

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 4/58 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780013946.X

[43] 公开日 2009年5月6日

[11] 公开号 CN 101427403A

[22] 申请日 2007.4.18

[21] 申请号 200780013946.X

[30] 优先权

[32] 2006.4.21 [33] JP [31] 117614/2006

[32] 2006.8.30 [33] JP [31] 233386/2006

[86] 国际申请 PCT/JP2007/058890 2007.4.18

[87] 国际公布 WO2007/123246 日 2007.11.1

[85] 进入国家阶段日期 2008.10.17

[71] 申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 谷野一之 笹木玲子 吉田孝

川上义博

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 庞立志 孙秀武

权利要求书1页 说明书13页

[54] 发明名称

正极活物质粉末

[57] 摘要

本发明的正极活物质粉末包含一次颗粒和一次颗粒的聚集颗粒，该粉末中的一次颗粒和一次颗粒的聚集颗粒的体积基准平均粒径为 $0.1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ ，[粒径为 $5 \mu\text{m}$ 以上的颗粒的体积之和] / [全部颗粒的体积之和] 的百分率为 10% 以下，粉末的 BET 比表面积超过 $2\text{m}^2/\text{g}$ 、且为 $7\text{m}^2/\text{g}$ 以下。将该正极活物质粉末用于非水电解质二次电池，则可以显示高放电容量，且在大电流率中显示高输出。

1. 正极活物质粉末，该正极活物质粉末含有一次颗粒和一次颗粒的聚集颗粒，该粉末中的一次颗粒和一次颗粒的聚集颗粒的体积基准的平均粒径为 $0.1\ \mu\text{m}\sim 3\ \mu\text{m}$ ，[粒径为 $5\ \mu\text{m}$ 以上的颗粒的体积之和]/[全部颗粒的体积之和]的百分率为 10%以下，粉末的 BET 比表面积超过 $2\ \text{m}^2/\text{g}$ 、且为 $7\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下。

2. 权利要求 1 所述的正极活物质粉末，其中，正极活物质的组成用式(1)表示：



(式(1)中， $x1$ 、 $y1$ 分别满足 $0.9\leq x1\leq 1.2$ ， $0\leq y1\leq 0.5$ ， M^1 为 Co)。

3. 权利要求 1 所述的正极活物质粉末，其中，正极活物质的组成用式(2)表示：



(式(2)中， $x2$ 、 $y2$ 分别满足 $0.9\leq x2\leq 1.2$ ， $0.3\leq y2\leq 0.9$ ， M^2 为 Co 和 Mn)。

4. 非水电解质二次电池用正极，该正极具有权利要求 1-3 中任一项所述的正极活物质粉末。

5. 权利要求 4 所述的非水电解质二次电池用正极，该正极具有导电材料。

6. 权利要求 5 所述的非水电解质二次电池用正极，其中，导电材料含有纤维状碳材料。

7. 非水电解质二次电池，该非水电解质二次电池具有权利要求 4-6 中任一项所述的非水电解质二次电池用正极。

正极活物质粉末

技术领域

本发明涉及正极活物质粉末。更具体地说，涉及用于非水电解质二次电池的正极活物质粉末。

背景技术

正极活物质粉末用于锂二次电池等非水电解质二次电池。非水电解质二次电池作为手机或笔记本电脑等的电源已经得到实际应用，并且也尝试使用在汽车用途或电力储存用途等中、大型用途中。

作为以往的正极活物质粉末，日本特开平 6-325791 号公报中具体记载了平均一次粒径为 $0.54\ \mu\text{m}$ - $2.02\ \mu\text{m}$ 、且平均二次粒径为 $3.6\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 的粉末；日本特开 2005-141983 号公报中具体记载了平均一次粒径为 $0.17\ \mu\text{m}$ - $0.7\ \mu\text{m}$ 、且二次颗粒的中值粒径为 6 - $12\ \mu\text{m}$ 的粉末。

发明内容

但是，使用以往的正极活物质粉末得到的非水电解质二次电池虽然放电容量方面的问题少，但在要求大电流率（電流レート）下的高输出的用途、即汽车用途或电动工具等动力工具用途中仍不足够。本发明的目的在于提供可用于显示高放电容量且可在大电流率下显示高输出的非水电解质二次电池的正极活物质粉末。

