛的锂钴复合氧化物颗粒与无机氟化物颗粒的混合物的第一工序。

[0025] 另外,本发明(9)提供(8)的锂二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,通过干式混合进行上述第一工序的混合处理。

[0026] 另外,本发明(10)提供(9)的锂二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,在水的存在下进行上述第一工序的干式混合处理。

[0027] 另外,本发明(11)提供(8)的锂二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,通过湿式混合进行上述第一工序的混合处理。

[0028] 另外,本发明(12)提供(8)~(11)中任一项所述的锂二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,还包括对进行上述第一工序而得到的含钛的锂钴复合氧化物颗粒与无机氟化物颗粒的混合物进行加热处理的第二工序。

[0029] 另外,本发明(13)提供(12)的锂二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,上述第二工序中的加热处理的温度为200~1100℃。

[0030] 另外,本发明(14)提供(8)~(13)中任一项所述的锂二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,上述含钛的锂钴复合氧化物颗粒含有选自Ca、Mg、Sr、Zr、Al、Nb、B和W(M元素)中的1种或2种以上。

[0031] 另外,本发明(15)提供一种锂二次电池,其使用(1)~(7)中任一项所述的锂二次电池用正极活性物质作为正极活性物质。

[0032] 发明效果

[0033] 根据本发明,能够提供循环特性优异、平均工作电压下降少、平均工作电压被维持得较高并且能够提高能量密度维持率的锂二次电池用正极活性物质、其工业上有利的制造方法、以及循环特性、平均工作电压的特性优异、能量密度维持率高的锂二次电池。

具体实施方式

[0034] 以下,基于优选的实施方式对本发明进行说明。

[0035] 本发明的锂二次电池用正极活性物质的特征在于,由含钛的锂钴复合氧化物颗粒与无机氟化物颗粒的混合物构成。

[0036] 形成本发明的锂二次电池用正极活性物质所涉及的含钛的锂钴复合氧化物颗粒的含钛的锂钴复合氧化物是至少含有锂、钴和钛的复合氧化物,是锂钴复合氧化物中含有钛作为添加元素的复合氧化物。通过锂钴复合氧化物含有钛,平均工作电压的特性提升。

[0037] 在含钛的锂钴复合氧化物中,Li相对于Co的原子换算的摩尔比(Li/Co)优选为0.90~1.20,特别优选为0.95~1.15。通过含钛的锂钴复合氧化物中的Li相对于Co的原子换算的摩尔比(Li/Co)处于上述范围内,锂二次电池用正极活性物质的能量密度升高。

[0038] 在含钛的锂钴复合氧化物中,Ti相对于Co的原子换算的摩尔% $((Ti/Co) \times 100)$ 优选为0.05~2.0摩尔%,特别优选为0.1~1.5摩尔%。通过含钛的锂钴复合氧化物中的Ti相对于Co的原子换算的摩尔% $((Li/Co) \times 100)$ 处于上述范围内,平均工作电压的特性提升。

[0039] 根据含钛的锂钴复合氧化物的制造方法,Ti有时只存在于复合氧化物颗粒的内部,或者有时存在于复合氧化物颗粒的内部和表面,在本发明中,Ti可以存在于复合氧化物颗粒的内部,也可以存在于复合氧化物颗粒的表面。并且,在本发明的锂二次电池用正极活性物质中,从复合氧化物的结构稳定化的方面考虑,含钛的锂钴复合氧化物颗粒优选Ti至少固溶并存在于复合氧化物颗粒的内部。其中,Ti至少固溶并存在于复合氧化物颗粒的内部表示Ti只存在于颗粒内部的情况、或存在于颗粒内部和颗粒表面两者的情况。

[0040] 含钛的锂钴复合氧化物含有Ti作为锂钴复合氧化物的必须的添加元素,为了提高性能或物性的目的,还可以根据需要含有以下所示的M元素中的任意1种或2种以上。含钛的锂钴复合氧化物根据需要含有的M元素为Ca、Mg、Sr、Zr、Al、Nb、B和W。

[0041] 在含钛的锂钴复合氧化物中,从电池特性进一步提升的方面考虑,作为M元素,优选含有Ca和/或Sr,特别优选含有Ca和/或Sr以及选自Mg、Zr、Al、Nb、B和W中的1种以上。另外,含钛的锂钴复合氧化物颗粒优选含有作为M元素的选自Ca、Mg、Sr、Zr和Al中的至少1种或2种以上。另外,含钛的锂钴复合氧化物颗粒优选含有作为M元素的Mg、Sr、Zr和Al。

[0042] 含钛的锂钴复合氧化物含有M元素时,在含钛的锂钴复合氧化物中,M元素相对于Co原子的原子换算的摩尔% $((M/Co) \times 100)$ 优选为0.01~3.0摩尔%,特别优选为0.05~2.0摩尔%。在含钛的锂钴复合氧化物含有M元素的情况下,通过M元素相对于含钛的锂钴复合氧化物中的Co原子的原子换算的摩尔% $((M/Co) \times 100)$ 处于上述范围内,能够提高电池特性而不损害充放电容量。其中,含钛的锂钴复合氧化物含有2种以上的M元素时,作为上述摩尔%的计算基础的原子换算的M元素的摩尔数是指各M元素的摩尔数的合计。

