



(21) 申请号 202010661473.1

(22) 申请日 2020.07.10

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112216824 A

(43) 申请公布日 2021.01.12

(30) 优先权数据

2019-129204 2019.07.11 JP

2020-097755 2020.06.04 JP

(73) 专利权人 日亚化学工业株式会社

地址 日本德岛县

(72) 发明人 服部隆平 宫下义智 横山达也

西尾千佳 杉本贵志

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 杨薇

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

US 2017187065 A1, 2017.06.29

US 2018090759 A1, 2018.03.29

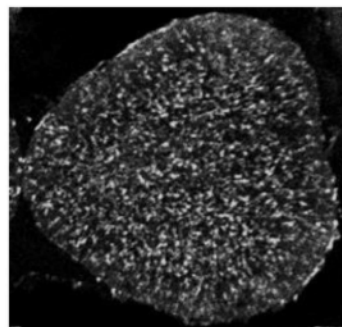
审查员 赵小明

(54) 发明名称

正极活性物质及其制造方法

(57) 摘要

本发明的课题在于提供循环特性优异的正极活性物质的制造方法。为此,本发明涉及的正极活性物质的制造方法包括:使含有锂过渡金属复合氧化物的第一粒子与含有钠离子的溶液接触,得到含有上述锂过渡金属复合氧化物及钠元素的第二粒子,所述锂过渡金属复合氧化物具有层状结构、且其组成中的镍的摩尔数相对于除锂以外的金属的总摩尔数之比为0.7以上且小于1;将上述第二粒子与硼化合物,得到混合物;以及,以100°C以上且450°C以下的温度对上述混合物进行热处理。



1. 一种正极活性物质的制造方法,该方法包括:

使含有锂过渡金属复合氧化物的第一粒子与含有钠离子的溶液接触,得到含有所述锂过渡金属复合氧化物及钠元素的第二粒子,其中,所述锂过渡金属复合氧化物具有层状结构、且其组成中的镍的摩尔数相对于除锂以外的金属的总摩尔数之比为0.7以上且小于1;

将所述第二粒子与硼化合物混合,得到混合物;以及

以100°C以上且450°C以下的温度对所述混合物进行热处理。

2. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,

所述第二粒子中所含的钠元素的含有率为100ppm以上且1400ppm以下。

3. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,

所述混合物以使得硼元素的摩尔数相对于所述锂过渡金属复合氧化物中除锂以外的金属的总摩尔数的比率为0.1mol%以上且2mol%以下的量含有所述硼化合物。

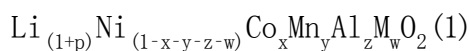
4. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,

所述锂过渡金属复合氧化物含有钴,且钴的摩尔数相对于锂过渡金属复合氧化物中除锂以外的金属的总摩尔数之比为0.3以下。

5. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,

所述锂过渡金属复合氧化物含有锰及铝中的至少一者,且锰及铝的摩尔数相对于锂过渡金属复合氧化物中除锂以外的金属的总摩尔数之比为0.3以下。

6. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,所述锂过渡金属复合氧化物具有下述式(1)表示的组成,



式(1)中,  $-0.05 \leq p \leq 0.2$ ,  $0 < x+y+z+w \leq 0.3$ ,  $0 \leq x \leq 0.3$ ,  $0 \leq y \leq 0.3$ ,  $0 \leq z \leq 0.1$ ,  $0 \leq w \leq 0.03$ , M为选自Zr、Ti、Mg、Ta、Nb、Mo及W中的至少一种元素。

7. 一种正极活性物质,其含有多个初级粒子聚集而成的次级粒子,所述初级粒子包含锂过渡金属复合氧化物,该锂过渡金属复合氧化物具有层状结构、且其组成中的镍的摩尔数相对于除锂以外的金属的总摩尔数之比为0.7以上且小于1,

在所述初级粒子的表面的至少一部分附着有包含硼的化合物,

在所述次级粒子的晶界的至少一部分存在有包含钠的化合物,

用对于所述次级粒子的断面中的任意3个区域的硼元素的检测量的标准偏差除以所述检测量的平均值而得到的值小于0.18。

8. 根据权利要求7所述的正极活性物质,其中,

正极活性物质中的钠元素的含有率为100ppm以上且1400ppm以下。

9. 根据权利要求7或8所述的正极活性物质,其中,

硼元素的摩尔数相对于锂过渡金属复合氧化物中除锂以外的金属的总摩尔数的比率为0.1mol%以上且2mol%以下。

10. 根据权利要求7或8所述的正极活性物质,其中,

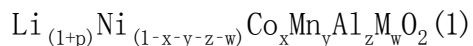
所述锂过渡金属复合氧化物含有钴,且钴的摩尔数相对于锂过渡金属复合氧化物中除锂以外的金属的总摩尔数之比为0.3以下。

11. 根据权利要求7或8所述的正极活性物质,其中,

所述锂过渡金属复合氧化物含有锰及铝中的至少一者,且锰及铝的摩尔数相对于锂过

渡金属复合氧化物中除锂以外的金属的总摩尔数之比为0.3以下。

12. 根据权利要求7或8所述的正极活性物质, 其中,  
所述锂过渡金属复合氧化物具有下述式(1)表示的组成,



式(1)中,  $-0.05 \leq p \leq 0.2$ ,  $0 < x+y+z+w \leq 0.3$ ,  $0 \leq x \leq 0.3$ ,  $0 \leq y \leq 0.3$ ,  $0 \leq z \leq 0.1$ ,  $0 \leq w \leq 0.03$ , M为选自Zr、Ti、Mg、Ta、Nb、Mo及W中的至少一种。

13. 一种非水电解质二次电池, 其在正极中包含权利要求7~12中任一项所述的正极活性物质。

14. 一种非水电解质二次电池用电极, 其具备:

集电体、和

配置于所述集电体上的正极活性物质层,

所述正极活性物质层包含权利要求7~12中任一项所述的正极活性物质,

所述非水电解质二次电池用电极的密度为 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

## 正极活性物质及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及正极活性物质及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 在非水电解质二次电池的正极活性物质中已使用了钴酸锂、镍酸锂、镍钴锰酸锂等锂过渡金属复合氧化物。代替作为稀缺资源的钴而提高了镍比率的锂镍系复合氧化物,具有每单位重量的充放电容量高的优点。然而,锂镍系复合氧化物难以合成,存在未反应原料以碱成分的形式残留的情况。碱成分的残留可能会成为制作电极时的浆料增粘、充电时的气体产生等的原因。然而,如果通过水洗等使碱成分减少,则可能会导致循环特性变差。

[0003] 与上述相关,已提出了在水洗后进行与硫酸盐水溶液的接触,使初级粒子的表面存在硫酸盐,从而实现循环特性的提高的技术(参照例如专利文献1)。另外,已提出了通过对镍酸锂系的锂过渡金属复合氧化物进行水洗后与硼化合物混合、并进行热处理,从而实现循环特性的提高的技术(参照例如专利文献2)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2011-124086号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2015-088343号公报

### 发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 对于非水电解质二次电池用正极活性物质,要求循环特性的进一步提高。为此,本发明的一个实施方式的目的在于提供循环特性优异的正极活性物质及其制造方法。

[0010] 解决问题的方法

[0011] 第一实施方式涉及正极活性物质的制造方法,该方法包括:使含有锂过渡金属复合氧化物的第一粒子与含有钠离子的溶液接触,得到含有上述锂过渡金属复合氧化物及钠元素的第二粒子,所述锂过渡金属复合氧化物具有层状结构、且其组成中的镍的摩尔数相对于除锂以外的金属的总摩尔数之比为0.7以上且小于1;将上述第二粒子与硼化合物混合,得到混合物;以及,以100°C以上且450°C以下的温度对上述混合物进行热处理。

[0012] 第二实施方式涉及一种正极活性物质,其含有多个初级粒子聚集而成的次级粒子,所述初级粒子包含锂过渡金属复合氧化物,该锂过渡金属复合氧化物具有层状结构、且其组成中的镍的摩尔数相对于除锂以外的金属的总摩尔数之比为0.7以上且小于1,在上述初级粒子的表面的至少一部分附着有包含硼的化合物,在上述次级粒子的晶界的至少一部分存在有包含钠的化合物,用对于上述次级粒子的断面中的任意3个区域的硼元素的检测量的标准偏差除以上述检测量的平均值而得到的值小于0.18。

[0013] 第三实施方式涉及一种非水电解质二次电池,其在正极中包含上述正极活性物质。

[0014] 第四方式涉及一种非水电解质二次电池,其具备集电体、和配置于上述集电体上的正极活性物质层,上述正极活性物质层包含上述正极活性物质,该非水电解质二次电池的密度为 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0015] 发明的效果