本发明人针对上述情况进行了各种研究，结果发现：使用特定的正极活物质粉末得到的非水电解质二次电池显示高的放电容量，且在大电流率下可显示高的输出，从而完成了本发明。

即，本发明由下述发明构成。

<1> 正极活物质粉末，该正极活物质粉末含有一次颗粒和一次颗粒的聚集颗粒，该粉末中的一次颗粒和一次颗粒的聚集颗粒的体积基准的平均粒径为 $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $3\ \mu\text{m}$ ， $[\text{粒径为 } 5\ \mu\text{m} \text{ 以上的颗粒的体积之和}]/[\text{全部颗粒的体积之和}]$ 的百分率为 10%以下，粉末的 BET 比表面积超过 $2\ \text{m}^2/\text{g}$ 、且为 $7\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下。

<2> 上述<1>所述的正极活物质粉末，其中，正极活物质的组成用

式(1)表示:



(式(1)中, x_1 、 y_1 分别满足 $0.9 \leq x_1 \leq 1.2$, $0 \leq y_1 \leq 0.5$, M^1 为 Co)。

<3>上述<1>所述的正极活物质粉末, 其中, 正极活物质的组成用式(2)表示:



(式(2)中, x_2 、 y_2 分别满足 $0.9 \leq x_2 \leq 1.2$, $0.3 \leq y_2 \leq 0.9$, M^2 为 Co 和 Mn)。

<4> 非水电解质二次电池用正极, 该正极具有上述<1>-<3>中任一项所述的正极活物质粉末。

<5> 上述<4>所述的非水电解质二次电池用正极, 该正极具有导电材料。

<6>上述<5>所述的非水电解质二次电池用正极, 其中, 导电材料含有纤维状碳材料。

<7> 非水电解质二次电池, 该非水电解质二次电池具有上述<4>-<6>中任一项所述的非水电解质二次电池用正极。

具体实施方式

本发明的正极活物质粉末含有一次颗粒和一次颗粒的聚集颗粒, 其特征在于: 该粉末中的一次颗粒和一次颗粒的聚集颗粒的体积基准的平均粒径为 $0.1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$, [粒径为 $5 \mu\text{m}$ 以上的颗粒的体积之和]/[全部颗粒的体积之和]的百分率为 10%以下, 粉末的 BET 比表面积超过 $2 \text{m}^2/\text{g}$ 、且为 $7 \text{m}^2/\text{g}$ 以下。

本发明中, 正极活物质粉末中一次颗粒和一次颗粒的聚集颗粒的体积基准的平均粒径是指在一次颗粒和一次颗粒聚集而成的聚集颗粒的体积基准的累积粒度分布中, 累积 50%时的由微小颗粒一侧所见的粒径(D50), 在通过激光衍射散射法粒度分布测定装置测定的值中使用 D50 的值。本发明的正极活物质粉末中, 一次颗粒和一次颗粒的聚集颗粒混合存在, 因此, 使用激光衍射散射法粒度分布测定装置对正极活物质粉末测定粒径, 则合计测定了一次颗粒和一次颗粒的聚集颗粒的粒径, 它们的粒径的平均值以值(D50)的形式获得。另外, 本发明中, 通过使上述平均粒径为 $0.1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$, 可以制成显示高放电容量、且在大电流率

下可显示高的输出的非水电解质二次电池用的正极活物质粉末。平均粒径优选 $0.1 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ ，更优选 $0.1 \mu\text{m} \sim 1.5 \mu\text{m}$ 。通过使平均粒径在上述范围，可以制成显示更高的放电容量的非水电解质二次电池用的正极活物质粉末。平均粒径低于 $0.1 \mu\text{m}$ ，则正极活物质粉末与后述的导电材料、粘合剂的相容性（相性）不好，与后述正极集电体的粘结性降低，结果导致非水电解质二次电池的放电容量降低，循环性降低，因此不优选。平均粒径超过 $3 \mu\text{m}$ ，则所得非水电解质二次电池在大电流率下无法充分显示高输出，因此不优选。

本发明中，[粒径为 $5 \mu\text{m}$ 以上的颗粒的体积之和]/[全部颗粒的体积之和]的百分率为 10%以下，优选 7%以下，更优选 5%以下。这里，该百分率采用通过与上述同样的激光衍射散射法粒度分布测定装置测定的值。这里，颗粒是指一次颗粒和一次颗粒的聚集颗粒。该百分率超过 10%，则所得非水电解质二次电池在大电流率中无法充分显示高输出，因此不优选。使该百分率减小为 7%以下、5%以下，则可以制成更高输出的非水电解质二次电池。