[0043] 另外,含钛的锂钴复合氧化物含有作为M元素的选自Ca、Mg、Sr、Zr、Al、Nb、B和W中的2种以上时,在含钛的锂钴复合氧化物中,M元素相对于Co原子的原子换算的摩尔% $((M/Co) \times 100)$ 优选为0.01~2.0摩尔%,特别优选为0.05~1.0摩尔%。在含钛的锂钴复合氧化

物含有作为M元素的选自Ca、Mg、Sr、Zr、Al、Nb、B和W中的2种以上的情况下,通过M元素相对于含钛的锂钴复合氧化物中的Co原子的原子换算的摩尔% $((M/Co) \times 100)$ 处于上述范围内,能够同时满足循环性、负荷特性、安全性等电池特性。

[0044] 含钛的锂钴复合氧化物含有作为M元素的Ca时,在含钛的锂钴复合氧化物中,Ca相对于Co原子的原子换算的摩尔% $((Ca/Co) \times 100)$ 优选为0.01~2.0摩尔%,特别优选为0.05~1.0摩尔%。

[0045] 含钛的锂钴复合氧化物含有作为M元素的Mg时,在含钛的锂钴复合氧化物中,Mg相对于Co原子的原子换算的摩尔% $((Mg/Co) \times 100)$ 优选为0.01~2.0摩尔%,特别优选为0.05~1.0摩尔%。

[0046] 含钛的锂钴复合氧化物含有作为M元素的Sr时,在含钛的锂钴复合氧化物中,Sr相对于Co原子的原子换算的摩尔% $((Sr/Co) \times 100)$ 优选为0.01~2.0摩尔%、特别优选为0.05~1.0摩尔%。

[0047] 含钛的锂钴复合氧化物含有作为M元素的Zr时,在含钛的锂钴复合氧化物中,Zr相对于Co原子的原子换算的摩尔% $((Zr/Co) \times 100)$ 优选为0.01~2.0摩尔%,特别优选为0.05~1.0摩尔%。

[0048] 含钛的锂钴复合氧化物含有作为M元素的Al时,在含钛的锂钴复合氧化物中,Al相对于Co原子的原子换算的摩尔% $((Al/Co) \times 100)$ 优选为0.01~2.0摩尔%,特别优选为0.05~1.0摩尔%。

[0049] 含钛的锂钴复合氧化物含有作为M元素的Nb时,在含钛的锂钴复合氧化物中,Nb相对于Co原子的原子换算的摩尔% $((Nb/Co) \times 100)$ 优选为0.01~2.0摩尔%,特别优选为0.05~1.0摩尔%。

[0050] 含钛的锂钴复合氧化物含有作为M元素的B时,在含钛的锂钴复合氧化物中,B相对于Co原子的原子换算的摩尔% $((B/Co) \times 100)$ 优选为0.01~2.0摩尔%,特别优选为0.05~1.0摩尔%。

[0051] 含钛的锂钴复合氧化物含有作为M元素的W时,在含钛的锂钴复合氧化物中,W相对于Co原子的原子换算的摩尔% $((W/Co) \times 100)$ 优选为0.01~2.0摩尔%,特别优选为0.05~1.0摩尔%。

[0052] M元素可以存在于含钛的锂钴复合氧化物颗粒的内部,也可以存在于含钛的锂钴复合氧化物颗粒的表面,还可以存在于含钛的锂钴复合氧化物颗粒的颗粒内部和颗粒表面两者。

[0053] M元素存在于含钛的锂钴复合氧化物的颗粒表面时,M元素可以以氧化物、复合氧化物、硫酸盐、磷酸盐等形态存在。

[0054] 并且,含钛的锂钴复合氧化物颗粒为上述含钛的锂钴复合氧化物的粒状物。含钛的锂钴复合氧化物颗粒的平均粒径是利用激光衍射散射法求得的粒度分布中的体积累计50%的粒径(D50),优选为0.5~30 μm ,特别优选为3~25 μm 。另外,含钛的锂钴复合氧化物颗粒的BET比表面积优选为0.05~1.0 m^2/g ,特别优选为0.15~0.6 m^2/g 。通过含钛的锂钴复合氧化物颗粒的平均粒径或BET比表面积处于上述范围内,正极合剂的制备和涂布变得容易,并且能够得到填充性高的电极。

[0055] 含钛的锂钴复合氧化物颗粒例如可以通过制备含有锂化合物、钴化合物和钛化合

物的原料混合物的原料混合工序、接着进行对所得到的原料混合物进行烧制的烧制工序而制造。

[0056] 原料混合工序所涉及的锂化合物只要是通常作为制造锂钴复合氧化物用的原料使用的锂化合物就没有特别限制,可以列举锂的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐和有机酸盐等。

[0057] 原料混合工序所涉及的钴化合物只要是通常作为制造锂钴系复合氧化物用的原料使用的钴化合物就没有特别限制,可以列举钴的氧化物、羟基氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐和有机酸盐等。

[0058] 原料混合工序所涉及的钛化合物只要是通常作为制造添加有钛元素的锂钴复合氧化物用的原料使用的钛化合物就没有特别限制,可以列举钛的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐和有机酸盐等。这些之中,作为钛化合物,优选二氧化钛。

[0059] 在原料混合工序中,锂化合物与钴化合物的混合比例为锂原子相对于钴原子的摩尔数的摩尔比(Li/Co混合摩尔比)成为优选0.90~1.20、特别优选0.95~1.15的混合比例。通过锂化合物与钴化合物的混合比例处于上述范围内,得到含有钛的锂钴复合氧化物的单一相变得容易。

