



(10) 授权公告号 CN 107408689 B

(45) 授权公告日 2022. 05. 17

(21) 申请号 201680010123.0

(22) 申请日 2016.02.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107408689 A

(43) 申请公布日 2017.11.28

(30) 优先权数据
2015-029055 2015.02.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.08.14

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/054278 2016.02.15

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/133042 JA 2016.08.25

(73) 专利权人 户田工业株式会社

地址 日本广岛县

(72) 发明人 梶山亮尚 正木龙太 胁山刚
鹿岛彻也 藤野昌市 佐佐木修
松本和顺

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳

(51) Int.Cl.

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

审查员 吴靖

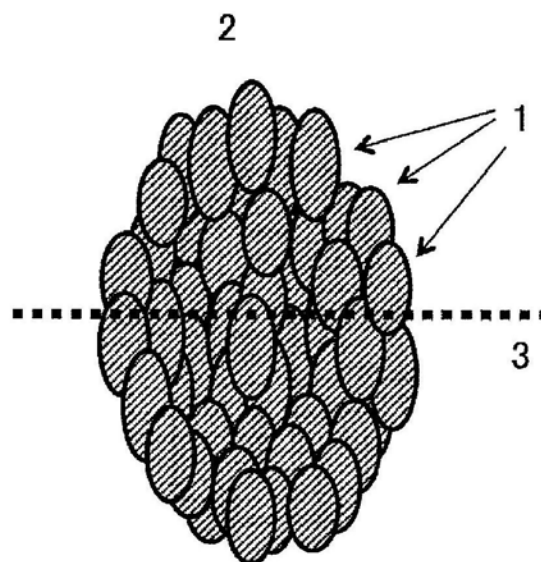
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池用正极活性物质及二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种相对于重复充放电性能、寿命特性优异的非水电解质二次电池用正极活性物质颗粒粉末、以及非水电解质二次电池。本发明涉及一种非水电解质二次电池用正极活性物质以及使用该正极活性物质的非水电解质二次电池,上述非水电解质二次电池用正极活性物质的特征在于,包含具有以 $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ ($1.0 \leq a \leq 1.15, 0 < x < 1, 0 < y < 1$) 表示的组成的锂过渡金属层状氧化物,上述正极活性物质通过一次颗粒的凝集而形成二次颗粒,该二次颗粒的截面的组成比 Li/Me ($\text{Me}=\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}$) 的变动系数为25%以下。



1. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,由以下步骤构成:

得到成为原料的球状的镍—钴—锰系复合化合物颗粒,得到该复合化合物颗粒和氢氧化锂以摩尔比计 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 为1.00~1.20的范围的混合物,将该混合物在含氧的气氛下、在600~900℃的温度进行烧成,在冷却中途在500~750℃且比烧成温度低的温度进行退火处理。

2. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,由以下步骤构成:

得到成为原料的球状的镍—钴—锰系复合化合物颗粒,得到该复合化合物颗粒和氢氧化锂以摩尔比计 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 为1.00~1.20的范围的混合物,将该混合物在含氧的气氛下、在600~900℃的温度进行烧成,在冷却中途在500~750℃且比烧成温度低的温度进行退火处理,之后进行破碎。

3. 一种由权利要求1或2所述的制造方法制得的非水电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于:

包含具有以 $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ 表示的组成的锂过渡金属层状氧化物,所述正极活性物质通过一次颗粒的凝集而形成二次颗粒,

该二次颗粒的截面的组成比 Li/Me 的变动系数为25%以下,其中, $1.0 \leq a \leq 1.15$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $\text{Me} = \text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}$,

该一次颗粒的平均粒径即微晶尺寸为100~600nm。

4. 如权利要求3所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于:

平均二次粒径为3.0~16 μm 。

5. 一种非水电解质二次电池,其特征在于:

使用权利要求3或4所述的非水电解质二次电池用正极活性物质。

非水电解质二次电池用正极活性物质及二次电池

技术领域

[0001] 本发明提供一种用于非水电解质二次电池的正极活性物质。具体而言,提供一种对于重复的充放电能够进行劣化少且稳定的充放电的正极活性物质。

背景技术

[0002] 近年来,AV设备、电脑等电子设备的便携化、无线化迅速进展,作为它们的驱动用电源,对小型、轻量且具有高能量密度的二次电池的要求升高。另外,近年来,从对地球环境的考虑出发,进行电动汽车、混合动力汽车的开发和实用化,作为大型用途,对耐久特性优异的锂离子二次电池的要求升高。在这样的状况下,重复的充放电寿命和输出特性优异的锂离子二次电池备受关注。

[0003] 作为针对这种需求的方案,通常采用对伴随充放电中的Li离子的插入脱离的电极活性物质和电解液的界面反应进行控制的方法。其一例为活性物质的各种表面处理,其效果已被证实。

[0004] 另外,以提高活性物质的输出和耐久性为目的,将活性物质的微晶微细化并且以它们的凝集体为行为单元的二次颗粒状的颗粒设计成为主流,显示效果。但是,作为这种以二次颗粒为行为单元的活性物质所特有的改良点,能够列举充放电中的凝集形态的崩解、即以粒界为起点的行为颗粒的破裂。这种破裂引起导电路径的减少、电极密度的降低,进而引起电池特性的急剧降低。因此,为了更进一步提高性能,需要克服由于这种结晶界面的剥离等而导致其特性缓慢受损的问题。

[0005] 对于以二次颗粒为行为单元的颗粒,作为着眼于控制形成于凝集系活性物质行为单元的内部的结晶粒界的组成的现有事例,报导有使被膜生成至凝集颗粒内部的结晶界面的示例。

[0006] 例如,作为具有Ni的层状氧化物正极活性物质的示例,可列举使Ti存在于粒界的物质(专利文献1)、使Nb存在的物质(专利文献2)、使含有Ti、Zr、Hf、Si、Ge、Sn的至少一种元素的化合物存在的物质(专利文献3)等。

[0007] 关于这样的粒界的组成设计,进行深入研究的结果,判明:仅通过使不同的化合物存在于粒界,很难说性能提高,反而,作为原料的Li成分的粒界析出成为电池寿命的阻碍因子。另外,这样的Li成分通过活性物质合成时的Li过剩添加或原料的混合不良导致的局部的Li偏析、或烧成中的Ni还原导致的热分解而产生。

[0008] 本发明着眼于如上所述的粒界的组成、特别是剩余Li成分,抑制以其为主要原因引起的粒界的电阻成分和其成长,以电池的高输出化和长寿命化为目标。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2012-28163号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2002-151071号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2007-317576号公报

发明内容

[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 提供一种用于非水电解质二次电池的正极活性物质。具体而言,对于持续升高的品质要求,特别是对于重复充放电性能,提供一种用于提高寿命特性的材料。

[0016] 即,仅通过上述专利文献1~3的技术,难以得到对于重复的充放电能够进行劣化少且稳定的充放电的正极。

[0017] 另外,专利文献1~3中,对粒界和结晶中的Li浓度变动没有提及。

[0018] 本发明着眼于粒界的组成,特别是着眼于剩余Li成分,抑制起因于该成分的粒界的电阻成分和其成长,以电池的高输出化和长寿命化为目标,其技术课题在于提供一种对于重复的充放电能够进行劣化更少且稳定的充放电的正极活性物质。

[0019] 用于解决课题的技术方案

[0020] 即,本发明为一种非水电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,包含具有以 $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ ($1.0 \leq a \leq 1.15, 0 < x < 1, 0 < y < 1$) 表示的组成的锂过渡金属层状氧化物,上述正极活性物质通过一次颗粒的凝集而形成二次颗粒,该二次颗粒的截面的组成比Li/Me (Me=Ni+Co+Mn)的变动系数为25%以下(本发明1)。

[0021] 另外,本发明为本发明1所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,平均二次粒径为 $3.0 \sim 16 \mu\text{m}$ (本发明2)。

