



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108352527 B

(45) 授权公告日 2021.06.22

(21) 申请号 201680063281.2
 (22) 申请日 2016.10.27
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 108352527 A
 (43) 申请公布日 2018.07.31
 (30) 优先权数据
 2015-212318 2015.10.28 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2018.04.27
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2016/081911 2016.10.27
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02017/073682 JA 2017.05.04
 (73) 专利权人 住友金属矿山株式会社
 地址 日本东京都
 (72) 发明人 横山润 古市佑树 小向哲史

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
 务所(普通合伙) 11277
 代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
 H01M 4/525 (2006.01)
 C01G 41/00 (2006.01)
 C01G 53/00 (2006.01)
 H01M 4/139 (2006.01)
 H01M 4/36 (2006.01)
 H01M 4/505 (2006.01)
 H01M 4/62 (2006.01)

(56) 对比文件
 CN 102386375 A, 2012.03.21
 CN 103155240 A, 2013.06.12
 WO 2015108163 A1, 2015.07.23
 CN 103988349 A, 2014.08.13
 JP 2013125732 A, 2013.06.24
 CN 104821393 A, 2015.08.05

审查员 张闵

权利要求书3页 说明书25页 附图7页

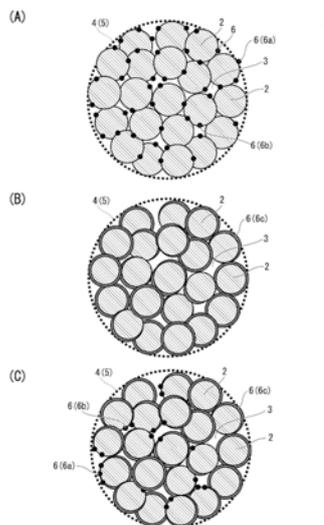
(54) 发明名称

非水系电解质二次电池用正极活性物质和其制造方法、和非水系电解质二次电池

(57) 摘要

提供:高的充放电容量和高输出功率、且填充性高的非水系电解质二次电池用正极活性物质。一种非水系电解质二次电池用正极活性物质,其包含锂镍复合氧化物颗粒,所述锂镍复合氧化物颗粒由多个一次颗粒彼此聚集且在内部具有孔隙的二次颗粒构成,且具有层状结构的晶体结构,锂镍复合氧化物颗粒的平均粒径为15 μm以上且30 μm以下,锂镍复合氧化物颗粒的通过截面观察测量的孔隙的面积比率相对于锂镍复合氧化物颗粒的截面积为1.0%以上且5.0%以下,在二次颗粒的表面和内部具有包含钨和锂的锂钨化合物,锂钨化合物存在于一次颗粒的表面的至少一部分,存在于多个一次颗粒的表面的、

除锂钨化合物以外的锂化合物中所含的锂量相对于锂镍复合氧化物颗粒总量为0.05质量%以下。



1. 一种非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,包含锂镍复合氧化物颗粒,所述锂镍复合氧化物颗粒由多个一次颗粒彼此聚集且在内部具有孔隙的二次颗粒构成,组成用 $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_a\text{O}_{2+a}$ 表示,且具有层状结构的晶体结构,其中, $0 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.95 \leq z \leq 1.30$ 、 $0 < a \leq 0.03$ 、 $0 \leq a \leq 0.15$,M为选自Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中的至少1种元素,

所述锂镍复合氧化物颗粒的平均粒径为 $15\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下,所述锂镍复合氧化物颗粒的通过截面观察测量的所述孔隙的面积比率相对于所述锂镍复合氧化物颗粒的截面积为 1.0% 以上且 5.0% 以下,

在所述二次颗粒的表面和内部具有包含钨和锂的锂钨化合物,所述锂钨化合物存在于所述一次颗粒的表面的至少一部分,

存在于所述多个一次颗粒的表面的、除所述锂钨化合物以外的锂化合物中所含的锂量相对于所述锂镍复合氧化物颗粒总量为 0.05 质量%以下。

2. 根据权利要求1所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,所述非水系电解质二次电池用正极活性物质的硫酸根含量为 0.15 质量%以下。

3. 根据权利要求1所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,振实密度为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,所述锂钨化合物包含相对于所述锂镍复合氧化物颗粒中所含的Ni、Co和M的原子数的总计为 0.05 原子%以上且 3.0 原子%以下的钨。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,所述锂钨化合物包含钨酸锂。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,所述锂钨化合物以粒径 1nm 以上且 500nm 以下的微粒的形式存在于所述一次颗粒的表面的至少一部分。

7. 根据权利要求1~3中任一项所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,所述锂钨化合物以膜厚 1nm 以上且 200nm 以下的覆膜的形式存在于所述一次颗粒的表面的至少一部分。

8. 根据权利要求1~3中任一项所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,所述锂钨化合物以粒径 1nm 以上且 500nm 以下的微粒和膜厚 1nm 以上且 200nm 以下的覆膜这两种形态的形式存在于所述一次颗粒的表面的至少一部分。

9. 一种非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述非水系电解质二次电池用正极活性物质包含锂镍复合氧化物颗粒,所述锂镍复合氧化物颗粒由多个一次颗粒彼此聚集且在内部具有孔隙的二次颗粒构成,组成用 $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 表示,且具有层状结构的晶体结构,其中, $0 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.95 \leq z \leq 1.30$,M为选自Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中的至少1种元素,

所述制造方法包括如下步骤:

将包含镍、以及任意包含钴和M的镍复合氢氧化物、由所述镍复合氢氧化物得到的镍羟基氧化物或镍复合氧化物或它们的混合物、与锂化合物按照所述锂化合物中的锂量相对于所述镍复合氢氧化物中的Ni、Co和M的原子数的总计以摩尔比计成为 0.95 以上且 1.30 以下

的方式进行混合,得到锂混合物;

将所述锂混合物在氧化性气氛下,以700℃以上且900℃以下进行焙烧,得到锂镍复合氧化物颗粒;

将所述焙烧后的锂镍复合氧化物颗粒与水混合,形成锂镍复合氧化物浆料,将所述锂镍复合氧化物颗粒水洗后,进行固液分离,得到包含所述锂镍复合氧化物颗粒的清洗滤饼;

将所述清洗滤饼与实质上不含有锂的钨化合物混合,得到钨混合物;

进行第1热处理,所述第1热处理将所述钨混合物进行热处理,从而使所述钨化合物溶解,形成在一次颗粒的表面且二次颗粒的表面和内部分散有钨的锂镍复合氧化物颗粒;和,

进行第2热处理,所述第2热处理在所述第1热处理后,以高于所述第1热处理的温度进行热处理,从而得到孔隙率为1.0%以上且5.0%以下,且在一次颗粒的表面且二次颗粒的表面和内部形成有锂钨化合物的锂镍复合氧化物颗粒。

10. 根据权利要求9所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述镍复合氢氧化物通过包括如下步骤的方法得到:

在控制为温度40℃以上且60℃以下的反应槽内,向包含镍、以及任意包含钴和M的水溶液供给包含铵离子供给体的水溶液而形成反应液,并且将氢氧化钠水溶液供给至所述反应液,将所述反应液的pH控制为以液温25℃基准计12.0以上且14.0以下,氨浓度控制为5g/L以上且20g/L以下,得到镍复合氢氧化物浆料;

将所述镍复合氢氧化物浆料进行固液分离,得到镍复合氢氧化物滤饼;和,

将所述镍复合氢氧化物滤饼用水清洗或用氢氧化钠水溶液清洗后,进行水洗,之后,使其干燥。

11. 根据权利要求10所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,将所述镍复合氢氧化物滤饼用浓度为3.5质量%以下的氢氧化钠水溶液清洗。

12. 根据权利要求9~11中任一项所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述镍复合氢氧化物的硫酸根含量为0.5质量%以上且2.0质量%以下。

13. 根据权利要求9~11中任一项所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,混合将所述镍复合氢氧化物以500℃以上且750℃以下的温度进行氧化焙烧而得到的镍复合氧化物与所述锂化合物,从而得到所述锂混合物。

14. 根据权利要求9~11中任一项所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述锂镍复合氧化物浆料的浆料浓度为500g/L以上且2500g/L以下。

15. 根据权利要求9~11中任一项所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述清洗滤饼的水分率控制为3.0质量%以上且15.0质量%以下。

16. 根据权利要求9~11中任一项所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,所述锂化合物为选自氢氧化锂、碳酸锂和乙酸锂中的至少1种。

17. 根据权利要求9~11中任一项所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,所述钨化合物为选自氧化钨、钨酸、仲钨酸铵和钨酸钠中的至少1种。

18. 根据权利要求9~11中任一项所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述第1热处理和所述第2热处理在脱碳酸空气、非活性气体和真空中的任意气氛下进行。

19. 根据权利要求9~11中任一项所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制备方法,其特征在于,所述第1热处理的热处理温度为60℃以上且80℃以下。

20. 根据权利要求9~11中任一项所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制备方法,其特征在于,所述第2热处理的热处理温度为100℃以上且200℃以下。

21. 一种非水系电解质二次电池,其特征在于,具有包含权利要求1~8中任一项所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质的正极。

非水系电解质二次电池用正极活性物质和其制造方法、和非水系电解质二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及非水系电解质二次电池用正极活性物质和其制造方法、和非水系电解质二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,伴随着移动电话、笔记本型个人电脑等移动电子设备的普及,强烈期望开发具有高能量密度的小型且轻量的二次电池。另外,作为以混合动力汽车为代表的电动汽车用的电池,强烈期望开发高输出功率的二次电池。作为满足这样要求的二次电池,有以锂离子二次电池为代表的非水系电解质二次电池。锂离子二次电池由负极和正极以及电解液等构成,负极和正极的活性物质使用能脱嵌和嵌入锂的材料。

[0003] 目前这样的非水系电解质二次电池的研究开发盛行。其中,将层状或尖晶石型的锂镍复合氧化物颗粒用于正极材料的锂离子二次电池可以得到4V级的高电压,因此,作为具有高能量密度的电池,实用化推进。

[0004] 作为至此主要提出的正极材料,列举了较容易合成的锂钴复合氧化物(LiCoO₂)、使用比钴廉价的镍的锂镍复合氧化物颗粒(LiNiO₂)、锂镍钴锰复合氧化物(LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂)、使用锰的锂锰复合氧化物(LiMn₂O₄)等。近年来,为了二次电池的高输出功率化所必须的低电阻化的特性受到重视,正极材料中,锂镍复合氧化物颗粒作为可以得到循环特性良好、低电阻且高输出功率的材料而受到关注。

[0005] 作为实现二次电池的低电阻化的方法,提出了在上述正极材料中添加不同种元素。其中,作为添加元素,W、Mo、Nb、Ta、Re等能采取高化合价的过渡金属是有用的。

[0006] 例如,专利文献1中提出了一种锂二次电池正极材料用锂过渡金属系化合物粉体,其中,相对于Mn、Ni和Co的总摩尔量含有0.1~5摩尔%的选自Mo、W、Nb、Ta和Re中的1种以上元素,粉体中的一次颗粒的表面部分的Mo、W、Nb、Ta和Re的总计相对于除Li以及Mo、W、Nb、Ta和Re以外的金属元素的总计的原子比优选为一次颗粒整体的原子比的5倍以上。根据提案,能实现锂二次电池正极材料用锂过渡金属系化合物粉体的低成本化和高安全性化与高负载特性、粉体操作性提高的兼顾。

[0007] 然而,专利文献1中记载的锂过渡金属系化合物粉体如下制造:将原料在液体介质中粉碎,使它们均匀分散而得到浆料,将所得浆料进行喷雾干燥,将所得喷雾干燥体进行焙烧,从而制造。因此,Mo、W、Nb、Ta和Re等不同种元素的一部分会与以层状配置的Ni置换,因此,存在电池的容量、循环特性等电池特性会降低的问题。

[0008] 另外,专利文献2中提出了一种非水电解质二次电池用正极活性物质,其为至少具有层状结构的锂过渡金属复合氧化物的非水电解质二次电池用正极活性物质,该锂过渡金属复合氧化物以由一次颗粒和作为其聚集体的二次颗粒的一者或两者形成的颗粒的形态存在,在该颗粒的至少表面具有具备选自由钼、钨、钨、硼和氟组成的组中的至少1种的化合物。由此,可以得到在更进一步严苛的使用环境下也具有优异的电池特性的非水电解质二

次电池用正极活性物质,特别是,通过在颗粒的表面具有具备选自钼、钒、钨、硼和氟组成的组中的至少1种的化合物,在不有损二次电池的热稳定性、负载特性和功率特性的提高的情况下,初始特性提高。

[0009] 然而,专利文献2中,作为选自钼、钒、钨、硼和氟组成的组中的至少1种添加元素所带来的效果,仅记载了二次电池的初始特性、即、初始放电容量和初始效率提高的效果,对于功率特性,完全没有记载。另外,根据专利文献2中公开的制造方法,将添加元素跟与锂化合物同时进行热处理的氢氧化物混合并焙烧,因此,存在添加元素的一部分与以层状配置的镍置换,导致电池特性的降低的问题。

[0010] 进而,专利文献3中提出了一种正极活性物质,其在正极活性物质的周围覆盖包含选自Ti、Al、Sn、Bi、Cu、Si、Ga、W、Zr、B、Mo中的至少一种金属和或由它们的多个组合得到的金属间化合物、和/或氧化物。专利文献3中,通过它们的覆盖,使氧气吸收而能确保安全性,但关于二次电池的功率特性完全没有公开。另外,专利文献3中公开的制造方法是使用行星式球磨机进行覆盖的方法,对于这样的覆盖方法,会对正极活性物质造成物理上的损伤,电池特性会降低。

[0011] 另外,专利文献4中提出了一种正极活性物质,其使钨酸化合物被粘于以镍酸锂为主体的复合氧化物颗粒并进行加热处理,且碳酸根离子的含量为0.15重量%以下。根据该提案,在正极活性物质的表面存在有钨酸化合物或钨酸化合物的分解物,抑制充电状态下的复合氧化物颗粒表面的氧化活性,因此,能抑制非水电解液等的分解所导致的气体产生,但关于功率特性,完全未公开。

[0012] 进而,专利文献4中公开的制造方法优选的是,使以钨酸化合物以及硫酸化合物、硝酸化合物、硼酸化合物或磷酸化合物为被粘成分并溶解于溶剂的溶液被粘于加热至溶解有被粘成分的溶液的沸点以上的复合氧化物颗粒。上述情况下,将溶剂在短时间内去除,因此,钨化合物无法充分分散于复合氧化物颗粒表面,存在无法均匀地被粘的问题。