[0060] 在原料混合工序中,钛化合物的混合比例为相对于钴原子以钛原子换算计成为优选0.05~2.0摩尔%、特别优选0.1~1.5摩尔%的混合比例。通过钛化合物的混合比例处于上述范围内,提高循环特性、平均工作电压的特性、能量密度维持率等性能的效果提升而不会损害锂钴复合氧化物原有的充放电容量。

[0061] 在原料混合工序中,可以在原料混合物中混合含有M元素的化合物。

[0062] 作为含有M元素的化合物,可以列举含有M元素的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐和有机酸盐等。作为含有M元素的化合物,可以使用含有2种以上M元素的化合物,还可以使用钛酸锶等含有Ti元素和M元素的化合物。

[0063] 另外,原料锂化合物、钴化合物、含有Ti的化合物和含有M元素的化合物的制造过程没有限定,为了制造高纯度的含钛的锂钴复合氧化物颗粒,优选杂质含量尽可能少。

[0064] 在原料混合工序中,作为将锂化合物、钴化合物、钛化合物和根据需要使用的含有M元素的化合物混合的方法,例如可以列举使用螺带式混合机、亨舍尔混合机、超高速混合机、诺塔混合机等混合方法。其中,在实验室规模的混合方法中,利用家用混合器就足够了。

[0065] 烧制工序是通过进行原料混合工序得到的原料混合物进行烧制而得到含钛的锂钴复合氧化物的工序。

[0066] 在烧制工序中,对原料混合物进行烧制而使原料反应时的烧制温度为800~1150℃,优选为900~1100℃。通过烧制温度处于上述范围内,能够使作为含钛的锂钴复合氧化物的容量减少的主要因素未反应钴氧化物或锂钴复合氧化物的过热分解产物的生成减少。

[0067] 烧制工序中的烧制时间为1~30小时,优选为5~20小时。另外,烧制工序中的烧制气氛为空气、氧气等氧化气氛。

[0068] 也可以根据需要对如此操作得到的含钛的锂钴复合氧化物实施多次烧制工序。

[0069] 本发明的锂二次电池用正极活性物质所涉及的无机氟化物颗粒在水中是不溶或

难溶性的。作为无机氟化物,例如可以列举 MgF_2 、 AlF_3 、 TiF_4 、 ZrF_4 、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 ZnF_2 、 LiF 等。作为无机氟化物颗粒,优选 MgF_2 和/或 AlF_3 。无机氟化物颗粒可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0070] 无机氟化物颗粒为粒状的无机氟化物。无机氟化物颗粒的平均粒径是利用激光衍射散射法求得的平均粒径,优选为 $0.01\sim 30\mu m$,特别优选为 $0.1\sim 20\mu m$ 。通过无机氟化物颗粒的平均粒径处于上述范围内,在制备正极合剂时的混练工序、以及将所得到的正极合剂涂布于正极集电体的涂布工序中不易发生不良状况。

[0071] 无机氟化物颗粒的含量相对于含钛的锂钴复合氧化物颗粒中的Co原子以F原子换算计优选为 $0.05\sim 5.0$ 摩尔%,特别优选为 $0.1\sim 2.0$ 摩尔%。通过无机氟化物颗粒的含量处于上述范围内,抑制含钛的锂钴复合氧化物的充放电容量下降、并且提高高电压时的循环特性的效果得到提高。另外,作为无机氟化物颗粒,使用2种以上的无机氟化物颗粒时,例如并用 MgF_2 和 AlF_3 时,进行调整使得相对于含钛的锂钴复合氧化物颗粒中的Co原子,2种以上的无机氟化物颗粒的F原子换算的F原子的合计优选为 $0.05\sim 5.0$ 摩尔%、特别优选为 $0.1\sim 2.0$ 摩尔%。作为无机氟化物颗粒,使用2种以上的无机氟化物颗粒时,通过2种以上的无机氟化物颗粒的F原子换算的F原子的合计含量处于上述范围内,抑制含钛的锂钴复合氧化物的充放电容量下降、并且提高高电压时的循环特性、平均工作电压的特性、能量密度维持率等特性的效果得到提高。

[0072] 在本发明的锂二次电池用正极活性物质中,无机氟化物颗粒可以存在于含钛的锂钴复合氧化物颗粒的颗粒表面,也可以与含钛的锂钴复合氧化物颗粒仅仅以混合状态存在,还可以为两者。也就是说,本发明的锂二次电池用正极活性物质可以由含钛的锂钴复合氧化物颗粒和存在于含钛的锂钴复合氧化物颗粒表面的无机氟化物颗粒构成,或者可以为含钛的锂钴复合氧化物颗粒与无机氟化物颗粒的单纯混合物,或者可以为两者形态的混合物。其中,在无机氟化物颗粒存在于含钛的锂钴复合氧化物颗粒的颗粒表面的情况下,从不阻碍锂在含钛的锂钴复合氧化物的表面脱离插入的方面考虑,优选无机氟化物颗粒部分地存在于含钛的锂钴复合氧化物颗粒表面。

