

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/48

H01M 4/58 H01M 4/04

C01G 1/02 C01D 15/02

H01M 10/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410007293.2

[43] 公开日 2005 年 2 月 2 日

[11] 公开号 CN 1574429A

[22] 申请日 2004.2.27

[21] 申请号 200410007293.2

[30] 优先权

[32] 2003. 6. 11 [33] JP [31] 166685/2003

[71] 申请人 株式会社日立制作所

地址 日本东京

共同申请人 日立金属株式会社

新神戸电机株式会社

[72] 发明人 汤浅丰隆 葛西昌弘 中嶋源卫

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

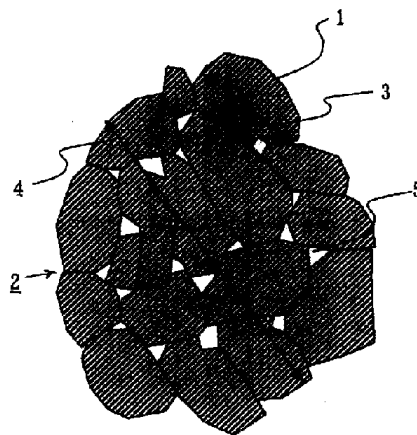
代理人 付建军

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 6 页

[54] 发明名称 正极材料及其制造方法以及二次电
池

[57] 摘要

提供一种正极材料及其制造方法以及使用该正极材料的锂二次电池。该正极材料的特征在于：多个一次粒子凝聚而形成二次粒子，在该二次粒子的断面中，相对于上述一次粒子在上述断面中的全周的长度，上述一次粒子相互结合的长度为 10 - 70%。其在 -30℃ 的低温环境下的放电率特性和电池容量的降低少。



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

1.一种正极材料，其特征在于：多个一次粒子凝聚而形成二次粒子，在该二次粒子的断面中，相对于上述一次粒子在上述断面中的全周的长度，上述一次粒子相互结合的长度为 10-70%。

2.一种正极材料，其特征在于：多个一次粒子凝聚而形成二次粒子，该二次粒子内的 60%以上的上述一次粒子的 c 轴方向的晶向为 20 度以内。

3.一种正极材料，其特征在于：多个一次粒子凝聚而形成二次粒子，该二次粒子的孔隙率为 2.5-35%。

4.如权利要求 1-3 中任一项所述的正极材料，其特征在于：上述二次粒子由具有包含 Li、Ni、Mn 和 Co 的层结构的晶体构成。

5.如权利要求 1-4 中任一项所述的正极材料，其特征在于：上述二次粒子由具有由 $\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 表示的复合氧化物的层结构的晶体构成，其中 $1 \leq a \leq 1.2, 0 \leq x \leq 0.65, 0.35 \leq y < 0.5, 0 \leq z \leq 0.65$, 且 $x+y+z=1$ 。

6.如权利要求 1-5 中任一项所述的正极材料，其特征在于：上述一次粒子的平均粒径为 0.2-10 μm 。

7.一种正极材料的制造方法，其特征在于：把包含 Li、Ni、Mn 和 Co 的原料粉末在 950-1100 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结后粉碎。

8.如权利要求 7 所述的正极材料的制造方法，其特征在于：上述原料粉末包含碳酸锂、氧化镍、二氧化锰和氧化钴。

9.如权利要求 7 或 8 所述的正极材料的制造方法，其特征在于：用喷雾干燥机对上述原料粉末造粒和干燥后进行上述烧结。

10.一种锂二次电池，其特征在于包括：具有如权利要求 1-6 中任一项所述的正极材料的正极、负极和非水电解液。

正极材料及其制造方法以及二次电池

技术领域

本发明涉及新型正电极及其制造方法以及使用该正电极的锂二次电池。

背景技术

〈专利文献1〉日本特开平 7-245106 号公报

〈专利文献2〉日本特开平 7-37576 号公报

〈专利文献3〉日本特开 2001-85006 号公报

作为考虑了环境的汽车的电动汽车和混合型汽车的电源，需要开发高输出及高能量密度的电池。作为在它们中使用的电池，使用非水电解液的锂二次电池由于电池电压高且能量密度高，在各方面都在进行积极的开发。另外，作为汽车电池，在现有的民用电池特性上还进一步要求长寿命特性、稳定的电压控制性、耐环境性、大型化及低成本化。

