



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106972167 A

(43)申请公布日 2017. 07. 21

(21)申请号 201710347973.6

H01M 4/48(2010.01)

(22)申请日 2012.10.01

H01M 4/505(2010.01)

(30)优先权数据

H01M 4/525(2010.01)

2011-217358 2011.09.30 JP

H01M 4/58(2010.01)

H01M 10/052(2010.01)

(62)分案原申请数据

201280046657.0 2012.10.01

(71)申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 河里健 角崎健太郎 曾海生

泷本康幸 铃木俊夫 李大贵

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 刘多益

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

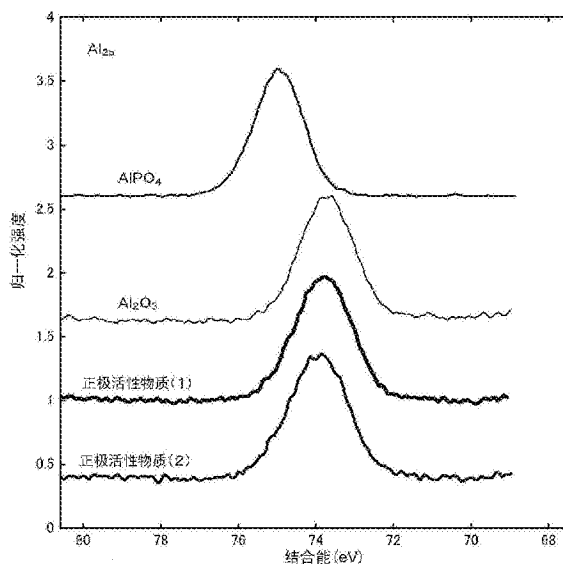
权利要求书2页 说明书26页 附图3页

(54)发明名称

锂离子二次电池用正极活性物质及其制造方法

(57)摘要

本发明提供即使在以高电压进行充电的情况下循环特性和速率特性也优异的锂离子二次电池用正极活性物质。该锂离子二次电池用正极活性物质由在含锂复合氧化物的表面具有被覆层的粒子(III)构成,该被覆层含有金属氧化物(I)和化合物(II),所述金属氧化物(I)包含选自周期表3族、13族和镧系元素的至少一种金属元素,所述化合物(II)包含Li和P;其中,所述粒子(III)的表面层的5nm以内的部位所含的原子比例(P/金属元素)为0.03~0.45。



1. 锂离子二次电池用正极活性物质,其由在包含锂和过渡金属元素的含锂复合氧化物的表面具有被覆层的粒子(III)构成,该被覆层含有金属氧化物(I)和化合物(II),所述金属氧化物(I)包含选自周期表3族、13族和镧系元素的至少一种金属元素,所述化合物(II)包含Li和P;其中,

所述粒子(III)的表面层的5nm以内的部位所含的所述P和所述金属元素的原子比例、即P/金属元素为0.03~0.45。

2. 如权利要求1所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其特征在于,所述金属元素是选自Al、Y、Ga、In、La、Pr、Nd、Gd、Dy、Er和Yb的至少一种。

3. 如权利要求1所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其特征在于,所述化合物(II)是 Li_3PO_4 。

4. 如权利要求1所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其特征在于,所述粒子(III)的表面层的5nm以内的部位所含的所述P和所述金属元素的原子比例、即P/金属元素为0.10~0.40。

5. 如权利要求1所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其特征在于,所述金属元素相对于所述含锂复合氧化物的摩尔比的值为0.001~0.03。

6. 锂离子二次电池用正极,其特征在于,包含权利要求1~5中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质和粘合剂。

7. 锂离子二次电池,其特征在于,包括权利要求7所述的正极、负极和非水电解质。

8. 锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其包括:

第一接触工序,该工序中,使包含锂和过渡金属元素的含锂复合氧化物的粉末与第一水溶液接触,该第一水溶液包含具有选自周期表3族、13族和镧系元素的至少一种金属元素的阳离子;

第二接触工序,该工序中,使所述含锂复合氧化物的粉末与第二水溶液接触,该第二水溶液包含具有P的阴离子且不含所述具有金属元素的阳离子;

加热工序,该工序中,在所述第一接触工序和第二接触工序后,将所得的所述含锂复合氧化物的处理粉末加热至250~700℃;

其中,将所述第一水溶液和所述第二水溶液合并而成的水溶液整体中, $\frac{|(\text{所述第二水溶液中所含的所述阴离子的摩尔数} \times \text{所述阴离子的价数})|}{(\text{所述第一水溶液中所含的所述阳离子的摩尔数} \times \text{所述阳离子的价数})}$ 的值小于1。

9. 如权利要求8所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述第一接触工序和所述第二接触工序是不同工序,在所述第二接触工序之后进行所述第一接触工序。

10. 如权利要求8所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述第一水溶液包含选自 Al^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 La^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的至少一种,所述第二水溶液包含 PO_4^{3-} 。

11. 如权利要求8所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述第一水溶液和所述第二水溶液的溶剂仅为水。

12. 如权利要求8所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述第一接触工序和所述第二接触工序的至少一方通过在所述含锂复合氧化物的粉末中添加

加所述第一水溶液或所述第二水溶液并混合来实施。

13. 如权利要求8所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述第一接触工序和所述第二接触工序的至少一方通过在所述含锂复合氧化物的粉末上喷涂所述第一水溶液或所述第二水溶液来实施。

锂离子二次电池用正极活性物质及其制造方法

[0001] 本申请是国际申请号为PCT/JP2012/075410,国际申请日为2012年10月1日的PCT国际申请进入中国阶段后国家申请号为201280046657.0的标题为“锂离子二次电池用正极活性物质及其制造方法”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种锂离子二次电池用正极活性物质及其制造方法。此外,本发明涉及使用锂离子二次电池用正极活性物质的锂离子二次电池用正极及锂离子二次电池。

背景技术

[0003] 近年来,锂离子二次电池广泛用于便携式电话和笔记本电脑等便携式电子设备。作为锂离子二次电池用的正极活性物质,使用 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 等锂和过渡金属等的复合氧化物(下面也称为含锂复合氧化物)。

[0004] 此外,对于便携式电子设备和车载用锂离子二次电池,要求小型化和轻量化,希望单位质量的放电容量的进一步提高、反复进行充放电循环后放电容量不会降低的特性(下面也称为循环特性)的进一步提高。特别是在车载用的用途中,还希望以高放电速率放电时放电容量不会降低的特性(下面也称为速率特性)的进一步提高。作为提高上述循环特性和速率特性的方法,以往已知有效的是在含锂复合氧化物粒子的表面设置被覆层。

[0005] 专利文献1中记载了在锂离子二次电池用活性物质的表面形成包含以化学式 MXO_k 表示的化合物的表面处理层的方法。式中,M是选自Na、K、Mg、Ca、Sr、Ni、Co、Si、Ti、B、Al、Sn、Mn、Cr、Fe、V、Zr和它们的组合的至少一种元素,X是选自P、S、W和它们的组合的元素,k为2到4的范围内的数。

[0006] 此外,专利文献2中记载了一种锂离子二次电池用正极活性物质,其中,在含锂复合氧化物的表面添加附着有 Li_2SO_4 、 Li_3PO_4 等锂化合物。上述锂化合物存在于正极活性物质的表面,从而起到物理屏障的作用,可抑制含锂复合氧化物中的锰离子向电解液中的溶解,通过包含含有2价的金属原子的化合物(ZnO 等),能使含锂复合氧化物的表面附近的锰原子的价数升高,因此锰离子的溶出进一步受到抑制。

[0007] 专利文献3中记载了一种锂离子二次电池用正极活性物质,其包含能包藏/释放锂的正极活性物质、锂磷酸化合物、 Al_2O_3 。通过将锂磷酸化合物和 Al_2O_3 混合,可提高锂离子传导性,并且可获得良好的热稳定性和高放电容量,而且可获得良好的充放电循环。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本专利第4582990号公报

[0011] 专利文献2:日本专利特开2006-73482号公报

[0012] 专利文献3:日本专利特开2008-71569号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的技术问题

[0014] 然而,专利文献1中记载的方法不仅要为了形成表面处理层而进行大量的水的干燥,干燥需要大量的热能,而且有在干燥时正极活性物质容易凝集而形成粗大粒子的问题。此外,虽然记载了由 AlPO_4 构成的表面处理层,但难以获得循环特性和速率特性优异的锂离子二次电池用活性物质。

[0015] 还有,专利文献2记载的方法中,因为除了含锂复合氧化物以外还添加锂化合物,所以碱金属过量。该碱金属起到电解液中作为溶剂的碳酸酯的分解催化剂的作用,因此有导致气体产生的问题。此外,即使使含有2价金属原子的化合物添加附着于正极活性物质,也得不到足够的循环特性。

[0016] 同样地,专利文献3记载的方法中,因为除了正极活性物质以外还添加锂化合物,所以碱金属过量。还有,因为在表面处理形成过程中使用离心分离机来分离固体和液体,所以需要大量的排水处理,有在干燥时正极活性物质容易凝集而形成粗大粒子的问题。

[0017] 本发明是为了解决上述问题而完成的发明,其目的是提供即使在以高电压进行充电的情况下循环特性和速率特性也优异的锂离子二次电池用正极活性物质、用于得到该正极活性物质的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法、以及使用锂离子二次电池用正极活性物质的锂离子二次电池用正极及锂离子二次电池。

[0018] 解决技术问题所采用的技术方案

[0019] 本发明提供具有下述[1]~[13]的构成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、锂离子二次电池及锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法。

[0020] [1] 锂离子二次电池用正极活性物质,其由在包含锂和过渡金属元素的含锂复合氧化物的表面具有被覆层的粒子(III)构成,该被覆层含有金属氧化物(I)和化合物(II),所述金属氧化物(I)包含选自周期表3族、13族和镧系元素的至少一种金属元素,所述化合物(II)包含Li和P;其中,

[0021] 所述粒子(III)的表面层的5nm以内的部位所含的所述P和所述金属元素的原子比例(P/金属元素)为0.03~0.45。

[0022] [2] 上述[1]所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其中,所述金属元素是选自Al、Y、Ga、In、La、Pr、Nd、Gd、Dy、Er和Yb的至少一种。

[0023] [3] 上述[1]或[2]所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其中,所述化合物(II)是 Li_3PO_4 。

[0024] [4] 上述[1]~[3]中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其中,所述粒子(III)的表面层的5nm以内的部位所含的所述P和所述金属元素的原子比例(P/金属元素)为0.10~0.40。

[0025] [5] 上述[1]~[4]中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其中,所述金属元素相对于所述含锂复合氧化物的摩尔比的值为0.001~0.03。

[0026] [6] 锂离子二次电池用正极,其包含上述[1]~[5]中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质和粘合剂。

[0027] [7] 锂离子二次电池,其包括上述[6]所述的正极、负极和非水电解质。

[0028] [8] 锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其包括:

[0029] 第一接触工序,该工序中,使包含锂和过渡金属元素的含锂复合氧化物的粉末与

第一水溶液接触,该第一水溶液包含具有选自周期表3族、13族和镧系元素的至少一种金属元素的阳离子;

[0030] 第二接触工序,该工序中,使所述含锂复合氧化物的粉末与第二水溶液接触,该第二水溶液包含具有P的阴离子且不含所述具有金属元素的阳离子;

[0031] 加热工序,该工序中,在所述第一接触工序和第二接触工序后,将所得的所述含锂复合氧化物的处理粉末加热至250~700℃;

[0032] 其中,将所述第一水溶液和所述第二水溶液合并而成的水溶液整体中, $\frac{|(\text{所述第二水溶液中所含的所述阴离子的摩尔数} \times \text{所述阴离子的价数})|}{(\text{所述第一水溶液中所含的所述阳离子的摩尔数} \times \text{所述阳离子的价数})}$ 的值小于1。

[0033] [9] 上述[8]所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,所述第一接触工序和所述第二接触工序是不同工序,在所述第二接触工序之后进行所述第一接触工序。

[0034] [10] 上述[8]或[9]所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,所述第一水溶液包含选自 Al^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 La^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的至少一种,所述第二水溶液包含 PO_4^{3-} 。

[0035] [11] 上述[8]~[10]中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,所述第一水溶液和所述第二水溶液的溶剂仅为水。

[0036] [12] 上述[8]~[11]中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,所述第一接触工序和所述第二接触工序的至少一方通过在所述含锂复合氧化物的粉末中添加所述第一水溶液或所述第二水溶液并混合来实施。