[0016] 根据本发明的一个实施方式,可以提供循环特性优异的正极活性物质及其制造方法。

## 附图说明

[0017] 图1是示出实施例5的锂过渡金属复合氧化物中的硼元素分布的一例的图。

[0018] 图2是示出比较例5的锂过渡金属复合氧化物中的硼元素分布的一例的图。

[0019] 图3是示出比较例6的锂过渡金属复合氧化物中的硼元素分布的一例的图。

[0020] 图4是交流阻抗测定中的等效电路模型。

## 具体实施方式

[0021] 在本说明书中,术语“工序”不仅包括独立的工序,即使是不能与其它工序明确区分开的情况下,只要能实现该工序所期望的目的,也包括于本术语中。另外,就组合物中的各成分的含量而言,在组合物中存在多个与各成分相当的物质的情况下,除非另有说明,则是指存在于组合物中的该多个物质的合计量。以下,对本发明的实施方式进行详细说明。但以下示出的实施方式例示出用于将本发明的技术思想具体化的正极活性物质及其制造方法等,本发明并不限于以下示出的正极活性物质及其制造方法。

[0022] [正极活性物质的制造方法]

[0023] 正极活性物质的制造方法包括:使含有锂过渡金属复合氧化物的第一粒子与含有钠离子的溶液接触,得到含有上述锂过渡金属复合氧化物及钠元素的第二粒子的清洗工序,上述锂过渡金属复合氧化物具有层状结构、且其组成中的镍的摩尔数相对于除锂以外的金属的总摩尔数之比为0.7以上且小于1;将上述第二粒子与硼化合物混合而得到混合物的混合工序;以及以 $100^\circ\text{C}$ 以上且 $450^\circ\text{C}$ 以下的温度对上述混合物进行热处理的热处理工序。另外,根据需要,还可以包含准备第一粒子的准备工序等其它工序。

[0024] 通过将用含钠离子的水溶液对镍的摩尔数之比为0.7以上且小于1的锂过渡金属复合氧化物进行了水洗之后与硼化合物一起进行热处理而得到的正极活性物质应用于非水电解质二次电池,可以实现良好的循环特性。其理由可认为是由于例如通过在含有构成正极活性物质的锂过渡金属复合氧化物的次级粒子的晶界中存在钠,可以使硼均匀地分布于锂过渡金属复合氧化物粒子的晶界整体。

[0025] 准备工序

[0026] 在准备工序中,准备含有具有层状结构的锂过渡金属复合氧化物的第一粒子。构成第一粒子的锂过渡金属复合氧化物在其组成中含有镍,镍的摩尔数相对于除锂以外的金属的总摩尔数之比为0.7以上且小于1。第一粒子可以从市售品中适当选择而准备,也可以通过如以下说明的制备方法来准备。

[0027] 第一粒子的制备方法例如可以包括:准备前体的前体准备工序;以及由前体和锂化合物合成含有锂过渡金属复合氧化物的第一粒子的合成工序。第一粒子例如可以以次级

粒子的形式构成,该次级粒子由含有锂过渡金属复合氧化物的多个初级粒子形成。

[0028] 在前体准备工序中,准备含有包含镍的复合氧化物的前体。前体可以从市售品中适当选择而准备,也可以通过常规方法制备具有期望的构成的含镍复合氧化物而准备。在此,作为前体,可列举:含镍复合氧化物、含有镍及除镍以外的金属(例如Co、Mn、Al、Ti、Nb等)的复合氧化物等。

[0029] 作为得到具有期望组成的含镍复合氧化物的方法,除了将原料化合物(氢氧化物、碳酸化合物等)根据目的组成而混合并进行热处理从而分解成含镍复合氧化物的方法以外,还可以举出:准备溶解有原料化合物的溶液并通过温度调整、pH调整、络合剂投入等而得到具有目标组成的前体沉淀物,通过对这些前体沉淀物进行热处理而得到含镍复合氧化物的共沉淀法等。以下,对含镍复合氧化物(以下也简称为复合氧化物)的制造方法的一例进行说明。

[0030] 通过共沉淀法得到复合氧化物的方法可以包括:对以期望的构成比含有金属离子的混合溶液的pH等进行调整而得到晶种的晶种生成工序;使生成的晶种成长而得到具有期望的特性的复合氢氧化物的晶析工序;以及对得到的复合氢氧化物进行热处理而得到复合氧化物的工序。关于得到这样的复合氧化物的方法的详细情况,可参照例如日本特开2003-292322号公报、日本特开2011-116580号公报(美国专利申请公开第2012/270107号说明书)等。

[0031] 在晶种生成工序中,通过将以期望的构成比含有镍离子的混合溶液的pH例如从11调整至13,从而制备含有晶种的液体介质。晶种例如可以包含以期望的比率含有镍的氢氧化物。混合溶液可以通过将镍盐以期望的比例溶解于水而制备。作为镍盐,可列举例如:硫酸盐、硝酸盐、盐酸盐等。混合溶液除镍盐以外,也可以根据需要进行期望的构成比含有其它金属盐。晶种生成工序中的温度可以设为例如40℃~80℃。晶种生成工序中的气体氛围可以设为低氧化性气体氛围,例如可以将氧浓度保持为10体积%以下。

[0032] 在晶析工序中,使生成的晶种成长,得到具有期望特性的含有镍的前体沉淀物。晶种的成长例如可以通过在将含有晶种的液体介质的pH保持为例如7~12.5、优选为7.5~12的范围的同时向其中添加含有镍离子和根据需要含有的其它金属离子的混合溶液来进行。混合溶液的添加时间例如为1小时~24小时,优选为3小时~18小时。晶析工序中的温度例如可以设为40℃~80℃。晶析工序中的气体氛围与晶种生成工序同样。

[0033] 晶种生成工序及晶析工序中的pH的调整可以使用硫酸水溶液、硝酸水溶液等酸性水溶液、氢氧化钠水溶液、氨水等碱性水溶液等进行。

[0034] 在晶析工序中,优选对前体沉淀物的粒径加以控制。前体沉淀物的粒径的控制可以通过调整反应场的温度、pH、搅拌速度等来进行。另外,这些条件可以根据容纳反应场的容器的形状、起始原料、起始原料相对于反应场的投入速度等实际的条件而适当调整。进一步,可以通过从前体沉淀物开始析出起的熟化时间、搅拌速度等来控制前体沉淀物的粒径。粒子的成长速度、形状等会因反应容器的形状而不同,因此,此时的条件也可以根据实际的条件而适当调整。

[0035] 在得到复合氧化物的工序中,通过对晶析工序中得到的含有复合氢氧化物的前体沉淀物进行热处理,从而得到复合氧化物。热处理例如可以以500℃以下的温度对复合氢氧化物进行加热而进行,优选以350℃以下进行加热而进行。另外,热处理的温度可以为例如

100℃以上、优选为200℃以上。热处理的时间可以设为例如0.5小时~48小时、优选为5小时~24小时。热处理的气体氛围可以为大气中,也可以为含氧的气体氛围。热处理可以使用例如箱式炉、回转炉、推杆式炉、辊道炉等进行。

[0036] 得到的复合氧化物除镍以外,还可以含有其它金属元素。作为其它金属,可列举Co、Mn、Al、Ti、Nb等,优选为选自这些中的至少一种,优选至少含有选自Co、Mn及Al中的至少一种。在复合氧化物含有其它金属的情况下,只要使要得到前体沉淀物的混合水溶液以期望的构成含有其它金属离子即可。由此,通过使前体沉淀物中含有镍和其它金属,并对前体沉淀物进行热处理,从而可以得到具有期望的组成的复合氧化物。

[0037] 复合氧化物的平均粒径例如为2μm以上且30μm以下,优选为3μm以上且25μm以下。复合氧化物的平均粒径是体积平均粒径,是通过激光散射法而得到的体积分布中从小粒径侧起的体积累积值达到50%的值。

[0038] 在合成含有锂过渡金属复合氧化物的第一粒子的合成工序中,将复合氧化物与锂化合物混合而得到含有锂的混合物,以550℃以上且1000℃以下的温度对该含有锂的混合物进行热处理,得到热处理物。得到的热处理物包含具有层状结构且含有镍的锂过渡金属复合氧化物。

[0039] 作为与复合氧化物混合的锂化合物,可列举例如:氢氧化锂、碳酸锂、氧化锂等。在混合中使用的锂化合物的粒径以体积平均粒径计例如为0.1μm以上且100μm以下,优选为2μm以上且20μm以下。

[0040] 混合物中的锂的总摩尔数相对于构成复合氧化物的金属元素的总摩尔数之比例如可以为0.95以上且1.2以下。复合氧化物与锂化合物的混合可以使用例如高速剪切混合器等进行。