汽车用电池要求从低温到高温的宽的温度范围内可靠地工作。尤其是，在低温下由于电解液中的 Li 离子传导性下降，电池特性大幅度降低，需要提出改善电池的放电率的方案。

作为正极材料的锂过渡金属复合氧化物的粒子形状和放电率密切相关。具体地，正极材料的比表面积与正极材料和电解液反应的固液界面的面积有关，对放电率有影响。因此，在专利文献 1 中提出了通过使用高比表面积的正极材料而改善了高放电率特性的锂二次电池。

另外，专利文献 2 中提出了通过使用具有如下粒子结构的二次粒子而具有高容量且充放电效率优良的正极材料，即，该粒子结构为使具有层状结构的晶体的正极材料的单晶粒的层状结构面朝向外侧并露出。

另外，在专利文献 3 中提出了在锂镍复合氧化物中，作为粒子结构的优化，通过规定正极材料的二次粒子中的孔隙率而使放电容量增大且

循环特性良好的锂二次电池。

汽车用电池要求在从低温到高温的宽的温度范围内可靠地工作。锂二次电池为了满足该要求在低温下工作时，电解液的离子传导性在低温下非常低。例如，在现有的电池系中，在 EC（碳酸乙酯）和 DMC（碳酸二甲酯）的混合溶剂中加入了作为电解质的 LiPF_6 得到的电解液在 -30°C 的离子传导性是室温时的 $1/4$ 左右。因此，即使在室温下得到充分的特性的锂二次电池在低温下也只能得到低的电池特性。而且，汽车用电池为了要求长寿命还必须在要求低温特性的同时维持循环特性。

在专利文献 1 中，虽然确认了室温下具有一定程度的效果，但在电动汽车或混合型汽车要求的低温环境下放电率特性不够。而在专利文献 2 中，即使是上述的粒子结构，低温下的放电率特性也不充分。另外，由于构成专利文献 3 中公开的正极材料的过渡金属中的 Ni 含量为 50% 以上，伴随着充放电，晶格的膨胀和收缩大。为了减小该组成的晶格体积变化的影响，在二次粒子中的孔隙率从不到 10% 增加到 10% 以上，提高了循环特性。而且，通过使孔隙率为 30% 以下成功地提高了正极材料的密度，提高了放电容量。但是，低温下的放电率特性是不够的。

发明内容

本发明的目的在于提供一种在 -30°C 的低温环境下，放电率特性和电池容量的降低少且循环特性优良的正极材料及其制造方法以及使用该正极材料的锂二次电池。

本发明人着眼于多个一次粒子相互结合凝聚而成的二次粒子的粒子结构。发现，在低温下由于电解液的离子传导性低，由一次粒子凝聚而成的二次粒子构成的正极材料的一次粒子间的粒子间断开，而电解液充入时，一次粒子间的导电网络局部减少，电阻上升，电池的电压下降。在低温环境下由于不仅经由电解液的 Li 离子传导而且一次粒子间的 Li 离子扩散也是支配因子，所以一次粒子间的接触面积很重要，因此，考虑到电解液的低温下的离子传导性降低，通过增加一次粒子相互的接触面积，成为即使在低温环境下也能维持导电网络的下述结构。

本发明人在观察二次粒子的大致中心断面时, 确认在该断面上一次粒子的全周长的 10%以上与其它一次粒子结合时, 在-30℃下电池特性的降低少。

另一方面, 由于在二次粒子中存在的孔隙保持电解液, 在电解液的离子传导性高的室温时用于维持放电率特性和放电容量是必要的。因此, 为了在二次粒子中存在孔隙, 对一次粒子间的接触性进行如下的限制。发现, 一次粒子与其它一次粒子共有边而接触的同时, 共有的边的长度之和相对于与其接触的一次粒子断面的外周的长度为 70%以下时, 二次粒子中存在的孔隙得到了用于维持放电容量的必要的量。更优选的范围是 50-70%。在此, 发现作为正极材料组成的过渡金属中的 Ni 含量不到 50%时, 充放电时的晶格体积的变化少, 即使在一次粒子间的接触性良好时, 粒子也难以畸变, 循环特性优良。