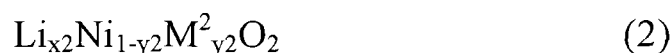
本发明中，粉末的 BET 比表面积超过 $2 \text{m}^2/\text{g}$ 、且为 $7 \text{m}^2/\text{g}$ 以下。通过使粉末的 BET 比表面积在上述范围，可以制成显示高的放电容量、且可在大电流率中可显示高的输出的非水电解质二次电池用的正极活物质粉末。并且，为了获得显示高的放电容量、高输出的非水电解质二次电池，粉末的 BET 比表面积优选为 $2.5 \text{m}^2/\text{g} \sim 7 \text{m}^2/\text{g}$ ，更优选 $3 \text{m}^2/\text{g} \sim 4 \text{m}^2/\text{g}$ 。粉末的 BET 比表面积为 $2.0 \text{m}^2/\text{g}$ 以下，则在非水电解质二次电池的放电容量方面不优选，超过 $7 \text{m}^2/\text{g}$ ，则在粉末的保存特性、与正极集电体的粘结性等操作性方面不优选。

作为本发明的正极活物质粉末的组成，可以列举以下的代表性组成，即式(1)所示的组成、式(2)所示的组成。



(式(1)中， $x1$ 、 $y1$ 分别满足 $0.9 \leq x1 \leq 1.2$ ， $0 \leq y1 \leq 0.5$ ， M^1 为 Co)。

这里，从更进一步提高放电容量的角度考虑， $x1$ 优选为 $1.0 \sim 1.1$ ，更优选为 $1.0 \sim 1.05$ 。同样的目的， $y1$ 优选为 $0.05 \sim 0.3$ ，更优选为 $0.1 \sim 0.2$ 。



(式(2)中， $x2$ 、 $y2$ 分别满足 $0.9 \leq x2 \leq 1.2$ ， $0.3 \leq y2 \leq 0.9$ ， M^2 为 Co 和

Mn)。

这里，从更进一步提高放电容量的角度考虑，x2 优选为 1.0~1.1，更优选为 1.0~1.05。同样的目的，y2 优选为 0.4~0.8，更优选为 0.5~0.7。M² 优选 Co:Mn 按照摩尔比为 50:50-20:80，更优选为 40:60-30:70。

在不损害本发明效果的范围内，可以将上述的 M¹、M² 的元素的一部分用 B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Mg、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Tc、Fe、Ru、Rh、Ir、Pd、Cu、Ag、Zn 等元素置换。

对于本发明的正极活物质粉末，通过粉末 X 射线衍射确定的晶体结构通常是 NaFeO₂ 型晶体结构。

可以以本发明的正极活物质粉末作为芯材，在该颗粒的表面进一步用含有选自 B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Mg 和过渡金属元素中的一种以上元素的化合物覆盖（被着）。上述元素中，优选选自 B、Al、Mg、Co、Cr、Mn 和 Fe 中的一种以上，从操作性的角度考虑更优选 Al。作为化合物，例如可列举上述元素的氧化物、氢氧化物、羟基氧化物、碳酸盐、硝酸盐、有机酸盐或它们的混合物。其中优选氧化物、氢氧化物、羟基氧化物、碳酸盐或它们的混合物。上述覆盖处理后进行热处理时，虽然因热处理温度不同而不同，但覆盖热处理后的粉末的 BET 比表面积有时比上述本发明的正极活物质粉末的 BET 比表面积的范围小，此时，使本发明的正极活物质粉末的 BET 比表面积的范围为覆盖之前的范围。

下面对于制备本发明的正极活物质粉末的方法进行说明。

本发明的正极活物质粉末可将通过烧结（烧成）可形成本发明的正极活物质粉末的金属化合物混合物烧结而制备。即，称量含有对应的金属元素的化合物，形成规定的组成，混合，然后将所得金属化合物混合物进行烧结来制备。例如，优选的组成之一的 Li_{1.08}[Ni_{0.35}Mn_{0.44}Co_{0.21}]O₂ 所表示的复合氧化物可如下制备：按照 Li:Ni:Mn:Co 的摩尔比为 1.08:0.35:0.44:0.21 称量氢氧化锂、三氧化二镍、碳酸锰、氧化钴，混合后对所得金属化合物混合物进行烧结获得。