[0073] 本发明的锂二次电池用正极活性物质优选通过以下所示的包括对含钛的锂钴复合氧化物颗粒和无机氟化物颗粒以规定量进行混合处理的第一工序的制造方法制造。

[0074] 本发明的锂二次电池用正极活性物质的制造方法的特征在于,包括对含钛的锂钴复合氧化物颗粒和无机氟化物颗粒进行混合处理而得到含钛的锂钴复合氧化物颗粒与无机氟化物颗粒的混合物的第一工序。

[0075] 第一工序所涉及的含钛的锂钴复合氧化物颗粒与本发明的锂二次电池用正极活性物质所涉及的含钛的锂钴复合氧化物颗粒相同。也就是说,第一工序所涉及的含钛的锂钴复合氧化物为含有锂、钴和钛的复合氧化物或者含有锂、钴、钛和M元素中的任意1种或2种以上的复合氧化物。另外,第一工序所涉及的无机氟化物颗粒与本发明的锂二次电池用正极活性物质所涉及的无机氟化物颗粒相同。

[0076] 在第一工序中,利用干式或湿式都能够进行混合处理。

[0077] 在第一工序中,作为利用干式进行混合处理的方法,从得到均匀混合物的方面考虑,优选利用机械方式进行。作为干式混合所使用的装置,只要能够得到均匀混合物就没有特别限制,例如可以列举高速混合机、超高速混合机、涡动层混合器、艾里奇混合机、亨舍尔

混合机、诺塔混合机、螺带式掺混机、V型混合机、锥形掺混机、喷射磨、Cosmomizer、涂料振荡器 (paint shaker)、珠磨机、球磨机等。其中,在实验室规模中,利用家用混合器就足够了。

[0078] 在第一工序中利用干式进行混合处理时,可以存在少量水进行干式混合处理。通过存在少量水进行干式混合处理,与完全不存在水进行干式混合处理的情况相比,含钛的锂钴复合氧化物颗粒与无机氟化物颗粒的混合状态容易变得均匀。其中,在第一工序中,存在少量水进行干式混合处理时,从不易发生充放电容量下降或循环特性下降等特性劣化的方面考虑,优选在混合处理后进行干燥,再进行对所得到的混合物进行加热处理的第二工序,从而将水分充分除去。

[0079] 在第一工序中,存在少量水进行干式混合处理时,水的添加量相对于含钛的锂钴复合氧化物颗粒与无机氟化物颗粒的混合物优选为1~10质量%,特别优选为2~5质量%。

[0080] 在第一工序中,在水的存在下进行干式混合处理时,优选在混合处理后,以80~200℃对混合物进行干燥,接着,进行对所得到的混合物进行加热处理的第二工序。

[0081] 另外,在第一工序中,作为以湿式进行混合处理的方法,可以列举如下方法:在水溶剂中添加含钛的锂钴复合氧化物颗粒和无机氟化物颗粒,使得固体成分含量达到10~80质量%、优选20~70质量%,利用机械方式将它们混合制备浆料,接着,使该浆料以静置状态干燥、或者对该浆料进行喷雾干燥处理而使其干燥等,由此得到锂钴复合氧化物颗粒与无机氟化物颗粒的混合物。

[0082] 作为湿式混合所使用的装置,只要能够得到均匀的浆料就没有特别限制,例如可以列举搅棒、利用搅拌叶片的搅拌机、三辊研磨机、球磨机、分散式研磨机、均质机、振动磨、砂磨机、磨碎机和强力搅拌机等装置。湿式混合处理并不限于上述所例示的利用机械方式的混合处理。另外,在湿式混合时,可以在浆料中添加表面活性剂进行混合处理。

[0083] 在第一工序中,在存在少量水进行干式混合处理的情况、或者进行湿式混合处理的情况下,从不易因水分而发生充放电容量下降或循环特性下降等特性劣化的方面考虑,优选紧接着第一工序进行第二工序。

[0084] 在第二工序中,对进行第一工序而得到的含钛的锂钴复合氧化物颗粒与无机氟化物颗粒的混合物进行加热处理。第二工序中的加热处理的温度优选为200~1100℃,特别优选为500~1000℃。通过加热处理的温度处于上述范围内,能够充分除去水分,并且不易发生充放电容量下降或循环特性下降等特性劣化。另外,第二工序中的加热处理的时间优选为1~10小时,特别优选为2~7小时。另外,第二工序中的加热处理的气氛优选为空气、氧气等氧化气氛。

[0085] 本发明的锂二次电池作为正极活性物质使用本发明的锂二次电池用正极活性物质。本发明的锂二次电池包括正极、负极、隔膜和含有锂盐的非水电解质。

[0086] 本发明的锂二次电池所涉及的正极例如是通过在正极集电体上涂布正极合剂并使其干燥等而形成的。正极合剂包含正极活性物质、导电剂、粘合剂和根据需要添加的填料等。本发明的锂二次电池的正极均匀涂布有本发明的锂二次电池用正极活性物质。因此,本发明的锂二次电池的电池性能高,特别是循环特性优异,平均工作电压下降少且维持得较高,并且能量密度维持率高。

[0087] 本发明的锂二次电池所涉及的正极合剂所含有的正极活性物质的含量希望为70

~100质量%，优选为90~98质量%。

[0088] 作为本发明的锂二次电池所涉及的正极集电体，只要是在所构成的电池中不引起化学变化的电子导体就没有特别限制，例如可以列举不锈钢、镍、铝、钛、烧制碳、对铝或不锈钢的表面进行碳、镍、钛、银表面处理而得到的制品。可以使这些材料的表面氧化后使用，也可以利用表面处理使集电体表面带有凹凸后使用。另外，作为集电体的形态，例如可以列举箔、膜、片、网、冲孔制品、板条体、多孔体、发泡体、纤维束、无纺布的成型体等。集电体的厚度没有特别限制，优选为1~500 μm 。