另外, 在孔隙以覆盖一次粒子的周围的形式存在, 相邻的一次粒子的粒子间距离分开时, 在低温环境下妨害导电网络。因此, 二次粒子中必要的最小限度的孔隙以不覆盖一次粒子的周围的形式存在, 在二次粒子的切断面上在一次粒子间形成的孔隙的断面积除以二次粒子的整个断面积得到的孔隙率为 2.5-35%, 优选为 2.5-10%。在此, 如果孔隙率在 2.5%以下, 电解液的保液性低, 室温特性低, 用来维持上述的室温下的放电容量的孔隙率为 2.5%以上。另一方面, 如果孔隙率为 35%以上, 则妨害导电网络, 降低低温特性。

为了实现上述一次粒子的接触面积和孔隙率, 构成二次粒子的一次粒子粒径的范围也是重要的。即, 一次粒子粒径小于 0.2 μm 时, 可以充填到空间体积中的一次粒子受限, 孔隙率大, 不能实现二次粒子的孔隙率范围。另一方面, 一次粒子粒径大于 10 μm 时, 由数个一次粒子形成的二次粒子的粒径大于 40 μm , 难以形成电动汽车或混合型汽车用的锂二次电池的电极。

另外, 由于具有层状结构的晶体的正极材料是 Li 离子从层状的 Li 层上进行脱离或插入, 在 Li 离子的扩散中晶体的 c 轴方向一致是有利的。因此, 优选地, 一次粒子凝聚而成的二次粒子中, 存在一次粒子间接触,

且晶体的 c 轴相一致的一次粒子的网络。在此,考虑具有二维性强的层状结构的晶体的正极材料中的 Li 离子传导性时,如果构成二次粒子的一次粒子中 c 轴方向一致的一次粒子数增加,则二次粒子全体的 Li 离子传导性提高的可能性提高。

在此,研究了改变具有层状结构的晶体的正极材料的晶粒的长宽比,使作为扁平形状的晶体的 c 轴方向朝同一方向收拢的以下的方法。即,在具有层状结构的晶体的正极材料的烧结工序中,通过添加比化学理论组成比多的碳酸锂,作为熔渣(flux)起作用,使晶体的 ab 面方向优先生长,具有层状结构的晶体的正极材料成为板状晶体,二次粒子内的一次粒子的 60%以上收拢到该晶体的 c 轴方向的 ± 10 度以内(即 20 度以内),更优选为 ± 5 度以内(即 10 度以内)。

而且,研究了用改变碳酸锂的添加量和烧结温度的具有层状结构的晶体的正极材料制作试验电池,对低温放电率特性进行试验的结果,以及观察得到的具有层状结构的晶体的正极材料的二次粒子的断面,而得到的一次粒子间的接触状况及一次粒子的 c 轴方向的关系。结果,通过具有以下几个要件,得到了低温下的高的放电率特性,即,构成得到的具有层状结构的晶体的正极材料的二次粒子的一次粒子断面外周与其它一次粒子的边共有且接触,共有的边的长度之和为 10-70%,除以二次粒子全体的断面积得到的孔隙率为 2.5-35%,这些一次粒子数的 60%以上的 c 轴方向在 ± 10 度以内。

本发明的正极材料的制造方法的特征在于,把含 Li、Ni、Mn 和 Co 的原料粉末在 950-1100℃、优选为 1000-1050℃下烧结后粉碎。

优选地,原料粉末包含碳酸锂、氧化镍、二氧化锰和氧化钴,且用喷雾干燥机把原料粉末造粒和干燥后,进行烧结。

如上所述,本发明人对各种层状正极材料的粉体结构和低温放电率进行研究的结果发现,通过把层状正极材料的结构及其制造方法最优化,控制构成层状正极材料的一次粒子粒径、作为一次粒子的凝聚体的二次粒子的粒度分布及二次粒子的孔隙率等的粉末物性,可以制作低温放电率优良的层状正极材料。而且,对于具有层状结构的晶体的正极材料特