[0041] 混合物可以进一步含有除锂及构成复合氧化物的金属元素以外的其它金属元素。作为其它金属元素,可列举Al、Si、Zr、Ti、Mg、Ta、Nb、Mo、W等,优选为选自这些中的至少一种。例如,在混合物含有W、Nb等作为其它金属元素的情况下,输出特性得到改善。例如,在混合物含有Al、Zr等的情况下,适于循环特性的进一步改善。例如,在混合物含有Ti、Si等的情况下,适于高电压下的循环特性的进一步改善。在混合物含有其它金属元素的情况下,可以通过将其它金属元素的单质或金属化合物与复合氧化物及锂化合物共同混合,从而得到混合物。作为含有其它金属元素的金属化合物,可列举:氧化物、氢氧化物、氯化物、氮化物、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、乙酸盐、草酸盐等。

[0042] 在混合物含有其它金属元素的情况下,构成复合氧化物的金属元素的总摩尔数与其它金属元素的总摩尔数之比例如可以为1:0.0001~1:0.1,优选为1:0.0005~1:0.03、或者1:0.001~1:0.01。

[0043] 混合物的热处理温度例如为550℃以上且1000℃以下,优选为600℃以上且950℃以下、更优选为700℃以上且950℃以下。混合物的热处理也可以以单一的温度进行,但从高电压时的放电容量的方面考虑,优选以多个温度进行。在以多个温度进行热处理的情况下,优选例如以给定时间保持了第一温度后,进一步升温,以给定时间保持第二温度。第一温度例如为200℃以上且600℃以下、优选为400℃以上且500℃以下,第二温度例如为600℃以上且900℃以下、优选为650℃以上且750℃以下。热处理的时间例如为0.5小时~48小时,在以多个温度进行热处理的情况下,可以分别设为0.2小时~47小时。

[0044] 热处理的气体氛围可以为大气中,也可以为包含氧的气体氛围。热处理可以使用例如箱式炉、回转炉、推杆式炉、辊道炉等进行。

[0045] 对于上述得到的锂过渡金属复合氧化物的组成而言,镍的摩尔数相对于除锂以外的金属的总摩尔数之比为0.7以上且小于1,优选为0.7以上且0.95以下、更优选为0.75以上且0.95以下,进一步优选为0.8以上且0.95以下。锂过渡金属复合氧化物也可以含有钴。在锂过渡金属复合氧化物含有钴的情况下,钴的摩尔数相对于除锂以外的金属的总摩尔数之比例如可以大于0且为0.3以下、优选为0.02以上且0.2以下。锂过渡金属复合氧化物也可以含有锰。在锂过渡金属复合氧化物含有锰的情况下,锰的摩尔数相对于除锂以外的金属的总摩尔数之比例如可以大于0且为0.3以下、优选大于0且为0.15以下,更优选为0.01以上且0.15以下。锂过渡金属复合氧化物也可以含有铝。在锂过渡金属复合氧化物含有铝的情况下,铝的摩尔数相对于除锂以外的金属的总摩尔数之比例如可以大于0且为0.1以下、优选大于0且为0.05以下、更优选为0.01以上且0.04以下。在锂过渡金属复合氧化物含有锰及铝中的至少一者的情况下,锰及铝的总摩尔数相对于除锂以外的金属的总摩尔数之比例如可以大于0且为0.3以下、优选大于0且为0.25以下、更优选为0.01以上且0.15以下。

[0046] 锂过渡金属复合氧化物可以具有例如下述式(1)表示的组成。

[0047] 
$$\text{Li}_{(1+p)}\text{Ni}_{(1-x-y-z-w)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{M}_w\text{O}_2 \quad (1)$$

[0048] 式中,满足 $-0.05 \leq p \leq 0.2$ 、 $0 < x+y+z+w \leq 0.3$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$ 、 $0 \leq w \leq 0.03$ 。M为选自Zr、Ti、Mg、Ta、Nb、Mo及W中的至少一种元素。

[0049] 含有锂过渡金属复合氧化物的第一粒子的体积平均粒径例如为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下,优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下。

[0050] 清洗工序

[0051] 在清洗工序中,使含有锂过渡金属复合氧化物的第一粒子与含有钠离子的溶液(以下也称为清洗液)接触,得到含有锂过渡金属复合氧化物及钠元素的第二粒子。根据需要,也可以对与清洗液接触后的处理物实施脱水处理、干燥处理等。清洗工序是将例如存在于第一粒子的未反应原料的碱成分的至少一部分除去的工序。

[0052] 含有钠离子的溶液只要至少含有钠离子和水即可。含有钠离子的溶液可以通过例如将钠盐溶解于溶剂而制备。作为钠盐,可列举硫酸钠、氢氧化钠等,优选为选自这些中的至少一种,更优选至少含有硫酸钠。溶剂例如可以至少含有水,也可以除水以外根据需要而含有醇等水溶性有机溶剂。清洗液中的钠离子的含有率例如为0.01摩尔/L以上且2.0摩尔/L以下、优选为0.05摩尔/L以上且2.0摩尔/L以下、更优选为0.1摩尔/L以上且1.5摩尔/L以下、进一步优选为0.15摩尔/L以上且1.0摩尔/L以下、特别优选为0.15摩尔/L以上且0.6摩尔/L以下。

[0053] 清洗液也可以根据需要而含有除钠以外的金属离子。作为除钠以外的金属离子,可列举例如:锂离子、钾离子等碱金属离子、镁离子等碱土金属离子等。在清洗液含有除钠以外的金属离子的情况下,其含有率例如为0.1摩尔/L以下,优选小于0.01摩尔/L。

[0054] 第一粒子与清洗液的接触温度例如为 $5^\circ\text{C}$ 以上且 $60^\circ\text{C}$ 以下,优选为 $10^\circ\text{C}$ 以上且 $40^\circ\text{C}$ 以下。另外,接触时间例如为1分钟以上且2小时以下,优选为5分钟以上且30分钟以下。相对于第一粒子的质量,接触所使用的清洗液的液量例如为0.25倍以上且10倍以下,优选为0.5倍以上且4倍以下。



[0055] 第一粒子与清洗液的接触可以通过在清洗液中投入第一粒子从而制备浆料而进行。在以浆料的形式进行接触的情况下,浆料中的第一粒子的固体成分浓度例如为10质量%以上且80质量%以下,优选为20质量%以上且60质量%以下。另外,接触可以对保持于过滤器上的第一粒子通液清洗液而进行,也可以对用纯水等对第一粒子进行清洗并进行脱水而得到的脱水滤饼通液清洗液而进行。对用纯水等对第一粒子进行清洗后进行脱水而得到的脱水滤饼通液清洗液的情况下,所使用的纯水与清洗液的合计的液量相对于第一粒子的质量,优选达到0.25倍以上且10倍以下,更优选达到0.5倍以上且4倍以下。需要说明的是,对于含有钠离子的溶液(例如硫酸钠溶液)而言,残存碱(例如碳酸锂)的溶解度高于纯水,容易将残存碱除去。因此,从减少对锂过渡金属复合氧化物的损害的观点考虑,优选使与清洗液的接触优先。另外,优选不进行利用纯水的清洗。

[0056] 清洗工序中得到的第二粒子除锂过渡金属复合氧化物以外,还含有包含钠的化合物。包含钠的化合物可以存在于例如由含有锂过渡金属复合氧化物的初级粒子形成的次级粒子的晶界。第二粒子中所含的包含钠的化合物的含有率以钠元素换算例如为100ppm以上且1400ppm以下,优选为150ppm以上且1300ppm以下、更优选为150ppm以上且1200ppm以下、进一步优选为200ppm以上且1000ppm以下、特别优选为300ppm以上且1000ppm以下。包含钠的化合物的含有率为上述范围内时,充放电时的电阻成分充分减少。需要说明的是,第二粒子中的包含钠的化合物的含有率可以根据例如清洗液的钠离子浓度、脱水滤饼的附着水量等进行调整。

[0057] 可以对清洗工序中得到的第二粒子进行干燥处理。干燥处理只要能将附着于第二粒子的水分的至少一部分除去即可,可以通过加热干燥、风干、减压干燥等进行。进行加热干燥的情况下的干燥温度只要是将第二粒子中所含的水分充分除去的温度即可。干燥温度例如为80℃以上且300℃以下,优选为100℃以上且250℃以下。干燥温度为上述范围内时,可以充分抑制锂向附着水的溶出。另外,可以抑制粒子表面的晶体结构的破坏,充分抑制充放电容量降低。干燥时间只要根据第二粒子中所含的水分量适当选择即可。干燥时间例如为1小时以上且10小时以下。干燥处理后的第二粒子中所含的水分量例如为0.2质量%以下,优选为0.1质量%以下。

[0058] 清洗工序中的清洗的程度可以通过第二粒子中的锂含量、残留的碱成分、比表面积等来确认。一般而言,第二粒子的比表面积小时,存在可以充分抑制粒子破裂、锂及构成复合氧化物的元素的溶出等,循环特性进一步提高的倾向。另外,通过使比表面积为某种程度的大小,可以充分减少残留的碱成分。作为清洗液的硫酸钠等钠盐水溶液与纯水、锂盐水溶液等相比,锂盐的溶解度高,因此,可以减少用于除去碱所必要的液量。其结果,第二粒子的比表面积变小,而且可以抑制过量锂从第二粒子的溶出。

