



(10) 授权公告号 CN 112514114 B

(45) 授权公告日 2024.07.30

(21) 申请号 201980051313.0

(22) 申请日 2019.07.03

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112514114 A

(43) 申请公布日 2021.03.16

(30) 优先权数据
2018-146244 2018.08.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.02.01

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/026507 2019.07.03

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/026686 JA 2020.02.06

(73) 专利权人 住友金属矿山株式会社
地址 日本东京都

专利权人 丰田自动车株式会社

(72) 发明人 金田理史 林彻太郎 杉浦隆太

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

专利代理师 陈曦 向勇

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104603997 A, 2015.05.06

JP 2001266879 A, 2001.09.28

CN 104620434 A, 2015.05.13

审查员 王臻

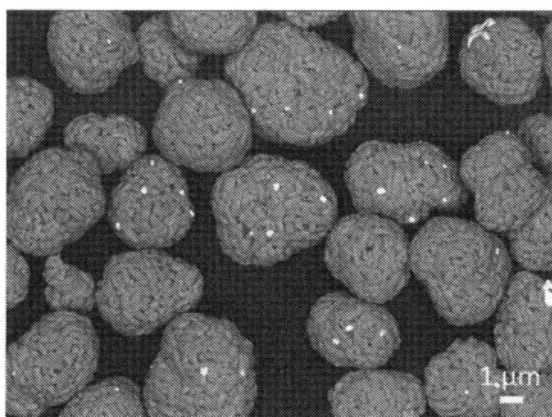
权利要求书1页 说明书15页 附图3页

(54) 发明名称

锂离子二次电池用正极活性物质以及锂离子二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种能在不降低二次电池的放电容量的情况下提高电子传导性,并降低二次电池的正极电阻的正极活性物质。本发明使具有钙钛矿型结构的镧化合物粒子分散存在于含有锂和过渡金属的复合氧化物的二次粒子的表面和/或其一次粒子间的空隙或晶界。镧化合物粒子的截面平均粒径为 $0.70\mu\text{m}$ 以下。存在于二次粒子截面的每单位面积的镧化合物粒子的数量为 $0.03\text{个}/\mu\text{m}^2\sim 0.10\text{个}/\mu\text{m}^2$,存在于二次粒子表面的每单位面积中的镧化合物粒子的数量为 $0.01\text{个}/\mu\text{m}^2\sim 0.25\text{个}/\mu\text{m}^2$ 。相对于正极活性物质整体,镧含量在 $0.1\text{质量}\%\sim 5\text{质量}\%$ 的范围。



1. 一种锂离子二次电池用正极活性物质,其中,
由含有锂和过渡金属的氧化物构成,该含有锂和过渡金属的氧化物由二次粒子构成,该二次粒子由多个一次粒子构成,具有钙钛矿型结构的镧化合物粒子分散存在于所述二次粒子的表面和/或所述一次粒子间的空隙或晶界,并且所述镧化合物粒子的截面平均粒径为 $0.70\mu\text{m}$ 以下。
2. 如权利要求1所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其中,
存在于所述二次粒子表面的每单位面积中的所述镧化合物粒子的数量在 $0.01\text{个}/\mu\text{m}^2 \sim 0.25\text{个}/\mu\text{m}^2$ 的范围。
3. 如权利要求1或2所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其中,
存在于所述二次粒子截面的每单位面积中的所述镧化合物粒子的数量在 $0.03\text{个}/\mu\text{m}^2 \sim 0.10\text{个}/\mu\text{m}^2$ 的范围。
4. 如权利要求1或2所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其中,
所述镧化合物粒子的表面平均粒径为 $0.50\mu\text{m}$ 以下。
5. 如权利要求1或2所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其中,
相对于正极活性物质整体,镧含量在 $0.1\text{质量}\% \sim 5\text{质量}\%$ 的范围。
6. 如权利要求1或2所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其中,
所述镧化合物粒子包含从由镍、钴和锰组成的组中选择的一种以上的金属元素。
7. 一种锂离子二次电池,其中,
具备正极、负极和电解质,作为所述正极的正极材料,使用权利要求1~6中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质。

锂离子二次电池用正极活性物质以及锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子二次电池用正极活性物质,以及将该锂离子二次电池用正极活性物质用作正极材料的锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,伴随着便携式电话、笔记本型计算机等便携式电子设备的普及,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,还强烈期望开发作为混合动力车等电动汽车用电池的输出特性和充放电循环特性优异的二次电池。

[0003] 作为满足上述要求的二次电池,有锂离子二次电池。该锂离子二次电池由负极、正极、电解质等构成,作为负极和正极的活性物质,使用能够脱出和插入锂的材料。需要说明的是,作为电解质,使用在有机溶剂中溶解作为支持盐的锂盐而制成的非水电解液、或具有不燃性和离子传导性的固体电解质等非水电解质。

[0004] 对于这样的锂离子二次电池,现在正积极地进行研究和开发,尤其是,将具有层状岩盐型或尖晶石型晶体结构的含有锂和过渡金属的复合氧化物用作正极活性物质的锂离子二次电池,由于能获得高达4V级的电压,因此作为具有高能量密度的电池正在被实用化。

[0005] 作为到目前为止主要提出的含有锂和过渡金属的复合氧化物,可举出相对容易合成的锂钴复合氧化物(LiCoO_2)、使用了比钴更廉价的镍的锂镍复合氧化物(LiNiO_2)、锂镍钴锰复合氧化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)、使用了锰的锂锰复合氧化物(LiMn_2O_4)等。

[0006] 为了提高使用了由这种含有锂和过渡金属的复合氧化物构成的正极活性物质的电池的特性,提出了将示出高电子传导性的导电性氧化物,包覆在构成含有锂和过渡金属的复合氧化物的粒子上的方案。

[0007] 例如,在日本特开2001-266879号公报中公开了一种非水电解质二次电池,其特征在于,构成正极活性物质的粒子的表面被具有自由电子的导电性氧化物包覆,该导电性氧化物是从(一)具有由 ABO_3 表示的钙钛矿结构的氧化物、(二)具有由 A_2BO_4 表示的 K_2NiF_4 型结构的氧化物或(三)它们的混合物所组成的组中选择的氧化物(但是,A是从二价典型元素、镧系元素或这些的组合所组成的组中选择的至少一种,B是从IVa族、Va族、VIa族、VIIa族、VIII族和Ib族的过渡元素中选择的至少一种)。通过这样的构成,在非水电解质二次电池中,能够兼顾高能量密度和优异的安全性。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2001-266879号公报。

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 但是,在日本特开2001-266879号公报中公开的锂离子二次电池中,仅使用导电性氧化物包覆构成正极活性物质的粒子的表面,构成正极活性物质的粒子内部的空隙或晶界

不存在导电性氧化物。另外,在日本特开2001-266879号公报中具体提出的导电性氧化物均是不显示锂离子传导性的物质,当使用这样不显示锂离子传导性的物质包覆正极活性物质的整个表面时,锂离子变得难以透过,其结果是,会引起非水电解液二次电池的电池容量降低的问题。

[0013] 解决课题的技术方案

[0014] 为解决上述课题,本发明的锂离子二次电池用正极活性物质的特征在于,构成正极活性物质的含有锂和过渡金属的复合氧化物,由二次粒子构成,该二次粒子由多个一次粒子构成,具有钙钛矿型结构的镧化合物粒子分散存在于所述二次粒子的表面和/或所述一次粒子间的空隙或晶界,并且所述镧化合物粒子的截面平均粒径为 $0.70\mu\text{m}$ 以下,优选在 $0.25\mu\text{m} \sim 0.70\mu\text{m}$ 的范围。

[0015] 存在于所述二次粒子表面的每单位面积中的所述镧化合物粒子的数量,优选在 $0.01\text{个}/\mu\text{m}^2 \sim 0.25\text{个}/\mu\text{m}^2$ 的范围。

[0016] 存在于所述二次粒子截面的每单位面积中的所述镧化合物粒子的数量,优选在 $0.03\text{个}/\mu\text{m}^2 \sim 0.10\text{个}/\mu\text{m}^2$ 的范围。