[0037] [13] 上述[8]~[11]中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,所述第一接触工序和所述第二接触工序的至少一方通过在所述含锂复合氧化物的粉末上喷涂所述第一水溶液或所述第二水溶液来实施。

[0038] 发明的效果

[0039] 通过本发明,可获得即使在以高电压进行充电的情况下循环特性和速率特性也优异的锂离子二次电池用正极活性物质。

[0040] 此外,通过本发明的制造方法,能以良好的生产性制造即使在以高电压进行充电的情况下循环特性和速率特性也优异的锂离子二次电池用正极活性物质。

[0041] 还有,通过本发明的锂离子二次电池用正极以及使用该正极的锂离子二次电池,即使在以高电压进行充电的情况下也能实现优异的循环特性和速率特性。

附图说明

[0042] 图1是表示针对实施例1、实施例2、比较例1和比较例2中得到的正极活性物质的XRD(X射线衍射)的测定结果的图。

[0043] 图2是表示针对实施例1和实施例2中得到的正极活性物质的XPS(X射线光电子能谱)分析的测定结果($\text{Al}2p$)的图。

[0044] 图3是表示针对实施例1和实施例2中得到的正极活性物质的XPS分析的测定结果($\text{P}2p$)的图。

具体实施方式

[0045] [锂离子二次电池用正极活性物质]

[0046] 本发明的锂离子二次电池用正极活性物质由粒子(III)构成,该粒子(III)具有包含锂和过渡金属元素的含锂复合氧化物以及形成于其表面的被覆层。被覆层含有金属氧化物(I)和化合物(II),所述金属氧化物(I)包含选自周期表3族、13族和镧系元素的至少一种金属元素,所述化合物(II)包含Li和P。而且,该粒子(III)中的被覆层的表面层的5nm以内的部位所含的元素的原子比例(P/金属元素)为0.03~0.45。这里,原子比例的分母为P,作为分母的金属元素是选自周期表3族、13族和镧系元素的金属元素,不包括Li。

[0047] 另外,本说明书中,“周期表”是(长)周期表(1族~18族)。

[0048] 下面对构成本发明的正极活性物质的含锂复合氧化物、被覆层、以及由在含锂复合氧化物粒子的表面形成有被覆层的粒子(III)构成的正极活性物质进行说明。

[0049] <含锂复合氧化物>

[0050] 本发明的含锂复合氧化物含有锂和过渡金属元素。作为过渡金属元素,可例举例如选自Ni、Co、Mn、Fe、Cr、V和Cu的至少一种。

[0051] 作为含锂复合氧化物,较好是例如下式(1)表示的化合物(i)、下式(2-1)表示的化合物(ii)、或者下式(3)表示的化合物(iii)。这些材料既可以单独使用一种,也可以两种以上并用。从放电容量为高容量的观点来看,特别好是化合物(ii),最好是下式(2-2)表示的化合物。

[0052] (化合物(i))

[0053] 化合物(i)是下式(1)表示的化合物。

[0054] $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{Me}_b\text{O}_2\cdots\cdots(1)$

[0055] 这里,式(1)中,Me是选自Mg、Ca、Sr、Ba和Al的至少一种。此外, $0.95 \leq a \leq 1.1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.90 \leq x+y+z+b \leq 1.05$ 。

[0056] 作为式(1)表示的化合物(i)的例子,可例举 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。

[0057] (化合物(ii))

[0058] 化合物(ii)是下式(2-1)表示的化合物。以式(2-1)表示的化合物的表述是进行充放电和活性化等处理之前的组成式。这里,活性化是指从含锂复合氧化物中除去氧化锂(Li_2O)或者锂和氧化锂。作为常规的活性化方法,可例举以大于4.4V或4.6V(以与 Li^+/Li 的氧化还原电位的电位差表示的值)的电压进行充电的电化学活性化法。此外,可例举通过进行使用硫酸、盐酸或硝酸等酸的化学反应来以化学方式进行的活性化方法。

[0059] $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Me}'_z)\text{OpFq}\cdots\cdots(2-1)$

[0060] 这里,式(2-1)中, Me' 是选自Co、Ni、Cr、Fe、Al、Ti、Zr和Mg的至少一种。此外,式(2-1)中, $0.09 < x < 0.3$ 、 $y > 0$ 、 $z > 0$ 、 $1.9 < p < 2.1$ 、 $0 \leq q \leq 0.1$,且 $0.4 \leq y/(y+z) \leq 0.8$ 、 $x+y+z=1$ 、 $1.2 < (1+x)/(y+z)$ 。即,式(2-1)表示的化合物的Li的比例相对于Mn和 Me' 的总和超过1.2倍摩尔。此外,式(2-1)的特征也在于是包含特定量的Mn的化合物这一点,Mn相对于Mn和 Me' 的总量的比例较好为0.4~0.8,更好为0.55~0.75。Mn如果在上述范围内,则放电容量为高容量。这里,q表示F的比例,不存在F时,q为0。此外,p是与x、y、z和q相对应地确定的值,为1.9~

2.1。

[0061] 含锂复合氧化物是式(2-1)表示的化合物的情况下, Li元素相对于所述过渡金属元素的总摩尔量的组成比较好为 $1.25 \leq (1+x)/(y+z) \leq 1.75$, 更好为 $1.35 \leq (1+x)/(y+z) \leq 1.65$, 特别好为 $1.40 \leq (1+x)/(y+z) \leq 1.55$ 。该组成比如果在上述范围内, 则可获得在施加4.6V以上的高充电电压时、单位质量的放电容量高的正极材料。

[0062] 作为化合物(ii), 更好是下式(2-2)表示的化合物。

[0063] $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_v\text{Co}_w)\text{O}_p \cdots \cdots (2-2)$

[0064] 这里, 式(2-2)中, $0.09 < x < 0.3$, $0.36 < y < 0.73$, $0 < v < 0.32$, $0 < w < 0.32$, $1.9 < p < 2.1$, $x+y+v+w=1$ 。

[0065] 式(2-2)中, Li元素相对于Mn、Ni和Co元素的总和的组成比为 $1.2 < (1+x)/(y+v+w) < 1.8$ 。较好是 $1.35 < (1+x)/(y+v+w) < 1.65$, 更好是 $1.45 < (1+x)/(y+v+w) < 1.55$ 。

[0066] 作为化合物(i i), 特别好是 $\text{Li}(\text{Li}_{0.16}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.59})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.49})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.14}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.55})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.18}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.18}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.60})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.56})\text{O}_2$ 或 $\text{Li}(\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ 。

[0067] 上式(2-1)和(2-2)表示的化合物较好是层状岩盐型晶体结构(空间群R-3m)。此外, 因为Li元素相对于过渡金属元素的比例高, 所以在使用CuK α 射线作为X射线源的XRD(X射线衍射)测定中, 与层状 Li_2MnO_3 同样地在 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ 的范围内观察到峰。

[0068] (化合物(ii i))

[0069] 化合物(iii)是下式(3)表示的化合物。

[0070] $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Me}''_x)\text{O}_4 \cdots \cdots (3)$

[0071] 这里, 式(3)中, Me''是选自Co、Ni、Fe、Ti、Cr、Mg、Ba、Nb、Ag和Al的至少一种, $0 \leq x < 2$ 。作为化合物(iii), 可例举 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.0}\text{Co}_{1.0}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 。

[0072] 本发明的含锂复合氧化物为粒子状。粒子的形状为球状、针状、板状等, 无特别限定, 由于可提高填充性, 因此更好为球状。此外, 也可以形成由多个所述粒子凝集而成的二次粒子, 此时也较好是可提高填充性的球状的二次粒子。本发明中, 平均粒径(D50)是指以体积基准求出粒度分布并将总体积设为100%的累积曲线中、达到50%的点的粒径, 即体积基准累积50%直径。粒度分布作为用激光散射粒度分布测定装置测得的频度分布和累积体积分布曲线求得。粒径的测定如下所述进行: 通过超声波处理等使粉末充分分散在水介质中, 例如使用堀场株式会社(HORIBA社)制激光衍射/散射式粒径分布测定装置(装置名: Partica LA-950VII)测定粒度分布。

[0073] 本发明的含锂复合氧化物的平均粒径(D50)较好为 $3 \sim 30 \mu\text{m}$, 更好为 $4 \sim 25 \mu\text{m}$, 特别好为 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

[0074] 本发明的含锂复合氧化物的比表面积较好为 $0.1 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$, 特别好为 $0.15 \sim 5 \text{m}^2/\text{g}$ 。含锂复合氧化物的比表面积如果为 $0.1 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$, 则放电容量高, 可形成致密的正极电极层。另外, 比表面积是用氮气吸附BET(Brunauer, Emmett, Teller)法测得的值。

[0075] 含锂复合氧化物是化合物(i)或化合物(iii)的情况下, 比表面积较好为 $0.1 \sim 3 \text{m}^2/\text{g}$, 更好为 $0.2 \sim 2 \text{m}^2/\text{g}$, 特别好为 $0.3 \sim 1 \text{m}^2/\text{g}$ 。含锂复合氧化物是化合物(ii)的情况下,

比表面积较好为 $1\sim 10\text{m}^2/\text{g}$,更好为 $2\sim 8\text{m}^2/\text{g}$,特别好为 $3\sim 6\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0076] 作为含锂复合氧化物的制造方法,可适当采用将通过共沉淀法而得的含锂复合氧化物的前体和锂化合物混合进行烧成的方法、水热合成法、溶胶凝胶法、干式混合法(固相法)、离子交换法、玻璃结晶化法等。另外,如果含锂复合氧化物中均匀地含有过渡金属元素,则放电容量提高,因此较好是采用将通过共沉淀法而得的共沉淀组合物(含锂复合氧化物的前体)和锂化合物混合进行烧成的方法。

[0077] 作为共沉淀法,具体而言较好是碱共沉淀法和碳酸盐共沉淀法。本说明书中,碱共沉淀法是如下所述的方法:在反应溶液中连续地添加过渡金属盐水溶液和含有强碱的pH调整液,生成过渡金属氢氧化物。碳酸盐共沉淀法是如下所述的方法:在反应溶液中连续地添加过渡金属盐水溶液和碳酸盐水溶液,生成过渡金属碳酸盐。

[0078] 本发明中,在第一形态中较好是使用由通过碱共沉淀法而得的前体制造的含锂复合氧化物。通过碱共沉淀法而得的前体可获得粉体密度高、容易在电池中高填充的正极材料。本发明中,在第二形态中较好是使用由通过碳酸盐共沉淀法而得的前体制造的含锂复合氧化物。通过碳酸盐共沉淀法而得的前体可获得呈多孔质、比表面积高且放电容量非常高的正极材料。

[0079] 碱共沉淀法中,反应溶液的pH较好为 $10\sim 12$ 。添加的pH调整液较好是包含作为强碱的选自氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂的至少一种化合物的水溶液。还可以在反应溶液中加入氨水溶液或硫酸铵水溶液等。

[0080] 碳酸盐共沉淀法中,反应溶液的pH较好为 $7\sim 9$ 。作为碳酸盐水溶液,较好是包含选自碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾和碳酸氢钾的至少一种化合物的水溶液。还可以在反应溶液中加入氨水溶液或硫酸铵水溶液等。

[0081] <被覆层>

[0082] 本发明的被覆层是形成于所述含锂复合氧化物的粒子的表面的层,含有金属氧化物(I)和化合物(II),所述金属氧化物(I)包含选自周期表3族、13族和镧系元素的至少一种金属元素,所述化合物(II)包含Li和P。而且,该粒子(III)中的被覆层的表面层的5nm以内的部位所含的元素的原子比例(P/金属元素)为 $0.03\sim 0.45$ 。

[0083] 这里,“被覆”是指以化学或物理方式吸附于含锂复合氧化物粒子的表面的一部分或全部的状态,将像这样“被覆”的层称为“被覆层”。

[0084] (金属氧化物(I))

[0085] 本发明的金属氧化物(I)包含选自周期表3族、13族和镧系元素的至少一种金属元素。3族的金属元素是指Sc、Y,13族的金属元素是指Al、Ga、In、Tl。作为镧系元素,可例举La、Pr、Nd、Gd、Dy、Er、Yb。只要是选自周期表3族、13族和镧系元素的金属元素,就能形成在电化学方面稳定的3价的氧化被膜。作为所述金属氧化物(I),较好是选自Al、Y、Ga、In、La、Pr、Nd、Gd、Dy、Er和Yb的至少一种金属元素,更好是选自Al、Y、Ga、La、Gd和Er的至少一种,特别是选自Al和Y的至少一种。