别重要的是，在一次粒子凝聚成的二次粒子的粒子结构中，用一次粒子的粒径、二次粒子的粒径及二次粒子的孔隙率、一次粒子间的接触性及它们的分布、起始物质的粒径、Li 导入时的烧结温度和反应时间等控制二次粒子的粒子结构。

附图说明

图 1 是用扫描电子显微镜观察本发明的具有层状结构的晶体的正极材料的图；

图 2 是本发明的具有层状结构的晶体的正极材料的示意图；

图 3 是展示孔隙率和室温与低温的放电容量的关系的线图；

图 4 是用扫描电子显微镜观察比较例 1 的具有层状结构的晶体的正极材料的图；

图 5 是比较例 1 的具有层状结构的晶体的正极材料的示意图；

图 6 是展示二次粒子一次粒子晶体的 c 轴方位分布的图；

图 7 是展示相对晶格体积变化率与 $\text{LiN}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 中的 X 的关系的图；

具体实施方式

本发明并不限于下述的实施例。

(实施例 1)

本实施例中，作为原料使用二氧化锰、氧化钴、氧化镍和碳酸锂，以原子比 Ni : Mn : Co 为 1 : 1 : 1、Li : (NiMnCo) 为 1.02 : 1 进行称量，加纯水，用使用树脂制的腔和氧化锆球的球磨机进行湿式 20 小时粉碎、混合。在混合液中添加换算成固形成分比为 1 重量%的聚乙烯醇 (PVA) 溶液，再进行 1 小时混合，用喷雾干燥机造粒和干燥，制作 5-100 μm 的粒子。然后，通过在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下对该粒子烧结 3-10 个小时，成为具有层状结构的晶体，然后解碎得到正极材料。

图 1 是本发明的正极材料粉末的断面的 SEM 照片 (7000 倍)。图 2 是展示本发明的具有层状结构的晶体的正极材料的二次粒子的断面的示

意图。正极材料是一次粒子1凝聚而形成二次粒子2。另外，该示意图是为了容易理解而示意地表示的，并不是实际的粒子形状。另外，二次粒子断面积是用图1所示的连结构成二次粒子的一次粒子的最外周而包围的面积定义的。

此时的二次粒子断面结构的测定方法如下。用电子显微镜以3000倍观察用会聚离子束切断二次粒子的大致中心或把二次粒子埋入树脂并切断其中心附近，研磨而制成的样品，用图像处理测量一次粒子粒径、二次粒子粒径和一次粒子之间的接触长度。此时，作为一次粒子粒径和二次粒子的粒径，用最长的部分的fret径定义。另外，用该电子显微镜的图像处理求得二次粒子断面积和孔隙5的断面积。在此，二次粒子断面积是连结构成不定形的二次粒子的一次粒子的最外周而成的面积。

一次粒子粒径3由fret径定义，一次粒子粒径3的平均粒径为0.2-10 μm ，二次粒子粒径4的平均粒径为5-30 μm 。另外，在构成二次粒子的一次粒子断面中，用各个一次粒子共有且互相结合的边的长度的和除以一次粒子断面外周，算出一次粒子外周和共有的边的长度之和的比率。而且，对二次粒子内的一次粒子全部计算该比率算出平均值的结果为，一次粒子的共有边和外周的比为50-70%。另外，二次粒子中存在必要的最小限度的孔隙5，孔隙除以二次粒子断面积而得到的孔隙率为2.5-35%。

制作用来评价该具有层状结构的晶体的正极材料的特性的正电极，把具有层状结构的晶体的正极材料、碳系导电材料和粘接剂以重量百分比为85:10.7:4.3进行混合，把均匀混合后的浆液涂在厚15 μm 的铝集电体箔上，然后在110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥，以1.5吨/ cm^2 加压，形成约40 μm 厚的涂膜。用该正电极和作为对极的锂电极制作了试验用电池。此时，电解液采用以1.0M的 LiPF_6 作为电解质的碳酸乙酯和碳酸二甲酯的混合溶剂。