[0017] 由所述二次粒子的表面的反射电子像获得的镧化合物粒子的表面平均粒径为 $0.50\mu\text{m}$ 以下,优选在 $0.10\mu\text{m} \sim 0.50\mu\text{m}$ 的范围。

[0018] 相对于所述正极活性物质整体,镧含量优选在 $0.1\text{质量}\% \sim 5\text{质量}\%$ 的范围。

[0019] 另外,所述镧化合物粒子优选包含从由镍、钴和锰组成的组中选择的至少一种以上的金属元素。

[0020] 本发明的锂离子二次电池的特征在于,具备正极、负极和电解质,作为所述正极的正极材料,使用本发明的锂离子二次电池用正极活性物质。

[0021] 发明的效果

[0022] 根据本发明,由于能够一边保持锂离子二次电池用正极活性物质的锂离子传导性,一边提高其电子传导性,因此,不降低锂离子二次电池的放电容量,就能够降低其正极电阻。

附图说明

[0023] 图1是由实施例3获得的正极活性物质的表面的反射电子像。

[0024] 图2是由实施例3获得的正极活性物质的截面的二次电子像。

[0025] 图3是由比较例1获得的正极活性物质的表面的反射电子像。

[0026] 图4是由比较例1获得的正极活性物质的截面的二次电子像。

[0027] 图5是用于电池评价的2032型硬币电池的概略截面图。

具体实施方式

[0028] 1. 锂离子二次电池用正极活性物质

[0029] (1) 含有锂和过渡金属的复合氧化物

[0030] 构成本发明的锂离子二次电池用正极活性物质(以下,称为“正极活性物质”)的含有锂和过渡金属的复合氧化物,由二次粒子构成,该二次粒子由多个一次粒子凝聚形成。二次粒子的形状是任意的,例如,能够采用二次粒子的整体是由多个一次粒子的凝聚体构成

的实心结构、二次粒子的内部存在空间的中空结构、二次粒子的内部存在很多空隙的多孔质结构等结构。

[0031] 二次粒子的尺寸虽然没有特别的限定,但其体积基准平均粒径优选在 $1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 的范围,更优选在 $3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的范围。例如,能够由使用激光衍射散射式粒度分析仪测定的体积累计值来求出体积基准平均粒径。

[0032] 关于含有锂和过渡金属的复合氧化物(以下,称为“复合氧化物”)的种类,没有特别的限定,本发明也能应用于 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等任意复合氧化物,尤其能够优选应用于由通式: $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_t\text{O}_2$ (但是, $-0.10 \leq u \leq 0.20$ 、 $x+y+z+t=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq t \leq 0.15$ 、M是从Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、W的组中选择的至少一种添加元素)表示的复合氧化物中。

[0033] 镍(Ni)是有助于二次电池的高电位化和高容量化的元素。在含有Ni的情况下,表示Ni含量的x值为0.2以上且1以下,优选为0.3以上且0.9以下,更优选为0.3以上且0.6以下。当x值小于0.2时,不能够充分获得通过含有Ni而获得的二次电池的电池容量的提高效果。

[0034] 钴(Co)是有助于提高充放电循环特性的元素。在含有Co的情况下,表示Co含量的y值为0.2以上且1以下,优选为0.3以上且0.9以下,更优选为0.3以上且0.6以下。当y值小于0.2时,不能够充分获得通过含有Co而获得的充放电循环特性的提高效果。

[0035] 锰(Mn)是有助于提高热稳定性的元素。在含有Mn的情况下,表示Mn含量的z值为0.2以上且1以下,优选为0.3以上且0.9以下,更优选为0.3以上且0.6以下。当z值小于0.2时,不能够充分获得通过含有Mn而获得的热稳定性的提高效果。

[0036] 表示添加元素M含量的t值为0以上且0.15以下,优选为0以上且0.1以下,更优选为0以上且0.05以下。当t值超过0.15时,由于有助于氧化还原反应(Redox反应)的金属元素减少,因此电池容量降低。

[0037] 如上所述的表示Ni含量的x值、表示Co含量的y值、表示Mn含量的z值和表示添加元素M含量的t值可根据二次电池的用途、被要求的性能等来适宜选择。

[0038] (2) 具有钙钛矿型结构的镧化合物粒子

[0039] 本发明的特征在于含有具有钙钛矿型结构的镧化合物粒子。钙钛矿型结构是由通式: ABO_3 表示的化合物。通常,A是从由二价典型元素、镧系元素或这些的组合所组成的组中选择的至少一种,B是从IVa族、Va族、VIa族、VIIa族、VIII族和Ib族的过渡元素中选择的至少一种。

[0040] 但是,在本发明中,在A位点的至少一部分中含有La。另外,为了提高电子传导性,优选在B位点含有从由Ni、Co和Mn组成的组中选择的至少一种元素。这种构成的钙钛矿型结构的镧化合物,具有高电子传导性。

[0041] 作为能应用于本发明的钙钛矿型结构的镧化合物的例子,可举出 LaNiO_3 、 $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ 、 $\text{La}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{O}_3$ 、 $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MnO}_3$ 、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ 、 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{MnO}_3$ 、 $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CoO}_3$ 、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$ 、 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{CoO}_3$ 等。

[0042] 另外,A位点和B位点的阳离子可以缺失,或者也可以过剩。关于氧也可以缺失或过剩。

[0043] (3) 镧化合物粒子的存在位置

[0044] 镧化合物粒子存在于构成复合氧化物的二次粒子的表面和/或一次粒子间的空隙或晶界。由于在二次粒子的表面存在电子传导性高的镧化合物粒子,因此期待伴随着电解质与二次粒子之间的电子移动带来的电阻降低效果。另外,由于在一次粒子间的空隙或晶界存在镧化合物粒子,因此期待伴随着构成复合氧化物的一次粒子之间的电子移动带来的电阻降低。

[0045] 但是,镧化合物自身锂离子传导性低,且难以使锂离子透过。因此,当镧化合物粒子以膜状覆盖构成复合氧化物的二次粒子的表面的方式存在时,会阻碍锂离子在复合氧化物的表面与电解液之间移动。另外,即使镧化合物粒子在一次粒子间的空隙或晶界以块的形式存在,也不能够充分获得伴随着一次粒子间电子移动带来的电阻降低效果。

[0046] 因此,本发明的镧化合物粒子,不是镧化合物粒子包覆复合氧化物的各个二次粒子的整个表面,或者在一次粒子间的空隙或晶界以块的形式存在,而是如后所述地分散存在于二次粒子的表面和/或一次粒子间的空隙或晶界。

[0047] (4) 镧化合物粒子的尺寸

[0048] 关于镧化合物粒子的尺寸,能够将正极活性物质的截面图像中的镧化合物粒子的平均粒径(以下,称为“截面平均粒径”)、以及正极活性物质的表面图像中的镧化合物粒子的平均粒径(以下,称为“表面平均粒径”)作为指标。在本发明中,镧化合物粒子的截面平均粒径为 $0.70\mu\text{m}$ 以下,优选在 $0.25\mu\text{m}\sim 0.70\mu\text{m}$ 的范围,更优选在 $0.30\mu\text{m}\sim 0.60\mu\text{m}$ 的范围,进一步优选在 $0.30\mu\text{m}\sim 0.50\mu\text{m}$ 的范围。在镧化合物粒子的截面平均粒径比 $0.70\mu\text{m}$ 大的情况下,由于与镧的添加量相比,正极活性物质的电子传导性提高的效果小,因此不能获得充分的正极电阻的降低效果。另一方面,尽管镧化合物粒子的截面平均粒径减小至小于 $0.25\mu\text{m}$ 没有问题,但由于需要将作为母材的正极活性物质的晶粒粒径增大至所期望的范围,因此在其烧成条件中,镧化合物粒子的截面平均粒径的下限值为 $0.30\mu\text{m}$ 左右。

[0049] 在此,截面平均粒径是指:根据通过SEM(扫描电子显微镜)、TEM(透射电子显微镜)等获得的正极活性物质的截面图像,使用图像分析软件等分析镧化合物粒子的形状,算出各个镧化合物粒子的最大费雷特直径(Feret diameter)(在连结位于镧化合物粒子外周边界线上的任意两点的直线中,最长的直线的距离),并取其个数平均来算出的值。