[0089] 作为本发明的锂二次电池所涉及的导电剂，只要是在所构成的电池中不引起化学变化的电子传导材料就没有特别限定。例如可以列举：天然石墨和人工石墨等石墨；炭黑、乙炔炭黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑、热解炭黑等炭黑类；碳纤维或金属纤维等导电性纤维类；氟化碳、铝、镍粉等金属粉末类；氧化锌、钛酸钾等导电性晶须类；氧化钛等导电性金属氧化物；或聚亚苯基衍生物等导电性材料，作为天然石墨，例如可以列举鳞状石墨、鳞片状石墨和土状石墨等。它们可以使用1种，或者将2种以上组合使用。导电剂的配合比率在正极合剂中为1~50质量%，优选为2~30质量%。

[0090] 作为本发明的锂二次电池所涉及的粘合剂，例如可以列举淀粉、聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、再生纤维素、二乙酰纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、四氟乙烯-聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)、磺化EPDM、苯乙烯-丁二烯橡胶、氟橡胶、四氟乙烯-六氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯-氯三氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、聚氯三氟乙烯、偏氟乙烯-五氟丙烯共聚物、丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-氯三氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物或其(Na^+)离子交联物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物或其(Na^+)离子交联物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物或其(Na^+)离子交联物、乙炔-甲基丙烯酸甲酯共聚物或其(Na^+)离子交联物、聚环氧乙烷等多糖类、热塑性树脂、具有橡胶弹性的聚合物等，它们可以使用1种，或者将2种以上组合使用。其中，使用如多糖类那样包含与锂反应的官能团的化合物时，优选添加例如异氰酸酯基那样的化合物，使其官能团失活。粘合剂的配合比率在正极合剂中为1~50质量%，优选为5~15质量%。

[0091] 本发明的锂二次电池所涉及的填料在正极合剂中抑制正极的体积膨胀等，根据需要添加。作为填料，只要是在所构成的电池中不引起化学变化的纤维状材料都可以使用，例如可以使用聚丙烯、聚乙烯等烯烃系聚合物、玻璃、碳等纤维。填料的添加量没有特别限定，在正极合剂中优选为0~30质量%。

[0092] 本发明的锂二次电池所涉及的负极通过在负极集电体上涂布负极材料并使其干燥等而形成。作为本发明的锂二次电池所涉及的负极集电体，只要是在所构成的电池中不引起化学变化的电子导体就没有特别限制，例如可以列举不锈钢、镍、铜、钛、铝、烧制碳、对铜或不锈钢的表面进行碳、镍、钛、银表面处理而得到的制品、以及铝-镉合金等。另外，可以使这些材料的表面氧化后使用，也可以利用表面处理使集电体表面带有凹凸后使用。另外，作为集电体的形态，例如可以列举箔、膜、片、网、冲孔制品、板条体、多孔体、发泡体、纤维束、无纺布的成型体等。集电体的厚度没有特别限制，优选为1~500 μm 。

[0093] 作为本发明的锂二次电池所涉及的负极材料，没有特别限制，例如可以列举碳质

材料、金属复合氧化物、锂金属、锂合金、硅系合金、锡系合金、金属氧化物、导电性高分子、硫属化合物、Li-Co-Ni系材料、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、铈酸锂、氧化硅(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)等。作为碳质材料,例如可以列举难石墨化碳材料、石墨系碳材料等。作为金属复合氧化物,例如可以列举 $\text{Sn}_p(\text{M}^1)_{1-p}(\text{M}^2)_q\text{O}_r$ (式中, M^1 表示选自Mn、Fe、Pb和Ge中的1种以上的元素, M^2 表示选自Al、B、P、Si、元素周期表第1族、第2族、第3族和卤素中的1种以上的元素, $0 < p \leq 1, 1 \leq q \leq 3, 1 \leq r \leq 8$)、 $\text{Li}_t\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq t \leq 1$)、 Li_tWO_2 ($0 \leq t \leq 1$)等化合物。作为金属氧化物,可以列举GeO、 GeO_2 、SnO、 SnO_2 、PbO、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 Bi_2O_5 等。作为导电性高分子,可以列举聚乙炔、聚对亚苯基等。

[0094] 作为本发明的锂二次电池所涉及的隔膜,可以使用具有大的离子透过性、并且具有规定的机械强度的绝缘性的薄膜。从有机溶剂耐受性和疏水性的方面考虑,可以使用由聚丙烯等烯烃系聚合物、或玻璃纤维、或聚乙烯等制成的片或无纺布。作为隔膜的孔径,只要是通常作为电池用有用的范围即可,例如为 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 。作为隔膜的厚度,只要是一般的电池用的范围即可,例如为 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 。其中,在作为后述的电解质使用聚合物等固体电解质时,固体电解质可以兼作隔膜。

[0095] 本发明的锂二次电池所涉及的含有锂盐的非水电解质包含非水电解质和锂盐。作为本发明的锂二次电池所涉及的非水电解质,可以使用非水电解液、有机固体电解质、无机固体电解质。作为非水电解液,例如可以列举N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四羟基呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲亚砜、1,3-二氧戊烷、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊烷、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊烷衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、3-甲基-2-噁唑烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、碳酸亚丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物、二乙醚、1,3-丙烷磺内酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等非质子性有机溶剂中的1种或2种以上的混合溶剂。