作为含有上述金属元素的化合物，例如是含有 Li、Al、Ni、Mn、Co、Fe 的金属元素的化合物，可以使用氧化物，或者可使用氢氧化物、羟基氧化物、碳酸盐、硝酸盐、乙酸盐、卤化物、草酸盐、醇盐等可在高温下分解和/或氧化、形成氧化物的物质。其中，含有 Li 的化合物优

选氢氧化物和/或碳酸盐，含有 Al 的化合物优选氢氧化物和/或氧化物，含有 Ni 的化合物优选氢氧化物和/或氧化物，含有 Mn 的化合物优选碳酸盐和/或氧化物，含有 Co 的化合物优选氧化物和/或氢氧化物，含有 Fe 的化合物优选氢氧化物和/或氧化物。含有 2 种以上上述金属元素的复合化合物也可以用作含有金属元素的化合物。

为了提高正极活物质粉末的结晶性，烧结前上述金属化合物混合物可以进一步含有含硼的化合物。通常，相对于除了上述金属化合物混合物中的锂之外的金属元素的总摩尔，含有硼的化合物的含量换算为硼可为 0.00001 mol% ~ 5 mol%。优选换算为硼为 0.0001 mol% ~ 3 mol%。含有硼的化合物可列举氧化硼、硼酸，优选硼酸。另外，这里，金属化合物混合物中进一步含有的硼可以残留在烧结后的本发明的正极活物质粉末中，也可以通过洗涤、蒸发等除去。

含有上述金属元素的化合物的混合可通过干式混合、湿式混合的任意方法进行，优选更为简便的干式混合，干式混合装置可通过 V 型混合机、W 型混合机、螺带混合机、鼓式混合机、干式球磨机等进行。

从促进烧结时的固相反应的角度考虑，金属化合物混合物的体积基准的平均粒径优选为 1 μm ~ 20 μm 范围的值。这里，金属化合物混合物的体积基准的平均粒径通过与上述同样的激光衍射散射法粒度分布测定装置测定。

将上述金属化合物混合物根据需要压缩成型后，例如在 700 $^{\circ}\text{C}$ ~ 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围保持 2-30 小时进行烧结，由此可获得烧制品。烧结时，优选在加入了金属化合物混合物的烧结容器不破损的范围内迅速地到达保持温度。烧结的气氛根据组成而不同，可以使用空气、氧、氮、氩或它们的混合气体，优选含有氧的气氛。

接着，可将烧制品用粉碎机粉碎，获得本发明的正极活物质粉末。从本发明的[粒径为 5 μm 以上的颗粒的体积之和]/[全部颗粒的体积之和]的百分率为 10%以下的角度考虑粉碎机优选使用气流磨。采用气流磨时，通过喷射气流使构成烧结物的颗粒加速，通过颗粒之间的碰撞进行粉碎，则冲突导致的晶体结构变形少，还可在短时间内容易地粉碎。因此可以抑制本发明目标以外的颗粒的产生。使用振动磨或干式球磨机代替气流磨也可以进行粉碎，但此时还需要风力分级操作等，步骤变得复杂。另外，气流磨更优选使用内置有分级机的流动层式气流磨。该气流

磨可列举：カウンタジェットミル（ホソカワミクロン株式会社制造，产品名称）。

下面对制备具有本发明的正极活物质粉末的非水电解质二次电池用正极的方法进行说明。该正极可以将含有本发明的正极活物质粉末、导电材料和粘合剂的正极合剂担载于正极集电体上来制备，非水电解质二次电池用正极具有导电材料。

上述导电材料可使用碳质材料，碳质材料可列举：石墨粉末、碳黑、乙炔黑、纤维状碳材料等。碳黑或乙炔黑是微粒，表面积大，因此，少量添加到正极合剂中，可以提高正极内部的导电性，使充放电效率和比率特性（レート特性）提高，但加入过多则粘合剂对正极合剂与正极集电体粘结性降低，反而使内部电阻增加。通常，正极合剂中导电材料的比例相对于100重量份正极活物质粉末为5重量份~20重量份。使用纤维状碳材料作为导电材料时，也可以降低该比例。