[0086] 作为金属氧化物(I),具体可例举 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 La_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 等。其中, Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 或 Er_2O_3 由于下述的锂离子二次电池的放电容量、速率特性和循环特性优异,因此优选,特别好是 Al_2O_3 。作为本发明的金属氧化物(I),既可以含有一种也可以含有两种以上的所述金属氧化物。

[0087] (化合物(II))

[0088] 本发明的化合物(II)包含Li和P。

[0089] 作为化合物(II),较好是 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 或 Li_3PO_3 ,由于化学方面的稳定性最高,因此更好是 Li_3PO_4 。作为化合物(II),既可以含有一种也可以含有两种以上的所述化合物。

[0090] 被覆层中的金属氧化物(I)可以为结晶性也可以为非晶质,较好为非晶质。这里,非晶质是指在XRD测定中在被覆层中未观察到属于金属氧化物(I)的峰。原因并不明确,但认为是因为金属氧化物(I)为非晶质的情况下,金属氧化物(I)容易溶出至电解液中,起到牺牲层的作用。即,认为通过金属氧化物(I)溶出至电解液中,含锂复合氧化物表面的Mn等过渡金属元素向电解液中的溶出受到抑制,循环特性提高。

[0091] 另一方面,被覆层中的包含Li和P的化合物(II)较好为结晶性。化合物(II)为结晶性是指在XRD中观察到属于被覆层中的化合物(II)的峰。原因并不明确,但认为是因为结晶性化合物的锂离子的迁移率更大,伴随充放电的锂扩散性提高,因此充放电效率和速率特性提高。

[0092] 被覆层中的包含Li和P的化合物(II)如下述的制造方法所示,通过使含锂复合氧化物与包含P作为阴离子的水溶液接触、进行热处理而形成。作为化合物(II)中的Li,可使用以微量包含在含锂复合氧化物中的碳酸锂等锂化合物或含锂复合氧化物中的锂。通过将所述锂化合物或含锂复合氧化物中的剩余的锂消耗掉,可减少导致气体产生的碱金属。

[0093] 被覆层还可以通过以化学或物理方式吸附的微粒的集合而形成。通过微粒的集合而形成被覆层的情况下,微粒的平均粒径较好为0.1~100nm,更好为0.1~50nm,特别好为0.1~30nm。这里,平均粒径以将含锂复合氧化物粒子的表面被覆的微粒的直径的平均值表示。被覆层的形状和微粒的平均粒径可以用SEM(扫描型电子显微镜)和TEM(透射型电子显微镜)之类的电子显微镜来测定。评价。

[0094] 本发明中,认为通过该被覆层可减少含锂复合氧化物与电解液的接触,因此可抑制Mn等过渡金属元素从含锂复合氧化物的表面向电解液中的溶出,因而循环特性提高。此外,认为通过被覆层,可抑制电解液的分解生成物附着于含锂复合氧化物的表面,因而速率特性提高。

[0095] <作为正极活性物质的粒子(III)>

[0096] 本发明的锂离子二次电池用正极活性物质是具有所述含锂复合氧化物粒子的表面被所述被覆层被覆的结构粒子(III)。

[0097] 粒子(III)的形状可以是球状、膜状、纤维状、块状等中的任一种。粒子(III)为球状的情况下,粒子(III)的平均粒径较好为3~30 μm ,更好为4~25 μm ,特别好为5~20 μm 。

[0098] 被覆层只要将含锂复合氧化物粒子的表面的至少一部分被覆即可。此外,粒子(III)较好是由非晶质和结晶性的混合物构成的被覆层将含锂复合氧化物粒子的表面的一部分或全部被覆的粒子。其中,更好是金属氧化物(I)为非晶质,化合物(II)是结晶性的混合物。

[0099] 粒子(III)中,在含锂复合氧化物粒子的表面形成有被覆层这一点例如可通过如下方法来评价:切割粒子(III)后,研磨截面,通过X射线显微分析法(EPMA)进行元素分布分析(element mapping)。通过该评价方法可以确认,与粒子(III)的中心相比,被覆层中所含有的金属元素和P更多地存在于距粒子(III)表面30nm以内的范围内。这里,粒子(III)的中

心是指与粒子(III)表面的平均距离最长的点。

[0100] 粒子(III)中,由原料的投入量换算的被覆层中的所述金属元素的含量(摩尔量)相对于含锂复合氧化物的摩尔量较好为0.001~0.03的比例。更好为0.005~0.02的比例,特别好为0.01~0.015的比例。被覆层中的所述金属元素的含量如果为0.001~0.03,则可获得放电容量大、速率特性和循环特性优异的正极活性物质。

[0101] 粒子(III)中,由原料的投入量换算的被覆层中的P的含量(摩尔量)相对于所述含锂复合氧化物的摩尔量较好为0.001~0.03的比例。被覆层中的P的含量更好为0.005~0.025,特别好为0.01~0.02。

[0102] 粒子(III)的被覆层中存在的金属元素和P的量(摩尔量)可以通过下述方法测定:将作为正极活性物质的粒子(III)溶解于酸,通过进行ICP(高频电感耦合等离子体)测定来测得金属元素和P的量。另外,通过ICP测定无法求出被覆层中存在的金属元素和P的量的情况下,也可以基于下述的制造时的水溶液中的金属元素和P的量等来算出。

[0103] 所述粒子(III)的表面层的5nm以内的部位所含的元素的原子比例(P/金属元素)为0.03~0.45。由于具有无助于容量体现的P的化合物(II)少,显示出优异的速率特性,因此该原子比例更好为0.05~0.45,更好为0.10~0.40,特别好为0.15~0.35。

[0104] 本发明中,粒子(III)的表面层的5nm以内的部位中的所述原子比例(P/金属元素)可通过XPS(X射线光电子能谱)分析来容易地分析。通过采用XPS分析,可分析与粒子的表面极为接近的层中所含有的元素的种类或元素的存在比例。另外,作为XPS分析装置的例子,可例举PHI公司制ESCA Model5500。

[0105] 本发明中,用XPS分析来算出原子比例时,较好是将能以高灵敏度检出、并且尽可能地与其它元素的峰不重叠的峰用于计算。具体而言,分析Al和P时,较好是使用2P的峰,分析Y时,较好是使用3d的峰。

[0106] 本发明的粒子(III)中,化合物(II)中的P较好是具有浓度从粒子(III)的表面向中心方向减少的浓度梯度。认为其原因在于,在粒子(III)中,被覆层中的P向含锂复合氧化物的内部扩散,藉此,锂的迁移率提高,锂的脱嵌变得容易。

[0107] 粒子(III)中,P具有浓度梯度这一点例如可通过一边用氩离子等进行蚀刻一边进行所述XPS分析来确认。

[0108] 在本发明的粒子(III)的表面上,如果氢氧化锂、碳酸锂等锂化合物(下称游离碱金属)过量存在,则电解液的分解反应得到促进,成为分解生成物的气体产生的主要原因。这些游离碱金属量可作为将正极活性物质分散于水时溶出的量来定量。本发明的粒子(III)的游离碱金属量较好为2.0mol%以下,更好为0~1.5mol%。

[0109] 本发明的锂离子二次电池用正极活性物质中,通过使被覆层包含金属氧化物(I)和化合物(II),使表面层的5nm以内的部位所含的元素的原子比例(P/金属元素)在特定的范围内,放电容量、速率特性和循环特性提高。其原因并不明确,但推测是因为被覆层中的化合物(II)是具有离子键的化合物,因此与例如只有金属氧化物等而不存在离子键化合物的被覆层相比,锂离子的迁移率提高,电池特性提高。还有,因为所述化合物(II)通过将含锂复合氧化物中的锂去除而生成,因此不存在锂等过量的碱金属,所以可抑制由电解液溶剂的分解引起的气体产生。

[0110] 此外,由于被覆层包含金属氧化物(I),因此可形成在电化学方面稳定的氧化被

膜,使用例如 LiPF_6 作为下述的电解质的情况下,可使 LiPF_6 分解生成的 HF 与被覆层中的金属氧化物(I)反应而使其消耗掉。因此,认为循环特性进一步提高。这里,稳定的氧化被膜是指与氧的结合性强的化合物,可通过吉布斯自由能值进行比较。一般来说,与2价的金属氧化物相比,3价的金属氧化物的吉布斯自由能的值更小(负得更大),更稳定。

[0111] 还认为可抑制电解液的分解生成物附着于含锂复合氧化物的表面,因此速率特性提高。此外,通过使原子比例(P/金属元素)在特定的范围内,可在不降低放电容量的情况下提高速率特性和循环特性。

[0112] 制造本发明的锂离子二次电池用正极活性物质的方法无特别限定。例如可通过以下所示的方法来制造。

[0113] [锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法]

[0114] 本发明的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法包括:第一接触工序,该工序中,使包含锂和过渡金属元素的含锂复合氧化物的粉末与第一水溶液接触,该第一水溶液包含具有选自周期表3族、13族和镧系元素的至少一种金属元素的阳离子;第二接触工序,该工序中,使所述含锂复合氧化物的粉末与第二水溶液接触,该第二水溶液包含具有P的阴离子且不含所述金属元素的阳离子;加热工序,该工序中,在所述第一接触工序和第二接触工序后,将所述含锂复合氧化物的粉末加热至 $250\sim 700^\circ\text{C}$ 。而且,该方法的特征在于,将所述第一水溶液和所述第二水溶液合并而成的水溶液整体中, $|(\text{所述第二水溶液中所含的所述阴离子的摩尔数}\times\text{所述阴离子的价数})|/(\text{所述第一水溶液中所含的所述阳离子的摩尔数}\times\text{所述阳离子的价数})$ 的值小于1。

[0115] 本说明书中,“粉末”是指各个粒子的集合体。即,本发明的第一和第二接触工序中,使含锂复合氧化物粒子集合而成的粉末与第一水溶液或第二水溶液接触。

[0116] 通过该制造方法,可以在含锂复合氧化物的粒子的表面形成含有所述金属氧化物(I)和化合物(II)的被覆层。而且,能以良好的生产性制造即使在以高电压进行充电的情况下循环特性和速率特性也优异的锂离子二次电池用正极活性物质。

[0117] 下面对各工序进行说明。

[0118] <第一接触工序和第二接触工序>

[0119] 第一接触工序中,使含锂复合氧化物的粉末与第一水溶液接触,该第一水溶液包含具有选自周期表3族、13族和镧系元素的至少一种金属元素的阳离子;第二接触工序中,使含锂复合氧化物的粉末与第二水溶液接触,该第二水溶液包含具有P的阴离子且不含所述金属元素的阳离子;各接触工序中,都较好是在含锂复合氧化物的粉末中添加水溶液,使其成为湿粉。

[0120] 另外,如下所述,第一接触工序和第二接触工序较好是不同的工序,但也可以是同一工序。即,可以使所述包含具有金属元素的阳离子的第一水溶液和所述包含具有P的阴离子的第二水溶液同时与含锂复合氧化物接触。

[0121] (含锂复合氧化物)

[0122] 作为含锂复合氧化物,可使用所述含锂复合氧化物,优选形态也相同。

[0123] (第一水溶液和第二水溶液)

[0124] 第一接触工序中使用的第一水溶液包含具有选自周期表3族、13族和镧系元素的至少一种金属元素的阳离子。

[0125] 作为阳离子,较好是 Al^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 La^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 或 Yb^{3+} ,更好是 Al^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ga^{3+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} 或 Er^{3+} 。作为阳离子,还可以是具有所述金属元素的络离子,但从与下述阴离子的反应性的观点来看,较好是所述金属元素的离子。作为阳离子,由于 Al^{3+} 或 Y^{3+} 可形成稳定的被膜,阳离子的分子量小,下述的锂离子二次电池的单位质量的放电容量、速率特性、循环特性优异,因此特别优选。

[0126] 第一水溶液除了具有所述金属元素的阳离子以外,还可以包含 H^+ 、 NH_4^+ 等通过加热而分解、蒸散的阳离子。另外,本说明书中,“通过加热而分解、蒸散”是指在下述的加热工序中被加热至 $250\sim 700^\circ\text{C}$ 的情况下分解、蒸散,不残留于被覆层。

[0127] 第二接触工序中使用的第二水溶液不含所述具有金属元素的阳离子,包含具有P的阴离子。作为这样的阴离子,可例举 PO_4^{3-} 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 PO_3^{3-} 、 PO_2^{3-} 等。这些阴离子均不会通过加热而分解、蒸散,而是形成稳定的氧化状态的 PO_4^{3-} 。

[0128] 第二水溶液除了所述具有P的阴离子以外,还可以包含 OH^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 等通过加热而分解、蒸散的阴离子。