[0050] 需要说明的是,在本发明的正极活性物质中,优选将镧化合物微粒的表面平均粒径也调整至规定范围。在本发明中,镧化合物粒子的表面平均粒径为 $0.50\mu\text{m}$ 以下,优选在 $0.10\mu\text{m}\sim 0.50\mu\text{m}$ 的范围,更优选在 $0.10\mu\text{m}\sim 0.46\mu\text{m}$ 的范围,进一步优选在 $0.15\mu\text{m}\sim 0.40\mu\text{m}$ 的范围。在镧化合物粒子的表面平均粒径比 $0.50\mu\text{m}$ 大的情况下,由于与镧的添加量相比,正极活性物质的电子传导性提高的效果小,因此不能获得充分的正极电阻的降低效果。另一方面,尽管镧化合物粒子的表面平均粒径减小至小于 $0.50\mu\text{m}$ 没有问题,但由于与其截面平均粒径相同的理由,镧化合物粒子的表面平均粒径的下限值为 $0.10\mu\text{m}$ 左右。

[0051] 在此,表面平均粒径是指:根据通过SEM(扫描电子显微镜)、TEM(透射电子显微镜)等获得的正极活性物质的表面的反射电子像,算出各个镧化合物粒子的最大费雷特直径,并取其个数平均来算出的值。

[0052] (5) 镧化合物粒子的分散性

[0053] 在本发明中,镧化合物粒子分散存在于构成复合氧化物的二次粒子的表面和/或一次粒子间的空隙或晶界。镧化合物粒子的分散性的评价,例如,能够根据通过SEM等获得

的正极活性物质的表面图像,测量存在于复合氧化物的二次粒子表面的每单位面积中的镧化合物的数量,或根据通过SEM、TEM等获得的正极活性物质的截面图像,测量存在于二次粒子截面的每单位面积中的镧化合物粒子的数量来评价。

[0054] 具体而言,在本发明中,(A)存在于复合氧化物的二次粒子表面的每单位面积中的镧化合物粒子的数量为 $0.01\text{个}/\mu\text{m}^2 \sim 0.25\text{个}/\mu\text{m}^2$,优选为 $0.02\text{个}/\mu\text{m}^2 \sim 0.22\text{个}/\mu\text{m}^2$,更优选为 $0.10\text{个}/\mu\text{m}^2 \sim 0.20\text{个}/\mu\text{m}^2$ 。

[0055] 存在于二次粒子表面的每单位面积中的镧化合物粒子的数量,是根据通过SEM等获得的正极活性物质的表面图像,测量存在于二次粒子表面的镧化合物粒子的数量和二次粒子的面积,并将镧化合物的数量除以二次粒子的面积来算出的值。

[0056] 需要说明的是,关于复合氧化物的二次粒子表面的镧化合物粒子的分散性,能通过存在于一个二次粒子的表面的镧化合物粒子的数量来评价,在这种情况下,存在于一个二次粒子的表面的镧化合物粒子的数量为 $0.20\text{个} \sim 2.50\text{个}$,优选为 $0.50\text{个} \sim 2.30\text{个}$,更优选为 $1.00\text{个} \sim 2.30\text{个}$ 。

[0057] 存在于一个二次粒子的表面的镧化合物粒子的数量,是根据通过SEM等获得的正极活性物质的表面图像,测量存在于各个二次粒子表面的镧化合物的数量,并取其个数平均来算出的值。

[0058] 另一方面,(B)存在于二次粒子截面的每单位面积中的镧化合物粒子的数量为 $0.03\text{个}/\mu\text{m}^2 \sim 0.10\text{个}/\mu\text{m}^2$,优选为 $0.04\text{个}/\mu\text{m}^2 \sim 0.10\text{个}/\mu\text{m}^2$,更优选为 $0.05\text{个}/\mu\text{m}^2 \sim 0.095\text{个}/\mu\text{m}^2$ 。

[0059] 存在于二次粒子截面的每单位面积中的镧化合物粒子的数量,是根据通过SEM或TEM等获得的正极活性物质的截面图像,测量存在于二次粒子截面的镧化合物的数量和二次粒子的截面积,并将镧化合物的数量除以二次粒子的截面积来算出的值。

[0060] 虽然只要具备(A)存在于二次粒子表面的每单位面积中的镧化合物粒子的数量和(B)存在于二次粒子截面的每单位面积中的镧化合物粒子的数量的任意一者,就可以认为在本发明的范围内,但优选具备两者。

[0061] (6) 镧含量

[0062] 相对于正极活性物质整体,镧的含量优选在 $0.1\text{质量}\% \sim 5\text{质量}\%$ 的范围,更优选在 $0.3\text{质量}\% \sim 2\text{质量}\%$ 的范围,进一步优选为 $0.3\text{质量}\% \sim 0.7\text{质量}\%$ 。当镧含量比 $5\text{质量}\%$ 大时,对锂离子不发挥活性物质的功能的钙钛矿型镧化合物粒子增多,二次电池的放电容量降低。另一方面,在镧含量比 $0.1\text{质量}\%$ 小的情况下,不能够充分获得由于含有镧化合物粒子而带来的电子传导性提高的效果。需要说明的是,镧含量能够通过使用ICP发光分光分析装置的分析等来求出。

[0063] 2. 正极活性物质的制造方法

[0064] (1) 含有镧和过渡金属的复合化合物粒子

[0065] 作为正极活性物质的前驱体,含有镧的含过渡金属的复合化合物粒子(以下,称为“含有镧的复合化合物粒子”),只要是至少含有镧和过渡金属的化合物即可,可以为氢氧化物、氧化物、硝酸盐、碳酸盐等任意形态。在含有镧的复合化合物粒子内,镧优选均匀地分布于含过渡金属的复合化合物粒子内。认为通过在含过渡金属的复合化合物粒子内均匀地分布镧,从而在烧成工序(主烧工序)后获得的正极活性物质中,镧化合物粒子的分散性良好。

[0066] 需要说明的是,含有镧的复合化合物粒子中镧的分散性,能够通过SEM-EDS(使用扫描电子显微镜的能量分散型X射线分析)来确认。

[0067] 另外,含有镧的复合化合物粒子,例如能够通过基于晶析的共沉淀法等公知的方法来获得。

[0068] 为了获得含有镧的复合化合物粒子的共沉淀法,优选包括主要进行核生成的核生成工序,和主要进行粒子生长的粒子生长工序。以下,详细地说明由共沉淀法制造含有镧的复合化合物粒子的方法。

[0069] a) 核生成工序

[0070] 首先,将含有从由镍、锰和钴组成的组中选择的至少一种第一过渡元素(3d过渡元素)的第一过渡元素化合物,以规定的比例溶解于水中,来调整原料水溶液。同时,向反应槽内供给碱性水溶液和含铵离子供给体的水溶液并混合,制备液温25°C基准下测定的pH值在12.0~14.0的范围、铵离子浓度在3g/L~25g/L的范围的反应前水溶液。需要说明的是,反应前水溶液的pH值能够通过pH计来测定,铵离子浓度能够通过离子计来测定。

[0071] 接着,一边搅拌该反应前水溶液,一边供给原料水溶液。由此,在反应槽内,形成核生成工序中作为反应水溶液的核生成用水溶液。由于该核生成用水溶液的pH值在上述范围,因此在核生成工序中,核几乎不生长,优先进行核生成。需要说明的是,在核生成工序中,由于伴随着核生成,核生成用水溶液的pH值和铵离子的浓度变化,因此需要及时供给碱性水溶液和氨水溶液,以控制反应槽内液的pH值保持在液温25°C基准下的pH12.0~14.0的范围、铵离子的浓度保持在3g/L~25g/L的范围。

[0072] b) 粒子生长工序

[0073] 在核生成工序结束后,将反应槽内的核生成用水溶液的pH值调整至液温25°C基准下的10.5~12.0的范围,并且供给规定比例的第一过渡元素化合物和含有镧的化合物,从而形成粒子生长工序中作为反应水溶液的粒子生长用水溶液。需要说明的是,pH值虽然能够通过停止供给碱性水溶液来调整,但为了获得粒度分布窄的复合氢氧化物粒子,优选暂时停止供给全部水溶液来调整pH值。具体而言,优选的是,在停止供给全部水溶液后,向核生成用水溶液中供给与构成作为原料的金属化合物的酸相同种类的无机酸,来调整pH值。