从进一步提高非水电解质二次电池用正极的导电性的角度考虑，导电材料优选含有纤维状碳材料。含有纤维状碳材料时，以纤维状碳材料的长度为 a 、以与该材料的长度方向垂直的截面的直径为 b 时， a/b 通常为20-1000。以纤维状碳材料的长度为 a 、以本发明的正极活物质粉末中一次颗粒和一次颗粒的聚集颗粒的体积基准的平均粒径(D_{50})为 c 时， a/c 的值通常为2-10，优选2-5。 a/c 低于2时，正极活物质粉末中颗粒间的导电性不足，超过10时，正极合剂与正极集电体的粘结性有时降低。优选纤维状碳材料的导电率（電気伝導度）高。纤维状碳材料的导电率是将纤维状碳材料成型为密度 $1.0-1.5\text{ g/cm}^2$ 的试样，对该试样进行测定，此时的导电率通常为 1 S/cm 以上，优选 2 S/cm 以上。

纤维状碳材料具体可列举：石墨化碳纤维、碳纳米管。碳纳米管可以是单壁或多壁的任意一种。纤维状碳材料可以将市售的材料粉碎，调至上述的 a/b 和 a/c 的范围使用。粉碎可以是干式、湿式的任意一种，干式粉碎有球磨机、分散机（ロッキングミル）、行星式球磨机进行的粉碎，湿式粉碎有球磨机、分散机进行的粉碎。分散机可列举：循环式湿式分散机（デイスパーマツト）（英弘精机株式会社制造，产品名称）。

本发明的非水电解质二次电池用正极中，在使用纤维状碳材料时，从进一步提高正极的导电性的角度考虑，纤维状碳材料的比例相对于100重量份正极活物质粉末优选为0.1重量份~10重量份。导电材料可

以并用纤维状碳材料和除此之外的碳质材料(石墨粉末、碳黑、乙炔黑等)。此时,除此之外的碳质材料优选为球状微粒。并用除此之外的碳质材料时,该材料的比例相对于100重量份正极活物质粉末优选为0.1重量份-10重量份。

上述粘合剂可以使用热塑性树脂,具体来说可列举:聚偏氟乙烯(以下称为PVDF)、聚四氟乙烯(以下称为PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯-偏氟乙烯系共聚物、六氟丙烯-偏氟乙烯系共聚物、四氟乙烯-全氟乙基醚系共聚物等氟树脂,聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂等。还可以将其中的2种以上混合使用。

此外,通过使用氟树脂和聚烯烃树脂作为粘合剂,使该氟树脂相对于正极合剂的比例为1-10重量%,该聚烯烃树脂相对于正极合剂的比例为0.1-2重量%,可以获得与正极集电体的粘结性优异的正极合剂,因此优选。

上述正极集电体可以使用Al、Ni、不锈钢等,从容易加工成薄膜、成本低的角度考虑,优选Al。在正极集电体上担载正极合剂的方法可列举:加压成型的方法;或者是使用有机溶剂等制成糊,将其涂布在正极集电体上,干燥后加压等固定的方法。制成糊时,可制成含有正极活物质、导电材料、粘合剂、有机溶剂的浆。作为有机溶剂,可列举N,N-二甲基氨基丙基胺、二亚乙基三胺等胺类溶剂,四氢呋喃等醚类溶剂,甲基乙基酮等酮类溶剂,乙酸甲酯等酯类溶剂,二甲基乙酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺类溶剂等。

将正极合剂涂布在正极集电体上的方法例如可列举:缝模涂布法、丝网涂布法、幕涂法、刮涂法、凹版辊涂布法、静电喷雾法等。通过以上所列举的方法可以制备本发明的非水电解质二次电池用正极。

接着,列举锂二次电池作为该电池的例子,对具有本发明的非水电解质二次电池用正极的非水电解质二次电池进行说明。

锂二次电池是将隔膜、负极集电体上担载负极合剂而成的负极、以及上述正极通过层叠或卷曲获得电极组(電極群),将该电极组装入电池壳内,然后含浸在由含电解质的有机溶剂形成的电解液中制备。

上述电极组的形状例如有:使将该电极组沿着与卷绕的轴垂直的方向切断时的截面是圆形、椭圆形、长方形、去了角的长方形等的形状。电池的形状例如有纸形、硬币形、圆筒形、方形等形状。