[0013] 另外,还进行了关于锂镍复合氧化物颗粒的高输出功率化的改善。例如,专利文献5中提出了一种非水系电解质二次电池用正极活性物质,其为包含一次颗粒和该一次颗粒聚集而构成的二次颗粒的锂镍复合氧化物颗粒,在该锂镍复合氧化物颗粒的表面具有包含 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 、 $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ 中的任意者所示的钨酸锂的微粒,二次电池中,可以得到高容量以及高输出功率。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1:日本特开2009-289726号公报

[0017] 专利文献2:日本特开2005-251716号公报

[0018] 专利文献3:日本特开平11-16566号公报

[0019] 专利文献4:日本特开2010-40383号公报

[0020] 专利文献5:日本特开2013-125732号公报

发明内容

[0021] 发明要解决的问题

[0022] 上述专利文献5中提出了边维持高容量边高输出功率化的非水系电解质二次电池

用正极活性物质,但是对于二次电池的高容量化和高输出功率化的要求强烈,要求进一步改善。另外,从电池的高能量密度化的观点出发,提高电池内的填充性是重要的。即,通过提高正极活性物质的充放电容量、并且提高正极活性物质的填充性,从而可以提高电池的每单位体积的容量。进而,抑制高温保存时的气体产生也是重要的课题。

[0023] 鉴于本发明的课题,目的在于,提供高充放电容量和高输出功率、且填充性高的非水系电解质二次电池用正极活性物质,提供通过使用该正极活性物质从而具有高能量密度和高功率特性、高温保存时的气体产生被抑制的非水系电解质二次电池。

[0024] 用于解决问题的方案

[0025] 本发明人等为了解决上述课题,对作为非水系电解质二次电池用正极活性物质使用的锂镍复合氧化物颗粒的粉体特性、和对电池的正极电阻的影响进行了深入研究,结果发现:增大锂镍复合氧化物颗粒的粒径,并且增大锂镍复合氧化物颗粒的截面积中所占的颗粒内部的孔隙,且在一次颗粒的表面形成锂钨化合物,从而可以降低电池的正极电阻,提高功率特性,且形成高能量密度,进而能抑制高温保存时的气体产生。

[0026] 进而发现:作为其制造方法,在特定的条件下制造锂镍复合氧化物颗粒,从而能增大锂镍复合氧化物颗粒的内部的孔隙,并且,在将该锂镍复合氧化物颗粒进行水洗和固液分离得到的清洗滤饼中添加钨化合物并进行热处理,从而能在一次颗粒表面形成锂钨化合物,至此完成了本发明。

[0027] 本发明的第1方案中,非水系电解质二次电池用正极活性物质包含锂镍复合氧化物颗粒,所述锂镍复合氧化物颗粒由多个一次颗粒彼此聚集且在内部具有孔隙的二次颗粒构成,组成用 $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_a\text{O}_{2+a}$ (其中, $0 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.95 \leq z \leq 1.30$ 、 $0 < a \leq 0.03$ 、 $0 \leq a \leq 0.15$,M为选自Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中的至少1种元素)表示,且具有层状结构的晶体结构,锂镍复合氧化物颗粒的平均粒径为 $15\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下,锂镍复合氧化物的通过截面观察测量的孔隙的面积比率相对于锂镍复合氧化物的截面积为 1.0% 以上且 5.0% 以下,在二次颗粒的表面和内部具有包含钨和锂的锂钨化合物,锂钨化合物存在于一次颗粒的表面的至少一部分,存在于一次颗粒的表面的除锂钨化合物以外的锂化合物中所含的锂量相对于锂镍复合氧化物颗粒总量为 0.05 质量%以下。

[0028] 另外,非水系电解质二次电池用正极活性物质的硫酸根含量可以为 0.15 质量%以下。另外,非水系电解质二次电池用正极活性物质的振实密度可以为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。另外,锂钨化合物可以包含相对于锂镍复合氧化物颗粒中所含的Ni、Co和M的原子数的总计为 0.05 原子%以上且 3.0 原子%以下的钨。

[0029] 另外,锂钨化合物可以包含钨酸锂。另外,锂钨化合物可以以粒径 1nm 以上且 500nm 以下的微粒的形式存在于多个一次颗粒中的至少一部分的一次颗粒的表面。另外,锂钨化合物可以以膜厚 1nm 以上且 200nm 以下的覆膜的形式存在于多个一次颗粒中的至少一部分的一次颗粒的表面。另外,锂钨化合物可以以粒径 1nm 以上且 500nm 以下的微粒和膜厚 1nm 以上且 200nm 以下的覆膜这两种形态的形式存在于多个一次颗粒中的至少一部分的一次颗粒的表面。

[0030] 本发明的第2方案中,为一种非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,所述非水系电解质二次电池用正极活性物质包含锂镍复合氧化物颗粒,所述锂镍复合氧化物颗粒由多个一次颗粒彼此聚集且在内部具有孔隙的二次颗粒构成,组成用 $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x}$

$Co_xM_yW_aO_{2+a}$ (其中, $0 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.95 \leq z \leq 1.30$ 、 $0 < a \leq 0.03$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.15$, M为选自Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中的至少1种元素)表示, 且具有层状结构的晶体结构,

[0031] 所述制造方法包括如下步骤: 将包含镍、以及任意包含钴和M的镍复合氢氧化物、由镍复合氢氧化物得到的镍羟基氧化物或镍复合氧化物或它们的混合物、与锂化合物按照锂化合物中的锂量相对于镍复合氢氧化物中的Ni、Co和M的原子数的总计以摩尔比计成为0.95以上且1.30以下的方式进行混合, 得到锂混合物; 将锂混合物在氧化性气氛下, 以700℃以上且900℃以下进行焙烧, 得到锂镍复合氧化物颗粒; 将焙烧后的锂镍复合氧化物颗粒与水混合形成浆料, 将锂镍复合氧化物颗粒水洗后, 进行固液分离, 得到包含锂镍复合氧化物颗粒的清洗滤饼; 将清洗滤饼与实质上不含锂的钨化合物混合, 得到钨混合物; 进行第1热处理, 所述第1热处理将钨混合物进行热处理, 从而使钨化合物熔解, 形成在一次颗粒的表面且二次颗粒的表面和内部分散有钨的锂镍复合氧化物颗粒; 和, 在第1热处理后, 以高于第1热处理的温度进行第2热处理, 从而得到孔隙率为1.0%以上且5.0%以下, 且在一次颗粒的表面且二次颗粒的表面和内部形成有锂钨化合物的锂镍复合氧化物颗粒。

[0032] 另外, 镍复合氢氧化物可以通过包括如下步骤的方法得到: 在控制为温度40℃以上且60℃以下的反应槽内, 将包含镍、以及任意包含钴和M的水溶液、和包含铵离子供给体的水溶液供给而形成反应液, 并且供给氢氧化钠水溶液, 将反应液的pH控制为以液温25℃基准计12.0以上且14.0以下, 氨浓度控制为5g/L以上且20g/L以下, 得到镍复合氢氧化物浆料; 将镍复合氢氧化物浆料进行固液分离, 得到镍复合氢氧化物滤饼; 和, 将镍复合氢氧化物滤饼用水清洗或用氢氧化钠水溶液清洗后, 进行水洗, 使其干燥。另外, 可以将镍复合氢氧化物滤饼用浓度为3.5质量%以下的氢氧化钠水溶液进行清洗。另外, 镍复合氢氧化物的硫酸根含量可以为0.5质量%以上且2.0质量%以下。另外, 可以混合将镍复合氢氧化物以500℃以上且750℃以下的温度进行氧化焙烧而得到的镍复合氧化物与锂化合物, 从而得到锂混合物。

[0033] 另外, 锂镍复合氧化物浆料的浆料浓度可以为500g/L以上且2500g/L以下。另外, 清洗滤饼的水分率可以控制为3.0质量%以上且15.0质量%以下。另外, 锂化合物可以为选自氢氧化锂、碳酸锂和乙酸锂中的至少1种。另外, 钨化合物可以为选自氧化钨、钨酸、仲钨酸铵和钨酸钠中的至少1种。另外, 第1热处理和第2热处理可以在脱碳酸空气、非活性气体、真空中的任意气氛下进行。另外, 第1热处理的热处理的温度可以为60℃以上且80℃以下。另外, 第2热处理的热处理的温度可以为100℃以上且200℃以下。

[0034] 本发明的第3方案中, 非水系电解质二次电池具有包含上述非水系电解质二次电池用正极活性物质的正极。

[0035] 发明的效果

[0036] 根据本发明, 可以得到用于电池的正极材料时、能实现高能量密度且高输出功率、能抑制高温保存时的气体产生的非水系电解质二次电池用正极活性物质。进而, 其制造方法容易且适于以工业规模的生产, 其工业价值极大。

附图说明

[0037] 图1为示出实施方式的正极活性物质的一例的示意图。

[0038] 图2为示出实施方式的锂镍复合氧化物2的截面SEM观察结果(观察倍率30000倍)的一例的附图代用照片。

[0039] 图3为示出实施方式的正极活性物质的制造方法的一例的流程图。

[0040] 图4为示出镍复合氢氧化物的制造方法的一例的流程图。

[0041] 图5为阻抗评价的测定例和解析中使用的等效电路的示意说明图。

[0042] 图6为电池评价中使用的硬币型电池的示意截面图。

[0043] 图7为电池评价中使用的层压型电池的示意说明图。

[0044] 图8为示出利用油压加压机对层压型电池加压的气体产生量的评价方法的示意说明图。

具体实施方式

[0045] 以下,参照附图,对本发明的实施方式进行说明。另外,附图中,为了便于理解各构成,将一部分强调,或将一部分简略化来表示,实际的结构或形状、缩尺等有时不同。以下,对本实施方式进行说明。

[0046] 1. 非水系电解质二次电池用正极活性物质

[0047] 图1的(A)~(C)为示出本实施方式的非水系电解质二次电池用正极活性物质1(以下,也称为“正极活性物质1”)的一例的示意图。如图1所示那样,正极活性物质1包含锂镍复合氧化物颗粒5(以下,也称为“复合氧化物颗粒5”),复合氧化物颗粒5由多个一次颗粒2彼此聚集且在内部具有孔隙3的二次颗粒4构成,如后述,在二次颗粒4的表面和内部具有锂钨化合物6。

[0048] 复合氧化物颗粒5其组成用 $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_a\text{O}_{2+a}$ (其中, $0 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.95 \leq z \leq 1.30$ 、 $0 < a \leq 0.03$ 、 $0 \leq a \leq 0.15$,M为选自Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中的至少1种元素)表示。用这样的组成表示的复合氧化物颗粒5作为正极活性物质使用时,具有高的充放电容量。需要说明的是,上述组成表示包含二次颗粒4和锂钨化合物6的复合氧化物颗粒5整体的组成。

[0049] 上述复合氧化物颗粒5的组成中,x和y表示复合氧化物颗粒5的Co和M的组成比。x和y可以根据所要求的特性等在上述范围内适宜调整。例如,得到更高的充放电容量的情况下,上述组成中的x和y的总计即x+y优选设为0.20以下、更优选设为0.10以下。

[0050] 上述复合氧化物颗粒5的组成中,z表示复合氧化物颗粒5中的Ni、Co和M的原子数之和(Me)与Li的原子数之比(Li/Me)。z为0.95以上且1.30以下、优选0.97以上且1.20以下,更优选0.97以上且1.15以下。

[0051] 另外,复合氧化物颗粒5与以往公知的锂镍复合氧化物同样地,具有层状结构的晶体结构。复合氧化物颗粒5通过具备具有层状结构的晶体(一次颗粒2),在二次电池的正极中,能吸储/扩散锂离子。需要说明的是,层状结构可以通过粉末X射线衍射测定而确认。

[0052] 复合氧化物颗粒5的平均粒径为15 μm 以上且30 μm 以下。为了维持二次电池中的充放电容量(以下,有时称为“电池容量”)和功率特性,以往作为正极活性物质使用的锂镍复合氧化物的平均粒径一般设为10 μm 左右。然而,对于本实施方式的复合氧化物颗粒5,为了提高填充性,将平均粒径设为大于一般平均粒径的上述范围。由此,可以提高正极中的复合氧化物颗粒5的填充性。

[0053] 复合氧化物颗粒5的平均粒径为上述范围的情况下,电池容量、功率特性与正极中的填充性的均衡性优异。另外,维持电池容量、功率特性、且进一步提高正极中的填充性的情况下,复合氧化物颗粒5的平均粒径优选 $15\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下、更优选 $15\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。

[0054] 复合氧化物颗粒5的平均粒径低于 $15\mu\text{m}$ 的情况下,作为电池的正极活性物质使用时的正极中的填充性降低,单位体积的电池容量降低。另一方面,平均粒径超过 $30\mu\text{m}$ 的情况下,正极活性物质与电池的电解液的接触面积减少,产生电池容量、功率特性的降低。需要说明的是,该平均粒径为体积平均粒径(MV),可以使用激光衍射散射式粒度分布计而测定。

[0055] 另外,正极活性物质1的振实密度优选 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。正极活性物质1的振实密度为上述范围的情况下,正极中的填充性变得更高,可以进一步提高用于电池时的能量密度。振实密度更优选 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、进一步优选 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。通过在上述范围内调整复合氧化物颗粒5的平均粒径,控制复合氧化物颗粒5的孔隙率,正极活性物质1的振实密度可以控制为上述范围。

[0056] 对于复合氧化物颗粒5,复合氧化物颗粒5的通过截面观察测量的孔隙3的面积比率(以下,也称为“孔隙率”)相对于复合氧化物颗粒5的截面积为 1.0% 以上且 5.0% 以下、优选 1.0% 以上且 4.5% 以下。孔隙率为上述范围的情况下,能使电解液充分渗透至二次颗粒4的内部。

[0057] 如上述,复合氧化物颗粒5由一次颗粒2聚集而得到的二次颗粒4构成,因此,将复合氧化物颗粒5作为电池的正极的正极活性物质使用的情况下,复合氧化物颗粒5与电解液的接触不仅在二次颗粒4的外面(表面)和其表面附近产生,在内部的孔隙3也产生。复合氧化物颗粒5具有大于一般的正极活性物质的平均粒径,通过复合氧化物颗粒5的孔隙率为上述范围,能充分确保与电解液的接触,提高电池容量和功率特性。如后所述,例如通过将作为复合氧化物颗粒5(母材)的前体的镍复合氢氧化物的硫酸根(SO_4)含量调整为规定的范围,复合氧化物颗粒5的孔隙率可以容易控制为上述范围。

[0058] 复合氧化物颗粒5的孔隙率低于 1.0% 的情况下,复合氧化物颗粒5与电解液的接触面积减少,无法提高电池容量和功率特性。另一方面,孔隙率超过 5% 的情况下,复合氧化物颗粒5与电解液的接触变得过多,热稳定性降低。另外,一次颗粒2的结晶性变得不充分,反应电阻有时变高。