[0074] 同时,以规定比例,将含有从由镍、锰和钴组成的组中选择的至少一种第一过渡元素的第一过渡元素化合物以及含有镧的化合物溶解于水中,来调整粒子生长用原料水溶液。

[0075] 然后,一边搅拌粒子生长用水溶液,一边供给粒子生长用原料水溶液。此时,由于粒子生长用水溶液的pH值在上述范围,因此几乎不生成新的核,而进行核(粒子)生长,从而形成具有规定粒径的复合氢氧化物粒子。需要说明的是,由于在粒子生长工序中,伴随着粒子生长,粒子生长用水溶液的pH值和铵离子浓度变化,因此需要及时供给碱性水溶液和氨水溶液,以使pH值和铵离子浓度保持在上述范围。

[0076] 需要说明的是,核生成工序和粒子生长工序中的反应环境,根据要求的二次粒子的结构来适当调整。例如,将核生成工序和粒子生长工序整个的反应环境设为氧浓度为5容量%以下的非氧化性环境,对在此情况下获得的含有镧的复合化合物粒子进行烧成时,可获得实心结构的锂过渡金属复合氧化物。

[0077] 另一方面,当使核生成工序和粒子生长工序初期的反应环境为氧浓度超过5容

量%的氧化性环境,并在粒子生长工序中,将反应环境从氧化性环境切换为非氧化性环境时,获得的含有镧的复合化合物粒子由低密度的中心部和高密度的外壳部构成,所述低密度的中心部由微细一次粒子构成,所述高密度的外壳部由比微细一次粒子大的板状一次粒子构成。当对这样的含有镧的复合化合物粒子进行烧成时,可获得中空结构的锂过渡金属复合氧化物。

[0078] 另外,使核生成工序的反应环境为非氧化性环境,在粒子生长工序中,进行一次或多次的在切换为氧化性环境后、再次切换为非氧化性环境的反应环境控制,由此,可获得具备低密度层与高密度层交替层叠的层叠结构的含有镧的复合化合物粒子。在对这样的含有镧的复合化合物粒子进行烧成时,可获得在粒子内部分散有多个空隙的多孔质结构的锂过渡金属复合氧化物。

[0079] 需要说明的是,在核生成工序和粒子生长工序中的第一过渡元素化合物中是否包含镧均没有问题。但是,在第一过渡元素化合物中含有镧的情况下,以使镧含量成为本发明规定的范围内的方式,调整含有镧的化合物的添加量。

[0080] (2) 锂化合物

[0081] 关于锂化合物,虽然没有特别限制其种类,但能够优选使用碳酸锂(熔点:723°C)、氢氧化锂(熔点:462°C)、硝酸锂(熔点:261°C)等。其中,考虑到易操作、品质稳定性,优选使用碳酸锂或氢氧化锂。

[0082] (3) 镧化合物粒子的生成机制

[0083] 在由预烧工序和主烧工序构成的烧成工序中,通过锂化合物的助熔剂效果生成镧化合物粒子,认为在含过渡金属的复合化合物粒子内均匀地分散存在的镧元素生长成粒子状。因此,镧化合物粒子进行粒生长的效果,在超过所混合的锂化合物的熔点的温度条件下变得显著。另外,认为在超过锂化合物的熔点的温度条件下存在的锂化合物的量越多,粒生长的效果越明显。

[0084] 另一方面,构成正极活性物质的含有锂和过渡金属的复合氧化物(以下,称为“锂复合氧化物”)的生成反应,即使在锂化合物的熔点以下的温度条件下,也可通过固相反应而发生。

[0085] 因此,在预烧工序中,通过在难以生成镧化合物粒子的温度条件下,具体而言在锂化合物的熔点以下的温度条件下进行烧成,由此,在镧化合物粒子的生成和粒生长被抑制的状态下,消耗锂化合物,进行锂复合氧化物的生成反应。其结果是,在主烧工序中,即使在超过锂化合物熔点的温度条件下进行烧成,残留的锂化合物也减少,因此,在主烧工序后获得的正极活性物质中,能够使镧化合物粒子的粒径减小,并且使镧化合物粒子分散。

[0086] (4) 混合工序

[0087] 混合工序是在含有镧的复合化合物粒子中混合锂化合物,从而获得锂混合物的工序。在混合工序中,以使锂混合物中的锂以外的金属原子、具体而言除镧之外的镍、钴、锰等过渡金属及其他添加元素的原子数之和(Me)与锂的原子数(Li)的比(Li/Me)为0.95~1.5,优选为1.0~1.5,更优选为1.0~1.35,进一步优选为1.0~1.2的方式,将含有镧的复合化合物粒子和锂化合物进行混合。即,由于在烧成工序的前后,Li/Me不变化,因此,为了使混合工序中的Li/Me成为目标正极活性物质(锂复合氧化物)的Li/Me,需要将含有镧的复合化合物粒子和锂化合物进行混合。

[0088] 含有镧的复合化合物粒子和锂化合物优选充分混合至不产生微粉的程度。当混合不充分时,各个粒子间, Li/Me产生偏差,存在不能够获得充分的电池特性的情况。需要说明的是,混合能够使用一般的混合机。例如,能够使用振动混合机、罗杰 (lodyga) 混合机、朱丽叶 (Julia) 混合机、V型搅拌机等。

[0089] (5) 预烧工序

[0090] 在本发明中,对锂化合物进行烧成的工序由预烧工序和主烧工序构成。其中,在预烧工序中,由于一边抑制镧化合物粒子的生成,一边通过固相反应进行含过渡金属的复合化合物粒子与锂化合物的反应,因此优选在所混合的锂化合物的熔点以下的温度条件下烧成。因此,预烧工序的烧成温度可根据应用的锂化合物的种类来适当确定,例如,在使用碳酸锂 (熔点:723°C) 的情况下,烧成温度优选为600°C ~ 723°C,更优选为630°C ~ 720°C。另外,在使用氢氧化锂 (熔点:462°C) 的情况下,烧成温度优选为300°C ~ 462°C,更优选为400°C ~ 460°C。此外,在使用硝酸锂 (熔点:251°C) 的情况下,烧成温度优选为200°C ~ 251°C,更优选为220°C ~ 250°C。

[0091] 在预烧工序的烧成温度条件下的保持时间,优选在0.5小时 ~ 10小时的范围,优选在2小时 ~ 4小时的范围。另外,预烧工序中的环境与后述主烧工序同样地优选设为氧化性环境,更优选设为氧浓度在18容量% ~ 100容量%的范围的环境。

[0092] 另外,对于在包含预烧工序的烧成工序中使用的炉,没有特别的限制,只要能够在大气或氧气流中加热即可。但是,从均匀地保持炉内环境的观点出发,优选不产生气体的电炉,能够优选使用间歇式电炉或连续式电炉中的任一种。

[0093] 需要说明的是,在预烧工序与主烧工序之间不一定需要冷却至室温,也可以从预烧工序中的烧成温度升温并进入主烧工序。

[0094] (6) 主烧工序

[0095] 主烧工序是通过将预烧工序中生成的正极活性物质,在超过锂化合物熔点的温度条件下进行烧成,从而提高正极活性物质的结晶性的工序。

[0096] 主烧工序中使用的炉也没有特别的限制,只要能够在大气或氧气流中加热即可。同样地,从均匀地保持炉内环境的观点出发,优选使用不产生气体的间歇式或连续式电炉。也能继续使用预烧工序中使用的炉。

[0097] 对于主烧工序的烧成温度而言,从提高正极活性物质的结晶性的观点和通过锂化合物的助熔剂效果促进镧化合物粒子生成的观点出发,优选设为超过锂化合物的熔点的温度。