[0129] 第一水溶液可通过使包含所述金属元素的水溶性化合物(下面也称为第一水溶性化合物)溶解于作为溶剂的蒸馏水等(对于溶剂在下文中描述)而获得。此外,第二水溶液可通过使包含所述P的水溶性化合物(下面也称为第二水溶性化合物)溶解于作为溶剂的蒸馏水等而获得。

[0130] 另外,上述水溶性化合物的“水溶性”是指在 25°C 的蒸馏水中的溶解度(溶解于100g饱和溶液的溶质的质量[g])大于2。溶解度如果大于2,则可增加水溶液中的水溶性化合物的量,因此能高效地形成被覆层。水溶性化合物的溶解度更好是大于5,特别好是大于10。

[0131] 作为包含所述金属元素的第一水溶性化合物,较好是由所述金属元素和通过加热而分解、蒸散的阴离子组合而成的化合物,可例举所述金属元素的硝酸盐、硫酸盐、氯化物等无机盐,乙酸盐、柠檬酸盐、马来酸盐、甲酸盐、乳酸盐、草酸盐等有机盐或有机络合物、氨合物等。其中,由于在溶剂中的溶解性高,且阴离子容易因热而分解,因此特别好是硝酸盐、有机酸盐、有机络合物或氨合物。

[0132] 具体而言,作为第一水溶性化合物,较好是硝酸铝、乙酸铝、草酸铝、柠檬酸铝、乳酸铝、碱式乳酸铝、马来酸铝、硝酸钪、甲酸钪、柠檬酸钪、乙酸钪或草酸钪。

[0133] 作为包含P、且包含不会通过加热而分解、蒸散、从而残留的阴离子的第二水溶性化合物,较好是由所述阴离子和通过加热而分解、蒸散的阳离子组合而成的化合物,可例举 H_3PO_4 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 H_3PO_3 、 H_3PO_2 等酸或它们的铵盐、胺盐等。其中特别好是不降低pH的所述铵盐。

[0134] 具体而言,作为第二水溶性化合物,更好是 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 。

[0135] 本发明中,将第一水溶液和第二水溶液合并而成的水溶液整体中,为了使第二水溶液中的包含P的阴离子的摩尔数乘以价数而得的值之和的绝对值比第一水溶液中的具有金属元素的阳离子的摩尔数乘以价数而得的值之和小,较好是将具有所述金属元素并具有通过加热而分解、蒸散的阴离子的第一水溶性化合物和具有通过加热而分解、蒸散的阳离子并具有所述P的第二水溶性化合物组合使用。

[0136] 此外,本发明中,被覆层中所含有的所述金属元素的量(摩尔量)相对于含锂复合氧化物的摩尔量较好为 $0.001\sim 0.03$ 的比例。而且,为了将被覆层中的所述金属元素的量控

制在该范围内,所述第一水溶液中所含有的所述具有金属元素的阳离子的量(摩尔量)相对于所述含锂复合氧化物的量(摩尔量)较好为0.001~0.03的比例。所述阳离子相对于所述含锂复合氧化物的摩尔比的值更好为0.005~0.025,特别好为0.01~0.02。

[0137] 此外,为了控制被覆层中所含有的所述P的量,所述第二水溶液中所含有的所述阴离子的量(摩尔量)相对于所述含锂复合氧化物的量(摩尔量)较好为0.001~0.03的比例。所述阴离子相对于所述含锂复合氧化物的摩尔比的值更好为0.005~0.025,特别好为0.01~0.02。

[0138] 第一水溶液中所含有的阳离子的量(摩尔量)可通过进行所述ICP等来测定。此外,第二水溶液中所含有的阴离子的量(摩尔量)可通过进行所述ICP或离子色谱等来测定。

[0139] 还有,本发明的制造方法中,将所述第一水溶液和所述第二水溶液合并而成的水溶液整体中, $\{| \text{所述阴离子的摩尔数} \times \text{所述阴离子的价数} | / (\text{所述阳离子的摩尔数} \times \text{所述阳离子的价数}) : \text{下称}(Z)\}$ 的值小于1。另外,“|”表示绝对值。即,阴离子的价数为负值,但通过取(阴离子的摩尔数 $\times$ 阴离子的价数)的绝对值,(Z)的值为正数。(Z)的值较好是在0.1~0.8的范围内,更好为0.2~0.8,特别好为0.3~0.5。

[0140] 通过调整第一水溶液中和第二水溶液中所含有的所述阳离子和所述阴离子的量,使(Z)的值小于1,可将所述粒子(III)的表面层的5nm以内的部位所含的元素的原子比例(P/所述金属元素)调整至0.03~0.45的范围内。

[0141] 例如,被覆层中相对于1摩尔含锂复合氧化物含有1摩尔%(0.01摩尔)的 Al^{3+} 的情况下,(Al^{3+} 的摩尔数 $\times \text{Al}^{3+}$ 的价数)为

[0142] $0.01 \text{ 摩尔} \times (+3) = 0.03$ 。

[0143] 此外,例如被覆层中相对于含锂复合氧化物含有0.5摩尔%(0.005摩尔)的 PO_4^{3-} 的情况下,(PO_4^{3-} 的摩尔数 $\times \text{PO}_4^{3-}$ 的价数)的值为

[0144] $|0.005 \text{ 摩尔} \times (-3)| = 0.015$ 。

[0145] 为 Al^{3+} 和 PO_4^{3-} 的组合的情况下,不会通过加热而分解、蒸散、从而残留的阳离子(Al^{3+} 的摩尔数 $\times \text{Al}^{3+}$ 的价数)为0.03,不会通过加热而分解、蒸散、从而残留的阴离子(PO_4^{3-} 的摩尔数 $\times \text{PO}_4^{3-}$ 的价数)的绝对值更小,为0.01。而且,(Z)的值为 $0.015/0.03 = 0.50$ 。

[0146] 本发明中,作为包含第一水溶性化合物的第一水溶液和包含第二水溶性化合物的第二水溶液的溶剂,只要使用例如蒸馏水之类的水即可,也可以不损害水溶性化合物的溶解性的程度添加水溶性醇或多元醇作为溶剂。作为水溶性醇,可例举甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇。作为多元醇,可例举乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、丁二醇、甘油。

[0147] 作为水溶性醇和多元醇的总含量,相对于溶剂的总量较好为0~20质量%,更好为0~10质量%。由于在安全方面、环境方面、处理性、成本方面优异,因此溶剂较好是仅为水。

[0148] 为了调整水溶性化合物的溶解度,还可以在所述第一水溶液和所述第二水溶液的至少一方中含有pH调整剂。作为pH调整剂,较好是在加热时挥发或分解的pH调整剂。具体而言,较好是乙酸、柠檬酸、乳酸、甲酸、马来酸、草酸等有机酸或氨。如果使用该挥发或分解的pH调整剂,则杂质难以残留,因此容易得到良好的电池性能。

[0149] 第一水溶液和所述第二水溶液的pH较好为2~12,更好为3~11,特别好为4~10。pH如果在上述范围内,则使含锂复合氧化物与这些水溶液接触时,锂或过渡金属从含锂复合氧化物中的溶出少,另外可减少因pH调整剂等的添加而产生的杂质,容易得到良好的电池特

性。

[0150] 本发明的第一接触工序和第二接触工序中,作为含锂复合氧化物与规定的水溶液的接触方法,有在含锂复合氧化物的粉末中添加规定的水溶液、搅拌、混合的方法,对含锂复合氧化物的粉末喷涂规定的水溶液的方法。由于作为后续工序无需过滤和洗涤工序,生产性优异,并且能在含锂复合氧化物粒子的表面均匀地形成被覆层,因此较好是喷涂规定的水溶液的方法。

[0151] 另外,“规定的水溶液”在第一接触工序中是指第一水溶液,在第二接触工序中是指第二水溶液。以下记载中也一样。

[0152] 搅拌、混合的方法中,较好是一边对含锂复合氧化物的粉末进行搅拌,一边向其中添加规定的水溶液并混合,藉此使水溶液中所含的规定的水溶性化合物与含锂复合氧化物的粉末的表面接触。作为搅拌装置,可使用鼓式混合机或固—气低剪切力搅拌机。通过一边搅拌、混合一边使规定的水溶液与含锂复合氧化物的粉末接触,可获得在含锂复合氧化物粒子的表面更均匀地形成有被覆层的粒子。

[0153] 另外,“规定的水溶性化合物”在第一水溶液中是指第一水溶性化合物,在第二水溶液中是指第二水溶性化合物。

[0154] 本发明中,也可以同时进行第一接触工序和第二接触工序,使包含所述阳离子和所述阴离子这两者的水溶液与含锂复合氧化物的粉末接触。此外,也可以将第一接触工序和第二接触工序作为不同的工序,使包含所述阳离子的第一水溶液和包含所述阴离子的第二水溶液分别与含锂复合氧化物的粉末接触。

[0155] 使第一水溶液和第二水溶液分别与含锂复合氧化物接触的情况下,作为接触的顺序,既可以使第一水溶液接触后使第二水溶液接触,也可以使第二水溶液接触后使第一水溶液接触。此外,也可以使第一水溶液和第二水溶液交替地分别接触多次,还可以使第一水溶液和第二水溶液同时接触。由于认为阳离子和阴离子的反应容易进行,因此特别好是以第二接触工序、接着是第一接触工序的顺序,使含锂复合氧化物的粉末与所述包含阴离子的第二水溶液接触后,使所述包含阳离子的第一水溶液接触。

[0156] 由于需要在后续工序中通过加热除去溶剂,因此第一水溶液和第二水溶液中的规定的水溶性化合物的浓度越高越好。但是,如果浓度过高,则粘度高,含锂复合氧化物和水溶液的均一混合性降低,因此水溶液中所含的规定的水溶性化合物的浓度以元素浓度换算较好为0.5~30质量%,特别好为2~20质量%。

[0157] 本发明的第一接触工序和第二接触工序中,可以使含锂复合氧化物的粉末与规定的水溶液接触后进行干燥。作为接触的方法而实施喷涂的情况下,喷涂和干燥既可以交替地进行,也可以一边进行喷涂一边同时进行干燥。干燥温度较好为40~200℃,更好为60~150℃。

[0158] 通过与规定的水溶液的接触和干燥,含锂复合氧化物成为块状的情况下,较好是进行粉碎。喷涂法中的水溶液的喷雾量相对于1g含锂复合氧化物较好为0.005~0.1g/分钟。

[0159] <加热工序>

[0160] 本发明的制造方法中,进行所述第一接触工序和第二接触工序后进行加热。在通过加热而获得目标正极活性物质的同时,也能除去水和有机成分等挥发性的杂质。

[0161] 加热较好是在含氧气氛下进行。此外,加热温度为250~700℃,较好为350~600℃。加热温度如果在250℃以上,则容易形成被覆层,该被覆层含有金属氧化物(I)和化合物(II),所述金属氧化物(I)包含选自周期表3族、13族和镧系元素的至少一种金属元素,所述化合物(I)包含Li和P。由于残留水分之类的挥发性的杂质少,因此还可抑制循环特性的下降。此外,加热温度如果在700℃以下,则可防止所述金属元素在含锂复合氧化物的内部扩散而起不到被覆层的作用。

[0162] 在含锂复合氧化物粒子的表面以非晶质的形式形成金属氧化物(I)的情况下,加热温度较好为250~550℃,更好为350~500℃。加热温度如果在550℃以下,则金属氧化物(I)不易结晶化。

[0163] 加热时间较好为0.1~24小时,更好为0.5~18小时,特别好为1~12小时。通过使加热时间在上述范围内,可高效地在含锂复合氧化物粒子的表面形成所述被覆层。

[0164] 加热时的压力无特别限定,较好是常压或加压,特别好是常压。

[0165] 通过本发明的制造方法而得的正极活性物质是在含锂复合氧化物的粒子的表面具有被覆层的粒子(III),该被覆层含有金属氧化物(I)和化合物(II),所述金属氧化物(I)包含选自周期表3族、13族和镧系元素的至少一种金属元素,所述化合物(II)包含Li和P。而且,该被覆层由本发明的制造方法中使用的第一水溶液和第二水溶液形成。

[0166] 被覆层的详情如上述本发明的锂离子二次电池用正极活性物质一项中的说明所述。

[0167] 通过本发明的制造方法而得的正极活性物质中,认为在所述被覆层的作用下,含锂复合氧化物与电解液的接触减少,因此Mn等过渡金属元素从含锂复合氧化物的表面向电解液中的溶出受到抑制,循环特性提高。此外,还认为可抑制电解液的分解生成物附着于含锂复合氧化物的表面,因此速率特性提高。