[0059] 清洗工序中得到的第二粒子的比表面积例如为0.5m<sup>2</sup>/g以上且4m<sup>2</sup>/g以下、优选为1.0m<sup>2</sup>/g以上且3.0m<sup>2</sup>/g以下、更优选为1.0m<sup>2</sup>/g以上且1.6m<sup>2</sup>/g以下、进一步优选为1.0m<sup>2</sup>/g以上且1.4m<sup>2</sup>/g以下。比表面积可以通过BET法测定。

[0060] 混合工序

[0061] 在混合工序中,将第二粒子与硼化合物混合而得到混合物。第二粒子与硼化合物的混合可以以干式进行,也可以以湿式进行。混合可以使用例如高速混合器等进行。另外,在该混合工序中,除硼化合物以外,也可以混合其它金属元素的单质、合金或金属化合物。

作为其它金属元素,可列举Al、Si、Zr、Ti、Mg、Ta、Nb、Mo、W等,优选选自这些中的至少一种。

[0062] 作为硼化合物,可以从选自氧化硼、硼的含氧酸及硼的含氧酸盐中的至少一种中选择。作为硼化合物的更具体的例子,可列举四硼酸锂( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )、五硼酸铵( $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$ )、原硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ;所谓的普通的硼酸)、偏硼酸锂( $\text{LiBO}_2$ )、氧化硼( $\text{B}_2\text{O}_3$ )等,优选为选自这些中的至少一种,从成本方面考虑,更优选原硼酸。

[0063] 硼化合物可以以固体状态与第二粒子混合,也可以以硼化合物的溶液的形式与第二粒子混合。在使用固体状态的硼化合物的情况下,硼化合物的体积平均粒径例如为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $60\mu\text{m}$ 以下,优选为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。

[0064] 以硼元素的摩尔数相对于锂过渡金属复合氧化物中除锂以外的金属的总摩尔数的比率计,混合物中的硼化合物的含量例如为 $0.1\text{mol}\%$ 以上且 $2\text{mol}\%$ 以下、优选为 $0.1\text{mol}\%$ 以上且 $1.5\text{mol}\%$ 以下、更优选为 $0.1\text{mol}\%$ 以上且 $1.2\text{mol}\%$ 以下。

[0065] 热处理工序

[0066] 在热处理工序中,例如以 $100^\circ\text{C}$ 以上且 $450^\circ\text{C}$ 以下的温度对混合物进行热处理,得到正极活性物质。热处理的温度可以为 $200^\circ\text{C}$ 以上且 $400^\circ\text{C}$ 以下、优选可以为 $220^\circ\text{C}$ 以上且 $350^\circ\text{C}$ 以下、更优选可以为 $250^\circ\text{C}$ 以上且 $350^\circ\text{C}$ 以下。通过使热处理温度高于干燥处理温度,有时会使充放电容量进一步提高。热处理的气体氛围可以为含氧气体氛围,也可以为大气中。热处理的时间例如为1小时以上且20小时以下,优选为5小时以上且10小时以下。需要说明的是,根据需要,可以对热处理工序中得到的热处理物实施破碎处理、分级处理等。

[0067] 有时会在清洗工序后的第二粒子的表面附近形成锂缺损区域,在锂缺损区域,有时会阻碍锂离子的脱出嵌入。然而可认为,通过在清洗工序后的第二粒子中混合硼化合物并进行热处理,可补偿锂缺损,从而可抑制锂离子的脱出嵌入的阻碍,提高充放电特性及循环特性。

[0068] [正极活性物质]

[0069] 正极活性物质包含由多个初级粒子聚集而成的次级粒子,所述初级粒子含有锂过渡金属复合氧化物,该锂过渡金属复合氧化物具有层状结构、且其组成中的镍的摩尔数相对于除锂以外的金属的总摩尔数之比为 $0.7$ 以上且小于 $1$ 。在初级粒子的表面的至少一部分附着有包含硼的化合物。另外,在次级粒子的晶界的至少一部分存在有包含钠的化合物。而且,对次级粒子的断面中的任意3个区域的硼元素的检测量的标准偏差 $\sigma_1$ 除以检测量的平均值 $t_1$ 而得到的值( $\sigma_1/t_1$ )、即变动系数(CV)小于 $0.18$ 。

[0070] 通过使正极活性物质包含由多个初级粒子聚集而成的次级粒子而构成,并使该初级粒子含有锂过渡金属复合氧化物、且表面附着有包含硼的化合物,由此,在使用该正极活性物质构成的非水电解质二次电池中,充放电特性及循环特性提高。另外可认为,通过在次级粒子的晶界存在包含钠的化合物,可以使包含硼的化合物均匀地分布于次级粒子整体,从而实现良好的充放电特性及循环特性。正极活性物质可以通过上述的正极活性物质的制造方法而有效地制造。

[0071] 正极活性物质粒子的断面中的硼元素的检测量的变动系数优选小于 $0.18$ ,更优选为 $0.15$ 以下,进一步优选为 $0.14$ 以下,特别优选为 $0.13$ 以下。变动系数的下限例如为 $0.04$ 以上。硼元素的检测量的变动系数为给定值以下被认为表示硼化合物均匀地分布于正极活性物质粒子的整体。

[0072] 对于在变动系数的计算中使用的硼元素检测量的平均值而言,在构成正极活性物质的次级粒子的任意断面选择任意3个区域,以各区域中的检测量的算术平均的形式进行计算。硼元素检测量的标准偏差可根据得到的平均值与各区域中的检测量而计算。正极活性物质粒子的断面中的硼元素检测量可以使用例如二次离子质谱分析装置(SIMS)来测定。

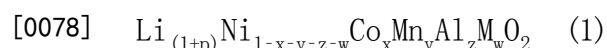
[0073] 待检测硼元素的区域可以从例如正极活性物质粒子的断面中的表面附近的区域(表面部)、中心部附近的区域(中心部)、及表面部与中心部的中间的区域(中层部)中选择。另外,可以从表面部、中层部及中心部分别选择多个区域,将这多个区域中的检测量的算术平均作为表面部、中层部及中心部的检测量。

[0074] 构成初级粒子的锂过渡金属复合氧化物的组成中的镍的摩尔数相对于除锂以外的金属的总摩尔数之比为0.7以上且小于1、优选为0.7以上且0.95以下、更优选为0.8以上且0.95以下、进一步优选为0.9以上且0.95以下。在含有镍的摩尔数之比大的锂过渡金属复合氧化物的正极活性物质中,可以实现更好的充放电特性及循环特性。锂过渡金属复合氧化物的组成例如可以通过电感耦合等离子体发射光谱分析装置来测定。

[0075] 锂过渡金属复合氧化物可以在其组成中含有钴。在锂过渡金属复合氧化物含有钴的情况下,钴的摩尔数相对于除锂以外的金属的总摩尔数之比例如大于0且为0.3以下,优选为0.02以上且0.2以下。锂过渡金属复合氧化物也可以含有锰。在锂过渡金属复合氧化物含有锰的情况下,锰的摩尔数相对于除锂以外的金属的总摩尔数之比例如大于0且为0.3以下,优选大于0且为0.15以下。锂过渡金属复合氧化物也可以含有铝。在锂过渡金属复合氧化物含有铝的情况下,铝的摩尔数相对于除锂以外的金属的总摩尔数之比例如大于0且为0.1以下,优选大于0且为0.05以下,更优选为0.01以上且0.04以下。

[0076] 在锂过渡金属复合氧化物含有镍、和钴、和锰及铝中的至少一者的情况下,镍、和钴、和锰及铝的含有比Ni/Co/(Mn+Al)以摩尔基准计可以设为例如8/1/1、8/1/(0.5+0.5)等。

[0077] 锂过渡金属复合氧化物可以具有例如下述式(1)表示的组成。



[0079] 式中,满足 $-0.05 \leq p \leq 0.2$ 、 $0 < x+y+z+w \leq 0.3$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$ 、 $0 \leq w \leq 0.03$ 。M为选自Zr、Ti、Mg、Ta、Nb、Mo及W中的至少一种。

[0080] 式(1)中,从输出特性的方面出发,p优选为-0.02以上、或0.02以上。另外,p优选为0.12以下、或0.06以下。x优选为 $0 < x \leq 0.3$ 、更优选为 $0.02 \leq x \leq 0.2$ 。y优选为 $0 < y \leq 0.3$ 、更优选为 $0 < y \leq 0.15$ 。z优选为 $0 < z \leq 0.1$ 、更优选为 $0 < z \leq 0.05$ 、进一步优选为 $0.01 \leq z \leq 0.04$ 。