[0022] 另外,本发明为本发明1或2所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,一次颗粒的平均粒径(微晶尺寸)为 $100 \sim 600 \text{nm}$ (本发明3)。

[0023] 另外,本发明为非水电解质二次电池,其使用本发明1~3中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质(本发明4)。

[0024] 另外,本发明为本发明1~3中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其包括以下步骤:得到成为原料的球状的镍—钴—锰系复合化合物颗粒,得到该复合化合物颗粒和氢氧化锂以摩尔比计Li/(Ni+Co+Mn)为 $1.00 \sim 1.20$ 的范围的混合物,将该混合物在含氧的气氛下、在 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 的温度进行烧成,不进行水洗处理,在 $500 \sim 750^\circ\text{C}$ 且比烧成温度低的温度进行退火处理(本发明5)。

[0025] 发明效果

[0026] 本发明的正极活性物质,由于使用该正极活性物质的非水电解质二次电池对于重复的充放电能够进行劣化少且稳定的充放电,因此,适合作为非水电解质二次电池用正极活性物质。

附图说明

[0027] 图1是在本发明中测定二次颗粒的截面的组成比时的概念图。

具体实施方式

[0028] 如下更详细地说明本发明的构成。

[0029] 本发明的正极活性物质为相对于作为本体主要成分的过渡金属的Li浓度的变动系数为25%以下、以化学式: $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ ($1.0 \leq a \leq 1.15, 0 < x < 1, 0 < y < 1$) 表示的层状氧化物。

[0030] 具有这种结晶结构的层状氧化物例如与 LiMn_2O_4 尖晶石氧化物那样的无限固溶体不同,Li的固溶区域极其小。因此,刚合成后的结晶中的Li与过渡元素(Me)之比(Li/Me)不会从1.0大大偏离。另一方面,在凝集行为颗粒的内部存在过渡金属的浓度低的部分时,意味着在此部分存在结晶粒界。本发明中,发现了Li/Me的变动由于这种粒界部分的Me浓度的降低和析出的Li而上升,目的在于控制其范围。通过本发明的Li/Me的变动系数为25%以下,Li/Me的变动少且抑制局部的组成的偏离,从而表示凝集颗粒的整体具有平均的组成。

[0031] 更优选的组成为在 $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ 中,a的范围(Li/Me)为1.0~1.15,更优选的a的范围为1.02~1.12,x的范围为0.1~0.8,y的范围为0.1~0.4,进一步更优选Ni、Co和Mn的比率为同比率($x=1/3, y=1/3$)、或 $x=0.5, y=0.2$ 。

[0032] 另外,本发明的正极活性物质也可以含有F、Mg、Al、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce等异种元素。

[0033] 就构成本发明的正极活性物质的锂过渡金属氧化物而言,Li/Me的变动系数为25%以下,由此,减少二次颗粒内部的初期电阻以及循环中途的电阻成分的生成,从而能够降低重复充放电的凝集形态的破裂和与其相伴的电池性能劣化。更优选的变动系数为20%以下,进一步更优选为18%以下。下限值为零。但是,关于下限值,在粒界的Li/Me低于结晶内部的Li/Me的情况下,不限于此。

[0034] 本发明的正极活性物质的平均二次粒径优选为 $3.0\sim 16\mu\text{m}$ 。上限值超过 $16\mu\text{m}$ 时,伴随充放电的Li的扩散被阻碍,成为电池的输入输出降低的主要原因。下限值优选为 $3.0\mu\text{m}$ 。低于 $3.0\mu\text{m}$ 时,活性物质和电解液界面增加,导致不优选的副反应增加。更优选的平均二次粒径为 $4.0\sim 14\mu\text{m}$ 。

[0035] 本发明的正极活性物质的一次颗粒的平均粒径(微晶尺寸)优选为 $100\text{nm}\sim 600\text{nm}$ 。上限值超过 600nm 时,二次颗粒的机械凝集强度降低,成为凝集体的破裂的主要原因。下限值低于 100nm 时,二次凝集体结构内的粒界面积增加,副反应导致的电池性能劣化要因成为支配性。更优选的一次颗粒的平均粒径(微晶尺寸)为 $150\sim 500\text{nm}$ 。