[0168] 即,包含Li和P的化合物(II)和具有所述金属元素的金属氧化物(I)在被覆层中共存,其结果是,使用例如LiPF₆作为电解质的情况下,LiPF₆分解生成的HF与金属氧化物(I)反应,HF被消耗掉,因此循环特性提高。

[0169] 此外,通过使所述(Z)的值小于1,放电容量、速率特性和循环特性提高。其原因并不明确,但推测是因为通过离子键性的化合物(II)的适量存在,锂离子的迁移率提高,电池特性提高。

[0170] 通过本发明的制造方法而得的正极活性物质中,还认为可抑制正极活性物质表面上的氢氧化锂、碳酸锂等的游离碱金属的量过量的现象,可抑制电解质的分解生成物的气体产生,电池特性提高。

[0171] [锂离子二次电池用正极]

[0172] 本发明的锂离子二次电池用正极是在正极集电体上(正极表面)形成正极活性物质层而成,该正极活性物质层包含上述本发明的锂离子二次电池用正极活性物质、导电材料和粘合剂。

[0173] 作为制造该锂离子二次电池用正极的方法,可例如将所述正极活性物质、导电材料和粘合剂承载于正极集电板上的方法。此时,可通过如下方法制造:将导电材料和粘合剂通过分散在溶剂和/或分散介质中而制成浆料,或是通过与溶剂和/或分散介质混炼而制成混炼物后,将制成的浆料或混炼物通过涂布等承载于正极集电板上。

[0174] 作为导电材料,可例举乙炔黑、石墨、科琴黑等炭黑等。

[0175] 作为粘合剂,可例举聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯等氟树脂,聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃,苯乙烯-丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶等具有不饱和键的聚合物及其共聚物,丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸共聚物等丙烯酸类聚合物及其共聚物等。

[0176] 作为正极集电板,可例举铝箔或铝合金箔等。

[0177] [锂离子二次电池]

[0178] 本发明的锂离子二次电池包括上述本发明的锂离子二次电池用正极、负极和非水电解质。

[0179] 负极是在负极集电体上形成含有负极活性物质的负极活性物质层而成。负极例如可通过如下方法来制造:通过将负极活性物质与有机溶剂混炼来制备浆料,将制成的浆料涂布于负极集电体,干燥,加压。

[0180] 作为负极集电板,例如可使用镍箔、铜箔等金属箔。

[0181] 作为负极活性物质,只要是能以较低的电位包藏、释放锂离子的材料即可,例如可使用金属锂、锂合金、碳材料、以元素周期表14或15族的金属为主体的氧化物、碳化合物、碳化硅化合物、氧化硅化合物、硫化钛和碳化硼化合物等。

[0182] 作为负极活性物质的碳材料,例如可使用非石墨化碳、人造石墨、天然石墨、热解碳类、沥青焦炭、针状焦炭、石油焦炭等焦炭类、石墨类、玻璃碳类、将酚醛树脂或呋喃树脂等在合适的温度下烧成使其碳化而得的有机高分子化合物烧成体、碳纤维、活性炭、炭黑类等。

[0183] 作为元素周期表14族的金属,例如为硅或锡,最好是硅。

[0184] 作为其它可以用作负极活性物质的材料,可例举氧化铁、氧化钆、氧化钼、氧化钨、氧化钛、氧化锡等氧化物、 $\text{Li}_{2.6}\text{CoO}_{0.4}\text{N}$ 等氮化物。

[0185] 作为非水电解液,可使用将有机溶剂和电解质适当组合调制而成的非水电解液。作为有机溶剂,可使用作为电解液用的有机溶剂公知的有机溶剂,例如可使用碳酸异丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、 γ -丁内酯、二乙醚、环丁砜、甲基环丁砜、乙腈、乙酸酯、丁酸酯、丙酸酯等。特别是从电压稳定性的观点来看,较好是使用碳酸异丙酯等环状碳酸酯类,碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等链状碳酸酯类。该有机溶剂既可以单独使用一种,也可以两种以上混合使用。

[0186] 此外,作为非水电解质,也可以使用含有电解质盐的固体电解质、高分子电解质、使电解质混合或溶解于高分子化合物等而得的固体状或凝胶状电解质等。

[0187] 作为固体电解质,只要是具有锂离子传导性的材料即可,例如也可使用无机固体电解质和高分子固体电解质中的任一种。

[0188] 作为无机固体电解质,可使用氮化锂、碘化锂等。

[0189] 作为高分子固体电解质,可使用电解质盐和溶解该电解质盐的高分子化合物。另外,作为该高分子化合物,可使用聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚磷腈、聚氮丙啶、聚环硫乙烷、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯和聚六氟丙烯或它们的衍生物、混合物和复合物。

[0190] 作为凝胶状电解质等,只要吸收所述非水电解液而凝胶化即可,可使用各种高分子。作为凝胶状电解质中使用的高分子材料,例如可使用聚(偏氟乙烯)、聚(偏氟乙烯-六

氟丙烯)共聚物等氟类高分子等。作为凝胶状电解质中使用的高分子材料,例如可使用聚丙烯腈和聚丙烯腈的共聚物,除此之外还可使用聚环氧乙烷和聚环氧乙烷的共聚物、其交联体等醚类高分子。作为共聚单体,可例举例如聚环氧丙烷、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯等。

[0191] 作为凝胶状电解质的基质,从对氧化还原反应的稳定性的观点来看,特别好是氟类高分子。

[0192] 作为电解质盐,只要是在这种电池中使用的电解质盐就可以使用任一种,例如可使用 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCl 、 LiBr 等。

[0193] 本发明的锂离子二次电池的形狀可根据用途适当选择硬币型、片状(膜状)、折叠状、卷绕型有底圆筒型、纽扣型等形状。

[0194] 通过本发明的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,能以良好的生产性制造即使在以高电压进行充电的情况下循环特性和速率特性也优异的锂离子二次电池用正极活性物质。此外,本发明的制造方法中,无需过滤和洗涤,含锂复合氧化物不会结块,搅拌等处理容易,且干燥时不易发生凝集,因此生产性显著提高。

[0195] 还有,使用通过本发明的制造方法而得的正极活性物质的锂离子二次电池用正极以及使用该正极的锂离子二次电池即使在以高电压进行充电的情况下,也能实现优异的循环特性和速率特性。

[0196] 实施例

[0197] 以下例举实施例对本发明进行具体说明,但本发明不限于实施例。

[0198] [含锂复合氧化物(A)的合成例]

[0199] 在硫酸镍(II)六水合物140.6g、硫酸钴(II)七水合物131.4g和硫酸锰(II)五水合物482.2g的混合物中添加蒸馏水1245.9g,得到所述化合物均匀地溶解的原料溶液。此外,在硫酸铵79.2g中添加蒸馏水320.8g,使其均匀地溶解,得到硫酸铵溶液。在硫酸铵79.2g中添加蒸馏水1920.8g,使其均匀地溶解,制成母液。然后,在氢氧化钠400g中添加蒸馏水600g,使其均匀地溶解,得到pH调整液。

[0200] 接着,将所述母液加入2L的带挡板的玻璃制反应槽,用有罩加热器加热至 50°C ,向其中添加pH调整液,将pH调整至11.0后,一边用锚型的搅拌叶片搅拌反应槽内的溶液,一边以5.0g/分钟的速度添加原料溶液,以1.0g/分钟的速度添加硫酸铵溶液,使镍、钴、锰的复合氢氧化物析出。另外,在添加原料溶液的过程中,添加pH调整液,以使反应槽内的pH保持在11.0。此外,为了使析出的氢氧化物不氧化,以0.5L/分钟的流量向反应槽内通入氮气。还有,为了使反应槽内的液量不超过2L,连续地进行液体的抽出。

[0201] 为了从如上所述得到的镍、钴、锰的复合氢氧化物中去除杂质离子,反复进行加压过滤和在蒸馏水中的分散来进行洗涤。在滤液的电导率达到 $25\mu\text{S}/\text{cm}$ 时结束洗涤,于 120°C 干燥15小时,得到前体。

[0202] 通过ICP测定所得前体的镍、钴、锰的含量,结果分别为11.6质量%、10.5质量%、42.3质量%。求得镍:钴:锰的摩尔比为0.172:0.156:0.672。

[0203] 接着,将该前体20g和锂含量为 $26.9\text{mol}/\text{kg}$ 的碳酸锂12.6g混合,在含氧气氛下于 900°C 烧成12小时,得到含锂复合氧化物的粉末。下面,将该粉末记作含锂复合氧化物(A)。

[0204] 所得含锂复合氧化物(A)的组成为 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.137}\text{Co}_{0.125}\text{Mn}_{0.538})\text{O}_2$ 。该含锂复合氧

化物(A)的平均粒径D50为5.9 μm ,用氮吸附BET法测得的比表面积为2.6 m^2/g 。

[0205] [含锂复合氧化物(B)的合成例]

[0206] 在硫酸镍(II)六水合物197g、硫酸钴(II)七水合物105g、硫酸锰(II)五水合物452g的混合物中添加蒸馏水1245g,得到所述化合物均匀地溶解的原料溶液。此外,在硫酸铵99g中添加蒸馏水401g,使其均匀地溶解,得到硫酸铵溶液。在碳酸钠1g中添加蒸馏水1900g,使其均匀地溶解,制成母液。然后,在碳酸钠350g中添加蒸馏水1850g,使其均匀地溶解,得到碳酸盐水溶液。

[0207] 接着,将所述母液加入2L的带挡板的玻璃制反应槽,用有罩加热器加热至50 $^{\circ}\text{C}$,一边用两级倾斜桨型的搅拌叶片搅拌反应槽内的溶液,一边用6小时的时间以5.0g/分钟的速度添加原料溶液,以0.5g/分钟的速度添加硫酸铵溶液,使镍、钴、锰的复合碳酸盐析出。另外,在添加原料溶液的过程中,添加碳酸盐水溶液,以使反应槽内的pH保持在8.0。此外,为了使析出的过渡金属碳酸盐不氧化,以0.5L/分钟的流量向反应槽内通入氮气。

[0208] 为了从如上所述得到的镍、钴、锰的复合碳酸盐中去除杂质离子,反复进行加压过滤和在蒸馏水中的分散来进行洗涤。在滤液的电导率达到小于100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 时结束洗涤,于120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥15小时,得到前体。

[0209] 通过ICP测定所得前体的镍、钴、锰的含量,结果镍:钴:锰的摩尔比为0.245:0.126:0.629。此外,通过采用ZINCON指示剂、EDTA和氯化锌水溶液的反滴定求出前体中所含的过渡金属的含量,结果为8.23 mol/kg 。

[0210] 接着,将该前体20g和锂含量为26.9 mol/kg 的碳酸锂8.2g混合,在含氧气氛下于850 $^{\circ}\text{C}$ 烧成16小时,得到含锂复合氧化物的粉末。下面,将该粉末记作含锂复合氧化物(B)。

[0211] 所得含锂复合氧化物(B)的组成为 $\text{Li}(\text{Li}_{0.143}\text{Ni}_{0.210}\text{Co}_{0.108}\text{Mn}_{0.539})\text{O}_2$ 。该含锂复合氧化物(A)的平均粒径D50为11.2 μm ,用氮吸附BET法测得的比表面积为6.8 m^2/g 。

[0212] [含锂复合氧化物(C)的合成例]

[0213] 除了在硫酸镍(II)六水合物260g、硫酸钴(II)七水合物17g和硫酸锰(II)五水合物470g的混合物中添加蒸馏水1253g、使用所述化合物均匀地溶解的原料溶液作为原料溶液以外,与含锂复合氧化物(B)的合成例同样地得到前体。

[0214] 通过ICP测定所得前体的镍、钴、锰的含量,结果镍:钴:锰的摩尔比为0.326:0.020:0.654。此外,通过采用ZINCON指示剂、EDTA和氯化锌水溶液的反滴定求出前体中所含的过渡金属的含量,结果为8.53 mol/kg 。

[0215] 接着,将该前体20g和锂含量为26.9 mol/kg 的碳酸锂8.25g混合,在含氧气氛下于850 $^{\circ}\text{C}$ 烧成16小时,得到含锂复合氧化物的粉末。下面,将该粉末记作含锂复合氧化物(C)。

[0216] 所得含锂复合氧化物(C)的组成为 $\text{Li}(\text{Li}_{0.130}\text{Ni}_{0.283}\text{Co}_{0.017}\text{Mn}_{0.569})\text{O}_2$ 。该含锂复合氧化物(C)的平均粒径D50为11.2 μm ,用氮吸附BET法测得的比表面积为9.2 m^2/g 。