[0098] 例如,在使用碳酸锂 (熔点:723°C) 的情况下,烧成温度优选在725°C ~ 1000°C的范围,更优选在800°C ~ 1000°C的范围。另外,在使用氢氧化锂 (熔点:462°C)、硝酸锂 (熔点:251°C) 的情况下,同样地,烧成温度优选在725°C ~ 1000°C的范围,更优选在800°C ~ 1000°C的范围。

[0099] 当主烧工序中的烧成温度小于725°C时,存在获得的含有锂和过渡金属的复合氧化物粒子的结晶性不充分的风险。另一方面,当烧成温度超过1000°C时,锂复合氧化物粒子间剧烈烧结,引起粒子异常生长,从而增加无定形的粗大粒子的比例。

[0100] 主烧工序中在烧成温度条件下的保持时间,优选为1小时 ~ 10小时,优选为2小时 ~ 6小时。在主烧工序的烧成温度条件下的保持时间小于1小时时,存在获得的锂复合氧化

物的结晶性变得不充分的风险。

[0101] 烧成时的环境优选为氧化性环境,更优选氧浓度为18容量%~100容量%的环境,尤其优选为上述氧浓度的氧与非活性气体的混合环境。即,烧成优选在大气或氧气流中进行。当氧浓度小于18容量%时,存在锂复合氧化物的结晶性变得不充分的风险。

[0102] (7) 破碎工序

[0103] 构成通过主烧工序获得的由含有镧化合物粒子的锂复合氧化物构成的正极活性物质的二次粒子(以下,称为“正极活性物质粒子”),存在产生凝聚或轻度烧结的情况。在这种情况下,优选对正极活性物质粒子的凝聚体或烧结体进行破碎。由此,能够将获得的正极活性物质粒子的平均粒径、粒度分布调整至适宜的范围。

[0104] 需要说明的是,破碎是指:对在烧成时由二次粒子间的烧结颈等而产生的由多个二次粒子构成的凝聚体施加机械能,在几乎不破坏二次粒子自身的情况下使其分离,从而使凝聚体松散的操作。

[0105] 破碎能够使用公知的方法,例如,能够使用销棒式粉碎机、锤式粉碎机等。需要说明的是,此时,优选将破碎力调整至适当的范围,以免破坏二次粒子。

[0106] 3. 锂离子二次电池

[0107] 本发明的锂离子二次电池具备正极、负极、间隔体和电解质等与通常的锂离子二次电池相同的构成部件。需要说明的是,以下,对作为电解质使用了在有机溶剂中溶解作为支持盐的锂盐而成的非水电解液的锂离子二次电池进行说明,但本发明的二次电池能广泛应用于基于本说明书记载的实施方式实施了各种变更、改良的方式中,或者应用于包含固体电解质二次电池的锂离子二次电池(非水电解质二次电池)中,所述固体电解质二次电池是作为电解质使用了LLZO($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)、LTT0($\text{Li}_x\text{La}_{(2-x)}/3\text{TiO}_3$)、LATP($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$)等氧化物系固体电解质、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 等硫化物系固体电解质等具有不燃性和离子传导性的固体电解质的固体电解质二次电池。

[0108] (1) 锂离子二次电池的构成部件

[0109] a) 正极

[0110] 使用上述正极活性物质,例如,如下所述地制作锂离子二次电池的正极。

[0111] 首先,在本发明的正极活性物质中混合导电材料和粘结剂,进一步根据需要添加活性炭、粘度调整等的溶剂,将它们混炼并制作成正极复合材料膏。此时,正极复合材料膏中的各混合比也是决定非水电解液二次电池性能的重要要素。例如,在将已除去溶剂的正极复合材料的固体成分设为100质量份的情况下,能够与通常的非水电解液二次电池的正极同样地将正极活性物质的含量设定为60质量份~95质量份,将导电材料的含量设定为1质量份~20质量份,以及将粘结剂的含量设定为1质量份~20质量份。

[0112] 将获得的正极复合材料膏,例如,涂布于铝箔制的集流体的表面,并进行干燥,使溶剂飞散。根据需要,有时为了提高电极密度而通过辊压等进行加压。以此方式,能够制作片状正极。能够根据目标电池将片状正极进行裁剪等成为适当的尺寸,从而能够供制作电池。需要说明的是,正极的制作方法不限于示例的方法,也可使用其他方法。

[0113] 作为导电材料,例如,能够使用石墨(天然石墨、人造石墨、膨胀石墨等)、乙炔黑、科琴黑等炭黑系材料。

[0114] 粘结剂发挥将正极活性物质粒子连接固定的作用,例如,能够使用聚偏二氟乙烯

(PVDF)、聚四氟乙烯 (PTFE)、氟橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯、纤维素系树脂或聚丙烯酸。

[0115] 除此之外,能够根据需要在正极复合材料中添加使正极活性物质、导电材料和活性炭分散并溶解粘结剂的溶剂。作为溶剂,具体而言,能够使用N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂。另外,为了使双电层电容增加,能够在正极复合材料中添加活性炭。

[0116] b) 负极

[0117] 在负极中,能够使用金属锂、锂合金等。另外,能够使用以下形成的负极,即在能吸留并脱出锂离子的负极活性物质中混合粘结剂,添加适当溶剂,制成膏状的负极复合材料,将该负极复合材料涂布于铜等金属箔集流体的表面,并进行干燥,根据需要,为了提高电极密度而进行压缩,形成负极。

[0118] 作为负极活性物质,例如,能够使用金属锂、锂合金等含有锂的物质、能够吸留并脱出锂离子的天然石墨、人造石墨、酚醛树脂等有机化合物烧成体以及焦炭等碳物质的粉状体。在这种情况下,作为负极粘结剂,能够与正极相同地使用PVDF等含氟树脂,作为使这些负极活性物质和粘结剂分散的溶剂,能够使用N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂。

[0119] c) 间隔体

[0120] 间隔体以夹在正极与负极之间的方式配置,具有将正极与负极分离并保持电解液的功能。作为这样的间隔体,例如,能够使用在聚乙烯、聚丙烯等薄膜中具有很多微细孔的膜,但只要具有上述功能,就没有特别的限定。

[0121] d) 非水电解液

[0122] 本发明对构成锂离子二次电池的电解质的种类没有限定,通常用作锂离子二次电池的非水电解液的非水电解液是在有机溶剂中溶解作为支持盐的锂盐而制成的。

[0123] 作为有机溶剂,能够单独使用从以下化合物中选一种,或者将从以下化合物中选出的两种以上混合而使用,所述化合物为:碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸三氟丙烯酯等环状碳酸酯;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;四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲氧基乙烷等醚化合物;甲基乙基砷、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。

[0124] 作为支持盐,能够使用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 以及它们的复合盐等。需要说明的是,非水电解液可以包含自由基捕捉剂、表面活性剂、阻燃剂等。

[0125] (2) 锂离子二次电池的结构

[0126] 由以上正极、负极、间隔体和电解质构成的锂离子二次电池,能够制成圆筒形、层叠形等各种形状。

[0127] 即使在采用任意形状的情况下,也使正极和负极隔着间隔体层叠来制成电极体,在将非水电解液用作电解质的情况下,使该非水电解液含浸获得的电极体,在正极集流体和与外部连通的正极端子之间、以及在负极集流体和与外部连通的负极端子之间,使用集电用引线等来连接,并密封在电池壳体中,从而完成非水电解液二次电池。

[0128] (3) 锂离子二次电池的特性

[0129] 由于上述锂离子二次电池将本发明的正极活性物质用作正极材料,因此容量特性、输出特性和循环特性优异。具体而言,由于镧化合物粒子没有包覆正极活性物质粒子的整个表面,因此不会妨碍各个正极活性物质的锂离子传导性。另外,由于在正极活性物质粒

子的表面和/或内部,更具体而言,在一次粒子间的空隙、晶界,分散存在电子传导性优异的镧化合物粒子,因此可实现正极电阻的降低,且可充分地抑制正极活性物质的劣化。而且,即使与以往的使用由锂镍系氧化物粒子构成的正极活性物质的二次电池相比较,由于镧化合物粒子分散存在于正极活性物质粒子内,因此也可以说热稳定性、安全性优异。