[0059] 需要说明的是,孔隙率可以如下测定:用扫描型电子显微镜观察复合氧化物颗粒5的任意截面,进行图像解析,从而测定。具体而言,将多个复合氧化物颗粒5埋入树脂等,利用截面抛光机加工等制作截面试样,形成利用扫描型电子显微镜能进行复合氧化物颗粒5的截面观察的状态,然后利用图像解析软件(例如WinRoof 6.1.1等),对于任意20个以上的复合氧化物颗粒5,以黑色检测复合氧化物颗粒中的孔隙3的部分,以白色检测复合氧化物颗粒5(二次颗粒4)的轮廓内的致密部(一次颗粒2的部分),测定上述20个以上的复合氧化物颗粒5的黑色部分和白色部分的总面积,计算[黑色部分/(黑色部分+白色部分)]的面积比,从而可以算出孔隙率

[0060] 正极活性物质1(复合氧化物颗粒5)在二次颗粒4(芯材)的表面和内部具有锂钨化合物6(以下,有时称为“LW化合物6”)。LW化合物6例如如图1的(A)所示那样,以微粒6a、6b的形态存在于一次颗粒2的表面的至少一部分。另外,LW化合物6例如包括:存在于在二次颗粒

4的外面(表面)露出的一次颗粒2的表面的LW化合物6(6a);存在于在二次颗粒4内部的孔隙3露出的一次颗粒2的表面的LW化合物6(6b)。需要说明的是,LW化合物6的存在形态可以为除微粒6a、6b以外的形态,例如可以为薄膜6c(图1的(B))、微粒6a、6b与薄膜6c混合存在的形态(图1的(C))。

[0061] LW化合物6包含锂(Li)和钨(W),锂离子传导率高,具有促进锂离子的移动的效果。一般来说,正极活性物质的表面由不同种化合物完全覆盖时,锂离子的移动(嵌入)受到较大限制,因此,结果有时抑制锂镍复合氧化物颗粒所具有的高容量之类的优点。另一方面,本实施方式的正极活性物质1通过LW化合物6存在于一次颗粒2表面,正极活性物质1用于二次电池的正极时,在与电解液的界面形成Li的传导通路,使正极活性物质的反应电阻(以下,有时称为“正极电阻”)降低,提高电池容量和功率特性。

[0062] 二次电池的正极电阻降低的情况下,在电池内损失的电压减少,实际上对负载侧施加的电压相对变高,因此,可以得到高输出功率。另外,二次电池的正极电阻降低的情况下,对负载侧的施加电压变高,正极中的锂离子的嵌入脱嵌充分进行,因此,电池容量也提高。需要说明的是,LW化合物6的功能不限于上述。

[0063] 二次电池内中的正极活性物质1与电解液的接触在一次颗粒2的表面引起,因此,重要的是,LW化合物6存在于一次颗粒表面。需要说明的是,一次颗粒2的表面是指,制作电池时包括能与电解液接触的部分,不仅包括在二次颗粒4表面露出的一次颗粒2的表面、在孔隙3露出的一次颗粒2的表面,例如还包括与外部相通且能渗透电解液的二次颗粒4的表面附近、一次颗粒2间的结合不完全且成为能渗透电解液的状态的一次颗粒2间的晶界。正极活性物质1通过在能与电解液接触的一次颗粒2的表面具有LW化合物6,促进复合氧化物颗粒5内部的锂离子的移动。

[0064] 一般来说,正极活性物质的粒径小时,电池容量和功率特性优异。另一方面,对于本实施方式的正极活性物质1,为了提高正极中的填充性而增大复合氧化物颗粒5的平均粒径的情况下,使复合氧化物颗粒5的孔隙率为上述范围,并且使LW化合物6存在于一次颗粒2表面,从而电池容量和功率特性也大幅提高。

[0065] LW化合物6包含相对于复合氧化物颗粒5中所含的Ni、Co和M的原子数的总计为优选超过0原子%且3.0原子%以下的钨(W),更优选包含0.05原子%以上且3.0原子%以下,进一步优选包含0.05原子%以上且2.0原子%以下,特别优选包含0.08原子%以上且1.0原子%以下的钨(W)。W的含量为上述范围的情况下,进一步提高高的电池容量和功率特性。另外,例如,用后述的方法制造正极活性物质1的情况下,存在于锂镍复合氧化物颗粒(母材)的一次颗粒表面的锂(剩余锂)、与钨化合物中的W发生反应,形成LW化合物6,因此,剩余锂降低,可以抑制高温保存时的电池内部中的气体产生。

[0066] LW化合物6优选包含钨酸锂。作为钨酸锂,例如可以举出 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 、 $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ 或它们的混合物。其中,优选钨酸锂中含有的W的50%(摩尔比)以上以 Li_4WO_5 的形态存在,更优选W的65%以上以 Li_4WO_5 的形态存在。钨酸锂中, Li_4WO_5 的Li离子的传导通路多,促进Li离子的移动的效果高,因此,W以 Li_4WO_5 的形态存在,从而可以得到更高的反应电阻的降低效果。

[0067] 如图1的(A)所示那样,LW化合物6以微粒的形态存在的情况下,LW化合物6的微粒其粒径优选1nm以上且500nm以下。上述情况下,复合氧化物颗粒5与电解液具有充分的接触面积,有效地提高锂离子传导率。另外,可以提高正极活性物质1的充放电容量,并且更有效

地降低正极电阻。

[0068] LW化合物6的微粒其粒径低于1nm的情况下,微粒有时不具有充分的锂离子传导率。另一方面,LW化合物6的粒径超过500nm的情况下,一次颗粒2的表面中的微粒的形成变得不均匀,有时无法充分得到反应电阻的降低效果。

[0069] LW化合物6的微粒其粒径更优选1nm以上且300nm的范围、进一步优选5nm以上且200nm以下的范围。该粒径为上述范围的情况下,LW化合物6的微粒容易均匀形成于一次颗粒2的表面,因此,可以得到更高的上述效果。需要说明的是,LW化合物6的微粒只要以形成于一次颗粒2的表面的微粒的个数计50%以上在上述范围内即可。另外,LW化合物6的微粒优选均匀存在于多个一次颗粒2的表面整体。

[0070] 需要说明的是,LW化合物6只要存在于一次颗粒2的表面的至少一部分即可,可以存在于一次颗粒2的整体,也可以分散存在于一次颗粒2的一部分。即使在分散存在的状态下,如果LW化合物6形成于在二次颗粒4的外面(表面)和内部露出一次颗粒2的表面,则也可以得到反应电阻的降低效果。

[0071] 另外,LW化合物6例如如图1的(B)所示那样,可以以覆膜(薄膜)6c的形态存在于一次颗粒2的表面的至少一部分。一次颗粒2具有薄膜6c的情况下,可以抑制比表面积降低、且在与电解液的界面形成Li的传导通路。由此,可以得到进一步提高充放电容量、进一步降低反应电阻的效果。

[0072] 薄膜6c例如可以以膜厚1nm以上且200nm以下的覆膜的形式存在于一次颗粒表面。薄膜6c的膜厚低于1nm时,覆膜有时不具有充分的锂离子传导率。另外,薄膜6c的膜厚超过200nm时,锂离子传导率降低,在反应电阻的降低效果方面,有时无法得到更高的效果。

[0073] 另外,薄膜6c的膜厚优选1nm以上且150nm以下、更优选1nm以上且100nm以下。该膜厚为上述范围的情况下,可以得到进一步提高充放电容量、进一步降低反应电阻的效果。

[0074] 薄膜6c可以在一次颗粒表面上部分地形成,全部的薄膜6c可以不是上述的膜厚范围。例如,如果在一次颗粒2的表面的至少一部分形成膜厚为1nm以上且200nm以下的覆膜,则可以得到高的效果。

[0075] 另外,LW化合物6例如如图1的(C)所示那样,可以以微粒6a、6b与薄膜6c混合的状态存在于一次颗粒2的表面的至少一部分。这样的情况下,也可以得到对电池特性的高的效果。

[0076] 复合氧化物颗粒5的一次颗粒2的表面的性状例如可以通过用电场放射型扫描电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)等进行观察而判断。

[0077] 图2为示出复合氧化物颗粒5的截面的电场放射型扫描电子显微镜像(SEM)的一例的图。确认在图2的箭头的部位存在有LW化合物6。需要说明的是,正极活性物质1中的LW化合物的存在和存在形态、组成等可以用后述的实施例中记载的方法检测。

[0078] 正极活性物质1优选的是,在复合氧化物颗粒5间均匀地形成LW化合物6。在复合氧化物颗粒5间不均匀地形成LW化合物6的情况下,颗粒间的锂离子的移动变得不均匀,因此,对特定的复合氧化物颗粒5施加负载,用于电池的正极的情况下,容易导致循环特性的恶化、反应电阻的上升。

[0079] 复合氧化物颗粒5有时在一次颗粒2的表面存在有除LW化合物6以外的锂化合物。作为除LW化合物6以外的锂化合物,例如可以举出氢氧化锂和碳酸锂等。这些除LW化合物6

以外的锂化合物由于锂的传导性差,因此,妨碍锂离子从锂镍复合氧化物的移动。如本实施方式的复合氧化物颗粒5那样,孔隙率较大的情况下,一次颗粒2表面的面积大,因此,除LW化合物6以外的锂化合物的影响容易变大。

[0080] 除LW化合物6以外的锂化合物中含有的锂量(以下,有时称为“剩余锂量”)相对于复合氧化物颗粒5的总量为0.05质量%以下、优选0.03质量%以下。剩余锂量为上述范围的情况下,可以得到高的电池容量和功率特性。通过降低剩余锂量,可以进一步提高LW化合物6所产生的锂离子的移动促进效果,降低正极电阻。

[0081] 另外,从抑制电池特定的降低的观点出发,剩余锂量的下限优选0.01质量%以上。剩余锂量过少的情况下,形成LW化合物6时有时从复合氧化物颗粒5的晶体中过剩地夺取锂。需要说明的是,剩余锂量可以如下测定:在正极活性物质1中添加纯水,搅拌一定时间后,添加盐酸,通过中和滴定来评价所溶出的锂化合物(包括LW化合物)的各成分的重量,从而测定。例如,剩余锂量可以如下求出:在正极活性物质15g中加入纯水75mL,搅拌15分钟后过滤,边测定其滤液的pH边添加盐酸从而出现中和点,根据出现的中和点算出锂化合物中含有的锂量从而求出。另外,从算出的锂量的总量中减去由用ICP发射光谱分析法等化学分析求出的钨量估计的LW化合物中含有的锂量,从而可以求出。

[0082] 正极活性物质1的硫酸根(硫酸基)含量优选0.15质量%以下,更优选0.12质量%以下,进一步优选0.10质量%以下。复合氧化物颗粒5中的硫酸基含量如果超过0.15质量%,则构成电池时,不得不以相当于正极活性物质的不可逆容量地将负极材料多余地用于电池,其结果,作为电池整体的单位重量和单位体积的容量变小。另外,作为不可逆容量的蓄积于负极的多余的锂从热稳定性的方面出发也成为问题。另外,正极活性物质中的硫酸根含量的下限没有特别限定,例如为0.001质量%以上。需要说明的是,硫酸根含量通过IPC发射光谱分析法(ICP法)将测定到的S(硫元素)量换算为硫酸根(SO_4)量而可以求出。

[0083] 如上述复合氧化物颗粒5的组成所示那样,复合氧化物颗粒5(正极活性物质1)整体的锂量的Li/Me为0.95以上且1.30以下、优选0.97以上且1.20以下、更优选0.97以上且1.15以下。此处,复合氧化物颗粒5整体的锂量是指,包含二次颗粒4(芯材)中的锂量、与LW化合物6中的锂量的量。由此,通过使复合氧化物颗粒5整体的锂量为上述范围,可以使二次颗粒4(芯材)的锂量(Li/Me)为0.95以上且1.25以下,优选0.95以上且1.15以下,进一步优选0.95以上且1.10以下。复合氧化物颗粒5整体的Li/Me如果低于0.95,则使用所得正极活性物质的非水系电解质二次电池中的正极的反应电阻变大,因此,电池的输出功率有时会变低。另外,复合氧化物颗粒5整体的Li/Me如果超过1.30,则正极活性物质的初始放电容量降低,并且正极的反应电阻有时也会增加。需要说明的是,通过后述的制造方法制造正极活性物质1的情况下,LW化合物6中所含的锂成分由于从混合钨化合物前的锂镍复合氧化物颗粒(母材)供给,因此,在LW化合物6的形成前后,正极活性物质整体的锂量(即,作为LW化合物6形成前的母材的锂镍复合氧化物颗粒、与形成了LW化合物6的复合氧化物颗粒5之间的锂量)没有变化。

[0084] 正极活性物质1整体的锂量更优选Li/Me为0.97以上且1.15以下。用后述的制造方法制造正极活性物质1的情况下,在复合氧化物颗粒5的一次颗粒2的表面形成LW化合物6后的二次颗粒4(芯材)的Li/Me比形成前减少,因此,通过使正极活性物质1整体的Li/Me为0.97以上,可以得到更良好的充放电容量和反应电阻。

[0085] 需要说明的是,在包含锂的复合氧化物颗粒的一次颗粒2表面具有锂钨化合物6所带来的电池容量和功率特性的改善效果不仅可以用于上述复合氧化物颗粒5,还可以用于用其他组成表示的复合氧化物颗粒、例如锂钴系复合氧化物颗粒、锂锰系复合氧化物颗粒、锂镍钴锰系复合氧化物颗粒、一般使用的锂二次电池用正极活性物质。

[0086] 2. 非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法

[0087] 图3为示出本实施方式的正极活性物质1的制造方法的一例的流程图。需要说明的是,以下的说明为制造方法的一例,不限定制造方法。对图3的流程图进行说明时,适宜参照图4。

[0088] 如图3所示那样,本实施方式的正极活性物质1的制造首先将镍复合氢氧化物与锂化合物混合,得到锂混合物(步骤S1)。镍复合氢氧化物包含镍、和任意包含钴和添加元素M(选自Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中的至少1种)。

[0089] 镍复合氢氧化物的制法没有特别限定,例如可以使用用共沉法、均匀沉淀法等析晶法得到的镍复合氢氧化物。图4示出镍复合氢氧化物的制造方法的优选例。作为镍复合氢氧化物的制法,如图4所示那样,在控制为温度40℃以上且60℃以下的反应槽内,供给包含镍、和任意包含钴和添加元素M的水溶液(含镍的水溶液)、和包含铵离子供给体的水溶液(含铵离子的水溶液)形成反应液,并且将氢氧化钠水溶液供给至反应液,控制pH和氨浓度,得到镍氢氧化物浆料(步骤S10)。