[0081] 在初级粒子的表面的至少一部分附着有包含硼的化合物。作为包含硼的化合物,可列举例如偏硼酸锂( $\text{LiBO}_2$ )等。另外,包含硼的化合物也可以与锂过渡金属复合氧化物形成复合物。对于正极活性物质中的包含硼的化合物的含量而言,以硼元素的摩尔数相对于锂过渡金属复合氧化物中除锂以外的金属的总摩尔数的比率计,例如为0.1mol%以上且2mol%以下,优选为0.1mol%以上且1.5mol%以下。正极活性物质中的硼的含量例如可以通过电感耦合等离子体发射光谱分析装置来测定。

[0082] 在次级粒子晶界的至少一部分存在有包含钠的化合物。作为包含钠的化合物,可列举例如硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )等。正极活性物质中的包含钠的化合物的含量以钠元素换算,例如

为100ppm以上且1400ppm以下、优选为150ppm以上且1300ppm以下、更优选为150ppm以上且1200ppm以下、进一步优选为200ppm以上且1000ppm以下、特别优选为300ppm以上且1000ppm以下。正极活性物质中的钠元素的含量例如可以通过电感耦合等离子体发射光谱分析装置来测定。

[0083] 正极活性物质的比表面积例如为 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,优选为 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。正极活性物质的比表面积通过BET法来测定。

[0084] 正极活性物质通过应用于非水电解质二次电池的正极,从而可以构成可以实现优异的循环特性的非水电解质二次电池。正极活性物质可以包含于配置在集电体上的正极活性物质层中而构成正极。即,本发明包括包含上述正极活性物质的非水电解质二次电池用电极及具备该电极的非水电解质二次电池。

[0085] [非水电解质二次电池用电极]

[0086] 非水电解质二次电池用电极具备:集电体、和配置于集电体上且含有上述的正极活性物质或通过上述制造方法制造的正极活性物质的正极活性物质层。具备这样的电极的非水电解质二次电池可以实现优异的循环特性,

[0087] 正极活性物质层的密度例如可以为 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $3.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、优选为 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $3.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、更优选为 $3.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、进一步优选为 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。活性物质层的密度可以用活性物质层的质量除以活性物质层的体积而计算。在此,活性物质层的密度可以通过在集电体上赋予后述的电极组合物之后进行加压来调整。

[0088] 作为集电体的材质,可列举例如:铝、镍、不锈钢等。正极活性物质层可以通过在集电体上涂布将上述正极活性物质、导电材料、粘结剂等与溶剂一起混合而得到的电极组合物并进行干燥处理、加压处理等而进行。作为导电材料,可列举例如:天然石墨、人造石墨、乙炔黑等。作为粘结剂,可列举例如:聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚酰胺丙烯酸树脂等。作为溶剂,可举出N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。

[0089] [非水电解质二次电池]

[0090] 非水电解质二次电池具备上述非水电解质二次电池用电极。非水电解质二次电池除非水电解质二次电池用电极以外,还可具备非水二次电池用负极、非水电解质、隔板等而构成。关于非水电解液二次电池中的负极、非水电解质、隔板等,可以适宜使用记载于例如日本特开2002-075367号公报、日本特开2011-146390号公报、日本特开2006-12433号公报(将它们的公开内容整体作为参照引入本说明书)等中的非水电解质二次电池用的材料。

[0091] 实施例

[0092] 以下,对本发明的实施例进行说明,但本发明不限于这些实施例。需要说明的是,体积平均粒径使用了通过激光散射法得到的体积分布中从小粒径侧起体积累积值达到50%的值。具体而言,使用激光衍射式粒径分布装置(MALVERN Inst.MASTERSIZER 2000)测定了体积平均粒径。比表面积使用BET比表面积测定装置(Mountech公司制:Macorb)并通过利用了氮气的气体吸附法(1点法)进行测定。对于碱成分的测定而言,将正极活性物质加入纯水中,用硫酸滴定溶出的锂,测定至第二中和点。将用硫酸中和后的碱成分的量作为氢氧化锂(LiOH)含量。对于组成,使用电感耦合等离子体发射光谱分析装置(ICP-AES; PerkinElmer公司制)进行了测定。硫酸量使用ICP-AES(HITACHI公司制)进行了测定。钠量

(Na量)使用原子吸光分析装置(AAS;HITACHI公司制)进行了测定。

[0093] [实施例1]

[0094] 前体准备工序

[0095] 通过共沉淀法得到了二次粒子的体积平均粒径为 $20\mu\text{m}$ 、且具有 $(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ 表示的组成的复合氧化物粒子。

[0096] 合成工序

[0097] 将得到的复合氧化物粒子、氢氧化锂以及氢氧化铝混合,使得以摩尔比计达到 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}):\text{Al}=1.10:0.97:0.03$ ,得到了原料混合物。在大气中对得到的原料混合物进行了热处理。热处理在第一温度 $450^\circ\text{C}$ 下进行3小时,在第二温度 $680^\circ\text{C}$ 下进行了4小时。热处理后进行分散处理,得到了锂过渡金属复合氧化物的组成为 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 的第一粒子。

[0098] 清洗工序

[0099] 将得到的第一粒子添加于以使钠离子浓度达到 $0.469\text{mol/L}$ 的方式制备的硫酸钠水溶液中,制成了固体成分浓度45质量%的浆料。固体成分浓度通过第一粒子的质量/(第一粒子的质量+清洗液的质量)而求出。将该浆料搅拌了30分钟后,用漏斗进行脱水,以滤饼的形式分离。将分离后的滤饼在 $150^\circ\text{C}$ 下干燥10小时,得到了作为清洗粒子的第二粒子。

[0100] 混合工序

[0101] 相对于得到的第二粒子中所含的锂过渡金属复合氧化物的除锂以外的金属的总摩尔数,添加以硼元素计为 $1\text{mol}\%$ 的量的原硼酸,进行混合搅拌,得到了混合物。

[0102] 热处理工序

[0103] 将得到的混合物在大气中于 $250^\circ\text{C}$ 进行了10小时的热处理,得到了含有目标的锂过渡金属复合氧化物的正极活性物质E1。

[0104] [实施例2]

[0105] 以使钠离子浓度达到 $0.156\text{mol/L}$ 的方式制备了清洗工序中的硫酸钠水溶液,除此以外,与实施例1同样地得到了正极活性物质E2。

[0106] [实施例3]

[0107] 将清洗工序中的硫酸钠水溶液变更为氢氧化钠水溶液,除此以外,与实施例1同样地得到了正极活性物质E3。

[0108] [比较例1]

[0109] 使用纯水来代替清洗工序中的硫酸钠水溶液,使浆料的固体成分浓度为42质量%,除此以外,与实施例1同样地得到了正极活性物质C1。

[0110] [比较例2]

[0111] 使用以使锂离子浓度达到 $0.469\text{mol/L}$ 的方式制备的硫酸锂水溶液来代替清洗工序中的硫酸钠水溶液,使浆料的固体成分浓度为32质量%,除此以外,与实施例1同样地得到了正极活性物质C2。

[0112] [循环特性评价1]

[0113] 对于实施例1~3以及比较例1及2中得到的正极活性物质,如下所述地评价了循环特性。

[0114] 正极的制作

[0115] 将96.5质量份的正极活性物质、65质量份的SUPER-C(TIMICAL公司制)、2质量份的PVDF(聚偏氟乙烯)分散、溶解于NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮),制备了正极浆料。将得到的正极浆料涂布于由铝箔制成的集电板并干燥后,用辊压机以使正极活性物质层的密度达到 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的方式进行压缩成型,以使尺寸达到 $15\text{cm}^2$ 的方式进行裁切,得到了正极。

[0116] 非水电解液的制作

[0117] 将EC(碳酸亚乙酯)、DMC(碳酸二甲酯)以及EMC(碳酸甲乙酯)以体积比率3:4:3进行混合,制成混合溶剂。在得到的混合溶剂中溶解六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ ),并使其浓度达到 $1\text{mol}/\text{L}$ ,得到了非水电解液。

[0118] 评价用电池的组装

[0119] 在上述正极的集电体上安装引线电极后,以 $120^\circ\text{C}$ 进行了真空干燥。在干燥箱内将由多孔聚乙烯制成的隔板配置于正极,收纳于袋状的层压封装件。收纳后,以 $60^\circ\text{C}$ 进行真空干燥,将吸附于各构件的水分除去。真空干燥后,在氩气箱内,使密合于SUS板的Li箔与上述隔板所覆盖的正极集电体对置,嵌入层压封装件内。向层压封装件内部注入上述的非水电解液并进行密封,得到了层压型的非水电解液二次电池作为评价用电池。

[0120] 老化

[0121] 对得到的评价用电池进行了一次由充电电压 $4.25\text{V}$ (对电极Li)、充电电流 $0.2\text{C}$ ( $1\text{C} \equiv$ 以1小时结束放电的电流)下的恒压恒流充电、和放电电压 $2.75\text{V}$ (对电极Li)、放电电流 $0.2\text{C}$ 的恒流放电构成的充放电。