[0217] (实施例1)

[0218] 在铝含量为4.5质量%、pH4.6的原料乳酸铝水溶液7.0g中添加蒸馏水3.0g,混合,调制成乳酸铝水溶液。此外,在磷酸氢铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)0.77g中添加蒸馏水9.23g,混合,调制成磷酸氢铵水溶液。

[0219] 接着,一边搅拌如上所述得到的含锂复合氧化物(A),一边对10g该含锂复合氧化物(A)通过喷涂法喷雾上述调制的磷酸氢铵水溶液1g,使含锂复合氧化物(A)和磷酸氢铵水

溶液一边混合一边接触。接着,将上述调制的乳酸铝水溶液1g通过喷涂法喷雾,使含锂复合氧化物(A)和乳酸铝水溶液一边混合一边接触,得到混合物。这里,喷雾于含锂复合氧化物(A)的阳离子(Al^{3+})和阴离子(PO_4^{3-})的(Z)的值为0.50。

[0220] 接着,将所得混合物于90℃干燥2小时后,在含氧气氛下于400℃加热8小时,得到正极活性物质(1),该正极活性物质(1)由在含锂复合氧化物粒子的表面具有包含Al和P的被覆层的粒子(III)构成。

[0221] 如上所述得到的正极活性物质(1)中,通过所述乳酸铝水溶液而在被覆层中含有的Al相对于含锂复合氧化物的摩尔比的值通过{(被覆层(I)中的Al的摩尔数)/(含锂复合氧化物的摩尔数)}来计算,结果为0.01。

[0222] 接着,对于所得的正极活性物质(1),在下述条件下进行XRD测定。由测得的XRD图谱可以确认,正极活性物质(1)是层状岩盐型晶体结构(空间群R-3m)。此外,从图1中,在 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ 的范围内观察到层状 Li_2MnO_3 的峰,还观察到属于包含P的化合物(II)即 Li_3PO_4 的峰。另一方面,在XRD图谱中未观察到属于包含Al的金属氧化物(I)的峰。在XRD图谱中检出峰的化合物示于表1。

[0223] 接着,对于所得的正极活性物质(1),在下述条件下进行XPS测定。使用 Al_2O_3 、 $AlPO_4$ 和 Li_3PO_4 作为比较用试样,比较正极活性物质(1)的 Al_{2P} 和 P_{2P} 的化学位移。其结果如图2和图3所示,正极活性物质(1)的 Al_{2P} 和 P_{2P} 的化学位移分别与 Al_2O_3 和 Li_3PO_4 的化学位移一致。此外,由该测定结果算出P和金属元素(Al)的原子比例(P_{2P}/Al_{2P})。这些XPS测定的结果示于表2。

[0224] 由XRD和XPS的测定结果可以确认,被覆层中所含有的包含金属元素(Al)的化合物是 Al_2O_3 ,包含P的化合物(II)是 Li_3PO_4 。此外, Al_2O_3 在XRD中未检出,因此认为是非晶质。

[0225] 对于所得的正极活性物质(1),还通过下述方法进行游离碱金属量的测定。结果示于表1。

[0226] (实施例2)

[0227] 在磷酸氢铵($(NH_4)_2HPO_4$) 1.23g中添加蒸馏水8.77g,调制成磷酸氢铵水溶液。接着,除了将该磷酸氢铵水溶液喷雾于含锂复合氧化物(A)使其接触以外,与实施例1同样地操作,得到正极活性物质(2),该正极活性物质(2)由在含锂复合氧化物粒子的表面具有包含Al和P的被覆层的粒子(III)构成。

[0228] 另外,喷涂于含锂复合氧化物(A)的阳离子(Al^{3+})和阴离子(PO_4^{3-})的(Z)的值为0.80。

[0229] 如上所述得到的正极活性物质(2)中,通过所述乳酸铝水溶液而在被覆层中含有的Al相对于含锂复合氧化物的摩尔比的值通过{(被覆层(I)中的Al的摩尔数)/(含锂复合氧化物的摩尔数)}来计算,结果为0.01。

[0230] 接着,对于所得的正极活性物质(2),与实施例1同样地进行XRD测定、XPS测定和游离碱金属量的测定。XRD图谱示于图1,XPS图谱示于图2和图3。此外,在XRD图谱中检出峰的化合物和游离碱金属量的测定结果示于表1,XPS测定的结果示于表2。

[0231] 由XRD和XPS的测定结果可以确认,正极活性物质(2)呈层状岩盐型晶体结构(空间群R-3m),在 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ 的范围内观察到层状 Li_2MnO_3 的峰,被覆层中所含有的包含金属元素(Al)的化合物是 Al_2O_3 ,包含P的化合物(II)是 Li_3PO_4 。此外, Al_2O_3 在XRD中未检出,因此认

为是非晶质。

[0232] (实施例3)

[0233] 在磷酸氢铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 0.46g 中添加蒸馏水 9.54g, 调制成磷酸氢铵水溶液。接着, 除了将该磷酸氢铵水溶液喷雾于含锂复合氧化物 (A) 使其接触以外, 与实施例 1 同样地操作, 得到正极活性物质 (3), 该正极活性物质 (3) 由在含锂复合氧化物粒子的表面具有包含 Al 和 P 的被覆层的粒子 (III) 构成。

[0234] 另外, 喷涂于含锂复合氧化物 (A) 的阳离子 (Al^{3+}) 和阴离子 (PO_4^{3-}) 的 (Z) 的值为 0.30。

[0235] 如上所述得到的正极活性物质 (3) 中, 通过所述乳酸铝水溶液而在被覆层中含有的 Al 相对于含锂复合氧化物的摩尔比的值通过 {(被覆层 (I) 中的 Al 的摩尔数) / (含锂复合氧化物的摩尔数)} 来计算, 结果为 0.01。

[0236] 接着, 对于所得的正极活性物质 (3), 与实施例 1 同样地进行 XRD 测定、XPS 测定和游离碱金属量的测定。在 XRD 图谱中检出峰的化合物和游离碱金属量的测定结果示于表 1, XPS 测定的结果示于表 2。

[0237] 由 XRD 和 XPS 的测定结果可以确认, 正极活性物质 (3) 呈层状岩盐型晶体结构 (空间群 $R-3m$), 在 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ 的范围内观察到层状 Li_2MnO_3 的峰, 被覆层中所含有的包含金属元素 (Al) 的化合物是 Al_2O_3 , 包含 P 的化合物 (II) 是 Li_3PO_4 。此外, Al_2O_3 在 XRD 中未检出, 因此认为是非晶质。

[0238] (比较例 1)

[0239] 不对以上得到的含锂复合氧化物 (A) 进行被覆处理 (被覆层的形成), 直接将其作为比较例 1 的正极活性物质 (4)。

[0240] 对于所得的正极活性物质 (4), 与实施例 1 同样地进行 XRD 测定和游离碱金属量的测定。由测得的 XRD 图谱可以确认, 正极活性物质 (4) 是层状岩盐型晶体结构 (空间群 $R-3m$)。此外, 在 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ 的范围内观察到层状 Li_2MnO_3 的峰。在 XRD 图谱中检出峰的化合物和游离碱金属量的测定结果示于表 1。

[0241] (比较例 2)

[0242] 实施例 1 中, 不对含锂复合氧化物 (A) 进行磷酸氢铵水溶液的喷雾, 只通过喷涂法喷雾乳酸铝水溶液 1g。除此之外与实施例 1 同样地操作, 得到正极活性物质 (5), 该正极活性物质 (5) 由在含锂复合氧化物粒子的表面具有包含 Al 的被覆层的粒子 (III) 构成。

[0243] 如上所述得到的正极活性物质 (5) 中, 通过所述乳酸铝水溶液而在被覆层中含有的 Al 相对于含锂复合氧化物的摩尔比的值通过 {(被覆层 (I) 中的 Al 的摩尔数) / (含锂复合氧化物的摩尔数)} 来计算, 结果为 0.01。

[0244] 接着, 对于所得的正极活性物质 (5), 与实施例 1 同样地进行 XRD 测定、XPS 测定和游离碱金属量的测定。在 XRD 图谱 (示于图 1) 中检出峰的化合物和游离碱金属量的测定结果示于表 1, XPS 测定的结果示于表 2。

[0245] 由 XRD 和 XPS 的测定结果可以确认, 正极活性物质 (5) 呈层状岩盐型晶体结构 (空间群 $R-3m$), 在 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ 的范围内观察到层状 Li_2MnO_3 的峰, 被覆层中所含有的包含金属元素 (Al) 的化合物是 Al_2O_3 。此外, Al_2O_3 在 XRD 中未检出, 因此认为是非晶质。

[0246] (比较例 3)

[0247] 在磷酸氢铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 1.54g 中添加蒸馏水 8.46g, 调制成磷酸氢铵水溶液。接着, 除了将该磷酸氢铵水溶液喷雾于含锂复合氧化物 (A) 使其接触以外, 与实施例 1 同样地操作, 得到正极活性物质 (6), 该正极活性物质 (6) 由在含锂复合氧化物粒子的表面具有包含 Al 和 P 的被覆层的粒子 (III) 构成。

[0248] 另外, 喷涂于含锂复合氧化物 (A) 的阳离子 (Al^{3+}) 和阴离子 (PO_4^{3-}) 的 (Z) 的值为 1.00。

[0249] 如上所述得到的正极活性物质 (6) 中, 通过所述乳酸铝水溶液而在被覆层中含有的 Al 相对于含锂复合氧化物的摩尔比的值通过 {(被覆层 (I) 中的 Al 的摩尔数) / (含锂复合氧化物的摩尔数)} 来计算, 结果为 0.01。

[0250] 接着, 对于所得的正极活性物质 (6), 与实施例 1 同样地进行 XRD 测定、XPS 测定和游离碱金属量的测定。在 XRD 图谱中检出峰的化合物和游离碱金属量的测定结果示于表 1, XPS 测定的结果示于表 2。

[0251] 由 XRD 和 XPS 的测定结果可以确认, 正极活性物质 (6) 呈层状岩盐型晶体结构 (空间群 $R-3m$), 在 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ 的范围内观察到层状 Li_2MnO_3 的峰, 被覆层中所含有的包含金属元素 (Al) 的化合物是 Al_2O_3 , 包含 P 的化合物 (II) 是 Li_3PO_4 。此外, Al_2O_3 在 XRD 中未检出, 因此认为是非晶质。

[0252] (比较例 4)

[0253] 在磷酸氢铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 1.93g 中添加蒸馏水 8.07g, 调制成磷酸氢铵水溶液。接着, 除了将该磷酸氢铵水溶液喷雾于含锂复合氧化物 (A) 使其接触以外, 与实施例 1 同样地操作, 得到正极活性物质 (7), 该正极活性物质 (7) 由在含锂复合氧化物粒子的表面具有包含 Al 和 P 的被覆层的粒子 (III) 构成。

[0254] 另外, 喷涂于含锂复合氧化物 (A) 的阳离子 (Al^{3+}) 和阴离子 (PO_4^{3-}) 的 (Z) 的值为 1.25。

[0255] 如上所述得到的正极活性物质 (7) 中, 通过所述乳酸铝水溶液而在被覆层中含有的 Al 相对于含锂复合氧化物的摩尔比的值通过 {(被覆层 (I) 中的 Al 的摩尔数) / (含锂复合氧化物的摩尔数)} 来计算, 结果为 0.01。

[0256] 接着, 对于所得的正极活性物质 (7), 与实施例 1 同样地进行 XRD 测定、XPS 测定和游离碱金属量的测定。在 XRD 图谱中检出峰的化合物和游离碱金属量的测定结果示于表 1, XPS 测定的结果示于表 2。

[0257] 由 XRD 和 XPS 的测定结果可以确认, 正极活性物质 (7) 呈层状岩盐型晶体结构 (空间群 $R-3m$), 在 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ 的范围内观察到层状 Li_2MnO_3 的峰, 被覆层中所含有的包含金属元素 (Al) 的化合物是 Al_2O_3 , 包含 P 的化合物 (II) 是 Li_3PO_4 。此外, Al_2O_3 在 XRD 中未检出, 因此认为是非晶质。

[0258] (实施例 4)

[0259] 在硝酸钪 (III) 六水合物 2.90g 中添加蒸馏水 7.10g, 混合, 调制成硝酸钪水溶液。此外, 在磷酸氢铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 1.49g 中添加蒸馏水 8.51g, 混合, 调制成磷酸氢铵水溶液。