[0090] 含镍的水溶液包含镍、和任意包含钴和M(选自Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中的至少1种)。含镍的水溶液的盐浓度以前述金属(镍、钴和M)的总计计、优选1.5mol/L以上且2.5mol/L以下,更优选1.8mol/L以上且2.2mol/L以下。含镍的水溶液的盐浓度低于1.5mol/L时,复合氢氧化物颗粒的晶体有时无法充分生长。另一方面,如果超过2.5mol/L,则超过常温下的饱和浓度,因此,有晶体再析出、堵塞配管等危险。需要说明的是,含镍的水溶液在不脱离本发明的主旨的范围内可以包含其他成分。

[0091] 含铵离子的水溶液只要在反应液体中能形成镍胺络合物就没有特别限制,例如可以使用氨水、硫酸铵、氯化铵的水溶液。需要说明的是,含铵离子的水溶液在不脱离本发明的主旨的范围内可以包含其他成分。

[0092] 另外,镍复合氢氧化物的镍、钴和M的组成比维持至锂镍复合氧化物颗粒(正极活性物质),因此,以成为锂镍复合氧化物颗粒中的镍、钴以及M的组成比的方式调制含镍的水溶液。作为镍的盐,没有特别限定,优选的是在后续工序的焙烧中结晶性的控制变容易的硫酸盐。另外,作为用作任意成分的钴和M的盐,没有特别限定,与镍同样地,可以分别形成硫酸盐。

[0093] 反应槽的温度优选控制为40℃以上且60℃以下的范围。低于40℃时,镍和钴的溶解度过低,因此,有无法得到具有目标组成比的复合氢氧化物颗粒的担心。另一方面,如果超过60℃,则在液体中核生成的优先度提高,结晶生长不进行,有时仅得到微细的粉末。另外,用于保持反应槽的温度的能量增大,有生产率恶化的担心。

[0094] 对于氢氧化钠水溶液,为了将反应槽内的反应液保持为规定的pH,调整添加量并供给,将反应液的pH控制为以液温25℃基准计12.0以上且14.0以下、氨浓度控制为5g/L以上且20g/L以下,得到镍复合氢氧化物浆料。

[0095] 使用氨水作为铵离子供给体的情况下,其氨的浓度优选20质量%以上且30质量%

以下,更优选22质量%以上且28质量%以下。通过将氨水的浓度限制为这样的范围,可以使挥发等所导致的氨的损失为最低限度,因此,可以实现生产效率的提高。另外,反应液的氨浓度控制为5g/L以上且20g/L以下,优选8g/L以上且17g/L以下,更优选10g/L以上且15g/L以下的范围。通过将反应液的氨浓度控制为这样的范围,可以防止组成波动、且得到球状性高的复合氢氧化物颗粒。

[0096] 氢氧化钠水溶液的浓度优选20质量%以上且50质量%以下,更优选20质量%以上且30质量%以下。通过限制为这样的范围,可以减少供给至反应体系的水溶液的量、且防止在添加位置处pH值局部变高的情况,因此,可以有效地得到粒度分布窄的复合氢氧化物颗粒。

[0097] 反应液的pH值控制为以液温25℃基准计优选12.0以上且14.0以下,更优选12.5以上且13.5以下,进一步优选12.8以上且13.2以下的范围。pH值高于14.0的情况下,生成的核变得微细,反应液有时发生凝胶化。pH值低于12.0的情况下,与核形成同时地产生核的生长反应,因此,所形成的核的粒度分布的范围变宽,有时变得不均质。

[0098] 接着,将浆料进行固液分离,得到镍复合氢氧化物滤饼(步骤S11)。固液分离的方法没有特别限定,可以利用公知的方法,例如使用过滤器进行固液分离。

[0099] 接着,将镍复合氢氧化物滤饼用水进行清洗、或用氢氧化钠水溶液清洗后进行水洗(步骤S12)。将镍复合氢氧化物滤饼用氢氧化钠水溶液进行清洗时,氢氧化钠水溶液的浓度优选3.5质量%以下、更优选3质量%以下。氢氧化钠水溶液的浓度如果超过3.5质量%,则镍复合氢氧化物的硫酸根含量变低,焙烧后的锂镍复合氧化物颗粒的孔隙会变小,有无法得到充分的充放电容量和功率特性的担心。

[0100] 接着,使清洗过的镍复合氢氧化物滤饼干燥,得到镍复合氢氧化物(步骤S13)。镍复合氢氧化物的硫酸根(SO_4)含量优选0.4质量%以上且2.0质量%以下。硫酸根含量为上述范围的情况下,可以使焙烧时的一次颗粒的生长所产生的二次颗粒的收缩为适当,能容易控制孔隙率。镍复合氢氧化物的硫酸根含量低于0.4质量%的情况下,焙烧后的锂镍复合氧化物颗粒的孔隙率会变小,有无法得到充分的电池容量和功率特性的担心。另一方面,镍复合氢氧化物的硫酸根含量超过2.0质量%的情况下,焙烧后的锂镍复合氧化物颗粒的孔隙率变得过大,振实密度会降低,有无法得到高的充放电容量的担心,有在重复充放电的过程中产生的气体量增加的担心。镍复合氢氧化物的硫酸根含量通过在上述条件下进行析晶(步骤S10)、并且在析晶后进行充分清洗(步骤12),从而可以控制为上述范围。

[0101] 需要说明的是,步骤S1中,镍复合氢氧化物可以使用镍复合羟基氧化物。镍羟基氧化物的制造方法没有特别限定,优选用次氯酸钠、双氧水等氧化剂将通过上述方法制造的镍复合氢氧化物氧化而得到。通过该方法得到的镍复合羟基氧化物成为具有高的体积密度的粉末。

[0102] 需要说明的是,步骤S1中,镍复合氢氧化物可以使用镍复合氧化物。如果使用镍复合氧化物,则将与锂化合物混合而成的混合物进行焙烧得到锂镍复合氧化物时,能使锂镍复合氧化物中的锂与除锂以外的金属的组成比稳定,使用锂镍复合氧化物作为正极活性物质时,可以得到高的充放电容量和功率特性。

[0103] 镍复合氧化物的制造方法没有特别限定,优选将镍复合氢氧化物、或镍复合羟基氧化物在氧化性气氛中进行氧化焙烧而得到。氧化焙烧的气氛只要为氧化性气氛即可,如

果考虑操作性、成本,则优选设为大气气氛。

[0104] 镍复合氢氧化物的氧化焙烧温度优选500℃以上且750℃以下、更优选550℃以上且700℃以下。氧化焙烧温度低于500℃的情况下,镍复合氢氧化物对氧化物的转化有时变得不完全。使用对氧化物的转化不完全的镍复合氧化物得到的锂镍复合氧化物难以使其组成稳定,焙烧时容易引起组成的不均匀化。另外,如果在氧化焙烧后的镍复合氧化物中残留镍复合氢氧化物,则焙烧时产生水蒸气,妨碍锂化合物与镍复合氧化物的反应,有时产生结晶性降低的问题。

[0105] 另一方面,镍复合氢氧化物的氧化焙烧温度如果超过750℃,则所得镍复合氧化物的结晶性变高,后续工序的焙烧中的锂化合物与镍复合氧化物的反应性降低,因此,最终得到的锂镍复合氧化物的结晶性有时会降低。另外,镍复合氧化物急剧引起颗粒生长,会形成粗大的镍复合氧化物颗粒,有将锂化合物混合并焙烧而得到的锂镍复合氧化物的平均粒径变得过大的可能性。

[0106] 上述氧化焙烧温度下的保持时间优选1小时以上且10小时以下、更优选2小时以上且6小时以下。该保持时间低于1小时时,对氧化物的转化有时变得不完全,另外,该保持时间如果超过10小时,则镍复合氧化物的结晶性有时变得过高。

[0107] 将通过上述方法得到的镍复合氢氧化物、镍羟基氧化物、或、镍复合氧化物、或、它们的混合物(以下,也称为“镍复合氢氧化物等”)与锂化合物混合。混合的锂化合物没有特别限制,可以使用选自由锂的氢氧化物、羟基氧化物、氧化物、碳酸盐、硝酸盐和卤化物组成的组中的至少1种。锂化合物优选为选自氢氧化锂、碳酸锂、乙酸锂中的至少1种。使用这样的锂化合物的情况下,可以得到在焙烧后杂质不会残留的优点。锂化合物优选使用与镍复合氢氧化物等的反应性良好的锂的氢氧化物。

[0108] 镍复合氢氧化物等与锂化合物的混合比没有特别限制,焙烧后的锂镍复合氧化物中的锂与除锂以外的金属元素的组成基本维持镍复合氢氧化物、或将镍复合氧化物与锂化合物混合而得到的锂混合物中的组成。因此,相对于锂混合物中的镍与其他金属元素的总计量(Ni、Co和M),优选锂量按照以摩尔比计成为0.95以上且1.30以下的方式进行调整,更优选按照成为0.97以上且1.15以下的方式进行调整。

[0109] 前述摩尔比低于0.95时,所得焙烧粉末的结晶性有时变得非常差。另外,所得焙烧粉末中的锂含量变得低于0.95,在后续工序中与钨化合物反应时锂量会不足,有无法得到高的充放电容量和功率特性的担心。另一方面,摩尔比如果超过1.30,则焙烧容易进行,容易成为过焙烧。另外,所得焙烧粉末的锂含量也超过1.30,在后续工序中与钨化合物反应时锂量变得过剩,生成碳酸锂,有在重复充放电的过程中产生的气体量会增加的担心。

[0110] 将镍复合氢氧化物等与锂化合物混合的装置、方法只要能将两者均匀混合就没有特别限定。例如,可以使用V型混合机等干式混合机或混合造粒装置等。

[0111] 接着,如图3所示那样,将所得锂混合物在氧化性气氛下进行焙烧,得到锂镍复合氧化物颗粒(母材)(步骤S2)。

[0112] 锂混合物在700℃以上且900℃以下的温度范围内进行焙烧。锂混合物通常在超过500℃的温度下进行焙烧,可以生成锂镍复合氧化物颗粒(母材)。然而,焙烧温度低于700℃的情况下,锂镍复合氧化物颗粒的晶体不发达,结构上容易变得不稳定。如果使用这样的锂镍复合氧化物颗粒作为正极活性物质,则由于充放电所导致的相变等而容易破坏正极活性

物质的晶体结构。另外，一次颗粒的生长也变得不充分，锂镍复合氧化物颗粒的比表面积、孔隙率有时变得过大。

[0113] 另一方面，焙烧温度超过900℃的情况下，有容易产生阳离子混合，锂镍复合氧化物颗粒的晶体内的层状结构崩溃，锂离子的嵌入、脱嵌变困难的可能性。而且，锂镍复合氧化物颗粒的晶体会发生分解，有生成氧化镍等的可能性。进而，锂镍复合氧化物颗粒彼此引起烧结，会形成粗大的锂镍复合氧化物颗粒，锂镍复合氧化物的平均粒径有时变得过大。另外，一次颗粒生长，比表面积、孔隙率有时变得过小。

[0114] 为了得到更高的电池容量而提高镍复合氢氧化物等的Ni的含量的情况下，锂混合物可以优选在700℃以上且780℃以下，更优选在730℃以上且760℃以下的温度范围内进行焙烧。上述焙烧温度下的保持时间优选设为约1小时以上且24小时以下、更优选设为2小时以上且12小时以下。保持时间低于1小时时，结晶化有时变得不充分，如果超过6小时，则焙烧过度进行，有时产生阳离子混合。

[0115] 锂混合物特别优选以400~600℃的温度进行1~5小时焙烧、接着以700~780℃的温度焙烧3小时以上的2步进行焙烧。利用该条件进行焙烧的情况下，能去除锂化合物中的结晶水等，进而，能在锂镍复合氧化物的结晶生长进行的温度区域均匀地反应。

[0116] 焙烧气氛只要为氧化性气氛就能进行锂镍复合氧化物颗粒(母材)的合成，其中，优选18体积%以上且100体积%以下的氧气与非活性气体的混合气体气氛，更优选氧气浓度90体积%以上的混合气体气氛，进一步优选氧气气氛(氧气浓度100%)。如果在氧气浓度18体积%以上、即、氧气含量多于大气气氛的气氛下进行焙烧，则可以提高锂化合物与镍复合氢氧化物等的反应性。另外，形成氧气浓度90体积%以上的气氛的情况下，反应性进一步提高，可以得到结晶性优异的锂镍复合氧化物。

[0117] 将锂混合物进行焙烧的装置、方法没有特别限定。例如，可以使用能调整为氧气气氛、实施了除湿和除碳酸处理的干燥空气气氛等氧气浓度18体积%以上的气体气氛的电炉、窑、管状炉、手推炉等焙烧炉。

[0118] 接着，将通过焙烧得到的锂镍复合氧化物颗粒(母材)形成浆料并水洗后，进行固液分离，得到清洗滤饼(步骤S3)。清洗滤饼包含经过清洗的锂镍复合氧化物颗粒(母材)。

[0119] 焙烧后的锂镍复合氧化物颗粒(母材)在保持焙烧的状态下在二次颗粒的表面、一次颗粒表面存在有未反应的锂化合物、即剩余锂。特别是，将镍复合氢氧化物、镍复合氧化物与锂化合物焙烧而得到的锂镍复合氧化物颗粒(母材)的剩余锂量多。通过将锂镍复合氧化物颗粒(母材)进行水洗，可以从复合氧化物颗粒去除剩余锂、其他硫酸根等杂质元素。剩余锂、其他杂质元素有时使电池特性劣化。

[0120] 另外，水洗赋予为了促进存在于锂镍复合氧化物颗粒(母材)的一次颗粒表面的锂化合物、与钨化合物的反应所需的水分。

[0121] 水洗如下进行：将锂镍复合氧化物颗粒(母材)与水混合形成浆料从而进行。浆料优选使浆料浓度设为500g/L以上且2500g/L以下、更优选设为750g/L以上且2000g/L以下、进一步优选设为1000g/L以上且22000g/L以下。此处，浆料浓度(g/L)是指，与水1L混合的复合氧化物颗粒的质量(g)。

[0122] 浆料浓度低于500g/L的情况下，进行冲洗直至存在于与钨化合物的反应所需的锂镍复合氧化物颗粒(母材)的表面的锂化合物，后续工序中的锂化合物与钨化合物的反应有

时无法充分进行。另一方面,浆料浓度超过2500g/L的情况下,残留有所需以上的未反应的锂化合物、杂质元素,有时使电池特性劣化。

[0123] 水洗温度优选设为10℃以上且40℃以下、更优选设为20℃以上且30℃以下。水洗温度低于10℃的情况下,锂化合物残留至所需以上,有时使电池特性劣化。另外,水洗温度高于40℃的情况下,锂化合物有时被过剩地冲洗。