[0130] 例如,在使用本发明的正极活性物质来构成图5所示的2032型硬币电池的情况下,能够同时达成160mAh/g以上的初始放电容量和低正极电阻。

[0131] (4) 锂离子二次电池的用途

[0132] 将本发明的正极活性物质用作正极材料的锂离子二次电池,如上所述地,容量特性、输出特性和循环特性优异,能够适宜地用于对这些特性均以高水平要求的小型便携式电子设备(笔记本型个人电脑、便携式电话终端等)的电源。由于不仅安全性也优异,能够小型化和高输出化,而且能够简化高额的保护电路,因此适合用作搭载空间受制约的输送用设备的电源。

[0133] [实施例]

[0134] 以下,使用实施例和比较例,进一步详细地说明本发明。

[0135] (实施例1)

[0136] (A) 晶析工序

[0137] [核生成工序]

[0138] 首先,一边向反应槽内加入14L水并搅拌,一边将槽内温度设定为40°C。此时,向反应槽内通30分钟氮气,使反应环境为氧浓度2容量%以下的非氧化性环境。接着,向反应槽内适量供给25质量%的氢氧化钠水溶液和25质量%的氨水,调整成pH值为液温25°C基准下的12.6、铵离子浓度为10g/L,从而形成了反应前水溶液。

[0139] 同时,将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰以各个金属元素的摩尔比为Ni:Mn:Co=38.0:30.0:32.0的方式溶解于水,制备了2mol/L的核生成工序用原料水溶液。

[0140] 接着,通过将该原料水溶液以115ml/分钟的速度向反应前水溶液供给,形成核生成工序用水溶液,并进行核生成。此时,及时供给25质量%的氢氧化钠水溶液和25质量%的氨水,使核生成用水溶液的pH值和铵离子浓度保持在上述范围。

[0141] [粒子生长工序]

[0142] 核生成结束后,暂时停止全部水溶液的供给,并且添加硫酸,调整成pH值为液温25°C基准下的11.2,从而形成了粒子生长用水溶液。同时,将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰、硫酸镧以各个金属元素的摩尔比为Ni:Mn:Co:La=38.0:30.0:32.0:0.4的方式溶解于水,制备了2mol/L的核生长工序用原料水溶液。

[0143] 在确认pH值成为规定的值后,供给原料水溶液,使核生成工序中生成的核(粒子)生长。此后,通过将获得的生成物进行水洗、过滤和干燥,获得粉末状的复合氢氧化物粒子。

[0144] 需要说明的是,在粒子生长工序中,在该工序中及时供给25质量%的氢氧化钠水溶液和25质量%的氨水,使粒子生长用水溶液的pH值和铵离子浓度保持在上述范围。

[0145] (B) 复合氢氧化物粒子的评价

[0146] [组成]

[0147] 通过使用ICP发光分光分析装置(株式会社岛津制作所制,ICPE-9000)进行分析,可知该复合氢氧化物粒子以Ni:Mn:Co:La=38.0:30.0:32.0:0.4的摩尔比含有金属元素。

[0148] [镧元素的分布]

[0149] 将获得的复合氢氧化物粒子的一部分埋入树脂,在通过截面抛光加工设成能观察截面的状态的基础上,通过使用SEM-EDS(日本电子株式会社制,JSM-70001F,肖特基场发射型扫描电子显微镜)的EDS(能量分散型X射线分析),分析复合氢氧化物粒子内镧元素的分布。其结果是,确认了在该复合氢氧化物粒子中镧元素没有偏析,且均匀地分散于二次粒子内。

[0150] (C) 预烧工序

[0151] 以使Li/(Ni+Co+Mn)的摩尔比成为1.10的方式,使用振动混合机装置(瑞士华宝(Willy A. Bachofen) (WAB) 社制,TURBULA TypeT2C)将如上所述地获得的复合氢氧化物粒子与碳酸锂(熔点:723°C)充分地混合,从而获得锂混合物。

[0152] 使用电炉(株式会社东洋制作所制,电马弗炉,特FUM373),在空气(氧浓度:21容量%)气流中,将该锂混合物以约2.1°C/分钟的升温速度升温至630°C,并在该温度条件下保持4小时来进行烧成,以约4°C/分钟的冷却速度冷却至室温,从而获得预烧粉末。

[0153] (D) 主烧工序

[0154] 同样地使用电炉,在空气(氧浓度:21容量%)气流中,将预烧工序中获得的预烧粉末以约3°C/分钟的升温速度升温至920°C,并在该温度条件下保持4小时来进行烧成,以约4°C/分钟的冷却速度冷却至室温,从而获得含有镧的正极活性物质。

[0155] 这样获得的正极活性物质会产生凝聚或轻度的烧结。因此,使用连续式粉碎机(IKA社制,MF10基本型(basic))使该正极活性物质破碎。

[0156] (E) 正极活性物质的评价

[0157] [组成]

[0158] 通过使用ICP发光分光分析装置进行分析,可知该正极活性物质由以Li:Ni:Mn:Co:La=1.10:0.38:0.30:0.32:0.004的摩尔比含有金属元素的复合氧化物粒子构成。需要说明的是,相对于正极活性物质整体,镧含量为0.55质量%。

[0159] [镧化合物的存在位置]

[0160] 通过使用SEM-EDS,观察正极活性物质的表面和截面的二次电子像、反射电子像来确认镧化合物的存在位置。根据正极活性物质粒子的表面的反射电子像,确认了在该正极活性物质的表面分散存在由白色对照表示的微粒。由此,确认了该微粒是含有镧的化合物(镧化合物粒子)。另外,将正极活性物质的一部分埋入树脂,根据通过截面抛光加工的正极活性物质粒子的截面的二次电子像,确认了正极活性物质内部的一次粒子间的空隙也存在镧化合物粒子。

[0161] [晶体结构]

[0162] 使用X射线衍射分析装置(帕纳科公司(Panalytical,パナリティカル社)制:X'Pert PRO)分析了正极活性物质的晶体结构。其结果确认了来自 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.38}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 的锂复合氧化物的峰与钙钛矿型结构的峰组合的衍射图案。由此,确认了镧化合物是钙钛矿型结构的化合物。

[0163] [镧化合物粒子的分散性]

[0164] 使用图像分析软件IMAGE J(开放源码(open source,オープンソース))分析了镧化合物粒子的分散性。根据正极活性物质粒子的表面的反射电子像,测量在正极活性物质

粒子的表面生成的镧化合物粒子数,从而算出在正极活性物质的单位面积中生成的镧化合物粒子数。另外,根据正极活性物质的截面的SEM画像,测量在正极活性物质粒子的截面生成的镧化合物粒子数和正极活性物质粒子的截面积,通过将镧化合物粒子数除以截面积,可算出正极活性物质的截面的每单位面积的镧化合物粒子数。

[0165] [镧化合物粒子的尺寸]

[0166] 使用图像分析软件IMAGE J(开放源码)分析了镧化合物粒子的尺寸。由截面的SEM像分析镧化合物粒子的形状,并算出各个镧化合物粒子的最大费雷特直径(连结位于镧化合物粒子外周边界线上的任意两点的直线中,最长直线的距离),通过取其个数平均来算出镧化合物粒子的截面平均粒径。另外,以同样的方式,由正极活性物质的表面的反射电子像算出各个镧化合物粒子的最大费雷特直径,通过取其个数平均来算出镧化合物粒子的表面平均粒径。

[0167] [正极活性物质压粉时的体积电阻率]

[0168] 使用粉体电阻测定系统(株式会社三菱化学分析科技制,MCP-PD51)和电阻计(株式会社三菱化学分析科技制,Loresta-GP(ロレスタ-GP))测定正极活性物质压粉时的体积电阻率。将正极活性物质作为粉体试样,向内径10mm的支架内加入正极活性物质5g,测定施加20kN(63.7MPa)的负荷时粉末的体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)。实施三次测定,将三次的算术平均用作测定结果。

[0169] (F) 正极的制造

[0170] 使用行星式混合机,混合正极活性物质、导电材料(乙炔黑)、粘结剂(PVDF)和溶剂(NMP),从而制备含正极活性物质的膏。膏的固体成分比率为50质量%。固体成分的组成设为以质量比计为“正极活性物质:导电材料:粘结剂=84:12:4”。使用模具式涂布机(die coater)将膏涂布在集流体(Al箔)的表面(表面和背面两面)并干燥。由此,形成了正极活性物质层。使用辊压机压缩正极活性物质层。使用切割机(Slitter)将正极活性物质层和集流体裁剪成带状。如上所述地制造正极。