表1展示了本试验电池在-30 $^{\circ}\text{C}$ 下的电压和放电容量的关系的放电特性。作为充电条件以0.5C充电到4.2V后，在-30 $^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下以1C作为放电条件放电到3.0V。如表1所示，与后述的比较例1相比，本实

实施例 1 的在 -30°C 下的电压和放电容量的值更高。而且，实施例 1 的电压 3.5V 时的放电容量为 5mAh/g，也很优良。

表 1

	3.5V 时的低温放电容量 (mAh/g)	3.0V 时的低温放电容量 (mAh/g)
实施例 1	4.5	13
实施例 2	6	9.8
比较例 1	2	4

另外，通过改变具有层状结构的晶体的正极材料的烧结条件，制作一次粒子之间的接触和二次粒子中的孔隙率变化的具有层状结构的晶体的正极材料。在此，如果烧结时间延长，通过促进晶体生长增大了一次粒子之间的接合面积。用该材料制作试验电池，进行 25°C 室温和 -30°C 的低温放电率试验。

图 3 是展示孔隙率和放电容量的关系的线图。孔隙率为 2.5% 以下时室温放电容量为 100 mAh/g，比较低。另一方面，孔隙率超过 35% 时， -30°C 下的低温放电容量急剧降低。但是，本发明的 2.5-35% 下，在 25°C 为约 150 mAh/g，在 -30°C 下为 10 mAh/g 以上的高的放电容量。

(比较例 1)

本比较例是 900°C 作为实施例 1 中展示的具有层状结构的晶体的正极材料的烧结温度而制作的。图 4 是该具有层状结构的晶体的正极材料的断面 SEM 照片 (7000 倍)。图 5 是示意地展示该二次粒子的断面图。由于烧结温度低，晶体的成长不充分，一次粒子 1 的粒子间接触的位置少。另外，由于晶体成长不充分，构成二次粒子 2 的一次粒子的粒径 3 也小，一次粒子间的接触面积少。与实施例 1 同样地，对二次粒子内的一次粒子全部计算了一次粒子的共有边与外周的比，算出平均值的结果，该比值为 10% 以下。另外，由于一次粒子间的接触面积少，孔隙 6 大。与实施例 1 同样地，测定孔隙率的结果，孔隙率为 41% 以上。

接着，用该具有层状结构的晶体的正极材料通过实施例 1 示出的电极制作方法和试验电池制作方法制作了试验电池。本试验电池的 -30°C 下的电池特性如表 1 所示，低温下的放电率低。由于一次粒子间的接触面

积少, -30°C 的低温放电率特性差。

(比较例 2)

以在实施例 1 中原子比 $\text{Ni}:\text{Co}$ 为 $0.85:0.15$, $\text{Li}:(\text{NiCo})$ 为 $1.02:1$ 的方式进行混合, 用与实施例 1 同样的方法制作正极材料。

(实施例 2)

在实施例 1 中示出的具有层状结构的晶体的正极材料的制作方法中, 以 $\text{Li}:(\text{NiMnCo})$ 为 $1.1:1$ 的方式混合原料, 制作具有层状结构的晶体的正极材料。用会聚离子束切断二次粒子的大致中心或把二次粒子埋入树脂研磨而制作测定用样品。

此时的二次粒子断面结构中的一次粒子的方位测定的方法如下。用会聚离子束切断二次粒子的大致中心或把二次粒子埋入树脂后研磨而制作测定用样品。然后, 用 EBSD (电子背散射衍射法) 求该样品的晶体方位。该方法是通过一次粒子一个一个对准而照射电子显微镜的电子线时的后方散射导致的菊池图案进行分析来分析晶体方位的方法。

图 6 是展示二次粒子内的一次粒子的 c 轴方向的角度和累积频度的关系的线图。横轴的角度是相对于 c 轴的 $\pm$ 值。在本实施例中也是改变各种烧结条件而烧结的。如图 6 所示, 一次粒子的 60% 位于 c 轴方向的 ± 10 度以内 (20 度以内) 的相同的方位。具有相对于 c 轴为 ± 15 度以上的方位的为约 5%。因此, 二次粒子内一次粒子的 95% 相对于 c 轴在 ± 15 度以内, 更具体地, 大于 ± 10 度但在 ± 15 度以内的为约 35%, 大于 ± 5 度但在 ± 10 度以内的占约 55%, ± 5 度以内的为约 5%。