[0096] 作为本发明的锂二次电池所涉及的有机固体电解质,例如可以列举聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物或含有其的聚合物、聚环氧丙烷衍生物或含有其的聚合物、磷酸酯聚合物、聚磷腈、聚氮丙啶、聚硫化乙烯、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯、聚六氟丙烯等含有离子性解离基团的聚合物、含有离子性解离基团的聚合物与上述非水电解液的混合物等。

[0097] 作为本发明的锂二次电池所涉及的无机固体电解质,可以使用Li的氮化物、卤化物、含氧酸盐、硫化物等,例如可以列举 Li_3N 、LiI、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 P_2S_5 、 Li_2S 或 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{X}$ (式中,X为选自LiI、 B_2S_3 或 Al_2S_3 中的至少1种以上)等。

[0098] 另外,无机固体电解质为非晶质(玻璃)时,无机固体电解质中可以含有磷酸锂(Li_3PO_4)、氧化锂(Li_2O)、硫酸锂(Li_2SO_4)、氧化磷(P_2O_5)、硼酸锂(Li_3BO_3)等含氧的化合物、 $\text{Li}_3\text{PO}_{4-u}\text{N}_{2u/3}$ (u 为 $0 < u < 4$)、 $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-u}\text{N}_{2u/3}$ (u 为 $0 < u < 4$)、 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-u}\text{N}_{2u/3}$ (u 为 $0 < u < 4$)、 $\text{Li}_3\text{BO}_{3-u}\text{N}_{2u/3}$ (u 为 $0 < u < 3$)等含氮的化合物。通过添加该含氧化合物或含氮化合物,能够扩大所形成的非晶质骨架的间隙,减轻锂离子移动的阻力,进一步提高离子传导性。

[0099] 作为本发明的锂二次电池所涉及的锂盐,可以使用溶于上述非水电解质的化合物,例如可以列举LiCl、LiBr、LiI、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、

LiAsF₆、LiSbF₆、LiB₁₀Cl₁₀、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、氯硼烷锂、低级脂肪族羧酸锂、四苯基硼酸锂、酰亚胺类等中的1种或2种以上的混合盐。

[0100] 另外,为了改善放电、充电特性、难燃性的目的,可以在非水电解质中添加以下所示的化合物。例如可以列举吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环状醚、乙二胺、n-甘醇二甲醚、六磷酰三胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代噁唑烷酮和N,N-取代咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、聚乙二醇、吡咯、2-甲氧基乙醇、三氯化铝、导电性聚合物电极活性物质的单体、三亚乙基膦酰胺、三烷基膦、吗啉、具有羰基的芳基化合物、六甲基磷酰三胺和4-烷基吗啉、二环性的叔胺、油、磷盐和叔铈盐、磷腈、碳酸酯等。另外,为了使电解液成为不燃性,可以在电解液中含有含卤素溶剂,例如四氯化碳、三氟乙烯。另外,为了具有高温保存适应性,还可以在电解液中含有二氧化碳。

[0101] 本发明的锂二次电池是单位体积的容量高、安全性、循环特性和工作电压都优异的锂二次电池,电池的形状可以为纽状、片状、筒状、方形、扣状等的任意形状。

[0102] 本发明的锂二次电池的用途没有特别限定,例如可以列举笔记本电脑、膝上型电脑、便携式文字处理器、手机、无绳分机、便携式CD播放器、收音机、液晶电视、备用电源、电动剃须刀、存储卡、摄像机等电子设备、汽车、机动车辆、游戏机、电动工具等民生用电子设备。

[0103] 实施例

[0104] 以下,利用实施例对本发明进行详细说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0105] <锂钴复合氧化物颗粒(LCO)的制备>

[0106] <LCO颗粒1a>

[0107] 称量碳酸锂(平均粒径5.7μm)、四氧化三钴(平均粒径2.5μm)以及二氧化钛(平均粒径0.4μm)和硫酸钙(平均粒径7.3μm),利用家用混合器充分进行混合处理,得到Li/Co的摩尔比为1.04、Ti/Co的摩尔比为0.01且Ca/Co的摩尔比为0.0006的原料混合物。

[0108] 接着,利用氧化铝制的钵将所得到的原料混合物以1050℃在大气中烧制5小时。烧制结束后,将该烧制品粉碎、分级,得到相对于Co含有1.0摩尔%Ti、0.06摩尔%Ca的锂钴复合氧化物颗粒。

[0109] <LCO颗粒1b>

[0110] 称量碳酸锂(平均粒径5.7μm)、四氧化三钴(平均粒径3.3μm)以及二氧化钛(平均粒径0.4μm)和硫酸钙(平均粒径7.3μm),利用家用混合器充分进行混合处理,得到Li/Co的摩尔比为1.04、Ti/Co的摩尔比为0.01且Ca/Co的摩尔比为0.0006的原料混合物。

[0111] 接着,利用氧化铝制的钵将所得到的原料混合物以1050℃在大气中烧制5小时。烧制结束后,将该烧制品粉碎、分级,得到相对于Co含有1.0摩尔%Ti、0.06摩尔%Ca的锂钴复合氧化物颗粒。