[0171] (G) 正极活性物质的放电容量

[0172] 如下所述地制作了图3所示的2032型硬币电池(B)。首先,将52.5mg正极活性物质、15mg乙炔黑和7.5mgPTEE混合,在100MPa的压力条件下,压制成型为直径11mm、厚度100 μm 后,在真空干燥机中以120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥12小时,从而制作正极(1)。

[0173] 接着,使用该正极(1)在露点被管理为-80 $^{\circ}\text{C}$ 的氩(Ar)环境的手套箱内制作2032型硬币电池(B)。该2032型硬币电池(B)的负极(2)使用直径17mm、厚度1mm的锂金属,电解液使用了将1M的 LiClO_4 作为支持电解质的碳酸乙烯酯(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)。另外,间隔体(3)使用了膜厚25 μm 的聚乙烯多孔膜。需要说明的是,2032型硬币电池(B)具有密封垫(4),且使用正极罐(5)与负极罐(6)装配成硬币状的电池。

[0174] 在制作2032型硬币电池(B)后,放置24小时左右,在开路电压OCV(Open Circuit Voltage)稳定后,进行充放电试验,即:将对于正极的电流密度设为0.1mA/cm²,充电至截止电压为4.3V,停止1小时后,测定放电至截止电压为3.0V时的放电容量,从而求出初始放电容量。其结果确认了初始放电容量为167mAh/g。

[0175] 需要说明的是,初始放电容量的测定使用了多通道电压/电流发生器(株式会社爱

德万测试 (ADVANTEST CORPORATION, 株式会社アドバンテスト) 制, R6741A)。

[0176] 将实施例1的烧成条件和由实施例1获得的正极活性物质的评价结果示于表1。以下的实施例2~实施例4和比较例1~2也相同。

[0177] (实施例2)

[0178] 除了使预烧工序的保持温度为660°C以外,与实施例1相同地制作和评价正极活性物质。

[0179] (实施例3)

[0180] 除了使预烧工序的保持温度为690°C以外,与实施例1相同地制作和评价正极活性物质。将由实施例3获得的正极活性物质的表面的反射电子像示于图1,以及将截面的二次电子像示于图2。

[0181] (实施例4)

[0182] 除了使预烧工序的保持温度为720°C以外,与实施例1相同地制作和评价正极活性物质。

[0183] (比较例1)

[0184] 除了不进行预烧工序,仅实施主烧工序以外,与实施例1相同地制作和评价正极活性物质。将由比较例1获得的正极活性物质的表面的反射电子像示于图3,以及将截面的二次电子像示于图4。

[0185] (比较例2)

[0186] 在核生长工序中不向原料水溶液中添加硫酸镧,而且不进行预烧工序,仅实施主烧工序,除此以外,与实施例1相同地制作和评价正极活性物质。

[0187] 表1

	预烧温度 [°C]	主烧温度 [°C]	镧含量 [重量%]	二次粒子截面的每单位面积的镧化合物粒子数 [个/μm ²]	二次粒子表面存在的镧化合物粒子数/活性物质面积 [个/μm ²]	截面平均粒径 [μm]	表面平均粒径 [μm]	初始放电容量 [mAh/g]	压粉时的体积电阻率 [10 ³ Ωcm]
[0188] 实施例 1	630	920	0.5	0.042	0.015	0.51	0.46	167	1.79
实施例 2	660	920	0.5	0.093	0.054	0.31	0.16	168	1.68
实施例 3	690	920	0.5	0.058	0.214	0.40	0.25	166	1.82
实施例 4	720	920	0.5	0.091	0.130	0.45	0.31	169	1.66
比较例 1	-	920	0.5	0.038	0.007	0.74	0.54	165	1.85
比较例 2	-	920	0	-	-	-	-	166	1.88

[0189] 将实施例1~4以及比较例1和2的结果示于表1。对于实施例1~4的正极活性物质而言,由于镧化合物粒子的截面平均粒径和表面平均粒径均在优选范围,初始放电容量与比较例1相比更大,另外,压粉时的体积电阻率与比较例1相比更低,因此能够确认通过使用这些正极活性物质可获得具有优异特性的锂离子二次电池。另一方面,对于比较例1而言,尤其是压粉时的体积电阻率不令人满意,认为这是由于镧化合物粒子的截面平均粒径和表面平均粒径过大,由此导致正极活性物质的电子传导性劣化而产生影响的缘故。另外,对于比较例2而言,尤其是压粉时的体积电阻率高,认为这是由于镧化合物粒子不存在,因此不能够提高正极活性物质的电子传导性的缘故。

[0190] 附图标记说明

[0191] 1 正极 (评价用电极)