接着, 用该具有层状结构的晶体的正极材料通过实施例 1 公开的电极制作方法和试验电池制作方法制作了试验电池。本试验电池的 -30°C 的电池特性如表 1 所示, 在电压 3.5V 下显示 6mAh/g 的放电容量。在低温下具有比实施例 1 更好的放电率。一次粒子间的接触面积多, 同时由于一次粒子的 c 轴方位收拢, -30°C 下的低温放电率特性优良。

(充放电时的晶格体积变化的测定)

图 7 展示了用实施例 1 和比较例 2 所示的正极材料制作电极, 用 X 射线衍射测定用它分别充电到 4.2V 和 3.4V 时的正极材料的晶格常数,

得到的相对晶格体积变化率与 $\text{LiN}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 中的 X 的关系的图。在此，相对晶格体积变化率是充电到 4.2V 时的晶格体积除以充电到 3.4V 时的晶体体积的值，Ni 含量为 50% 以下时相对晶格体积变化率少。

〈充放电循环试验〉

用实施例 1 和比较例 2 的正极材料制作充放电循环试验用的 18650 型电池。电池的制作如下。首先，最初把实施例 1 的正极材料和石墨导电材料、碳黑导电材料、聚偏氟乙烯 (PVDF) 以重量比 80:12:3:5 进行混合，加入适量的 N-甲基-2-吡咯烷酮，制作浆液。用行星式混合机把上述浆液搅拌 3 小时，进行充分的混炼。然后，用辊转印式的涂敷机涂敷到 15 μm 的铝箔上。对其辊压，压到电极混合材料密度为 2.5g/cm³。而且，在与上述涂敷面相反侧也同样地制作了电极。在负极中加入重量比 6.5wt% 的非晶态碳，用浆液混合机搅拌 30 分钟，进行充分的混炼。用涂敷机在厚 15 μm 的电解铜箔的两面上涂敷浆液，干燥后用辊压进行压制，获得负电极。

把正电极和负电极分别切断成预定的大小，在电极的未涂敷部分上用超声波熔接设置集电片。在该正极和负极之间夹着聚乙烯膜卷成圆筒状后，插入 18650 型电池罐。把集电片与电池罐盖连接后，用激光熔接法熔接电池罐盖和电池罐，密封电池。

然后，从在电池罐上设置的注液口注入上述电解液，获得 18650 型电池。对该 18650 型电池进行充放电循环试验，研究循环特性。充放电循环试验的条件为，用 1mA/cm² 的恒电流、恒电压充电到充电终止电压为 4.2V，夹着 30 分钟的休止后，以 1mA/cm² 的恒电流放电到放电终止电压为 3.0V，把它重复 500 循环。此时试验环境温度为 60℃。

表 2 展示了用实施例 1 和比较例 2 的正极材料时的试验电池的容量维持率，以第 500 次循环的放电容量除以第 1 次循环的放电容量的百分率作为容量维持率。由于实施例 1 的组成电晶格体积变化少，充放电循环时的二次粒子崩坏少，可得到第 500 次循环的放电容量为第 1 次循环的放电容量的 85% 的良好的循环特性。另一方面，由于比较例 2 的正极材料组成中晶格体积变化大，第 500 次循环的放电容量为第 1 次循环的

放电容量的 40%，循环特性低。

表 2

	过渡金属中的 Ni 含量 (%)	正极材料的 孔隙率 (%)	锂二次电池 容量维持率 (%)
实施例 1	33	3.6	85
比较例 2	85	3.6	40

这样，根据本实施例，可以提供使用改善了粒子结构的具有层状结构的晶体的正极材料的锂二次电池的、低温时的放电率特性和电池容量优良的正极材料及其制造方法，以及使用该正极材料的具有高输出、高能量密度的非水系锂二次电池。

发明效果

根据本发明可以提供使用改善了粒子结构的具有层状结构的晶体的正极材料的锂二次电池的、低温时的放电率特性和电池容量优良的正极材料及其制造方法，以及使用该正极材料的具有高输出、高能量密度的非水系锂二次电池。