[0036] 接下来,对本发明的正极活性物质的制造方法进行叙述。

[0037] 本发明的正极活性物质的制造方法没有特别限定,例如,首先,将钴、镍、锰的混合硫酸水溶液连续供给至调整为最适的pH值的水溶液,由此得到成为原料的球状的镍—钴—锰系复合化合物颗粒。该镍—钴—锰系复合化合物颗粒优选为复合氢氧化物。接着,得到该复合化合物颗粒和氢氧化锂以摩尔比计 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 为规定的范围的混合物,将其在含氧的气氛下、在 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 进行烧成,由此制得。另外,优选在该烧成后的冷却中途、或在暂时冷却之后,在 $500\sim 750^\circ\text{C}$ 进行退火。

[0038] 镍—钴—锰系复合化合物颗粒优选为一次颗粒的平均粒径(微晶尺寸)为 $100\sim 600\text{nm}$,平均二次粒径为 $3\sim 20\mu\text{m}$,BET比表面积为 $0.2\sim 1.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0039] 上述混合物中的Li/Me以摩尔比计优选为 $1.00\sim 1.20$ 。Li/Me小于1.00时,有时Li混入结晶结构的Ni位点,无法得到单一结晶相,变动系数不能满足25%以下,成为电池性能的降低要因。在Li/Me大于1.20时,与计量组成相比过量部分的Li成为电阻成分的主要原因,引起电池性能的降低。更优选的Li/Me以摩尔比计为 $1.02\sim 1.12$,进一步更优选为 $1.05\sim 1.08$ 。

[0040] 将混合物进行烧成时的气氛为含氧的气氛,优选的含氧量为20vol%以上。含氧

量低于上述范围时, Li 离子混入过渡金属位点, 导致电池性能的降低。含氧率的上限没有特别限制。

[0041] 烧成温度优选为 600~900℃。烧成温度低于 600℃ 时, 由于元素的扩散能量不足, 所以不能达到目标热平衡状态的结晶结构, 不能得到单相。因此, 有时变动系数不能满足 25% 以下。另外, 烧成温度高于 900℃ 时, 产生由过渡金属的还原导致的结晶的氧缺损, 不能得到目标结晶结构的单层。因此, 同样地, 有时变动系数不能满足 25% 以下。

[0042] 在烧成后进行退火处理时, 优选 500~750℃ 的温度范围, 气氛优选含氧的气氛。在退火温度低于 500℃ 时, 由于元素的扩散能量不足, 所以不能将粒界的剩余锂扩散到结晶内, 因此, 不减少目标组成变动。因此, 有时变动系数不能满足 25% 以下。在退火温度超过 750℃ 时, 氧的活性不足, 生成作为杂质相的过渡金属的岩盐结构氧化物。因此, 有时变动系数不能满足 25% 以下。更优选的退火温度为 550~730℃, 进一步更优选为 580~700℃。

[0043] 此外, 退火温度优选为比烧成温度低的温度, 更优选为在比烧成温度低 30℃ 以上的温度进行退火。

[0044] 即使在退火处理前因如上所述的各种要因而不能使变动系数满足 25% 以下的情况下, 有时也能够通过退火处理使变动系数满足 25% 以下。

[0045] 在本发明中, 优选在烧成和退火之间不进行水洗处理。在进行了水洗处理的情况下, 有时容易引起二次颗粒表面的 Li 溶出, 组成的变动变大。

[0046] 在本发明中, 通过将具有规定的原料组成比的混合物在规定的条件下进行烧成、热处理, 能够得到 Li/Me 的变动系数为 25% 以下的正极活性物质。

[0047] 接下来, 对本发明的非水电解质二次电池进行叙述。

[0048] 本发明的非水电解质二次电池由含有上述正极合剂的正极、负极和电解质构成。本发明的非水电解质二次电池, 即使在工作电压或伴随初期的结晶相转移的电压以锂基准计为 4.5V 以下的情况下, 也能够使用。