[0124] 水洗时间没有特别限定,优选在约5分钟以上且60分钟以下的期间进行水洗。水洗时间如果短,则锂镍复合氧化物的粉末表面的锂化合物、杂质无法被充分去除,有时残留。另一方面,即使延长水洗时间,也没有清洗效果的改善,生产率降低。

[0125] 为了形成浆料而使用的水没有特别限制,在防止杂质对正极活性物质的附着所导致的电池特性的降低的方面,优选以电导率测定低于10 μ S/cm的水、更优选1 μ S/cm以下的水。

[0126] 水洗后的固液分离的方法没有特别限定,以通常使用的装置、方法实施。例如优选使用抽滤机、离心机、压滤机等。通过固液分离,可以得到包含经过清洗的复合氧化物颗粒的清洗滤饼。

[0127] 清洗滤饼的水分率优选2.0质量%以上、更优选3.0质量%以上且15.0质量%以下、更优选4.5质量%以上且11.5质量%以下。水分率为上述范围的情况下,在后述的第1热处理中,钨化合物溶解,水分以及钨化合物中所含的钨渗透直至与二次颗粒外部相通的一次颗粒间的孔隙、不完全的晶界,可以使充分量的钨分散于一次颗粒表面。

[0128] 水分率为上述下限的范围的情况下,能使用于促进存在于该经过清洗的复合氧化物颗粒的表面的锂化合物与钨化合物的反应的水分的质量更充分。另外,水分率为上述上限的范围的情况下,抑制清洗滤饼浆料化而成为高粘度,使钨化合物的混合容易。另外,可以缩短干燥时间,使生产率进一步提高。另外,通过锂从锂镍复合氧化物颗粒的溶出,可以进一步抑制将所得正极活性物质用于电池的正极时的电池特性恶化。

[0129] 接着,将所得清洗滤饼与实质上不含锂的钨化合物混合,得到钨混合物(步骤S4)。此处,实质上不含锂例如是指,钨化合物中的锂含量为0.05质量%以下,可以为0质量%。

[0130] 钨化合物优选为水溶性。水溶性的钨化合物粉末通过钨混合物中含有的水分(源自清洗滤饼中所含的水分)溶解,能使钨渗透至二次颗粒内部的一次颗粒的表面。

[0131] 另外,钨化合物即使在常温下难以溶解于水,也可以在后述的第1和第2热处理时的加温下溶解于水。另外,钨化合物可以与锂镍复合氧化物颗粒(母材)表面的锂化合物反应而形成钨酸锂并能溶解。

[0132] 溶解了的钨化合物只要有能渗透至二次颗粒内部的一次颗粒的表面的量即可,因此,在混合后、进而加热后,一部分可以成为固体的状态。另外,钨混合物中含有的水分由于锂对水溶出从而成为碱性,因此,钨化合物可以为在碱性下能溶解的化合物。

[0133] 钨化合物例如优选氧化钨、钨酸、仲钨酸铵、钨酸钠等,其中,更优选氧化钨(WO₃)或钨酸(WO₃·H₂O)。对于这些钨化合物,混入杂质的可能性低。

[0134] 相对于锂镍复合氧化物颗粒(母材)中所含的Ni、Co和M的原子数的总计,钨混合物中所含的钨量优选设为超过0原子%且3.0原子%以下、更优选设为0.05~3.0原子%、进一步优选设为0.05~2.0原子%、特别优选设为0.08~1.0原子%。使钨量为上述范围的情况下,能将正极活性物质中的LW化合物中所含的钨量控制为优选的范围,可以均衡性更良好

地兼顾正极活性物质的高的充放电容量与功率特性。

[0135] 清洗滤饼与钨化合物的混合优选在50℃以下的温度下进行。如果设为超过50℃的温度,则有时由于混合中的干燥而无法得到促进锂化合物与钨化合物的反应所需的混合物中的水分量。温度的下限没有特别限定,例如可以设为10℃以上。

[0136] 清洗滤饼与钨化合物的混合方法没有特别限定,例如可以通过混合机以锂镍复合氧化物的外壳不被破坏的程度充分混合。混合机可以使用一般的混合机而进行,例如可以使用摇床搅拌机、Loedige搅拌机、Julia混合机、V型混合机等。

[0137] 接着,如图3所示那样,将钨混合物进行热处理,得到锂镍复合氧化物颗粒(母材)的一次颗粒的表面且二次颗粒的表面和内部分散有钨的锂镍复合氧化物颗粒(第1热处理)(步骤S5)。第1热处理中,重要的是,使钨化合物溶解,使钨分散于一次颗粒表面。

[0138] 另外,第1热处理中,锂镍复合氧化物颗粒(母材)中的锂可以以锂离子的形式溶出。另外,钨混合物中、溶出的锂(锂离子)、残留于锂镍复合氧化物颗粒(母材)的一次颗粒表面的锂化合物的至少一部分可以与不含有锂的钨化合物反应。

[0139] 使用实质上不含有锂的钨化合物的情况下,也具有夺取锂镍复合氧化物颗粒(母材)的晶体中过剩地存在的锂的效果。被夺取的锂通过与钨化合物反应,从而使锂镍复合氧化物颗粒的结晶性提高,用于电池的正极时,使电池特性更高。

[0140] 第1热处理中,实质上不含有锂的钨化合物溶解于钨混合物中的水分,渗透至二次颗粒内部的一次颗粒间的孔隙、不完全的晶界,可以使钨分散于二次颗粒的表面和内部的一次颗粒表面。

[0141] 第1热处理的温度优选设为60℃以上且80℃以下。热处理温度低于60℃的情况下,不会充分引起钨化合物的溶解,钨的分散变得不充分,有时不会充分引起存在于复合氧化物的一次颗粒表面的锂化合物与钨化合物的反应。另一方面,处理温度高于80℃的情况下,水分的蒸发过快,因此,存在于一次颗粒的表面的锂化合物与钨化合物的反应、钨的渗透有时不会充分进行。

[0142] 第1热处理的处理时间没有特别限制,为了使钨充分渗透至二次颗粒内部,优选设为0.5小时以上且2小时以内。

[0143] 接着,如图3所示那样,在高于第1热处理的温度下进行热处理,得到一次颗粒表面且二次颗粒的表面和内部形成有LW化合物的锂镍复合氧化物颗粒(第2热处理)(步骤S6)。第2热处理通过在高于第1热处理的温度的温度下进行热处理,从而使钨混合物中的水分充分蒸发,在锂镍复合氧化物颗粒的一次颗粒且二次颗粒表面和内部形成LW化合物。LW化合物是溶解于水分中的锂化合物与钨化合物反应而形成的。通过形成LW化合物,可以大幅降低所得正极活性物质中的剩余锂,提高电池特性。

[0144] 第2热处理的温度优选设为100℃以上且200℃以下。热处理温度低于100℃的情况下,钨混合物中的水分的蒸发不充分,有时无法充分形成LW化合物。另一方面,热处理温度超过200℃的情况下,借助LW化合物而复合氧化物颗粒彼此形成缩颈,或复合氧化物颗粒的比表面积大幅降低,从而电池特性有时会降低。

[0145] 第2热处理的处理时间没有特别限制,优选1小时以上且15小时以内、更优选5小时以上且12小时以内。处理时间为该范围的情况下,使钨混合物中的水分充分蒸发,可以形成LW化合物。

[0146] 第1热处理和第2热处理的气氛优选设为脱碳酸空气、非活性气体或真空气氛。形成这些气氛的情况下,可以避免气氛中所含的水分、碳酸、与复合氧化物颗粒的表面的锂的反应。

[0147] 3. 非水系电解质二次电池

[0148] 本实施方式的非水系电解质二次电池(以下,也称为“二次电池”)具备包含上述正极活性物质的正极。非水系电解质二次电池可以通与以往公知的非水系电解质二次电池同样的构成要素而构成,例如具备正极、负极和非水系电解液。需要说明的是,以下中说明的实施方式只不过是示例,本实施方式的非水系电解质二次电池基于本说明书中记载的实施方式,基于本领域技术人员的尝试,可以以实施了各种变更、改良的方式而实施。另外,本实施方式的非水系电解质二次电池不特别限定其用途。

[0149] (1) 正极

[0150] 正极的制造方法没有特别限定,可以使用以往公知的制造方法,例如可以如以下制作。

[0151] 首先,将上述正极活性物质、导电材料、粘结剂混合,进而根据需要添加活性炭、以调整粘度等为目的的溶剂,将其混炼,制作正极复合材料糊剂。正极复合材料糊剂中的各成分的混合比没有特别限定,可以根据所要求的非水系电解质二次电池的性能而适宜调整。例如,将除溶剂之外的正极复合材料的固体成分的总质量设为100质量份的情况下,与一般的非水系电解质二次电池的正极同样地,可以使正极活性物质的含量为60~95质量份、导电材料的含量为1~20质量份、粘结剂的含量为1~20质量份。

[0152] 将所得正极复合材料糊剂例如涂布于铝箔制的集电体的表面,并干燥,使溶剂飞散,制作片状的正极。根据需要,为了提高电极密度,可以利用辊压机等进行加压。片状的正极可以根据目标电池裁切为合适的大小等,供于电池的制作。需要说明的是,正极的制作方法不限于示例,可以依据其他方法。

[0153] 正极中使用的导电剂例如可以使用石墨(天然石墨、人造石墨、膨胀石墨等)、乙炔黑、科琴黑(注册商标)等炭黑系材料等。

[0154] 正极中使用的粘结剂发挥固定连接活性物质颗粒的作用,例如可以使用聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、氟橡胶、乙烯丙烯二烯橡胶、苯乙烯丁二烯、纤维素系树脂、聚丙烯酸等。

[0155] 需要说明的是,可以根据需要在正极复合材料中添加溶剂。溶剂使正极活性物质、导电材料、活性炭分散并溶解粘结剂。溶剂例如可以使用N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂。另外,可以在正极复合材料中添加活性炭,活性炭可以使电双层容量增加。

[0156] (2) 负极

[0157] 负极没有特别限定,可以使用以往公知的负极。负极例如可以使用如下形成的负极:在金属锂、锂合金等或能吸储和脱嵌锂离子的负极活性物质中混合粘结剂,加入合适的溶剂形成糊剂状而得到负极复合材料,将所得负极复合材料涂布于铜等金属箔集电体的表面,并干燥,根据需要为了提高电极密度进行压缩而形成。

[0158] 作为能吸储和脱嵌锂离子的负极活性物质,例如可以使用天然石墨、人造石墨、酚醛树脂等有机化合物焙烧体、焦炭等碳物质的粉状体。上述情况下,作为负极粘结剂,与正极同样地,可以使用PVDF等含氟树脂等,作为使这些活性物质和粘结剂分散的溶剂,可以使

用N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂。

[0159] (3) 分隔件

[0160] 分隔件以夹持于正极与负极之间的方式配置。分隔件用于将正极与负极分离、并保持电解质。分隔件没有特别限定,可以使用以往公知的分隔件。分隔件例如可以利用:聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃系的多孔膜、使用除聚烯烃系以外的耐热性橡胶、耐热性树脂等材料作为主成分的多孔膜等。

[0161] (4) 非水系电解液

[0162] 非水系电解液用于将作为支持盐的锂盐溶解于有机溶剂。有机溶剂例如可以将选自如下物质中的1种单独使用、或混合2种以上使用:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、三氟碳酸亚丙酯等环状碳酸酯、以及碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯等链状碳酸酯、进而四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲氧基乙烷等醚化合物、乙基甲基砜、丁磺酸内酯等硫化物、磷酸三乙酯、磷酸三辛酯等磷化合物等。

[0163] 锂盐例如可以使用: LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等、和它们的复合盐。另外,非水系电解液可以包含自由基捕捉剂、表面活性剂和阻燃剂等。

[0164] (5) 电池的形狀、构成

[0165] 本实施方式的二次电池的形狀没有特别限定,可以设为以往公知的形狀。二次电池的形狀例如可以设为圆筒型、层叠型等。二次电池采用任意形狀的情况下,均可以如下完成非水系电解质二次电池:使正极和负极隔着分隔件层叠形成电极体,使非水系电解液浸渗于所得电极体,使用集电用引线等将正极集电体与和外部连通的正极端子之间、和负极集电体与和外部连通的负极端子之间连接,密闭于电池壳体,从而完成。

[0166] (6) 特性

[0167] 本实施方式的二次电池成为高容量且高输出功率。使用上述正极活性物质的非水系二次电池例如用于2032型硬币电池的正极的情况下,可以形成165mAh/g以上的高的初始放电容量。另外,本实施方式的二次电池可以得到低的正极电阻,为高容量且高输出功率。另外,本实施方式的二次电池的热稳定性高、稳定性也优异。

[0168] 需要说明的是,如果示例正极电阻的测定方法,则如下。作为电化学的评价方法,用一般的交流阻抗法对电池反应的频率依赖性进行测定时,如图5得到基于溶液电阻、负极电阻与负极容量、和正极电阻与正极容量的尼奎斯特线图。

[0169] 电极中的电池反应由伴随着电荷移动的电阻成分和基于电双层的容量成分构成,将它们用电回路表示时,成为电阻与容量的并列回路,作为电池整体,用串联连接有溶液电阻与负极、正极的并列回路的等效电路表示。

[0170] 对于使用该等效电路测定的尼奎斯特线图进行拟合计算,也可以估计各电阻成分、容量成分。正极电阻与所得尼奎斯特线图的低频率侧的半圆的直径相等。由以上,对于所制作的正极,进行交流阻抗测定,对于所得尼奎斯特线图,用等效电路进行拟合计算,从而也可以估计正极电阻。

[0171] 实施例

[0172] 以下,利用本发明的实施例进行具体说明,但本发明不受这些实施例的任何限定。

[0173] 1. 电池的制造和评价

[0174] 对于具有使用通过本实施方式得到的正极活性物质的正极的二次电池,测定其性

能(初始放电容量、正极电阻、气体产生量)。图6为示出正极活性物质的初始放电容量和正极电阻的评价中使用的2032型硬币型电池CBA(以下,称为硬币型电池)的图。图7为示出正极活性物质的气体产生量的评价中使用的层压型电池LBA的图。

[0175] (1) 硬币型电池

[0176] 硬币型电池CBA如图6所示那样,由电极EL、和内部收纳有该电极EL的壳体CA构成。电极EL由正极PEL、分隔件SE1和负极NEL构成,以按照该顺序排列的方式进行层叠,以正极PEL与正极罐PC的内面接触、负极NEL与负极罐NC的内面接触的方式收纳于壳体CA。