[0122] 容量保持率的测定

[0123] 老化后,将充电电压 $4.25\text{V}$ (对电极Li)、充电电流 $0.3\text{C}$ 下的恒压恒流充电、和放电电压 $2.75\text{V}$ (对电极Li)、放电电流 $0.3\text{C}$ 下的恒流放电作为1个循环,在 $45^\circ\text{C}$ 恒定温度下测定了各循环后的放电容量。将n个循环后的放电容量 $\text{Ed}(n)$ 相对于1个循环后的放电容量 $\text{Ed}(1)$ 之比( $\equiv \text{Ed}(n)/\text{Ed}(1)$ )作为n循环后的容量保持率 $\text{Rs}(n)$ ,其中,以循环数 $n=30$ 进行。将评价结果示于表1。

[0124] [表1]

[0125]

	制作条件							第二粒子的 比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	LiOH 含量 (质量%)	硫酸量 (质量%)	Na量 (ppm)	容量 保持率 (%)	
	组成				原硼酸 (mol%)	清洗液							浆料浓度 (质量%)
	Li	Ni	Co	Al		溶质	Na <sup>+</sup> 浓度 (mol/L)						
实施例1	1.03	0.92	0.05	0.03	1.0	硫酸钠	0.469	45	1.31	0.52	0.2	710	93
实施例2	1.03	0.92	0.05	0.03		硫酸钠	0.156	45	1.51	0.57	0.11	230	91
实施例3	1.03	0.92	0.05	0.03		硫酸钠	0.469	45	1.34	0.47	0.06	980	97
比较例1	1.03	0.92	0.05	0.03		—	—	42	1.8	0.56	0.07	20	83
比较例2	1.03	0.92	0.05	0.03		硫酸锂	—	32	1.49	0.61	0.19	20	87

[0126] 如表1所示,使用用钠盐水溶液进行清洗、混合硼化合物并进行热处理而得到的实施例1~3的正极活性物质E1~E3构成的评价用电池的循环特性优异。比较例1的正极活性物质C1的第二粒子的比表面积大。可认为这是由于例如使用纯水进行了清洗。另外,使用正极活性物质C1构成的评价用电池的容量保持率低,电池性能差。比较例2的正极活性物质C2的第二粒子的比表面积比较例1小。可认为这是由于例如用硫酸锂水溶液进行了清洗。另

外,使用正极活性物质C2构成的评价用电池的容量保持率低,电池性能差。

[0127] [实施例4]

[0128] 前体准备工序

[0129] 通过共沉淀法得到了体积平均粒径为 $18\mu\text{m}$ 、具有以 $(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})\text{O}_3$ 表示的组成的复合氧化物粒子。

[0130] 合成工序

[0131] 将合成工序中的混合比变更为 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}):\text{Al}=1.10:0.96:0.04$ ,将第二温度变更为 $745^\circ\text{C}$ ,除此以外,与实施例1同样地得到了第一粒子。

[0132] 清洗工序

[0133] 以使钠离子浓度达到 $0.313\text{mol/L}$ 的方式制备清洗工序中的硫酸钠水溶液,使固体成分浓度为40质量%,除此以外,与实施例1同样地得到了第二粒子。

[0134] 混合工序

[0135] 将混合工序中的硼酸添加量设为,使得相对于第二粒子中所含的锂过渡金属复合氧化物的除锂以外的金属的总摩尔数,以硼元素计为 $0.3\text{mol}\%$ ,除此以外,与实施例1同样地得到了正极活性物质E4。

[0136] [比较例3]

[0137] 使用纯水来代替清洗工序中的硫酸钠水溶液,使固体成分浓度为45质量%,除此以外,与实施例4同样地得到了正极活性物质C3。

[0138] [比较例4]

[0139] 使用以使锂离子浓度达到 $0.313\text{mol/L}$ 的方式制备的硫酸锂水溶液来代替清洗工序中的硫酸钠水溶液,除此以外,与实施例4同样地得到了正极活性物质C4。

[0140] 对于实施例4以及比较例3及4中得到的正极活性物质,与循环特性评价1同样地进行了评价。将评价结果示于表2。

[0141] [表21]

[0142]

	制作条件							第二粒子的 比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	LiOH 含量 (质量%)	硫酸量 (质量%)	Na量 (ppm)	容量 保持率 (%)	
	组成				原硼酸 (mol%)	水洗溶液							浆料浓度 (质量%)
	Li	Ni	Co	Al		溶质	Na <sup>+</sup> 浓度 (mol/L)						
实施例4	1.02	0.82	0.14	0.04	0.3	硫酸钠	0.313	40	1.08	0.28	0.14	350	96
比较例3	1.02	0.82	0.14	0.04		-	-	45	1.51	0.27	0.07	30	90
比较例4	1.02	0.82	0.14	0.04		硫酸锂	-	40	1.15	0.30	0.15	30	89

[0143] 如表2所示,由比较例3及4的正极活性物质C3及C4构成的评价用电池与由用钠盐水溶液进行了清洗的实施例4的正极活性物质E4构成的评价用电池相比,容量保持率低,电池性能差。

[0144] [实施例5]

[0145] 前体准备工序

[0146] 通过共沉淀法得到了体积平均粒径为 $22\mu\text{m}$ 、具有 $(\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03})\text{O}_3$ 表示的组成的复合氧化物粒子。

[0147] 合成工序

[0148] 将合成工序中的混合比变更为 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}):\text{Al}=1.12:0.98:0.02$ ,将第二温度

变更为730℃,除此以外,与实施例1同样地得到了第一粒子。

[0149] 清洗工序

[0150] 与实施例1同样地使用以使钠离子浓度达到0.469mol/L的方式制备的硫酸钠水溶液对第一粒子进行清洗,得到了第二粒子。

[0151] 混合工序

[0152] 将混合工序中的硼酸添加量设为,使得相对于第二粒子中所含的锂过渡金属复合氧化物的除锂以外的金属的总摩尔数,以硼元素计为0.5mol%,并且添加氧化钨、使其相对于第二粒子中所含的锂过渡金属复合氧化物的除锂以外的金属的总摩尔数达到0.3mol%,除此以外,与实施例1同样地得到了混合物。

[0153] 热处理工序

[0154] 与实施例1同样地对混合物进行热处理,得到了正极活性物质E5。

[0155] [比较例5]

[0156] 使用纯水代替清洗工序中的硫酸钠水溶液,使浆料的固体成分浓度为37质量%,除此以外,与实施例5同样地得到了正极活性物质C5。

[0157] [比较例6]

[0158] 使用以使锂离子浓度达到0.469mol/L的方式制备的硫酸锂水溶液来代替清洗工序中的硫酸钠水溶液,使浆料的固体成分浓度为28质量%,除此以外,与实施例5同样地得到了正极活性物质C6。

[0159] [循环特性评价2]

[0160] 对于实施例5以及比较例5及6中得到的正极活性物质,如下所述地评价了循环特性。

[0161] 正极活性物质的制备

[0162] 准备了包含经过使用了硫酸钠水溶液的清洗工序而得到的锂过渡金属复合氧化物的正极活性物质A,所述锂过渡金属复合氧化物的体积平均粒径为4.5μm,且具有 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.835}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 表示的组成。将实施例5及比较例5~6中得到的正极活性物质E5、C5及C6、与正极活性物质A以使重量比达到7:3的方式分别混合,制备了评价用的混合正极活性物质。

[0163] 正极的制作

[0164] 将92质量份的上述中得到的混合正极活性物质、3质量份的乙炔黑、及5质量份的PVDF(聚偏氟乙烯)分散、溶解于NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮),制备了正极浆料。将得到的正极浆料涂布于由铝箔制成的集电板并使其干燥后,用辊压机以使正极活性物质层的密度达到 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的方式进行压缩成型,以使尺寸达到 $15\text{cm}^2$ 的方式进行裁切,得到了正极。

[0165] 负极的制作

[0166] 将97.5质量份的人造石墨、1.5质量份的CMC(羧甲基纤维素)、及1.0质量份的SBR(苯乙烯丁二烯橡胶)分散于水中,制备了负极浆料。将得到的负极浆料涂布于铜箔并使其干燥,进一步进行压缩成型,得到了负极。

[0167] 非水电解液的制作

[0168] 将EC(碳酸亚乙酯)与EMC(碳酸甲乙酯)以体积比率3:7进行混合,作制成混合溶剂。在得到的混合溶剂中溶解六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ ),并使其浓度达到1mol/L,得到了非水电