[0260] 接着, 一边搅拌如上所述得到的含锂复合氧化物 (B), 一边对 10g 该含锂复合氧化物 (B) 通过喷涂法喷雾上述调制的磷酸氢铵水溶液 0.3g, 使含锂复合氧化物 (B) 和磷酸氢铵水溶液一边混合一边接触。接着, 将上述调制的硝酸钪水溶液 1.5g 通过喷涂法喷雾, 使含锂

复合氧化物(B)和乳酸铝水溶液一边混合一边接触,得到混合物。这里,喷雾于含锂复合氧化物(B)的阳离子(Y^{3+})和阴离子(PO_4^{3-})的(Z)的值为0.3。

[0261] 接着,将所得混合物于90℃干燥2小时后,在含氧气氛下于400℃加热8小时,得到正极活性物质(8),该正极活性物质(8)由在含锂复合氧化物粒子的表面具有包含Y和P的被覆层的粒子(III)构成。

[0262] 如上所述得到的正极活性物质(8)中,通过所述乳酸铝水溶液而在被覆层中含有的Y相对于含锂复合氧化物的摩尔比的值通过{(被覆层(I)中的Y的摩尔数)/(含锂复合氧化物的摩尔数)}来计算,结果为0.01。

[0263] 接着,对于所得的正极活性物质(8),与实施例1同样地进行XRD测定和游离碱金属量的测定。在XRD图谱中检出峰的化合物和游离碱金属量的测定结果示于表1。

[0264] 接着,对于所得的正极活性物质(8)进行XPS测定。使用 Li_3PO_4 作为比较用试样,比较 P_{2p} 的化学位移。由 Y_{3d} 的峰和 P_{2p} 的峰算出P和金属元素(Y)的原子比例(P_{2p}/Y_{3d})。这些XPS测定的结果示于表2。

[0265] 由XRD和XPS的测定结果可以确认,正极活性物质(8)呈层状岩盐型晶体结构(空间群R-3m),在 $2\theta=20\sim 25^\circ$ 的范围内观察到层状 Li_2MnO_3 的峰,包含P的化合物(II)是 Li_3PO_4 。被覆层中所含有的包含金属元素(Y)的化合物无法鉴定,但因为在XRD中未检出峰,所以认为是非晶质的化合物。

[0266] (实施例5)

[0267] 在铝含量为4.5质量%、pH4.6的原料乳酸铝水溶液9.02g中添加蒸馏水0.98g,混合,调制成乳酸铝水溶液。此外,在磷酸氢铵($(NH_4)_2HPO_4$)1.49g中添加蒸馏水8.51g,混合,调制成磷酸氢铵水溶液。

[0268] 接着,一边搅拌如上所述得到的含锂复合氧化物(C),一边对10g该含锂复合氧化物(C)通过喷涂法喷雾上述调制的磷酸氢铵水溶液0.3g,使含锂复合氧化物(C)和磷酸氢铵水溶液一边混合一边接触。接着,将上述调制的乳酸铝水溶液1.5g通过喷涂法喷雾,使含锂复合氧化物(C)和乳酸铝水溶液一边混合一边接触,得到混合物。这里,喷雾于含锂复合氧化物(C)的阳离子(Al^{3+})和阴离子(PO_4^{3-})的(Z)的值为0.15。

[0269] 接着,将所得混合物于90℃干燥2小时后,在含氧气氛下于400℃加热8小时,得到正极活性物质(9),该正极活性物质(9)由在含锂复合氧化物粒子的表面具有包含Al和P的被覆层的粒子(III)构成。

[0270] 如上所述得到的正极活性物质(9)中,通过所述乳酸铝水溶液而在被覆层中含有的Al相对于含锂复合氧化物的摩尔比的值通过{(被覆层(I)中的Al的摩尔数)/(含锂复合氧化物的摩尔数)}来计算,结果为0.02。

[0271] 接着,对于所得的正极活性物质(9),与实施例1同样地进行XRD测定、XPS测定和游离碱金属量的测定。在XRD图谱中检出峰的化合物和游离碱金属量的测定结果示于表1,XPS测定的结果示于表2。

[0272] 由XRD和XPS的测定结果可以确认,正极活性物质(9)呈层状岩盐型晶体结构(空间群R-3m),在 $2\theta=20\sim 25^\circ$ 的范围内观察到层状 Li_2MnO_3 的峰,被覆层中所含有的包含金属元素(Al)的化合物是 Al_2O_3 ,包含P的化合物(II)是 Li_3PO_4 。此外, Al_2O_3 在XRD中未检出,因此认为是非晶质。

[0273] (实施例6)

[0274] 除了将磷酸氢铵水溶液的喷雾量设为0.8g以外,与实施例5同样地操作,得到正极活性物质(10),该正极活性物质(10)由在含锂复合氧化物粒子的表面具有包含Al和P的被覆层的粒子(III)构成。

[0275] 另外,喷涂于含锂复合氧化物(A)的阳离子(Al^{3+})和阴离子(PO_4^{3-})的(Z)的值为0.50。

[0276] 如上所述得到的正极活性物质(3)中,通过所述乳酸铝水溶液而在被覆层中含有的Al相对于含锂复合氧化物的摩尔比的值通过{(被覆层(I)中的Al的摩尔数)/(含锂复合氧化物的摩尔数)}来计算,结果为0.02。

[0277] 接着,对于所得的正极活性物质(10),与实施例1同样地进行XRD测定、XPS测定和游离碱金属量的测定。在XRD图谱中检出峰的化合物和游离碱金属量的测定结果示于表1,XPS测定的结果示于表2。

[0278] 由XRD和XPS的测定结果可以确认,正极活性物质(10)呈层状岩盐型晶体结构(空间群R-3m),在 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ 的范围内观察到层状 Li_2MnO_3 的峰,被覆层中所含有的包含金属元素(Al)的化合物是 Al_2O_3 ,包含P的化合物(II)是 Li_3PO_4 。此外, Al_2O_3 在XRD中未检出,因此认为是非晶质。

[0279] (比较例5)

[0280] 实施例4中,不对含锂复合氧化物(B)进行磷酸氢铵水溶液的喷雾,只通过喷涂法喷雾硝酸钪水溶液1.5g。除此之外与实施例4同样地操作,得到正极活性物质(11),该正极活性物质(11)由在含锂复合氧化物粒子的表面具有包含Y的被覆层的粒子(III)构成。

[0281] 如上所述得到的正极活性物质(11)中,通过所述硝酸钪水溶液而在被覆层中含有的Y相对于含锂复合氧化物的摩尔比的值通过{(被覆层(I)中的Y的摩尔数)/(含锂复合氧化物的摩尔数)}来计算,结果为0.01。

[0282] 接着,对于所得的正极活性物质(11),与实施例4同样地进行XRD测定、XPS测定和游离碱金属量的测定。在XRD图谱中检出峰的化合物和游离碱金属量的测定结果示于表1,XPS测定的结果示于表2。

[0283] 由XRD和XPS的测定结果可以确认,正极活性物质(11)呈层状岩盐型晶体结构(空间群R-3m),在 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ 的范围内观察到层状 Li_2MnO_3 的峰,包含P的化合物(II)是 Li_3PO_4 。被覆层中所含有的包含金属元素(Y)的化合物无法鉴定,但因为在XRD中未检出峰,所以认为是非晶质的化合物。

[0284] (比较例6)

[0285] 除了将磷酸氢铵水溶液的喷雾量设为1.2g以外,与实施例4同样地操作,得到正极活性物质(12),该正极活性物质(12)由在含锂复合氧化物粒子的表面具有包含Y和P的被覆层的粒子(III)构成。

[0286] 另外,喷雾于含锂复合氧化物(B)的阳离子(Y^{3+})和阴离子(PO_4^{3-})的(Z)的值为1.2。

[0287] 如上所述得到的正极活性物质(12)中,通过所述乳酸铝水溶液而在被覆层中含有的Y相对于含锂复合氧化物的摩尔比的值通过{(被覆层(I)中的Y的摩尔数)/(含锂复合氧化物的摩尔数)}来计算,结果为0.01。

[0288] 接着,对于所得的正极活性物质(12),与实施例1同样地进行XRD测定和游离碱金

属量的测定。在XRD图谱中检出峰的化合物和游离碱金属量的测定结果示于表1。

[0289] 接着,对于所得的正极活性物质(12)进行XPS测定。使用 Li_3PO_4 作为比较用试样,比较 $\text{P}_{2\text{p}}$ 的化学位移。由 $\text{Y}_{3\text{d}}$ 的峰和 $\text{P}_{2\text{p}}$ 的峰算出P和金属元素(Y)的原子比例($\text{P}_{2\text{p}}/\text{Y}_{3\text{d}}$)。这些XPS测定的结果示于表2。

[0290] 由XRD和XPS的测定结果可以确认,正极活性物质(12)呈层状岩盐型晶体结构(空间群 $\text{R}\bar{3}\text{m}$),在 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ 的范围内观察到层状 Li_2MnO_3 的峰,包含P的化合物(II)是 Li_3PO_4 。被覆层中所含有的包含金属元素(Y)的化合物无法鉴定,但因为在XRD中未检出峰,所以认为是非晶质的化合物。

[0291] (比较例7)

[0292] 实施例5中,不对含锂复合氧化物(C)进行磷酸氢铵水溶液的喷雾,只通过喷涂法喷雾乳酸铝水溶液1.5g。除此之外与实施例5同样地操作,得到正极活性物质(13),该正极活性物质(13)由在含锂复合氧化物粒子的表面具有包含Al的被覆层的粒子(III)构成。

[0293] 如上所述得到的正极活性物质(13)中,通过所述乳酸铝水溶液而在被覆层中含有的Al相对于含锂复合氧化物的摩尔比的值通过{(被覆层(I)中的Al的摩尔数)/(含锂复合氧化物的摩尔数)}来计算,结果为0.02。

[0294] 接着,对于所得的正极活性物质(13),与实施例1同样地进行XRD测定、XPS测定和游离碱金属量的测定。在XRD图谱中检出峰的化合物和游离碱金属量的测定结果示于表1,XPS测定的结果示于表2。

[0295] 由XRD和XPS的测定结果可以确认,正极活性物质(13)呈层状岩盐型晶体结构(空间群 $\text{R}\bar{3}\text{m}$),在 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ 的范围内观察到层状 Li_2MnO_3 的峰,被覆层中所含有的包含金属元素(Al)的化合物是 Al_2O_3 。此外, Al_2O_3 在XRD中未检出,因此认为是非晶质。

[0296] [表1]

例	正极活性物质	金属元素	P	检出的金属元素化合物峰	检出的非金属化合物峰	游离碱金属量(mol%)
实施例1	(1)	Al	有	无	Li_3PO_4	1.18
实施例2	(2)	Al	有	无	Li_3PO_4	1.45
[0297] 实施例3	(3)	Al	有	无	Li_3PO_4	0.82
比较例1	(4)	无	无	无	无	0.88
比较例2	(5)	Al	无	无	无	0.47
比较例3	(6)	Al	有	无	Li_3PO_4	1.75
比较例4	(7)	Al	有	无	Li_3PO_4	2.41

例	正极活性物质	金属元素	P	检出的金属元素化合物峰	检出的非金属化合物峰	游离碱金属量(mol%)
实施例4	(8)	Y	有	无	Li_3PO_4	0.62
实施例5	(9)	Al	有	无	Li_3PO_4	1.16
[0298] 实施例6	(10)	Al	有	无	Li_3PO_4	1.47
比较例5	(11)	Y	无	无	无	0.45
比较例6	(12)	Y	有	无	Li_3PO_4	0.77
比较例7	(13)	Al	无	无	无	1.20

[0299] [表2]

[0300]

例	正极活性物质	金属元素	P	Al _{2p} 的化学位移	P _{2p} 的化学位移	原子比例 (P/金属元素)
实施例1	(1)	Al	有	与Al ₂ O ₃ 一致	与Li ₃ PO ₄ 一致	0.27
实施例2	(2)	Al	有	与Al ₂ O ₃ 一致	与Li ₃ PO ₄ 一致	0.31
实施例3	(3)	Al	有	与Al ₂ O ₃ 一致	与Li ₃ PO ₄ 一致	0.15
比较例1	(4)	无	无	—	—	—
比较例2	(5)	Al	无	与Al ₂ O ₃ 一致	—	—
比较例3	(6)	Al	有	与Al ₂ O ₃ 一致	与Li ₃ PO ₄ 一致	0.49
比较例4	(7)	Al	有	与Al ₂ O ₃ 一致	与Li ₃ PO ₄ 一致	0.65

[0301]