[0192] 2 负极

- [0193] 3 间隔体
- [0194] 4 密封垫
- [0195] 5 正极罐
- [0196] 6 负极罐
- [0197] B 2032型硬币电池

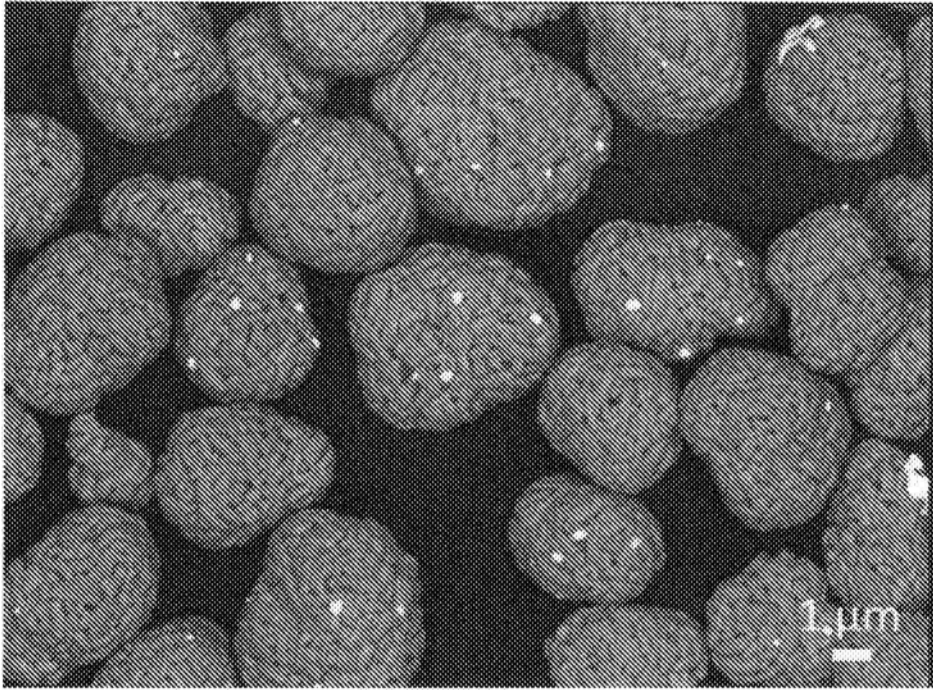


图1

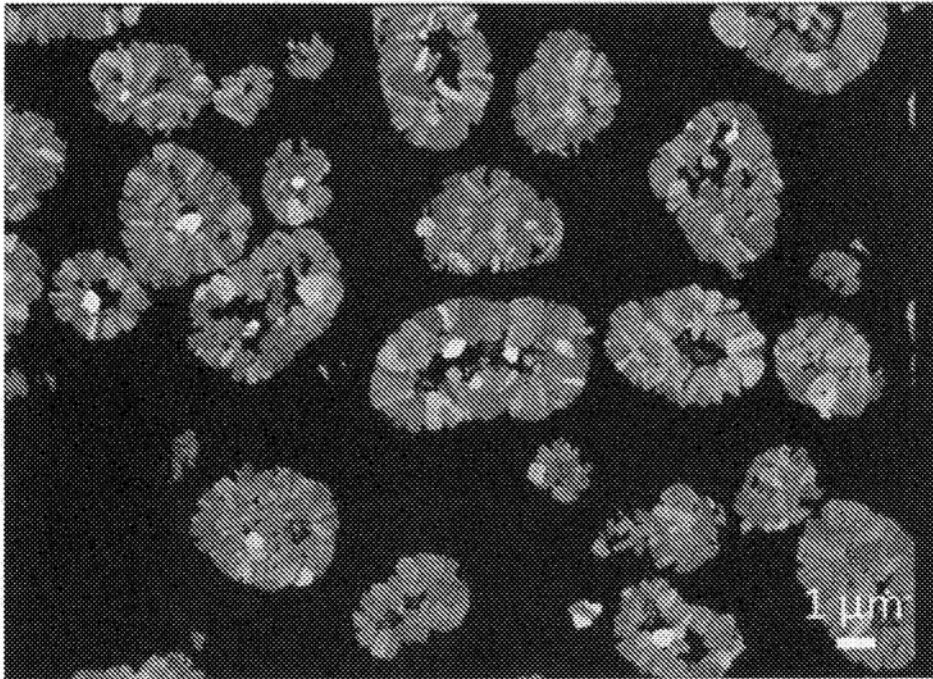


图2

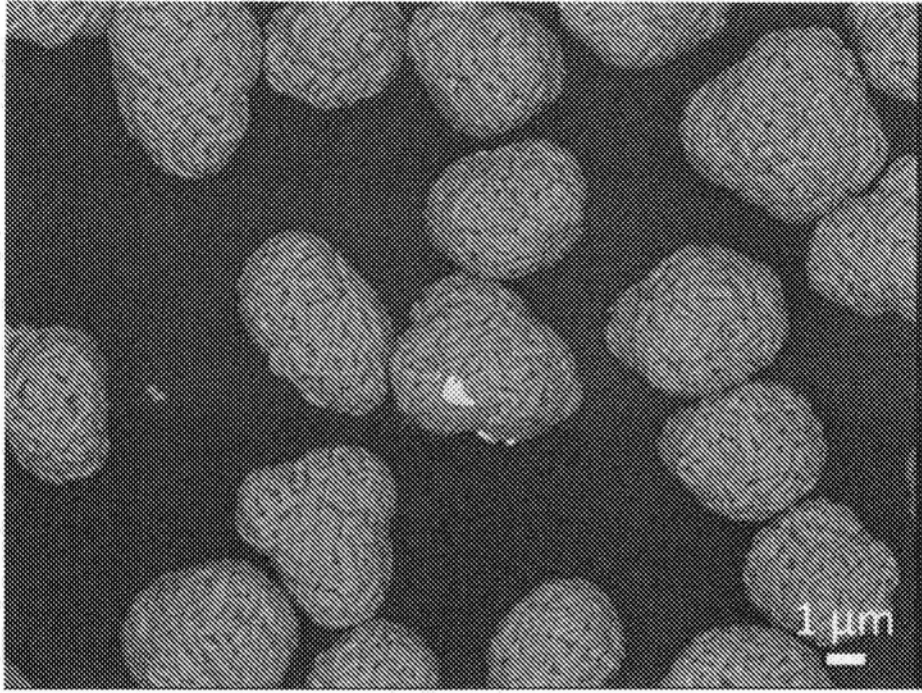


图3

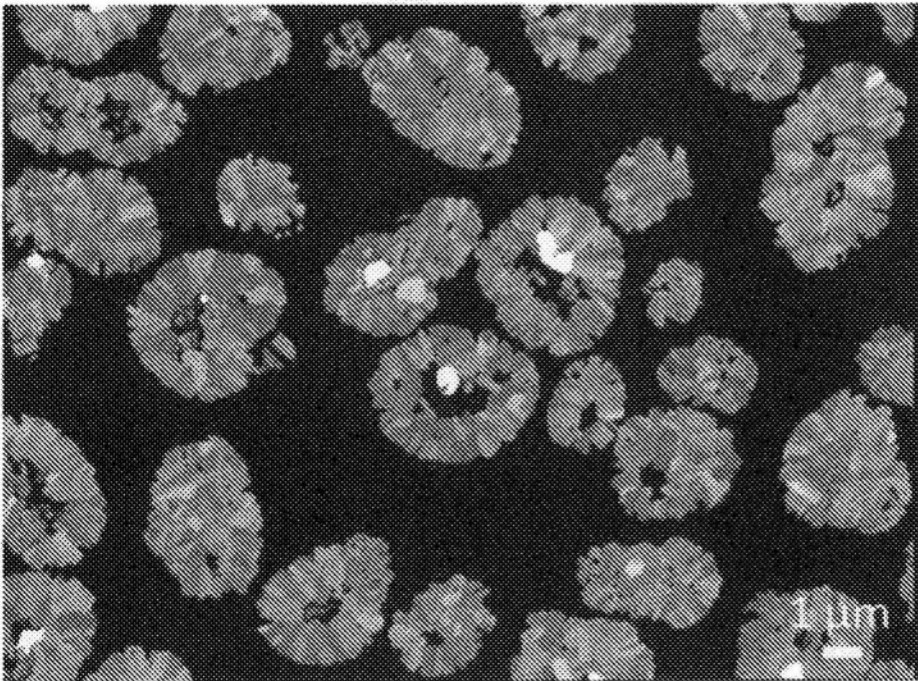


图4

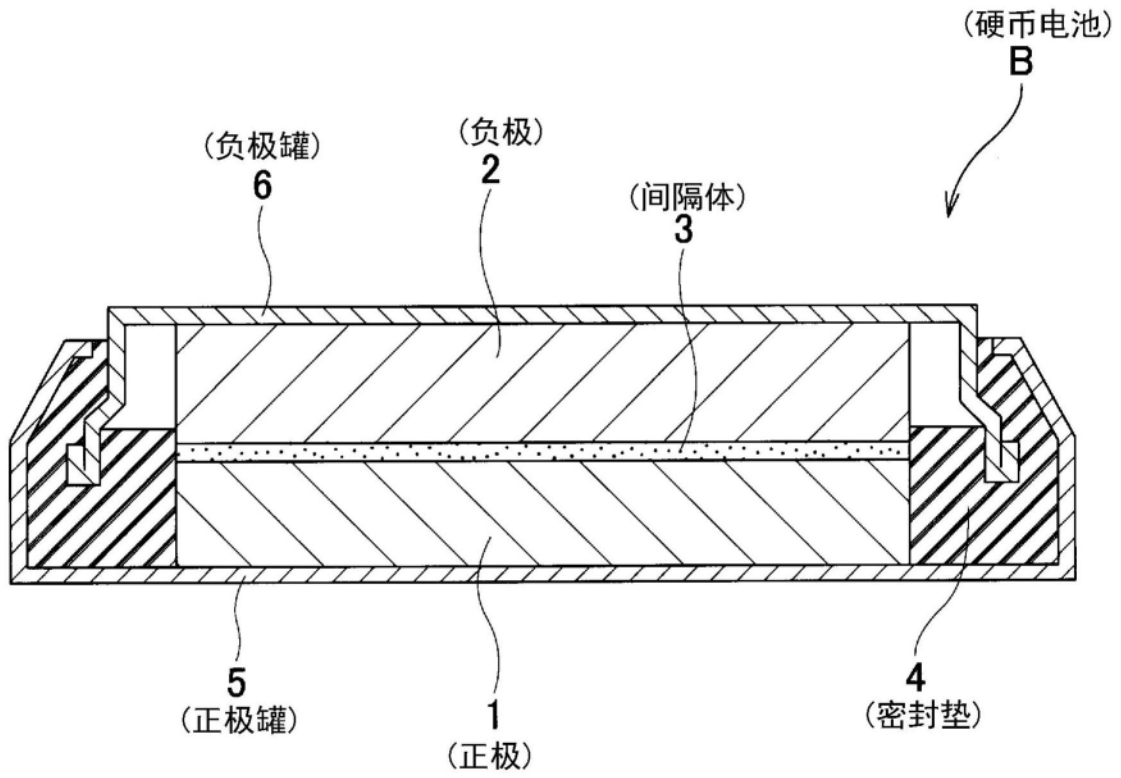


图5