图1

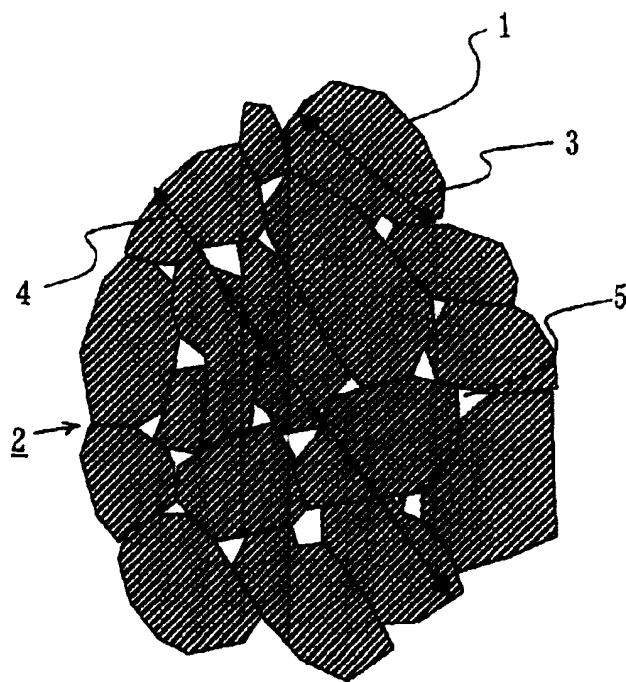


图 2

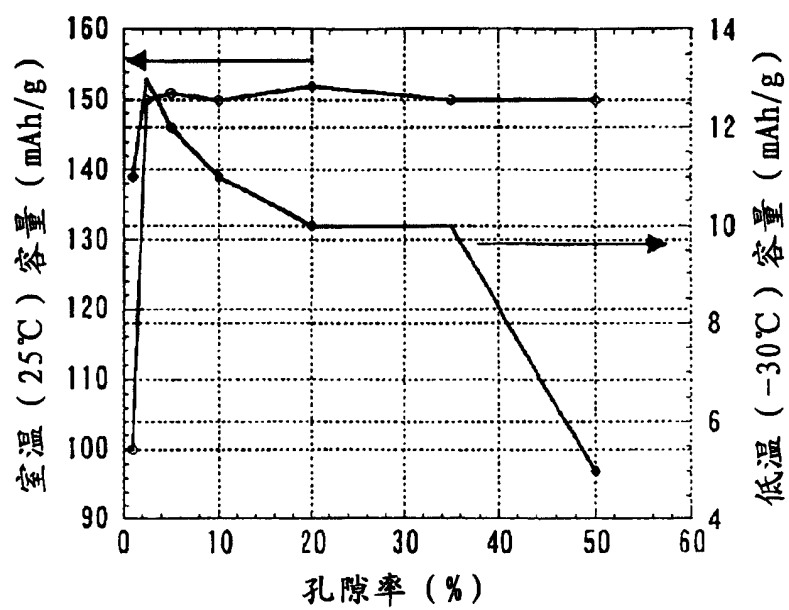


图 3



图4