[0112] <LCO颗粒2>

[0113] 称量碳酸锂(平均粒径5.7μm)、四氧化三钴(平均粒径25.0μm)以及二氧化钛(平均粒径0.4μm)、氧化镁(平均粒径2.6μm)、钛酸锶(平均粒径0.4μm)、氧化锆(平均粒径0.8μm)、氢氧化铝(平均粒径1.0μm),利用家用混合器充分进行混合处理,得到Li/Co的摩尔比为1.05、Ti/Co的摩尔比为0.00175、Sr/Co的摩尔比为0.00125、Mg/Co的摩尔比为0.00125、Zr/Co的摩尔比为0.00125且Al/Co的摩尔比为0.008的原料混合物。

[0114] 接着,利用氧化铝制的钵将所得到的原料混合物以1080℃在大气中烧制5小时。烧制结束后,将该烧制品粉碎、分级,得到相对于Co含有0.175摩尔%Ti、0.125摩尔%Mg、0.125摩尔%Sr、0.125摩尔%Zr、0.8摩尔%Al的锂钴复合氧化物颗粒。

[0115] 将上述所得到的锂钴复合氧化物试样(LCO试样)的诸物性示于表1。其中,利用激光衍射散射法求出平均粒径。

[0116] [表1]

LCO颗粒	Li/Co 进料比	Ti和M元素相对于Co的 摩尔%	平均粒径 (μm)	BET比表面积 (m^2/g)
颗粒1a	1.04	Ti: 1.0 Ca: 0.06	8.5	0.44
颗粒1b	1.04	Ti: 1.0 Ca: 0.06	8.4	0.39
颗粒2	1.05	Ti: 0.175 Sr: 0.125 Mg: 0.125 Zr: 0.125 Al: 0.8	19.4	0.14

[0117]

[0118] <无机氟化物颗粒>

[0119] 作为无机氟化物颗粒,使用将市售的无机氟化物粉碎而具有下述表2所示的物性的无机氟化物颗粒。

[0120] [表2]

无机氟化物颗粒的诸物性	
试样	平均粒径 (μm)
MgF ₂	2.8
AlF ₃	3.3

[0121]

[0122] (实施例1~9)

[0123] 使用表1所记载的LCO颗粒1a或1b,称量LCO颗粒1a或2b和上述的MgF₂、AlF₃,使得无机氟化物颗粒成为表3的第一工序所示的添加量,利用家用混合器充分混合。

[0124] 接着,在大气中对混合物进行表3的第二工序所示的加热处理(600℃、5小时),制备正极活性物质试样。

[0125] (实施例10)

[0126] 使用表1所记载的LCO颗粒1b,称量LCO颗粒1b和上述的MgF₂、AlF₃,使得无机氟化物颗粒成为表3的第一工序所示的添加量,再加水制备40质量%浆料,利用搅棒充分搅拌混合。

[0127] 接着,利用排风温度调整为120℃的喷雾干燥机对该浆料进行喷雾干燥处理,得到干燥粉。

[0128] 接着,在大气中对干燥粉进行表3的第二工序所示的加热处理(600℃、5小时),制备正极活性物质试样。

[0129] (实施例11)

[0130] 使用表1所记载的LCO颗粒2,称量LCO颗粒1a或2b和上述的MgF₂、AlF₃,使得无机氟化物颗粒成为表3的第一工序所示的添加量,利用家用混合器充分混合。

[0131] 接着,在大气中对混合物进行表3的第二工序所示的加热处理(600℃、5小时),制备正极活性物质试样。

[0132] (实施例12)

[0133] 使用表1所记载的LCO颗粒2,称量LCO颗粒2和上述的MgF₂、AlF₃,使得无机氟化物颗粒成为表3的第一工序所示的添加量,再加水制备32质量%浆料,利用搅棒充分搅拌混合。

[0134] 接着,利用排风温度调整为120℃的喷雾干燥机,对该浆料进行喷雾干燥处理,得到干燥粉。

[0135] 接着,在大气中对干燥粉进行表3的第二工序所示的加热处理(600℃、5小时),制备正极活性物质试样。

[0136] (比较例1~3)

[0137] 使用表1所记载的LCO颗粒1a、1b和2,只进行表3的第二工序所示的加热处理,得到正极活性物质试样。即,在比较例1~3中,不混合无机氟化物颗粒。

[0138] [表3]

	第一工序						第二工序	
	LCO颗粒		无机氟化物颗粒			水的添加重量(g)	加热处理	
	种类	重量(g)	种类	添加重量(g)	添加量 ¹⁾ (mol%)		温度(℃)	时间(h)
实施例1	试样1a	20	MgF ₂ AlF ₃	0.007 —	0.1 —	—	600	5
实施例2	试样1a	20	MgF ₂ AlF ₃	0.019 —	0.3 —	—	600	5
实施例3	试样1a	20	MgF ₂ AlF ₃	0.065 —	1 —	—	600	5
实施例4	试样1a	20	MgF ₂ AlF ₃	— 0.009	— 0.15	—	600	5
实施例5	试样1a	20	MgF ₂ AlF ₃	— 0.017	— 0.3	—	600	5
[0139] 实施例6	试样1a	20	MgF ₂ AlF ₃	— 0.087	— 1.5	—	600	5
实施例7	试样1a	20	MgF ₂ AlF ₃	0.016 0.035	0.25 0.6	—	600	5
实施例8	试样1b	20	MgF ₂ AlF ₃	0.016 0.035	0.25 0.6	—	600	5
实施例9	试样1b	20	MgF ₂ AlF ₃	0.016 0.035	0.25 0.6	—	200	2
实施例10	试样1b	20	MgF ₂ AlF ₃	0.016 0.035	0.25 0.6	30	600	5
实施例11	试样2	20	MgF ₂ AlF ₃	0.016 0.035	0.25 0.6	—	600	5
实施例12	试样2	20	MgF ₂ AlF ₃	0.016 0.035	0.25 0.6	42	600	5
比较例1	试样1a	20	—	—	—	—	600	5
比较例2	试样1b	20	—	—	—	—	200	2
比较例3	试样2	20	—	—	—	—	600	5