[0177] 壳体CA具有中空且一端开口的正极罐PC;和,配置于该正极罐PC的开口部的负极罐NC,如果将负极罐NC配置于正极罐PC的开口部,则以在负极罐NC与正极罐PC之间形成收纳电极EL的空间的方式构成。壳体CA具备垫片GA,通过该垫片GA,正极罐PC与负极罐NC之间以维持非接触的状态的方式相对的移动被固定。另外,垫片GA密封正极罐PC与负极罐NC的间隙,还具有以气密液密的方式阻断壳体CA内与外部之间的功能。

[0178] 硬币型电池CBA如以下制作。

[0179] 首先,将正极活性物质52.5mg、乙炔黑15mg和聚四氟乙烯树脂(PTFE)7.5mg混合,以100MPa的压力加压成型为直径11mm、厚度100 μ m,制作正极PE。将制作好的正极PE在真空干燥机中、以120 $^{\circ}$ C干燥12小时。

[0180] 负极NE使用冲裁为直径14mm的圆盘状的铜箔上涂布有平均粒径20 μ m左右的石墨粉末和聚偏二氟乙烯的负极片。分隔件SE1使用膜厚25 μ m的聚乙烯多孔膜。电解液使用以1M的LiClO₄为支持电解质的碳酸亚乙酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)的等量混合液(富山药品工业株式会社制)。

[0181] 使用该正极PE、以及负极NE、分隔件SE1和电解液(未作图示),在露点被管理为-80 $^{\circ}$ C的Ar气氛的手套箱内制作图6所示的硬币型电池CBA。

[0182] (2) 初始放电容量和正极电阻的评价

[0183] 表示制造好的硬币型电池CBA的性能的初始放电容量、正极电阻如以下进行评价。对于初始放电容量,制作硬币型电池CBA后放置24小时左右,开路电压OCV(Open Circuit Voltage)稳定后,将相对于正极的电流密度设为0.1mA/cm²,进行充电直至截止电压4.3V,休止1小时后,进行放电直至截止电压3.0V,将此时的容量作为初始放电容量。

[0184] 对于正极电阻,将硬币型电池CBA以充电电位4.1V进行充电,使用频率响应分析仪和恒电位仪(potential-galvanostat)(Solatron制、1255B),通过交流阻抗法进行测定时,可以得到图5所示的尼奎斯特图。

[0185] 图5所示的尼奎斯特图作为表示溶液电阻、负极电阻和其容量、以及正极电阻和其容量的特性曲线之和来表示,因此,基于该尼奎斯特图,使用等效电路进行拟合计算,算出正极电阻的值。

[0186] (3) 层压型电池(层压电池单元)

[0187] 正极活性物质的气体产生量的评价使用图7所示的层压型电池LBA。

[0188] 层压型电池LBA的制造如下:首先,在铝制集电箔(厚度0.02mm)上,将正极活性物质糊剂化,残留与外部连接的导电部并涂布、干燥,制作形成有正极活性物质的单位面积重量为7mg/cm²的正极活性物质层的正极片PS。另外,在铜制集电箔(厚度0.02mm)上,将作为负极活性物质的碳粉(乙炔黑)糊剂化,同样地制作形成有负极活性物质的单位面积重量为

5mg/cm²的负极活性物质层的负极片NS。在制作好的正极片PS和负极片NS之间插入由聚丙烯制微多孔膜(厚度20.7μm、孔隙率密度43.9%)形成的分隔件SE2形成层叠片。然后,将该层叠片用2张铝层压片AS(厚度0.05mm)夹持,将铝层压片AS的3边进行热熔接而密封,组装图7所示的构成的层压型电池LBA。

[0189] 之后,注入碳酸亚乙酯与碳酸甲乙酯与碳酸二甲酯的混合溶剂(容量比3:3:4)中溶解有LiPF₆(1mol/L)和环己基苯(2wt%)的宇部兴产制的电解液260μl,将剩余的一边进行热熔接,制作图7所示的层压型电池LBA。制作好的层压型电池LBA成为长60mm、宽90mm。

[0190] (4) 气体产生量的评价

[0191] (试验条件)

[0192] 将制作好的层压型电池LBA在设定为25℃的Hitachi Appliances制的恒温槽(Cosmopia)中保存12小时。

[0193] 保存12小时后,保持收纳于恒温槽内的状态不变地,使用充放电装置(北斗电工制:HJ1001SD8),在3.0-4.3V的范围内,以0.2C的恒定电流模式使其充放电3次。充放电后,以1C的恒定电流模式进行充电直至4.6V后,在恒温槽内放置72小时,使气体在层压型电池LBA内产生。此时,层压型电池LBA夹持于一对板状构件(SUS制)之间而保持,从一对板状构件,使距离层压型电池LBA的一端的宽1cm的量露出,作为露出部。

[0194] (产生的气体量的评价)

[0195] 将结束了上述气体产生试验的层压型电池LBA从恒温槽取出,在距离层压型电池LBA的一端宽1cm的量的部位用油性记号笔进行标记。之后,如图8那样,使层压型电池LBA载置于手动油压加压机PA4NP system制:型号TB-50H)的桌子T上,在该层压型电池LBA上残留距离其一端宽1cm的量(从标记过的部分至层压电池单元的一端的部分:L1、非加压部UPA),设置成为加压构件PP的长方体的挤压板(SUS制)。另外,在非加压部UPA上配置作为载置构件MP的长方体的测定板(SUS制),在测定板中的一端部(载置于非加压部的部分)的上表面设置千分表DG(CITIZEN制:2A-104)。

[0196] 之后,如图8那样,用手动油压加压机PA施加4kN的压力,对加压构件PP进行加压,从而层压型电池LBA的气体向非加压部UPA集中,非加压部UPA膨胀,载置构件MP中的一端部向上方移动。最后,读取千分表DG的值,从而测定载置构件MP的一端部的移动量,评价产生气体量。

[0197] 需要说明的是,本实施例中,复合氢氧化物制造、正极活性物质和二次电池的制作使用和光纯药工业株式会社制试剂特级的各试样。

[0198] 2. 实施例和比较例

[0199] (实施例1)

[0200] [镍复合氧化物氢氧化物的调整]

[0201] 首先,在反应槽(5L)内,加入水直至一半的量,边搅拌边将槽内温度设定为50℃。此时的反应槽内设为氮气气氛(氧气浓度:1体积%以下)。在该反应槽内的水中,加入适量的25质量%氢氧化钠水溶液和25质量%氨水,以反应槽内的pH值以液温25℃基准计成为13.0、氨浓度成为13g/L的方式进行调制。另外,将硫酸镍与硫酸钴的水合物以镍与钴的摩尔比成为94:6的方式溶于纯水,调制2.0mol/L的原料水溶液。在反应槽中以一定速度滴加该原料水溶液和铝酸钠(以铝换算计为5.5mol/L),形成镍与钴与铝的摩尔比为91:6:3的反

应液。另外,反应液的盐浓度以Ni、Co和Al的总计计为2.2mol/L。同时,也以一定速度滴加25质量%氨水和25质量%氢氧化钠水溶液,以反应液的pH值以液温25℃基准计维持为13.0、氨浓度维持为13g/L的方式进行控制,使镍复合氢氧化物颗粒析晶(步骤S10)。之后,将该镍复合氢氧化物浆料过滤,将滤饼回收(步骤S11)。将所回收的滤饼用水清洗(步骤S12),再次过滤使其干燥(步骤S13),得到镍复合氢氧化物。

[0202] 使用ICP发射光谱仪(VARIAN公司制、725ES)对所得镍复合氢氧化物的组成进行分析,结果确认了用 $\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 表示,确认了硫酸根含量为1.7质量%。另外,对于该镍复合氢氧化物,使用激光衍射散射式粒度分布计(日机装株式会社制、Microtrac MT3000II)测定的体积平均粒径(MV)为19.0 μm 。

[0203] [镍复合氧化物的调整]

[0204] 将析晶工序中得到的镍复合氢氧化物在大气气氛下、以氧化焙烧温度600℃焙烧1小时,得到镍复合氧化物(氧化焙烧)。使用ICP发射光谱仪(VARIAN公司制、725ES)对该镍复合氧化物的组成进行分析,结果确认了用 $\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 表示。

[0205] [正极活性物质的制造]

[0206] 以Li原子数相对于镍复合氧化物100g中所含的Ni、Co和Al的原子数的总计之比成为1.050的方式添加氢氧化锂33.5g,使用摇床搅拌机装置(WAB公司制TURBURATypeT2C)充分混合,得到锂混合物(步骤S1)。

[0207] 将所得锂混合物放入至氧化镁制焙烧容器,在100%氧气气流中,升温至750℃,焙烧10小时,之后炉冷至室温。炉冷后,破碎,最后通过孔径38 μm 的筛,得到作为母材的锂镍复合氧化物颗粒(步骤S2)。通过ICP法分析所得锂镍复合氧化物颗粒中所含的Li的原子数相对于Ni、Co和Al的原子数的总计之比,结果确认为1.048。

[0208] 将焙烧工序中得到的锂镍复合氧化物颗粒(母材)用25℃的纯水形成1000g/L的浆料,进行20分钟清洗后,通过布氏漏斗进行固液分离,得到清洗滤饼(步骤S3)。清洗滤饼的水分率为5.2质量%。

[0209] 以清洗滤饼100g中所含的W的原子数相对于Ni、Co和Al的原子数的总计成为0.15原子%的方式添加氧化钨0.36g,使用摇床搅拌机装置(WAB公司制TURBULATypeT2C)充分混合,得到钨混合物(步骤S4)。

[0210] 将所得钨混合物放入至铝制袋中,进行氮气气体吹扫后层压,放入至加温至80℃的干燥机1小时左右(步骤S5)。加温后从铝制袋取出,替换为SUS制容器,使用加温至190℃的真空干燥机进行10小时静置干燥(步骤S6),之后进行炉冷。最后,通过孔径38 μm 的筛进行破碎,从而得到包含一次颗粒表面上具有锂钨化合物的锂镍复合氧化物颗粒的正极活性物质。

[0211] 通过ICP法对所得正极活性物质进行分析,结果确认了,Ni:Co:Al:为91:6:3,Li原子数相对于Ni、Co和Al的原子数的总计之比为0.981,钨含量相对于Ni、Co和Al的原子数的总计为0.15原子%,确认了硫酸根含量为0.07质量%。

[0212] 对于该正极活性物质,使用激光衍射散射式粒度分布计(日机装株式会社制、Microtrac MT3000II)测定的体积平均粒径(MV)为18.7 μm 。另外,将规定量的该正极活性物质投入至测定用量筒,使用振实密度测定装置(株式会社藏持科学器械制作所KRS-406)轻敲500次后,算出(粉末重量)/(粉末体积),结果为2.60g/cm³。

[0213] 将该正极活性物质埋入树脂,进行截面抛光机加工,对于所得物质,利用以倍率为5000倍的扫描型电子显微镜(SEM)进行截面观察。然后,使用图像解析软件:WinRoof 6.1.1,对于任意20个以上的二次颗粒,将二次颗粒中的孔隙部设为黑色,将二次颗粒轮廓内的致密部设为白色,测定全部颗粒的总面积,计算[黑色部分/(黑色部分+白色部分)]的面积比,结果二次颗粒的孔隙率为3.6%。

[0214] [钨酸锂和剩余锂分析]

[0215] 对于所得正极活性物质中的锂钨化合物的存在状态,滴定从正极活性物质逐渐溶出的Li从而进行评价。在所得正极活性物质中加入纯水,搅拌一定时间后,边测定过滤后的滤液的pH边加入盐酸,从而根据出现的中和点评价溶出的锂的化合物状态,结果锂钨化合物为钨酸锂,确认了钨酸锂中存在有 Li_4WO_5 ,算出所含的 Li_4WO_5 的存在比率,结果为60mol%。另外,剩余锂相对于正极活性物质的总量为0.03质量%。

[0216] [钨酸锂的形态分析]

[0217] 将所得正极活性物质埋入树脂,进行截面抛光机加工,对于所得物质,利用以倍率为30000倍的SEM进行截面观察,结果确认了,正极活性物质包含一次颗粒和一次颗粒聚集而构成的二次颗粒,一次颗粒表面形成有钨酸锂的微粒。微粒的粒径为15~130nm。

[0218] 进而,利用透射型电子显微镜(TEM)观察所得正极活性物质的一次颗粒的表面附近,结果确认了,一次颗粒表面形成有膜厚1~80nm的钨酸锂的覆膜。

[0219] [电池评价]

[0220] 对具有使用所得正极活性物质制作的正极的图6所示的硬币型电池CBA的电池特性进行评价。需要说明的是,正极电阻如下:将实施例1设为“1.00”,将相对值作为评价值。初始放电容量为222mAh/g。

[0221] [气体产生量的评价]

[0222] 使用所得正极活性物质作为正极材料制作层压型电池LBA,评价气体产生量。评价以将实施例1作为100的相对值、评价气体的发生量。

[0223] 以下,对于实施例和比较例,仅示出变更实施例1的物质、条件。另外,将实施例1的初始放电容量和正极电阻示于表1。

[0224] (实施例2)

[0225] 将镍复合氢氧化物的滤饼用1.2质量%的氢氧化钠水溶液清洗后,进行水洗·过滤,使其干燥,得到镍复合氢氧化物,除此之外,与实施例1同样地得到正极活性物质并且进行电池特性的评价。与实施例1同样地确认了一次颗粒表面形成有钨酸锂的微粒和覆膜。将其结果示于表1。

[0226] (实施例3)

[0227] 将镍复合氢氧化物的滤饼用3.3质量%的氢氧化钠水溶液清洗后,进行水洗·过滤,使其干燥,得到镍复合氢氧化物,除此之外,与实施例1同样地得到正极活性物质并且进行电池特性的评价。与实施例1同样地确认了一次颗粒表面形成有钨酸锂的微粒和覆膜。将其结果示于表1。

[0228] (实施例4)

[0229] 以Li原子数相对于镍复合氧化物100g中所含的Ni、Co和Al的原子数的总计之比成为1.030的方式添加氢氧化锂32.5g,除此之外,与实施例1同样地得到正极活性物质并且进

行电池特性的评价。与实施例1同样地确认了一次颗粒表面形成有钨酸锂的微粒和覆膜。将其结果示于表1。

[0230] (实施例5)

[0231] 以Li原子数相对于镍复合氧化物100g中所含的Ni、Co和Al的原子数的总计之比成为1.070的方式添加氢氧化锂34.0g,除此之外,与实施例1同样地得到正极活性物质并且进行电池特性的评价。与实施例1同样地确认了一次颗粒表面形成有钨酸锂的微粒和覆膜。将其结果示于表1。

[0232] (比较例1)