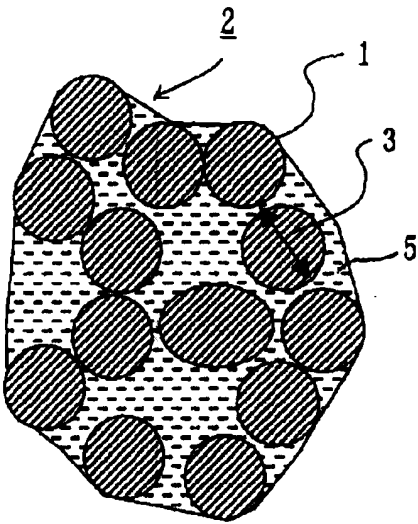


图5

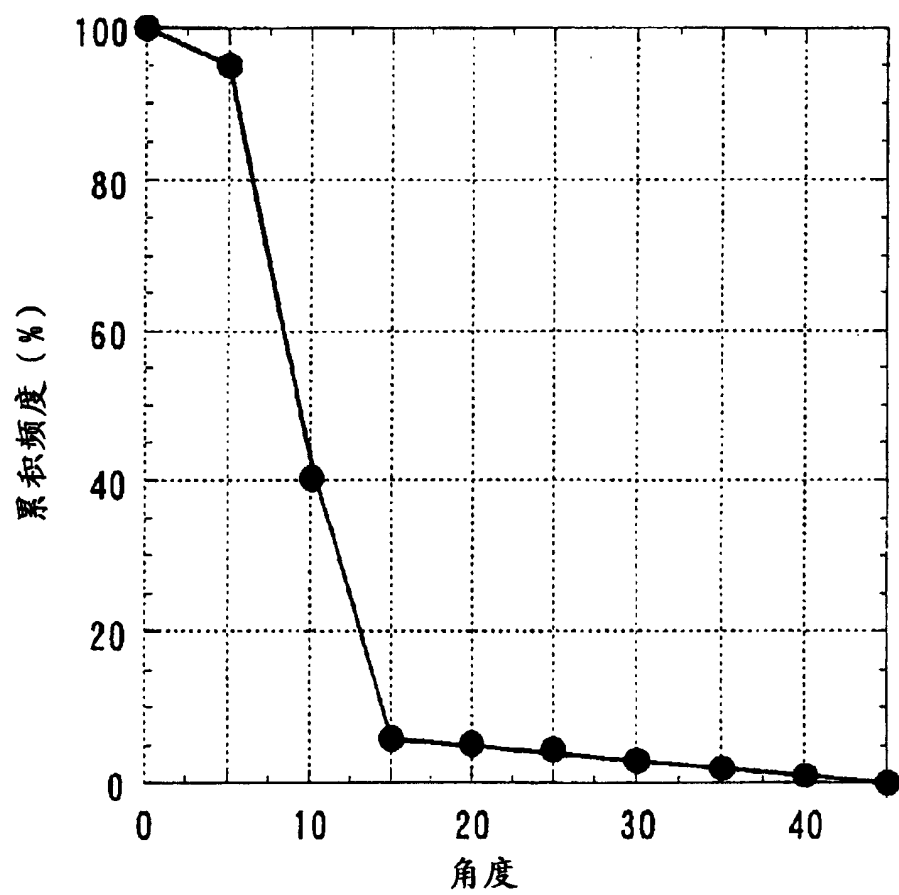


图6

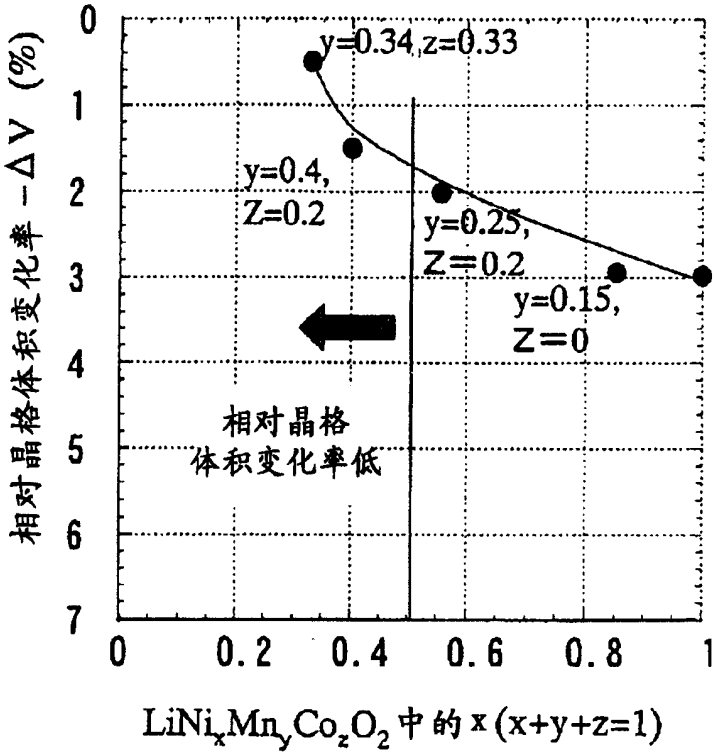


图 7