[0140] 1) 以F原子换算的F原子的量相对于锂钴复合氧化物颗粒中的Co原子的摩尔%表示无机氟化物颗粒的添加量。

[0141] 按照以下操作,进行电池性能试验。

[0142] <锂二次电池的制作>

[0143] 将实施例和比较例中得到的正极活性物质95质量%、石墨粉末2.5质量%、聚偏氟乙烯2.5质量%混合,形成正极合剂,使其分散在N-甲基-2-吡咯烷酮中,制备混练膏。将该混练膏涂布于铝箔后进行干燥、压制,冲压成直径15mm的圆盘,得到正极板。

[0144] 使用该正极板,使用隔膜、负极、正极、集电板、配件、外部端子、电解液等各部件制

作钮扣型锂二次电池。其中,负极使用金属锂箔,电解液使用在1升碳酸亚乙酯与碳酸甲乙酯的1:1混练液中溶解有1摩尔LiPF₆的溶液。

[0145] 接着,对所得到的锂二次电池进行性能评价。将其结果示于表4~表6。

[0146] <电池的性能评价>

[0147] 使制得的钮扣型锂二次电池在室温下以下述试验条件工作,对下述的电池性能进行评价。

[0148] (1) 循环特性评价的试验条件

[0149] 首先,以0.5C用2小时充电至4.5V,再将电压在4.5V保持3小时,进行恒定电流/恒定电压充电(CCCV充电)。之后,以0.2C进行恒定电流放电(CC放电)至2.7V,从而进行充放电,将这些操作作为1次循环,对于每1次循环测定放电容量。将该循环重复20次循环。

[0150] (2) 初次放电容量(单位活性物质重量)

[0151] 将循环特性评价中的第1次循环的放电容量作为初次放电容量。

[0152] (3) 容量维持率

[0153] 根据循环特性评价中的第1次循环和第20次循环各自的放电容量(单位活性物质重量),利用下式算出容量维持率。

[0154] 容量维持率(%) = (第20次循环的放电容量/第1次循环的放电容量) × 100

[0155] (4) 初次平均工作电压

[0156] 将循环特性评价中的第1次循环的放电时的平均工作电压作为初次平均工作电压。

[0157] (5) 平均工作电压降低量

[0158] 根据循环特性评价中的第1次循环和第20次循环各自的放电时的平均工作电压,利用下式算出平均工作电压降低量(ΔV)。

[0159] 平均工作电压降低量(V) = 第1次循环的平均工作电压 - 第20次循环的平均工作电压

[0160] (6) 能量密度维持率

[0161] 根据循环特性评价中的第1次循环和第20次循环各自的放电时的Wh容量(单位活性物质重量),利用下式算出能量密度维持率。

[0162] 能量密度维持率(%) = (第20次循环的放电Wh容量/第1次循环的放电Wh容量) × 100

[0163] [表4]

	初次 放电容量 (mAh/g)	容量 维持率 (%)	初次 平均工作电压 (V)	平均工作电压 降低量 (V)	能量密度 维持率 (%)
实施例1	187	89.6	4.03	0.06	88.3
实施例2	189	89.9	4.03	0.04	89.0
实施例3	186	90.4	4.03	0.05	89.3
实施例4	187	90.1	4.03	0.06	88.8
实施例5	187	90.6	4.04	0.03	89.9
实施例6	184	92.3	4.03	0.00	92.4
实施例7	188	94.5	4.04	0.01	94.2
比较例1	186	88.4	4.04	0.11	86.1

[0165] [表5]

	初次 放电容量 (mAh/g)	容量 维持率 (%)	初次 平均工作电压 (V)	平均工作电压 降低量 (V)	能量密度 维持率 (%)
[0166] 实施例8	184	91.7	4.00	-0.02 ²⁾	92.2
实施例9	185	89.2	4.00	-0.02 ²⁾	89.7
实施例10	184	90.9	4.00	-0.04 ³⁾	91.8
比较例2	184	86.5	4.02	0.02	86.0

[0167] 2) 第20次循环的平均工作电压与初次的平均工作电压相比升高了0.02V。

[0168] 3) 第20次循环的平均工作电压与初次的平均工作电压相比升高了0.04V。

[0169] [表6]

	初次 放电容量 (mAh/g)	容量 维持率 (%)	初次 平均工作电压 (V)	平均工作电压 降低量 (V)	能量密度 维持率 (%)
[0170] 实施例11	178	96.0	3.99	0.00	96.0
实施例12	179	96.0	3.99	0.00	96.0
比较例3	178	93.7	3.97	0.10	91.3