[0049] 接下来, 对本发明中的正极合剂进行叙述。

[0050] 作为本发明中的正极合剂, 没有特别限定, 例如通过以活性物质: 导电剂: 粘合剂的比率为 90:5:5 进行混炼而得到。

[0051] 作为负极活性物质, 能够使用锂金属、锂/铝合金、锂/锡合金、硅、硅/碳复合体、石墨等。

[0052] 另外, 作为电解液的溶剂, 除碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 的组合以外, 还能够使用包含以碳酸亚丙酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC) 等为基本结构的碳酸酯类、和二甲氧基乙烷 (DME) 等醚类的至少 1 种的有机溶剂。

[0053] 进而, 作为电解质, 除六氟化磷酸锂 (LiPF_6) 以外, 还能够将高氯酸锂 (LiClO_4)、四氟化硼酸锂 (LiBF_4) 等锂盐的至少 1 种溶解于上述溶剂后使用。

[0054] <作用>

[0055] 本发明中重要的一点是如下事实: 使用本发明的正极活性物质的非水电解质二次电池在从低温至高温的重复充放电中, 能够进行容量劣化少且稳定的充放电。

[0056] 在本发明中, 推测: 在以凝集二次颗粒为行为单元的锂过渡金属氧化物的重复充放电中, 由于抑制了在结晶表面发生的副反应, 所以能够减少容量劣化。作为副反应的一例, 为剩余锂与电解液中的氟离子的反应、或剩余锂与活性物质和电解液中所含的硫离子

的反应、进而起因于由Li缺损相的高电阻引起的双电荷层增大的副反应等。作为以这些为原因而导致的副作用,有:由粒界中的副反应生成物导致的粒界的剥离、进而由此引起的二次颗粒行为单元内的导电性的降低、有机杂质的分解、金属杂质的溶解析出等,宏观而言为电极的膨胀等。

[0057] 在本发明中,发现源自原料的Li成分的粒界析出成为电池寿命的阻碍因子,着眼于粒界的组成、特别是剩余Li成分,本发明的发明人推定:在凝集二次颗粒的内部(后述的实施例中,凝集二次颗粒的断裂面),能够使Li与过渡金属的摩尔比(Li/Me)变得尽可能均匀并减少局部的Li过量成分,因此,粒界的电阻成分减少,在从低温至高温的重复充放电中,能够进行容量劣化少且稳定的充放电。

[0058] 实施例

[0059] 本发明的代表性的实施方式如下所述。

[0060] 关于结晶粒界部分的确认和粒界附近的结晶颗粒内部的结晶结构,对通过Ar离子铣削得到的截面,利用加速电压300keV以TEM Image多干涉像、和限制视野电子衍射图案进行鉴定。

[0061] 包含结晶粒界部分和粒界的二次颗粒截面内的离子分布的确认通过二次离子质量分析法进行。具体而言,使用二次离子质量分析装置 Nano-SIMS50L (AMETEK CAMECA制),将Cs⁺离子以8keV进行加速,缩小成直径100nm以下,在削出的观察截面以60nm刻度进行照射,鉴定从样品发出的二次离子。由此测定具有60~100纳米级的微细的空间分解能的包括Li的主要元素Ni等的分布状态。

[0062] 此外,凝集颗粒的观察面,将封入于树脂的正极活性物质通过离子铣削进行削出。此时的截面至少使直径成为3 μ m,对从凝集颗粒的一端至相反侧的一端的至少3 μ m的直线部分连续地测定组成比,计算标准偏差值、平均值,设为变动系数(标准偏差/平均值)。

[0063] 将测定的概念图示于图1。本发明的正极活性物质为多数的一次颗粒(结晶颗粒)1凝集而成的二次颗粒2。对封入于树脂的二次颗粒2 的观察截面,选择成为规定的长度的直线部分3,测定组成比。