上述负极可以使用：将含有可掺杂/去掺杂锂离子的材料的负极合剂担载在负极集电体上所得的负极，锂金属或锂合金等。可掺杂/去掺杂锂离子的材料具体可列举：天然石墨、人造石墨、焦碳类、碳黑、热解碳类、碳纤维、有机高分子化合物烧结体等碳质材料，可以使用以比正极低电位进行锂离子的掺杂/去掺杂的氧化物、硫化物等硫属化合物。从电位平坦性高、平均放电电位低等角度考虑，碳质材料优选以天然石墨、人造石墨等石墨为主要成分的碳质材料。碳质材料的形状例如可以是像天然石墨的薄片状、或者像中间相碳微球的球状、石墨化碳纤维的纤维状或微粉末的聚集体等的任意形状。

上述电解液不含有后述的碳酸亚乙酯时，如果使用含有碳酸亚乙酯的负极合剂，则所得电池的循环特性和大电流放电特性提高，优选。

上述负极合剂可以根据需要含有粘合剂。粘合剂可列举热塑性树脂，具体可列举：PVDF、热塑性聚酰亚胺、羧甲基纤维素、聚乙烯、聚丙烯等。

作为负极合剂中含有的可掺杂/去掺杂锂离子的材料使用的上述氧化物、硫化物等硫属化合物，可列举以元素周期表第 13、14、15 族元素为主体的结晶或非晶质的氧化物、硫化物等硫属化合物，具体可列举：以锡氧化物为主体的非晶质化合物等。它们可以根据需要含有作为导电材料的碳质材料。

上述负极集电体可列举 Cu、Ni、不锈钢等。从难以形成与锂的合金、容易加工成薄膜的角度考虑优选 Cu。

在该负极集电体上担载负极合剂的方法与正极的情形同样，有加压成型的方法；使用溶剂等制成糊，涂布在负极集电体上，干燥后加压固定的方法等。

上述隔膜例如可以使用含有聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂、氟树脂、含氮芳香族聚合物等材料的、具有多孔膜、非织造布、织造布等形态的材料，也可以是使用 2 种以上这些材质的隔膜。该隔膜例如可列举：日本特开 2000-30686 号公报、日本特开平 10-324758 号公报等中记载的隔膜。从电池的体积能量密度提高、内部电阻减小的角度考虑，该隔膜的厚度只要可以保持机械强度，优选越薄越好，优选 10-200 μm 左右，更优选 10-30 μm 左右。

上述电解液中，作为电解质可列举 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、

LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiC(SO₂CF₃)₃、Li₂B₁₀Cl₁₀、低级脂肪族羧酸锂盐、LiAlCl₄等锂盐，可以使用其中的2种以上的混合物。锂盐可优选使用含有选自其中的含氟的LiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂和LiC(SO₂CF₃)₃中的至少一种的。

上述电解液中，有机溶剂例如可使用碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲基酯、4-三氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、1,2-二(甲氧基羰基氧基)乙烷等碳酸酯类；1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二甲氧基丙烷、五氟丙基甲基醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲基醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等醚类；甲酸甲酯、乙酸甲酯、γ-丁内酯等酯类；乙腈、丁腈等腈类；N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺类；3-甲基-2-噁唑烷酮等氨基甲酸酯类；环丁砜、二甲基亚砜、1,3-丙磺酸内酯等含硫化合物，或上述有机溶剂进一步导入氟取代基的有机溶剂，通常可以将其中的2种以上混合使用。其中优选含有碳酸酯类的混合溶剂，进一步优选环状碳酸酯与非环状碳酸酯、或环状碳酸酯与醚类的混合溶剂。

从工作温度范围大、负荷特性优异、且即使使用天然石墨、人造石墨等石墨材料作为负极的活物质也具有难分解性的角度考虑，环状碳酸酯和非环状碳酸酯的混合溶剂优选含有碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯和碳酸乙基甲基酯的混合溶剂。

特别是从可获得优异的安全性提高效果的角度考虑，优选使用含有LiPF₆等含氟的锂盐、和具有氟取代基的有机溶剂的电解液。含有五氟丙基甲基醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲基醚等具有氟取代基的醚类与碳酸二甲酯的混合溶剂的大电流放电特性优异，更优选。

也可以使用固体电解质代替上述电解液。

固体电解质可以使用例如聚环氧乙烷系的高分子化合物、含有聚有机硅氧烷链或聚氧亚烷基链的至少一种以上的高分子化合物等的高分子电解质。还可以使用在分子中保持非水电解质溶液的所谓凝胶型。另外，使用Li₂S-SiS₂、Li₂S-GeS₂、Li₂S-P₂S₅、Li₂S-B₂S₃等的硫化物电解质，或含有Li₂S-SiS₂-Li₃PO₄、Li₂S-SiS₂-Li₂SO₄等硫化物的无机化合物电解质，则可以进一步提高安全性。