解液。

[0169] 评价用电池的组装

[0170] 评价用电池的组装与循环特性评价1同样地实施。具体而言,在上述正极和负极的集电体上分别安装引线电极后,于120℃进行了真空干燥。接下来,在正极与负极之间配置上述隔板,将它们收纳于袋状的层压封装件。收纳后,以60℃真空干燥,将吸附于各构件的水分除去。真空干燥后,向层压封装件内注入非水电解液,进行密封,得到了作为评价用电电池的层压型的非水电解液二次电池。

[0171] 老化

[0172] 对得到的评价用电池进行了一次由充电电压4.2V(对电极C)、充电电流0.1C下的恒压恒流充电、和放电电压2.75V(对电极C)、放电电流0.2C的恒流放电构成的充放电。然后,将充电电流变更为0.2C,进行两次充放电,使非水电解液与正极及负极融合。

[0173] 将放电容量保持率测定变更为充电电压4.2V(对电极C)、放电电压2.75V(对电极C)、循环数 $n=100$ ,除此以外,与循环特性1同样地进行了测定。将评价结果示于表3。

[0174] [表3]

	制作条件										第二粒子的 比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	LiOH 含量 (质量%)	硫酸量 (质量%)	Na量 (ppm)	容量 保持率 (%)
	组成					氧化钨 (mol%)	原硼酸 (mol%)	清洗液		浆料浓度 (质量%)					
	Li	Ni	Co	Mn	Al			溶质	Na <sup>+</sup> 浓度 (mol/L)						
实施例5	1.04	0.86	0.09	0.03	0.02	0.3	0.5	硫酸钠	0.469	45	1.17	0.31	0.14	710	94
比较例5	1.03	0.86	0.09	0.03	0.02			-	-	37	1.47	0.34	0.04	20	90
比较例6	1.04	0.86	0.09	0.03	0.02			硫酸锂	-	28	1.22	0.38	0.20	20	92

[0176] [硼元素分布的评价]

[0177] 对于实施例5以及比较例5及6中得到的正极活性物质,评价了粒子内部中的硼元素分布。具体而言,与上述同样地制作正极,对于得到的正极,使用离子铣削装置IM400PLUS(HITACHI公司制),在真空条件下进行加工,得到了正极活性物质粒子的断面样品。加工中使用Ar束,加工时间以1小时进行。使用双聚焦扇形磁场型质谱分析装置(NanoSIMS 50L;Kameka公司制)测定得到的断面样品中的正极活性物质粒子的断面中各元素的检测量。将一次离子种设为 $\text{Cs}^+$ ,将一次加速电压设为8kV,对试样台施加-8kV,对样品照射 $\text{Cs}^+$ ,由此测定了作为二次离子的 $\text{BO}^{2-}$ (质量数42.97)的信号。基于测定的信号的强度制成了断面图像。将示出实施例5中得到的正极活性物质粒子中的 $\text{BO}^{2-}$ 分布的图像的一例示于图1,将示出比较例5中得到的正极活性物质粒子中的 $\text{BO}^{2-}$ 分布的图像的一例示于图2,将示出比较例6中得到的正极活性物质粒子中的 $\text{BO}^{2-}$ 分布的图像的一例示于图3。

[0178] 使用图像分析软件(OpenMIMS ImageJ Plugin),根据得到的图像数据,在粒子表面部附近的区域(表面部)、粒子中层部的区域(中层部)、及粒子中心部附近的区域(中心部),通过分析计算了 $\text{BO}^{2-}$ 的检测量。在各实施例、比较例中,对3个正极活性物质粒子分别从表面部、中层部及中心部中选择2区域进行分析。对于各区域,以相对于粒子的中心分别大致对称的方式从横穿粒子断面的直线上选择,各区域的面积为约 $1.5 \times 10^{-11} \text{m}^2$ 。需要说明的是,对于中心部的2个区域,以连续的1个区域的形式选择。表面部及中层部中的 $\text{BO}^{2-}$ 的检测量以对各2个区域的算术平均的形式计算。根据得到的检测量,计算出正极活性物质的粒子内部的表面部、中层部及中心部的3区域中的 $\text{BO}^{2-}$ 的检测量的算术平均值 $t_1$ 、标准偏差 $\sigma_1$ 、及

变动系数(CV; $\sigma_1/t_1$ )。此时,标准偏差 $\sigma_1$ 使用EXCEL的STDEV.P函数进行计算。对于该变动系数CV,将实施例、比较例的各3个粒子的算术平均的结果示于表4,将该结果视为硼元素的分布而进行了评价。

[0179] [表4]

[0180]		$\sigma_1/t_1$
	实施例5	0.12
	比较例5	0.18
	比较例6	0.21

[0181] 如表3及表4所示,比较例5和比较例6中得到的正极活性物质与用钠盐水溶液进行了清洗的实施例5相比,容量保持率低,电池性能差。另外,与实施例5相比,包含硼的化合物并未均匀地分布至粒子内部。可认为这是由于例如在正极活性物质粒子的晶界不存在钠。

[0182] [实施例6]

[0183] 前体准备工序

[0184] 通过共沉淀法得到了体积平均粒径为 $4\mu\text{m}$ 、以 $(\text{Ni}_{0.885}\text{Co}_{0.115})\text{O}_3$ 表示的复合氧化物粒子。

[0185] 合成工序

[0186] 将合成工序中的混合比变更为 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}):\text{Al}=1.10:0.97:0.03$ ,将第二温度变更为 $690^\circ\text{C}$ ,除此以外,与实施例1同样地实施,得到了第一粒子。

[0187] 清洗工序

[0188] 以使钠离子浓度达到 $0.156\text{mol/L}$ 的方式制备了清洗工序中的硫酸钠水溶液,除此以外,与实施例1同样地实施,得到了第二粒子。

[0189] 混合工序

[0190] 使得混合工序中的硼酸添加量以硼元素计,相对于第二粒子中所含的锂过渡金属复合氧化物的除锂以外的金属的总摩尔数为 $0.1\text{mol}\%$ ,除此以外,与实施例1同样地得到了正极活性物质E6。

[0191] [比较例7]

[0192] 使用以使锂离子浓度达到 $0.156\text{mol/L}$ 的方式制备的硫酸锂水溶液来代替清洗工序中的硫酸钠水溶液,使浆料的固体成分浓度为30质量%,除此以外,与实施例6同样地得到了正极活性物质C7。

[0193] 对于实施例6及比较例7中得到的正极活性物质,如下所述地评价了循环特性。

[0194] 准备了含有经过使用了硫酸钠水溶液的清洗工序而得到的锂过渡金属复合氧化物的正极活性物质B,该锂过渡金属复合氧化物的体积平均粒径为 $22\mu\text{m}$ ,且具有 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 表示的组成。将实施例6及比较例7中得到的正极活性物质E6及C7分别以与上述正极活性物质B的重量比达到3:7的方式进行混合,得到了评价用的混合正极活性物质,除此以外,与循环特性评价2同样地进行了评价。将评价结果示于表5。

[0195] [表5]

[0196]

	制作条件							第二粒子的 比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	LiOH 含量 (质量%)	硫酸量 (质量%)	Na量 (ppm)	容量 保持率 (%)	
	组成				原硼酸 (mol%)	水洗溶液							浆料浓度 (质量%)
	Li	Ni	Co	Al		溶质	Na <sup>+</sup> 浓度 (mol/L)						
实施例6	1.03	0.86	0.11	0.03	0.1	硫酸钠	0.156	45	2.15	0.36	0.15	410	96
比较例7	1.03	0.86	0.11	0.03		硫酸锂	-	30	2.16	0.37	0.28	40	95

[0197] 如表5所示,比较例7中得到的正极活性物质与实施例6相比,容量保持率低,电池性能差。

[0198] [电阻增加率评价]

[0199] 对于包含通过与实施例5以及比较例5及6同样的制造方法得到的正极活性物质的正极,如下所述地评价了电阻增加率。

[0200] [实施例7]

[0201] 正极活性物质的制备

[0202] 通过与实施例5同样的制造方法制备了评价用的正极活性物质。

[0203] 正极的制作

[0204] 将92质量份的上述中得到的正极活性物质、3质量份的乙炔黑、及5质量份的PVDF(聚偏氟乙烯)分散、溶解于NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮),制备了正极浆料。将得到的正极浆料涂布于由铝箔制成的集电极,进行干燥后,用辊压机以使正极活性物质层的密度达到2.8g/cm<sup>3</sup>的方式进行压缩成型,以使尺寸达到15cm<sup>2</sup>的方式裁切,得到了实施例7的正极。需要说明的是,正极活性物质层的密度通过用正极活性物质层的质量除以正极活性物质层的体积而计算,该正极活性物质层的体积是使用千分尺对正极活性物质层的厚度进行计算而得到的。

[0205] 评价用电池的组装

[0206] 使用了上述中得到的正极,除此以外,通过与循环特性评价2同样的方法得到了评价用电池。

[0207] [实施例8]