[0064] 进而,作为辅助的分析,预先将FIB-SIM像和上述NanoSIMS的 Ni分布进行比较,确认NanoSIMS中得到的Ni分布和实际的粒界位置一致。

[0065] 同样地,粒界附近即结晶表面附近的过渡金属的状态分析使用 STEM-EELS,以加速电压200keV、射束直径0.2nm、照射电流1.00nA 进行。

[0066] 在本发明的正极合剂的重复充放电特性测定中,使用2032尺寸的硬币型电池,在充电速率0.5C、放电速率1C的条件下进行100循环。

[0067] 关于电池评价所涉及的硬币型电池,将作为正极活性物质颗粒粉末的复合氧化物90重量%、作为导电剂的炭黑6重量%、作为粘合剂的溶解于N-甲基吡咯烷酮的聚偏氟乙烯4重量%进行混合之后,涂布于Al金属箔,在110℃进行干燥。将该片材冲裁成 ϕ 16mm之后,以3.0t/cm²进行压接,从而得到用于正极的物质。负极使用金属锂箔。电解液使用将1mol/L的LiPF₆溶解于EC和DMC以体积比1:2混合而成的溶剂中而得到的物质,由此制作上述尺寸的硬币型电池。

[0068] 关于重复充放电特性的测定,将硬币型电池以0.5C速率、以(CC-CV)充电至4.3V,之后以1C速率放电(CC)至3.0V,将这样的操作重复100循环,计算容量维持率。其中,该试验

在60℃的恒温槽中实施。

[0069] 实施例1:

[0070] 在具备翼型搅拌机的反应器内,调整成为pH=12.0的氢氧化钠水溶液。向其中滴加氨水溶液,使得氨浓度成为0.80mol/l。将硫酸钴、硫酸镍、硫酸锰混合水溶液连续供给至反应器。在此期间,以反应溶液的pH成为12、氨浓度成为0.8mol/l的方式连续供给氢氧化钠水溶液和氨水溶液,使成长至目标平均二次粒径。在此期间,通过对悬浮液施加机械剪切力,从而得到球状的复合过渡金属的沉淀物。

[0071] 反应后,使用压滤机将取出的悬浮液进行水洗之后,在150℃进行12小时干燥,得到镍-钴-锰系化合物颗粒(镍-钴-锰复合氢氧化物颗粒)。将该复合氢氧化物与氢氧化锂·一水合物以摩尔比计成为Li/(Ni+Co+Mn)=1.01的方式进行混合。

[0072] 将混合物在氧气氛下、在750℃烧成10小时,之后在氧气氛下、在600℃进行4小时的热处理(退火处理),之后进行破碎。所得到的烧成物的化学组成通过ICP分析的结果,为 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$,平均二次粒径为10μm,一次颗粒(微晶尺寸)为462nm。

[0073] 关于该颗粒的截面,利用NanoSIMS进行元素分布分析的结果,包括结晶和粒界的Li/Me的变动系数为24.6%。

[0074] 作为辅助的测定,利用高分解能TEM从粒界到结晶内部以20nm间隔进行多波干涉像以及选区电子射线衍射图案、进而STEM-EELS分析。结果确认:粒界附近的结晶结构具有与本体相同的R-3m结构,并且也没有过渡金属的还原。

[0075] 制作将其设为正极活性物质的硬币型电池,进行其充放电循环测定的结果,得到98.7%的维持率。

[0076] 实施例2:

[0077] 将Ni/Co/Mn变更为1.0/1.0/1.0,将Li原料和过渡金属混合球状氧化物的混合物在氧气氛下、在750℃烧成10小时,将其破碎而得到正极活性物质粉末,除此之外,与实施例1同样地操作,得到正极活性物质。

[0078] 关于该颗粒的截面,利用NanoSIMS进行元素分布分析的结果,包括结晶和粒界的Li/Me的变动系数为18.7%。

[0079] 作为辅助的测定,利用高分解能TEM从粒界到结晶内部以20nm间隔进行多波干涉像以及选区电子射线衍射图案、进而STEM-EELS分析。结果确认:粒界附近的结晶结构具有与本体相同的R-3m结构,并且也没有过渡金属的还原。