以下通过实施例进一步详细说明本发明。

(1) 正极活物质粉末的粒度分布测定

使用マルバーン社制造のマスターサイザー2000 作为激光衍射散射法粒度分布测定装置进行测定。分散介质使用 0.2 wt%六偏磷酸钠水溶液。体积基准的平均粒径使用颗粒全部体积的 50%的点的粒径的值(D50 的值)。

(2) 正极活物质粉末的 BET 比表面积的测定

将 1 g 粉末在氮气流中、在 150°C 干燥 15 分钟, 然后使用マイクロメリテックス社制造のフローソープ II2300 进行测定。

(3) 正极活物质粉末的粉体填充密度的测定

将正极活物质粉末 10 g 加入 10 ml 的玻璃量筒中, 轻敲 200 次, 测定粉体填充密度(轻敲密度(タップ密度))。该测定重复 2 次, 将测定值的平均值作为粉体充填密度。

(4) 充放电试验用的平板式电池的制作

将正极活物质粉末、作为导电材料的鳞片状天然石墨与乙炔黑的混合物、作为粘合剂的 PVDF 的 1-甲基-2-吡咯烷酮(以下称为 NMP)溶液按照活物质:鳞片石墨:乙炔黑:PVDF 重量比 87:9:1:3 混合、混炼, 得到正极合剂糊, 在作为正极集电体的、厚度 20 μm 的 Al 箔上涂布该糊, 在 60°C 下通过热风干燥机干燥 1 小时, 然后在 50°C 下进行 8 小时的真空干燥, 通过辊压机进行压密处理, 切成 1.5 cm \times 2 cm 大小, 获得正极。测定所得正极的重量, 由正极的重量减去 Al 箔的重量, 计算正极合剂的重量。再由上述糊状正极合剂的重量比计算正极活物质粉末重量。

使用所得正极; 作为电解液的、在碳酸亚乙酯(以下称为 EC)和碳酸二甲酯(以下称为 DMC)和碳酸乙基甲酯(以下称为 EMC)的 30:35:35 (体积比)混合液中溶解 LiPF_6 , 达到 1 mol/L 所得(以下表示为 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$); 和作为隔膜的聚乙烯多孔膜; 以及作为对极(対極)和参照电极(参照極電極)的金属锂; 将它们组合制备平板式电池。

实施例 1

(1) 正极活物质粉末的合成

按各元素的摩尔比 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{B}=1.07:0.35:0.44:0.21:0.03$ 称量氢氧化镍(关西触媒化学株式会社制)、氧化锰(高纯度化学制)、碳酸锂(本庄化学株式会社(本庄ケミカル株式会社製)制)、氧化钴(正同化学社制)、硼

酸(米山化学), 然后通过 15 mm Φ 的铝球作为介质的干式球磨机粉碎混合 4 小时(周速 0.7 m/秒), 得到粉体。将该粉体加入到隧道式连续窑中, 在空气中、在 1040 $^{\circ}\text{C}$ 保持 4 小时进行烧结, 得到烧制品。将该烧制品通过辊式破碎机进行粗粉碎, 然后使用气流磨(日本ニューマチック制造, 螺旋气流磨 NPK100 型), 以粉末供给量 2 kg/小时、压力 4 kg/cm² 的条件进行正式粉碎, 得到粉碎粉末。将该粉碎粉末用筛孔 45 μm 的筛网除去粗颗粒, 得到正极活物质粉末。该正极活物质粉末的平均粒径为 1.3 μm , [粒径为 5 μm 以上的颗粒的体积之和]/ [全部颗粒的体积之和] 为 3%, 比表面积为 3.3 m²/g, 粉体填充密度为 1.1 g/cc。

(2) 作为锂二次电池的正极活物质时的充放电性能的评价

使用所得正极活物质粉末制备平板式电池, 在以下条件下进行恒电流恒电压充电、恒电流放电的充放电实验。所得结果如表 1 所示。

充放电条件:

单位重量正极活物质的电流值为 1C=150 mA/g, 乘以上述所得的正极活物质粉末的重量, 计算 1C 的电流值。

充电是在最大充电电压 4.3 V、充电时间 8 小时、充电电流 0.2C 的条件下进行, 放电在最小放电电压 3.0 V、放电电流 0.2C、1C、5C、10C 的条件下进行。各放电实验之前以相同条件进行充电。

实施例 2

(1) 正极活物质粉末的合成

使各元素的摩尔比 Li:Ni:Mn:Co:B=1.10:0.36:0.42:0.21:0.03, 除此之外与实施例 1 同样地得到正极活物质粉末, 测定其平均粒径、[粒径为 5 μm 以上的颗粒的体积之和]/ [全部颗粒的体积之和]、比表面积、粉体填充密度, 得到了与实施例 1 同样的结果。另外, 使用该正极活物质粉末制备平板式电池, 与实施例 1 同样实施恒电流恒电压充电、恒电流放电的充放电实验, 得到了与实施例 1 同样的结果。

比较例 1

(1) 正极活物质粉末的合成

按各元素的摩尔比 Li:Ni:Mn:Co:B=1.08:0.35:0.44:0.21:0.03 称量氢氧化镍(关西触媒化学株式会社制)、氧化锰(高纯度化学制)、碳酸锂(本庄

化学株式会社(本荘ケミカル株式会社製)制)、氧化钴(正同化学社制)、硼酸(米山化学),然后通过15 mm Φ 的铝球作为介质的干式球磨机粉碎混合4小时(周速0.7 m/秒),得到粉体。将该粉体加入到隧道式连续窑中,在空气中、在1040 $^{\circ}$ C保持4小时进行烧结,得到烧结品。将该烧结品通过15 mm Φ 的铝球作为介质的干式球磨机粉碎7小时(周速0.7 m/秒),然后用筛孔45 μ m的筛网除去粗颗粒,得到正极活物质粉末。该正极活物质粉末的平均粒径为3.2 μ m, [粒径为5 μ m以上的颗粒的体积之和]/[全部颗粒的体积之和]的百分率为43%,比表面积为1.7 m²/g,粉体填充密度为1.8 g/cc。

(2) 作为锂二次电池的正极活物质时的充放电性能的评价

使用所得正极活物质制备平板式电池,在与实施例1相同的条件下进行恒电流恒电压充电、恒电流放电的充放电实验。所得结果如表1所示。

比较例2

(1) 正极活物质粉末的合成

按照与实施例1同样的方法得到烧结品。将该烧结品通过15 mm Φ 的铝球作为介质的干式球磨机粉碎13小时(周速0.7 m/秒),然后用筛孔45 μ m的筛网除去粗颗粒,得到正极活物质粉末。

该正极活物质粉末的平均粒径为2.5 μ m, [粒径为5 μ m以上的颗粒的体积之和]/[全部颗粒的体积之和]的百分率为39%,比表面积为1.7 m²/g,粉体填充密度为1.8 g/cc。

(2) 作为锂二次电池的正极活物质时的充放电性能评价

使用所得正极活物质制备平板式电池,在与实施例1相同的条件下进行恒电流恒电压充电、恒电流放电的充放电实验。所得结果如表1所示。

表 1

例	粉末平均粒径 (比表面积)	5 μm 以上的颗粒 的比例*	放电容量 mAh/g				相对于 0.2C 的比 率特性(%)		
			0.2C	1C	5C	10C	1C	5C	10C
实施例 1	1.3 μm (3.3 m^2/g)	3 %	153	143	119	87	93	78	57
比较例 1	3.2 μm (1.7 m^2/g)	43%	152	140	109	44	92	72	29
比较例 2	2.5 μm (1.7 m^2/g)	39%	152	138	76	21	91	50	14

*[粒径为 5 μm 以上的颗粒的体积之和]/[全部颗粒的体积之和]的百分率

从表 1 所示的实施例 1、比较例 1、比较例 2 的放电容量数据和相对于 0.2C 的比率特性 (0.2C 放电特性) 的数据可知, 使用实施例 1 的正极活物质粉末的电池即使使放电电流升高(例如 10C), 放电容量也大, 特别是输出高。

使用本发明的正极活物质粉末用于非水电解质二次电池, 可以显示高放电容量、且在大电流率中显示高输出, 因此本发明的正极活物质粉末可用于非水电解质二次电池, 特别适合用于要求在大电流率中的高输出的用途, 即汽车用途或电动工具等动力工具用途的非水电解质二次电池, 本发明在工业上极为有用。