[0233] 在清洗滤饼中不添加氧化钨,除此之外,与实施例1同样地得到正极活性物质并且进行电池特性的评价。将其结果示于表1。

[0234] (比较例2)

[0235] 将镍复合氢氧化物的滤饼用8.0质量%的氢氧化钠水溶液清洗后,进行水洗・过滤,使其干燥,得到镍复合氢氧化物,在清洗滤饼中不添加氧化钨,除此之外,与实施例1同样地得到正极活性物质并且进行电池特性的评价。将其结果示于表1。

[0236] (比较例3)

[0237] 将镍复合氢氧化物的滤饼用8.0质量%的氢氧化钠水溶液清洗后,进行水洗・过滤,使其干燥,得到镍复合氢氧化物,除此之外,与实施例1同样地得到正极活性物质并且进行电池特性的评价。确认了二次颗粒表面形成有钨酸锂的微粒和覆膜,但二次颗粒内部未确认到钨酸锂。将其结果示于表1。

[0238] (比较例4)

[0239] 调整将镍复合氢氧化物的滤饼水洗时的水量,将硫酸根含量设为2.8质量%,除此之外,与实施例1同样地得到正极活性物质并且进行电池特性的评价。将其结果示于表1。

[0240] (比较例5)

[0241] 将镍复合氢氧化物的滤饼用12.5质量%的氢氧化钠水溶液清洗后,进行水洗・过滤,使其干燥,得到镍复合氢氧化物,除此之外,与实施例1同样地得到正极活性物质并且进行电池特性的评价。确认了二次颗粒表面形成有钨酸锂的微粒和覆膜,但二次颗粒内部未确认到钨酸锂。将其结果示于表1。

[0242] [表1]

[0243]

	正极活性物质											
	氢氧化物 SO ₄ 含量 [wt%]	水洗前 Li/Me [-]	W/Me (×100%) [mol%]	水洗后 Li/Me [-]	SO ₄ 含量 [wt%]	平均粒径 [μm]	孔隙率 [%]	振实密度 [g/cm ³]	初始放 电容量 [mAh/g]	正极电阻 [-]	剩余锂 [wt%]	气体 产生量 [-]
实施例 1	1.7	1.048	0.15	0.981	0.07	18.7	3.6	2.60	222	1.00	0.03	100
实施例 2	0.95	1.047	0.15	0.984	0.05	18.9	1.9	2.61	220	1.02	0.02	95
实施例 3	0.47	1.049	0.15	0.986	0.03	18.6	1.2	2.62	219	1.05	0.02	93
实施例 4	1.7	1.029	0.15	0.971	0.09	18.5	2.5	2.61	220	1.10	0.03	96
实施例 5	1.7	1.068	0.15	0.999	0.07	19.0	4.2	2.55	222	0.94	0.05	103
比较例 1	1.7	1.048	—	0.987	0.08	18.7	3.8	2.45	216	1.31	0.24	150
比较例 2	0.16	1.048	—	0.991	<0.01	18.9	0.28	2.62	205	5.25	0.11	130
比较例 3	0.16	1.048	0.15	0.991	<0.01	18.9	0.28	2.59	212	2.25	0.03	91
比较例 4	2.8	1.084	0.15	1.011	0.16	19.1	5.9	2.40	215	1.21	0.10	115
比较例 5	0.08	1.048	0.15	0.994	<0.01	18.8	0.10	2.60	210	2.90	0.02	90

[0244] [评价]

[0245] 由表1表明,实施例的正极活性物质与比较例相比,初始放电容量高,正极电阻也变低。另外,图2中示出本发明的实施例中得到的正极活性物质的截面SEM观察结果的一例,确认了,所得正极活性物质包含一次颗粒和一次颗粒聚集而构成的二次颗粒,在二次颗粒表面和内部的一次颗粒表面以微粒状或薄膜状形成有LW化合物。在图2中用箭头表示确认到LW化合物的位置。

[0246] 另一方面,比较例1中,在一次颗粒表面和二次颗粒表面未形成本发明的LW化合物,因此,正极电阻高,难以应对高输出功率化的要求。比较例2中,二次颗粒内部的孔隙率

低,因此,正极电阻高,难以应对高输出功率化的要求。比较例3和5中,孔隙少,因此,二次颗粒内部未确认到钨酸锂,正极电阻变高。比较例4中,孔隙多,所添加的氧化钨少,因此,无法充分覆盖二次颗粒表面和内部,正极电阻变高。

[0247] 产业上的可利用性

[0248] 本发明的非水系电解质二次电池适合于经常要求高容量的小型移动电子设备(笔记本型个人电脑、移动电话终端等)的电源,也适合于要求高输出功率的电动汽车用电池。另外,本发明的非水系电解质二次电池由于高温保存时的气体产生被抑制、且能进行小型化、高输出功率化,因此,适合作为搭载空间受到限制的电动汽车用电源。需要说明的是,本发明不仅可以用于纯粹用电能驱动的电动汽车用的电源,还可以用于与汽油机、柴油发动机等燃烧发动机并用的所谓混合动力车用的电源。

[0249] 需要说明的是,只要法令所允许就引入日本专利申请的特愿2015-212318、和上述实施方式等中引用的全部文献的内容作为本文中记载的一部分。

[0250] 附图标记说明

[0251] 1…正极活性物质

[0252] 2…一次颗粒

[0253] 3…孔隙

[0254] 4…二次颗粒

[0255] 5…锂镍复合氧化物颗粒

[0256] 6…锂钨化合物

[0257] 6a…锂钨化合物微粒(二次颗粒表面)

[0258] 6b…锂钨化合物微粒(二次颗粒内部)

[0259] 6c…锂钨化合物覆膜

[0260] CBA…硬币型电池

[0261] CA…壳体

[0262] PC…正极罐

[0263] NC…负极罐

[0264] GA…垫片

[0265] EL…电极

[0266] PE…正极

[0267] NE…负极

[0268] SE1…分隔件

[0269] LBA…层压型电池(层压电池单元)

[0270] PS…正极片

[0271] NS…负极片

[0272] SE…分隔件

[0273] AS…铝层压片

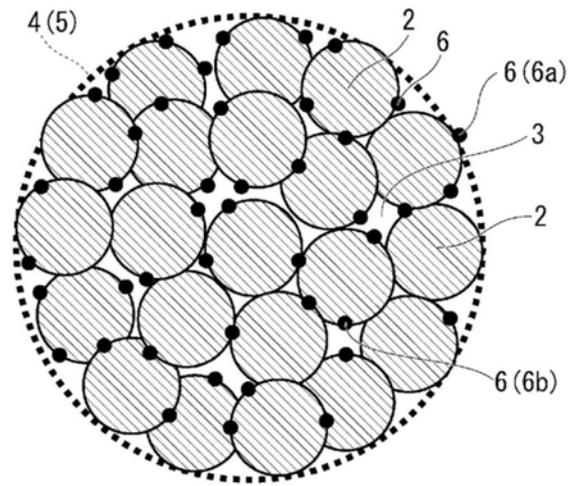
[0274] PA…手动油压加压机

[0275] UPA…非加压部

[0276] PP…加压构件

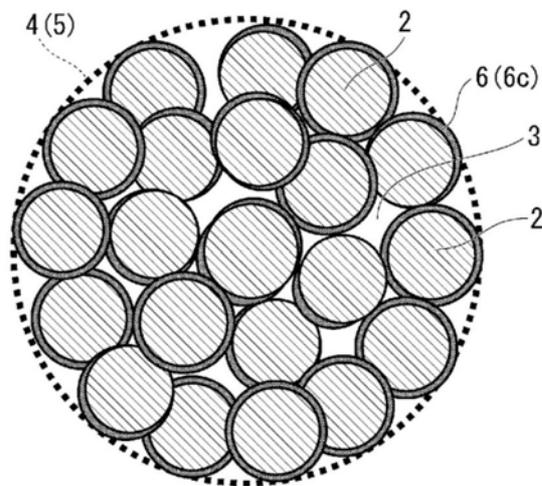
- [0277] MP…载置构件
- [0278] DG…千分表
- [0279] T…桌子

(A)



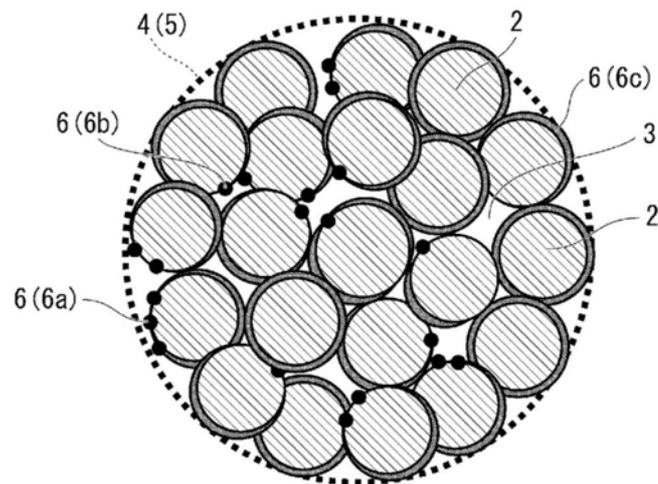
1

(B)



1

(C)