[0080] 制作将其设为正极活性物质的硬币型电池,进行其充放电循环测定的结果,得到99.5%的维持率。

[0081] 实施例3:

[0082] 将Ni/Co/Mn变更为1.0/1.0/1.0、Li/Me=1.00,除此之外,与实施例2同样地操作,得到正极活性物质。

[0083] 关于该颗粒的截面,利用NanoSIMS进行元素分布分析的结果,包括结晶和粒界的Li/Me的变动系数为7.1%。

[0084] 作为辅助的测定,利用高分解能TEM从粒界到结晶内部以20nm间隔进行多波干涉像以及选区电子射线衍射图案、进而STEM-EELS分析。结果确认:粒界附近的结晶结构具有与本体相同的R-3m结构,并且也没有过渡金属的还原。

[0085] 制作将其设为正极活性物质的硬币型电池,进行其充放电循环测定的结果,得到100.3%的维持率。

[0086] 比较例1:

[0087] 将烧成条件设为在氧气氛下、在750℃进行10小时,之后(不进行退火处理)进行破碎而得到活性物质粉末,除此之外,与实施例1 同样地操作,得到正极活性物质。

[0088] 关于该颗粒的截面,利用NanoSIMS进行元素分布分析的结果,包括结晶和粒界的Li/Me的变动系数为26.1%。

[0089] 作为辅助的测定,利用高分解能TEM从粒界到结晶内部以20nm 间隔进行多波干涉像以及选区电子射线衍射图案、进而STEM-EELS 分析。结果,粒界附近以外的结晶结构具有与本体相同的R-3m结构,并且也没有过渡金属的还原,但仅粒界最附近部分看到过渡金属向Li 位点的混入,同时确认到暗示过渡金属的还原的EELS的能量转移。

[0090] 制作将其设为正极活性物质的硬币型电池,进行其充放电循环测定的结果,得到95.5%的维持率。

[0091] 关于所得到的正极活性物质的Li/Me的变动系数和充放电特性,示于表1。

[0092] [表1]

[0093]

	Li/Me 变动系数	平均二次粒径 μm	微晶尺寸 nm	循环 101st/1st %
实施例1	24.6	10.4	462	98.7
实施例2	17.6	9.5	500	99.5
实施例3	7.1	9.13	556	101.3
比较例1	26.1	10.5	667	95.5

[0094] 由以上的结果确认:使用本发明的正极活性物质颗粒粉末制作的二次电池由于重复充放电特性优异,因此,作为非水电解质二次电池用正极活性物质是有效的。

[0095] 工业上的可利用性

[0096] 本发明的正极活性物质颗粒粉末由于放电容量大、且循环特性优异,因此,适合作为非水电解质二次电池用的正极活性物质颗粒粉末。

[0097] 符号的说明

[0098] 1:一次颗粒

[0099] 2:二次颗粒

[0100] 3:成为测定组成比的基准的直线

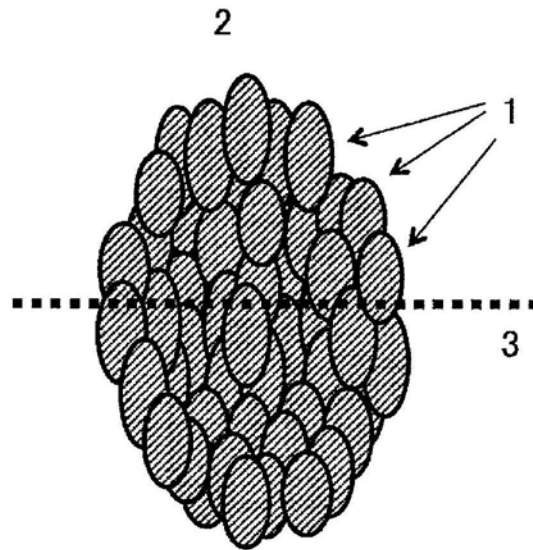


图1