[0208] 以使正极活性物质层的密度达到3.3g/cm<sup>3</sup>的方式进行压缩成型,除此以外,与实施例7同样地得到了实施例8的正极。接下来,除了使用该正极以外,与实施例7同样地得到了评价用电池。

[0209] [实施例9]

[0210] 以使正极活性物质层的密度达到3.5g/cm<sup>3</sup>的方式进行压缩成型,除此以外,与实施例7同样地得到了实施例9的正极。接下来,除了使用该正极以外,与实施例7同样地得到了评价用电池。

[0211] [实施例10]

[0212] 以使正极活性物质层的密度达到3.7g/cm<sup>3</sup>的方式进行压缩成型,除此以外,与实施例7同样地得到了实施例10的正极。接下来,除了使用该正极以外,与实施例7同样地得到了评价用电池。

[0213] [比较例8]

[0214] 作为正极活性物质,使用了利用比较例5的制造方法得到的正极活性物质,除此以

外,与实施例7同样地得到了正极。接下来,除了使用该正极以外,与实施例7同样地得到了评价用电池。

[0215] [比较例9]

[0216] 以使正极活性物质层的密度达到 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的方式进行压缩成型,除此以外,与比较例8同样地得到了比较例9的正极。接下来,除了使用该正极以外,与实施例7同样地得到了评价用电池。

[0217] [比较例10]

[0218] 以使正极活性物质层的密度达到 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的方式进行压缩成型,除此以外,与比较例8同样地得到了比较例10的正极。接下来,除了使用该正极以外,与实施例7同样地得到了评价用电池。

[0219] [比较例11]

[0220] 以使正极活性物质层的密度达到 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ 的方式进行压缩成型,除此以外,与比较例8同样地得到了比较例11的正极。接下来,除了使用该正极以外,与实施例7同样地得到了评价用电池。

[0221] [比较例12]

[0222] 作为正极活性物质,使用了利用比较例6的制造方法得到的正极活性物质,除此以外,与实施例7同样地得到了正极。接下来,除了使用该正极以外,与实施例7同样地得到了评价用电池。

[0223] [比较例13]

[0224] 以使正极活性物质层的密度达到 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的方式进行压缩成型,除此以外,与比较例12同样地得到了比较例13的正极。接下来,除了使用该正极以外,与实施例7同样地得到了评价用电池。

[0225] [比较例14]

[0226] 以使正极活性物质层的密度达到 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的方式进行压缩成型,除此以外,与比较例12同样地得到了比较例14的正极。接下来,除了使用该正极以外,与实施例7同样地得到了评价用电池。

[0227] [比较例15]

[0228] 以使正极活性物质层的密度达到 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ 的方式进行压缩成型,除此以外,与比较例12同样地得到了比较例15的正极。接下来,除了使用该正极以外,与实施例7同样地得到了评价用电池。

[0229] 老化

[0230] 对得到的评价用电池进行了1次由充电电压 $4.2\text{V}$ (对电极C)、充电电流 $0.1\text{C}$ 下的恒压恒流充电、与放电电压 $2.75\text{V}$ (对电极C)、放电电流 $0.2\text{C}$ 的恒流放电构成的充放电。然后,将充电电流变更为 $0.2\text{C}$ ,进行两次充放电,使非水电解液与正极及负极融合。

[0231] 交流阻抗的测定

[0232] 老化后,以充电电压 $4.2\text{V}$ 、充电电流 $0.2\text{C}$ 下的恒压恒流充电充电至充电率达到(SOC)100%为止。使用阻抗测定装置(1470E及1455A、均为SOLARTRON公司制),通过交流阻抗法在 $1\text{MHz} \sim 0.1\text{Hz}$ 的范围内进行电阻测定,得到了奈奎斯特图。在上述的电阻测定之后,以放电电压 $2.75\text{V}$ 、放电电流 $0.2\text{C}$ 进行恒流放电。接下来,将进行充电电压 $4.2\text{V}$ 、充电电流 $1\text{C}$

下的恒压恒流充电、和放电电压2.75V、放电电流1C下的恒流放电作为1个循环,将评价用电极在45°C恒定温度下进行了200个循环的充放电。200循环的充放电后,以充电电压4.2V、充电电流0.2C下的恒压恒流充电充电至SOC达到100%为止,使用上述阻抗测定装置同样地进行电阻测定,得到了奈奎斯特图。

[0233] 电阻增加率的计算

[0234] 基于得到的奈奎斯特图,组装图4的等效电路模型,进行了拟合计算。将通过测定得到的阻抗的圆弧成分的顶点频率高者作为来自负极的电阻,将顶点频率低者作为来自正极的电阻R。将循环前的来自正极的电阻值设为R(p),将循环后的来自正极的电阻值作为R(a),计算 $R(a)/R(p) \times 100(\%)$ 作为电阻增加率。接下来,如相对于实施例7的比较例8那样,以相同极板密度制作,以用清洗液清洗后的实施例或比较例中计算的电阻增加率除以用纯水清洗后的比较例中的电阻增加率,计算了相对电阻增加率。将用硫酸钠水溶液清洗后的实施例7~10、用硫酸锂水溶液清洗后的比较例12~15的评价结果示于表6。

[0235] [表6]

[0236]

	清洗液溶质	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	相对电阻 增加率
实施例7	硫酸钠	2.8	0.552
比较例12	硫酸锂	2.8	0.708
实施例8	硫酸钠	3.3	0.455
比较例13	硫酸锂	3.3	0.723
实施例9	硫酸钠	3.5	0.471
比较例14	硫酸锂	3.5	0.725
实施例10	硫酸钠	3.7	0.641
比较例15	硫酸锂	3.7	0.808

[0237] 如表6所示,无论在哪个极板密度下,包含经过使用了含有钠离子的水溶液的清洗工序得到的正极活性物质的实施例的正极中的相对电阻增加率均低,与循环后的输出相关的劣化得到了抑制。根据该结果确认到:不仅是容量保持率,在电阻方面,含有经过使用了含有钠离子的水溶液的清洗工序而得到的正极活性物质的非水电解质二次电池的特性也得到提高。

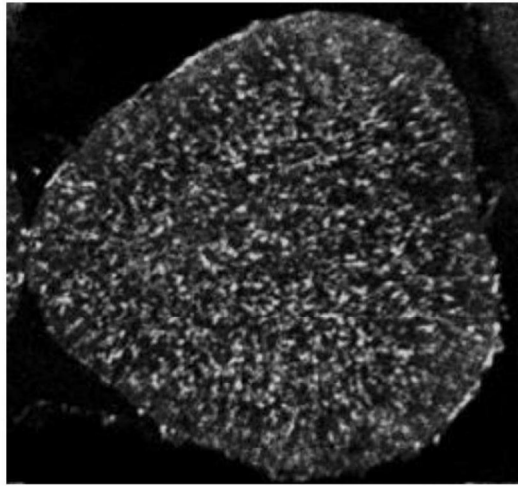


图1

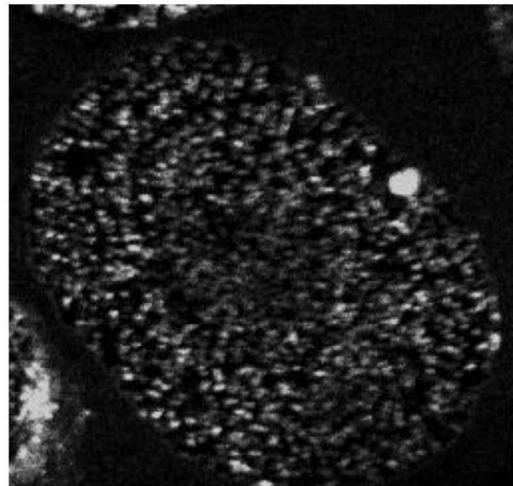


图2

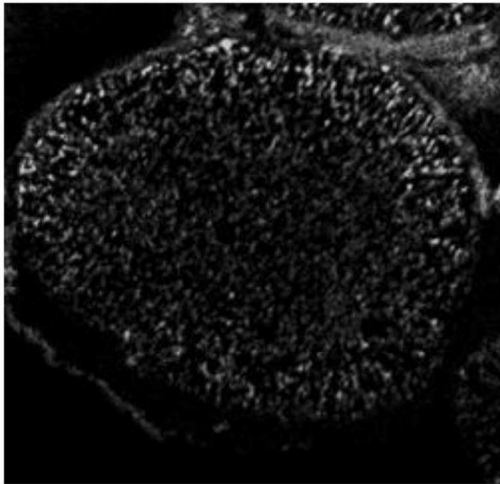


图3

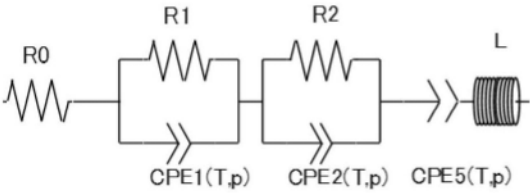


图4