1

图1

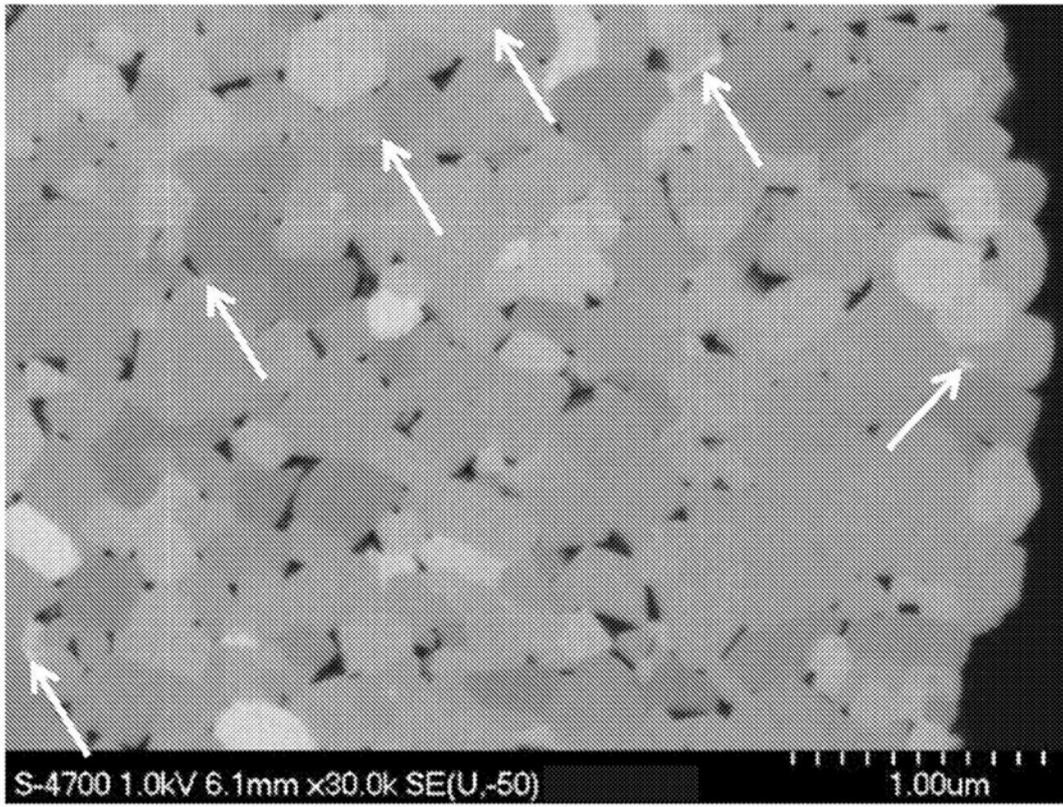


图2

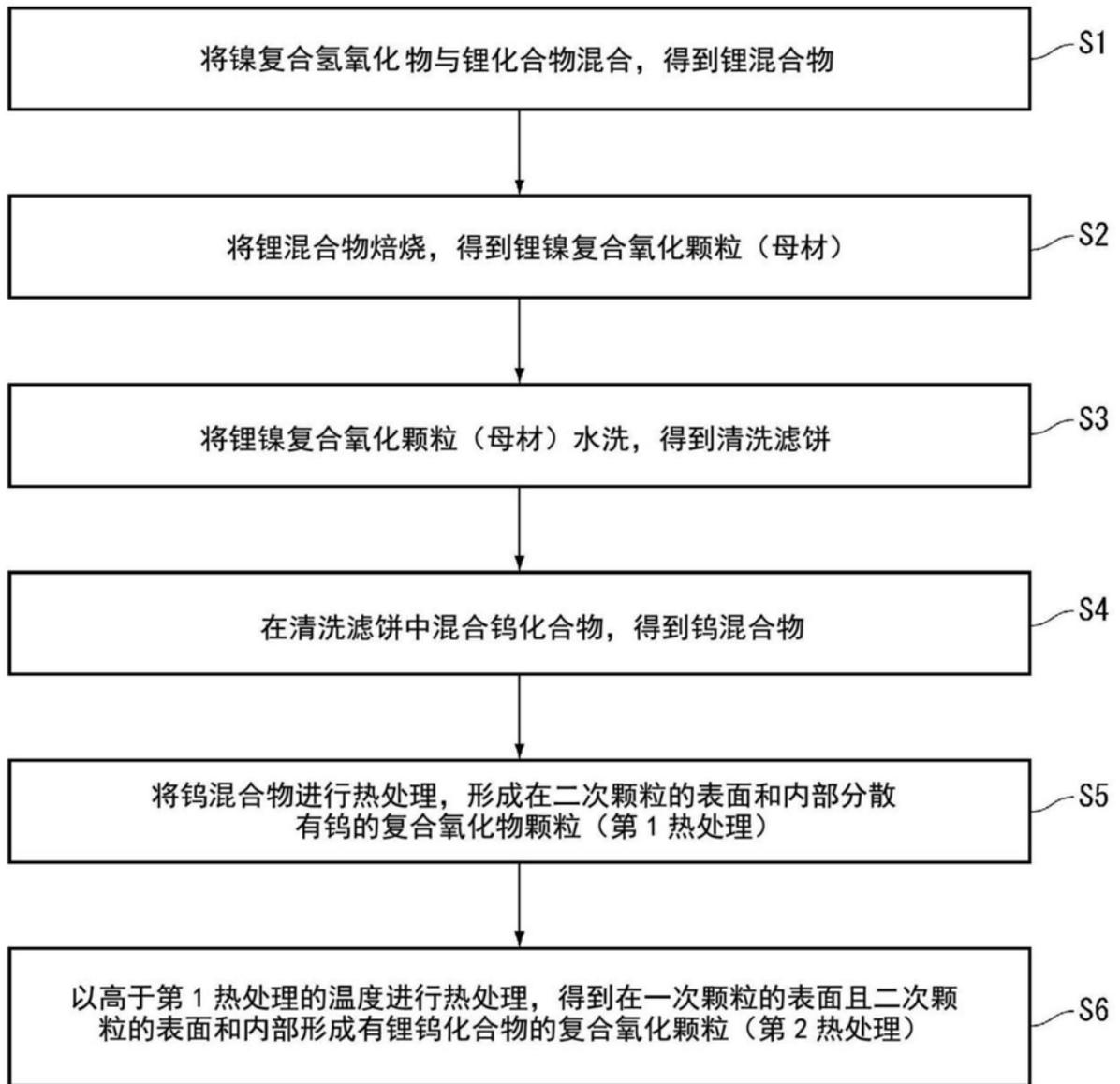


图3

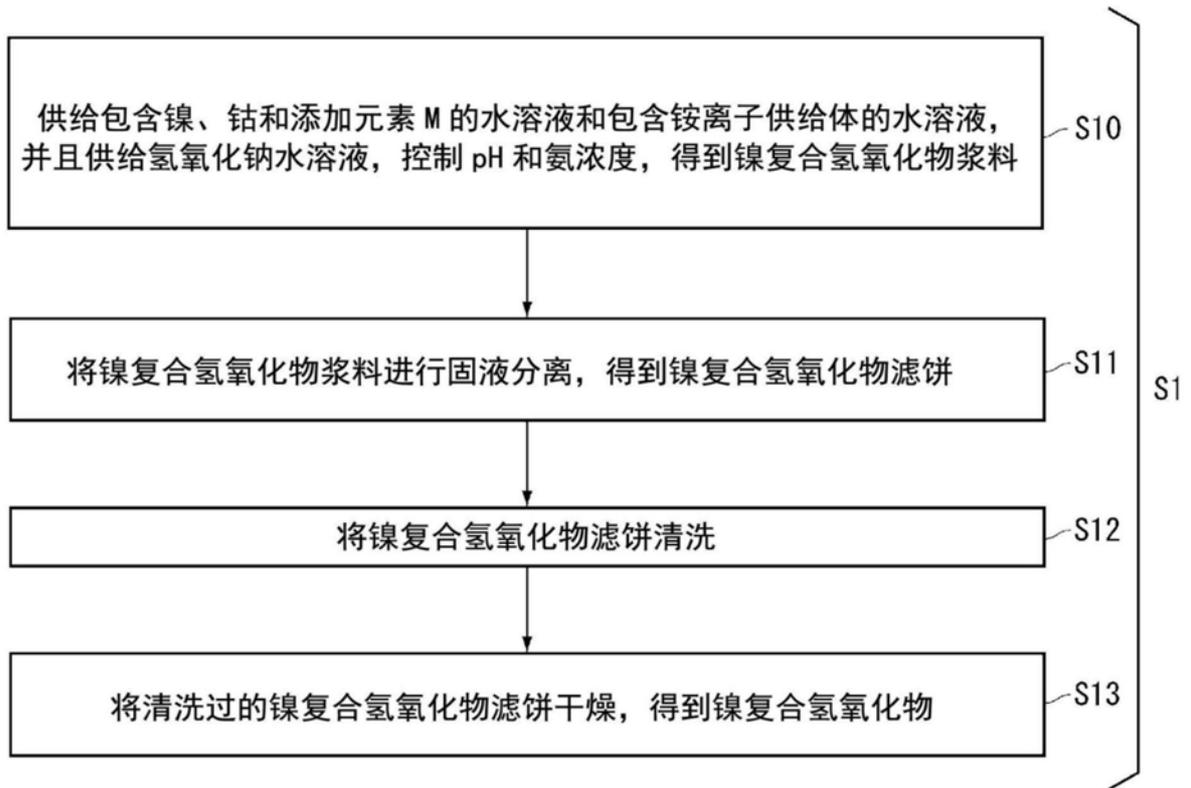


图4

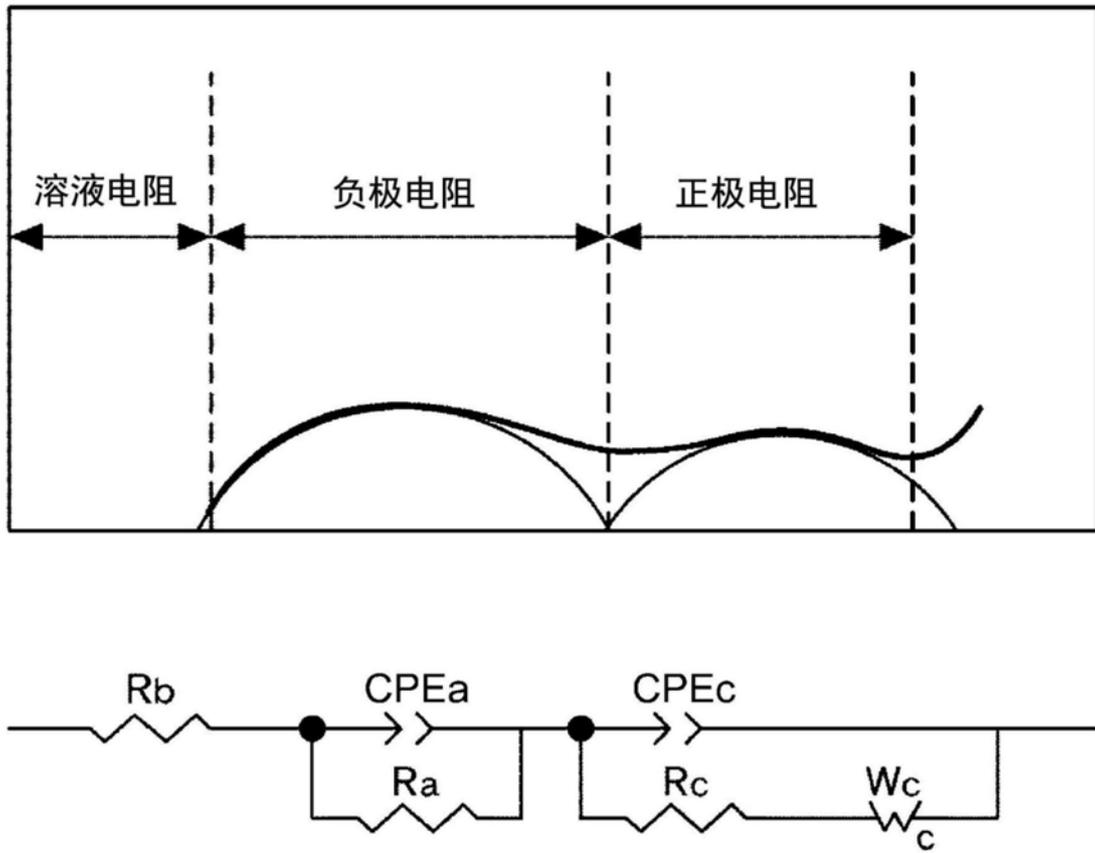


图5

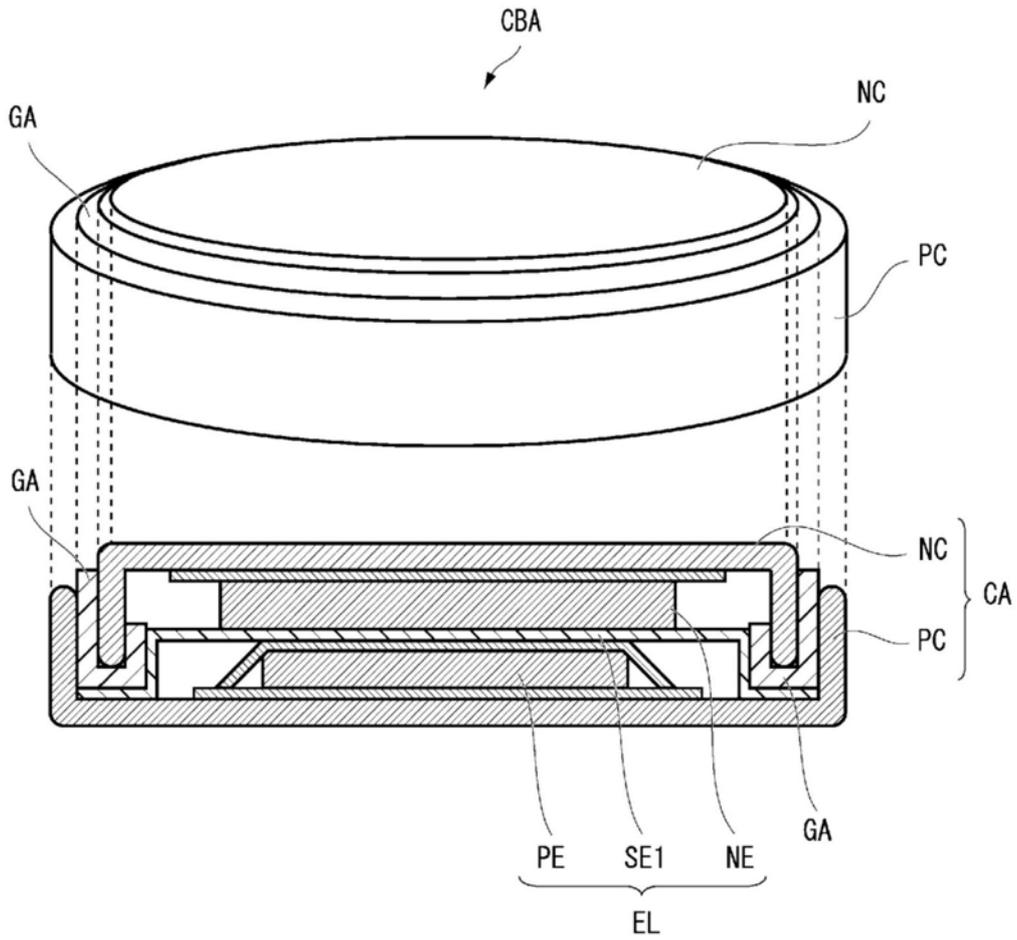


图6

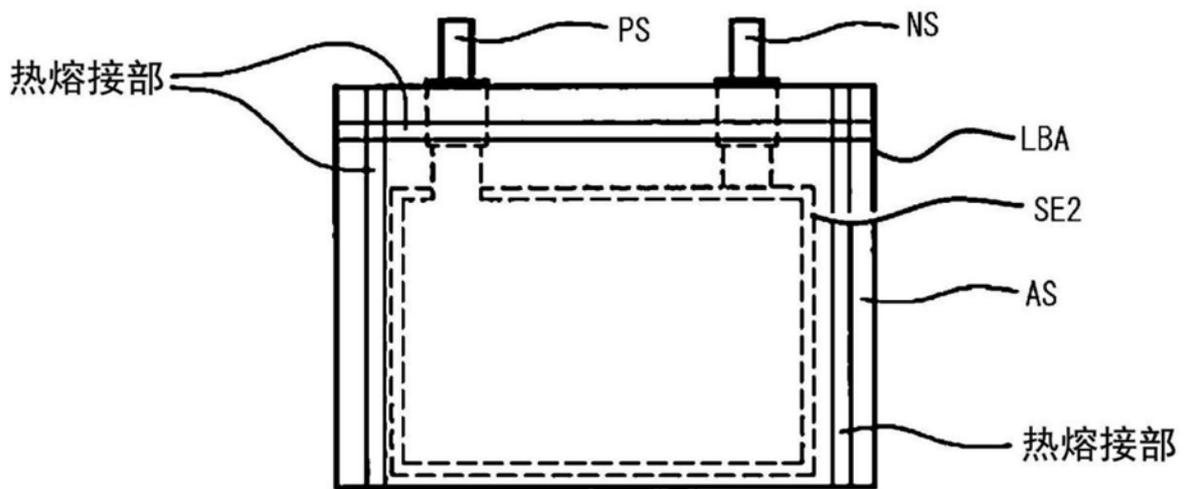


图7

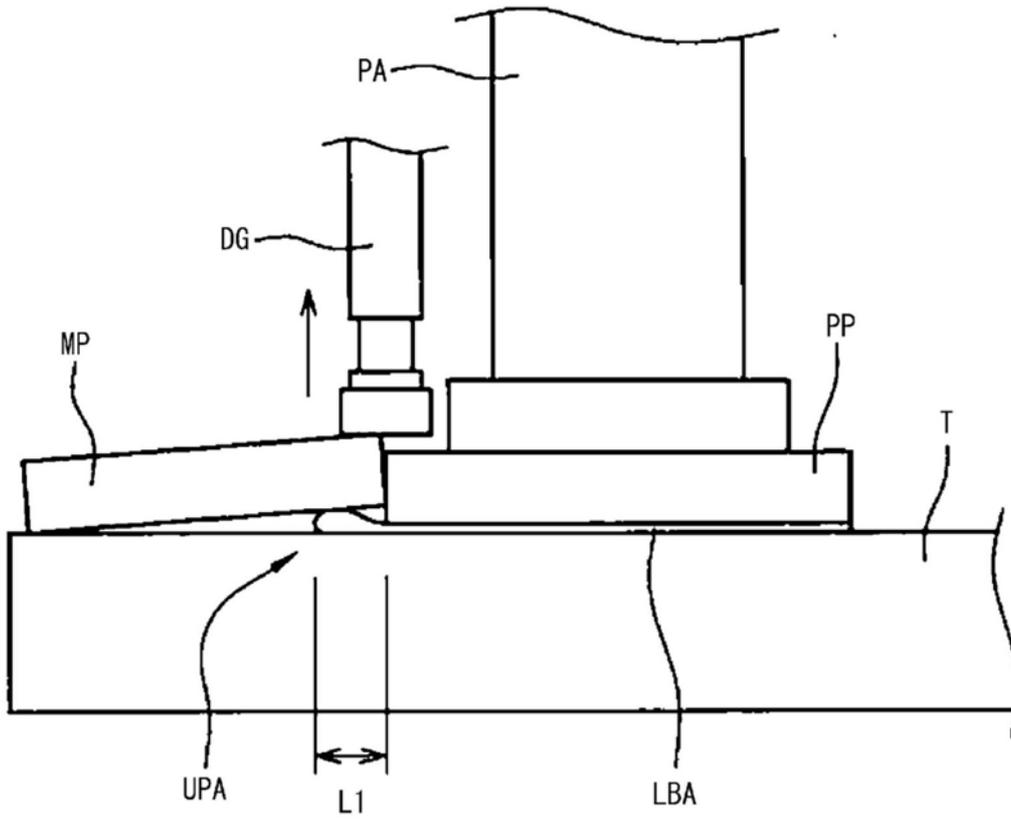


图8