例	正极活性物质	金属元素	P	Al _{2p} 的化学位移	P _{2p} 的化学位移	原子比例 (P/金属元素)
实施例4	(8)	Y	有	—	与Li ₃ PO ₄ 一致	0.35
实施例5	(9)	Al	有	与Al ₂ O ₃ 一致	与Li ₃ PO ₄ 一致	0.08
实施例6	(10)	Al	有	与Al ₂ O ₃ 一致	与Li ₃ PO ₄ 一致	0.41
比较例5	(11)	Y	无	—	—	—
比较例6	(12)	Y	有	—	与Li ₃ PO ₄ 一致	0.64
比较例7	(13)	Al	无	与Al ₂ O ₃ 一致	—	—

[0302] 正极活性物质(1)～(13)的比表面积示于表3。

[0303] [表3]

[0304]

	正极活性物质	正极活性物质比表面积 [m ² /g]
实施例1	(1)	2.4
实施例2	(2)	2.4
实施例3	(3)	2.4
比较例1	(4)	2.6
比较例2	(5)	2.4
比较例3	(6)	2.5
比较例4	(7)	2.8
实施例4	(8)	6.0
实施例5	(9)	9.1
实施例6	(10)	9.2
比较例5	(11)	6.0
比较例6	(12)	6.4
比较例7	(13)	9.1

[0305] <XRD测定>

[0306] XRD测定使用理学株式会社(シガク社)制的产品名RINT-TTR-III作为X射线衍射装置。使用CuK α 射线作为X射线源。在电压50kV、管电流300mA、扫描轴2 θ / θ 、测定范围 θ =10～90°、采样宽度0.04°、扫描速度1°/分钟的条件下进行测定后,在测定范围2 θ =20～36°、采样宽度0.04°、扫描速度0.2°/分钟的条件下进行测定。另外,表示XRD测定的测定范围2 θ =20～36°的结果的图1中,对于各实施例、比较例的测定结果,为了容易确认各图的峰,将各

图间的基线以一定间隔表示。

[0307] <XPS测定>

[0308] 将正极活性物质致密地转印至碳带上,制成试样。XPS测定中,使用PHI公司制X射线光电子能谱装置Model 5500(射线源:AlK α 、单色),将C1s的低能量侧的峰视作污染,归入284.8eV。测定区域是直径约800 μ m的圆内。在宽扫描的脉冲能(pulse energy)为93.9eV、台阶能(step energy)为0.8eV、窄扫描(图2和图3)的脉冲能为23.5eV、台阶能为0.05eV的条件下进行测定。另外,表示XPS测定的结果的图2和图3中,对于各实施例、比较用试样的测定结果,为了容易确认各图的峰,将各图间的基线以一定间隔表示。

[0309] <游离碱金属量的测定>

[0310] 游离碱金属量的测定通过如下方法进行:在正极活性物质1g中添加纯水50g,搅拌30分钟,过滤,将所得滤液用0.02mol/L的HCl水溶液滴定。到pH8.5为止的滴加量相当于氢氧化锂(LiOH)和碳酸锂(Li₂CO₃)的一个锂,从pH8.5到pH4.0为止相当于碳酸锂的另一个锂,算出总碱金属量。

[0311] [正极体片材的制造]

[0312] 将实施例1~实施例3和比较例1~比较例4中得到的正极活性物质(1)~(7)、作为导电材料的乙炔黑以及包含12.1质量%的聚偏氟乙烯(粘合剂)的溶液(溶剂N-甲基吡咯烷酮)混合,然后添加N-甲基吡咯烷酮,调制成浆料。此时,正极活性物质、乙炔黑、聚偏氟乙烯为82:10:8的质量比。

[0313] 接着,用刮刀将该浆料单面涂布于厚20 μ m的铝箔(正极集电体)。于120℃干燥后,进行2次辊压轧制,制成正极体片材。这里,将由实施例1~实施例3的正极活性物质(1)~(3)得到的正极体片材分别记作正极体片材1~3,将由比较例1~比较例4的正极活性物质(4)~(7)得到的正极体片材分别记作正极体片材4~7。此外,将由实施例4~实施例6的正极活性物质(8)~(10)得到的正极体片材分别记作正极体片材8~10,将由比较例5~比较例7的正极活性物质(11)~(13)得到的正极体片材分别记作正极体片材11~13。

[0314] [锂离子二次电池的制造]

[0315] 将以上得到的正极体片材1~13用作正极,在氩气手套箱内组装不锈钢制简易密闭单元型的锂离子二次电池。另外,使用厚500 μ m的金属锂箔作为负极,使用厚1mm的不锈钢板作为负极集电体,使用厚25 μ m的多孔质聚丙烯作为间隔物。另外,作为电解液,使用浓度1mol/dm³的LiPF₆/EC(碳酸亚乙酯)+DEC(碳酸二乙酯)(1:1)溶液(是指以LiPF₆作为溶质、EC和DEC的体积比(EC:DEC=1:1)的混合溶液)。

[0316] 此外,将使用正极体片材1~13的锂离子二次电池记作电池1~13。

[0317] [锂离子二次电池的评价]

[0318] 对以上制造的电池1~13进行下述评价。

[0319] (初始容量)

[0320] 对于每1g正极活性物质以200mA的负荷电流充电至4.7V,然后,对于每1g正极活性物质以50mA的负荷电流放电至2.5V。接着,对于每1g正极活性物质以200mA的负荷电流充电至4.3V,然后,对于每1g正极活性物质以100mA的负荷电流放电至2.5V。

[0321] 对于进行了上述充放电的电池1~7,继续对每1g充放电正极活性物质以200mA的负荷电流充电至4.6V,然后,对于每1g正极活性物质以100mA的负荷电流放电至2.5V。此时,

将4.6~2.5V的正极活性物质的放电容量记作4.6V初始容量。

[0322] (速率特性)

[0323] 4.6V初始容量的评价后,对每1g充放电正极活性物质以200mA的负荷电流充电至4.6V,然后,对于每1g正极活性物质以1000mA的负荷电流高速率放电至2.5V。此时,算出将高速率放电条件下的4.6~2.5V的正极活性物质的放电容量除以4.6V初始容量而得的值,将该值作为速率维持率。

[0324] (循环特性)

[0325] 对每1g充放电正极活性物质以200mA的负荷电流充电至4.6V,然后,对于每1g正极活性物质以100mA的负荷电流高速率放电至2.5V,反复进行该充放电循环50次。此时,算出将第50次4.6V充放电循环的放电容量除以4.6V初始容量而得的值,将该值作为循环维持率。

[0326] 对于电池1~7的所述4.6V初始容量、速率维持率和循环维持率的评价结果示于表4。

[0327] [表4]

[0328]

	正极活性物质	金属元素	P	(Z)	4.6V初始容量 (mAh/g)	速率维持率 (%)	循环维持率 (%)
电池1	(1)	Al	有	0.50	227	76	95
电池2	(2)	Al	有	0.80	222	73	94
电池3	(3)	Al	有	0.30	225	75	92
电池4	(4)	无	无	—	216	65	78
电池5	(5)	Al	无	—	205	63	84
电池6	(6)	Al	有	1.00	219	69	90
电池7	(7)	Al	有	1.25	212	66	89

[0329] 对以上制造的电池8~13进行下述评价。

[0330] (初始容量)

[0331] 对于每1g正极活性物质以20mA的负荷电流充电至4.6V,然后,对于每1g正极活性物质以20mA的负荷电流放电至2.0V。此时,将4.6~2.0V的正极活性物质的放电容量记作4.6V初始容量。此外,算出放电容量/充电容量的值,将该值作为充放电效率。

[0332] (循环特性)

[0333] 接着,对于每1g正极活性物质以200mA的负荷电流充电至4.5V,然后,对于每1g正极活性物质以200mA的负荷电流高速率放电至2.0V,反复进行该充放电循环100次。此时,将第一次4.5V充放电循环的放电容量记作4.5V初始容量。此外,算出将第100次4.5V充放电循环的放电容量除以第一次4.5V充放电循环的放电容量而得的值,将该值作为循环维持率。

[0334] 对于电池8~13的所述4.6V初始容量、充放电效率、4.5V初始容量和循环维持率的评价结果示于表5。

[0335] [表5]

[0336]

例	正极活性物质	金属元素	P	(Z)	4.6V初始容量 (mAh/g)	充放电效率 (%)	4.5V初始容量 (mAh/g)	循环维持率 (%)
电池8	(8)	Y	有	0.3	262	86	196	89
电池9	(9)	Al	有	0.15	272	94	214	88
电池10	(10)	Al	有	0.5	272	95	214	88
电池11	(11)	Y	无	—	261	85	195	84
电池12	(12)	Y	有	1.2	265	88	192	70
电池13	(13)	Al	无	—	270	93	212	83

[0337] 由表4可知,使用实施例1~3的正极活性物质(1)~(3)的锂电池1~3与使用比较例1~比较例4的正极活性物质(4)~(7)的锂电池4~7相比,具有高初始容量,并且速率维持率优异,而且具有90%以上的高循环维持率。

[0338] 由表5可知,使用实施例4的正极活性物质(8)的锂电池8与使用比较例5的不含P的正极活性物质(11)的锂电池11相比,或者使用实施例5~6的正极活性物质(9)~(10)的锂电池9~10与使用比较例7的不含P的正极活性物质(13)的锂电池13相比,4.6V初始容量、充放电效率、4.5V初始容量和循环维持率均显示出更高的值。此外也可知,使用比较例6的过量地包含P的正极活性物质(12)的锂电池12的循环维持率降低。

[0339] 因此可知,用本发明的锂离子二次电池用正极活性物质来制造正极、用该正极构成锂离子二次电池的情况下,初始容量高,而且可获得优异的速率维持率和循环维持率。

[0340] 产业上利用的可能性

[0341] 通过本发明,可获得单位质量的放电容量高、且循环特性和速率特性优异的锂离子二次电池用的正极活性物质。该正极活性物质可用于便携式电话等电子仪器、车载用的小型且轻量的锂离子二次电池的用途。

[0342] 另外,在这里引用2011年9月30提出申请的日本专利申请2011-217358号的说明书、权利要求书、附图和摘要的所有内容作为本发明说明书的揭示。

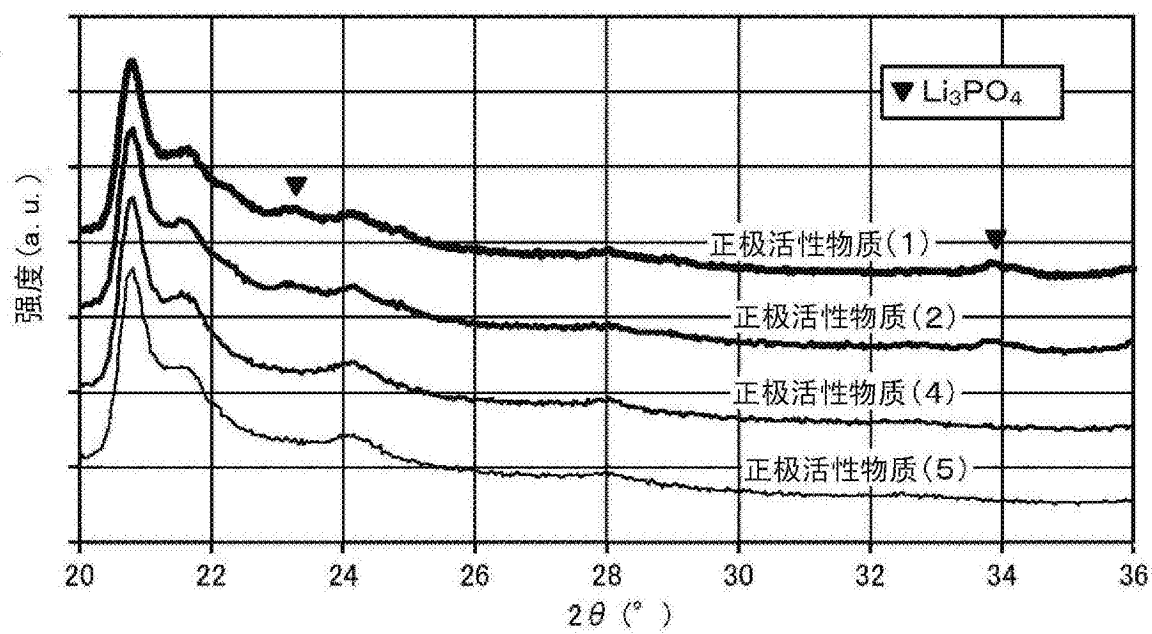


图1

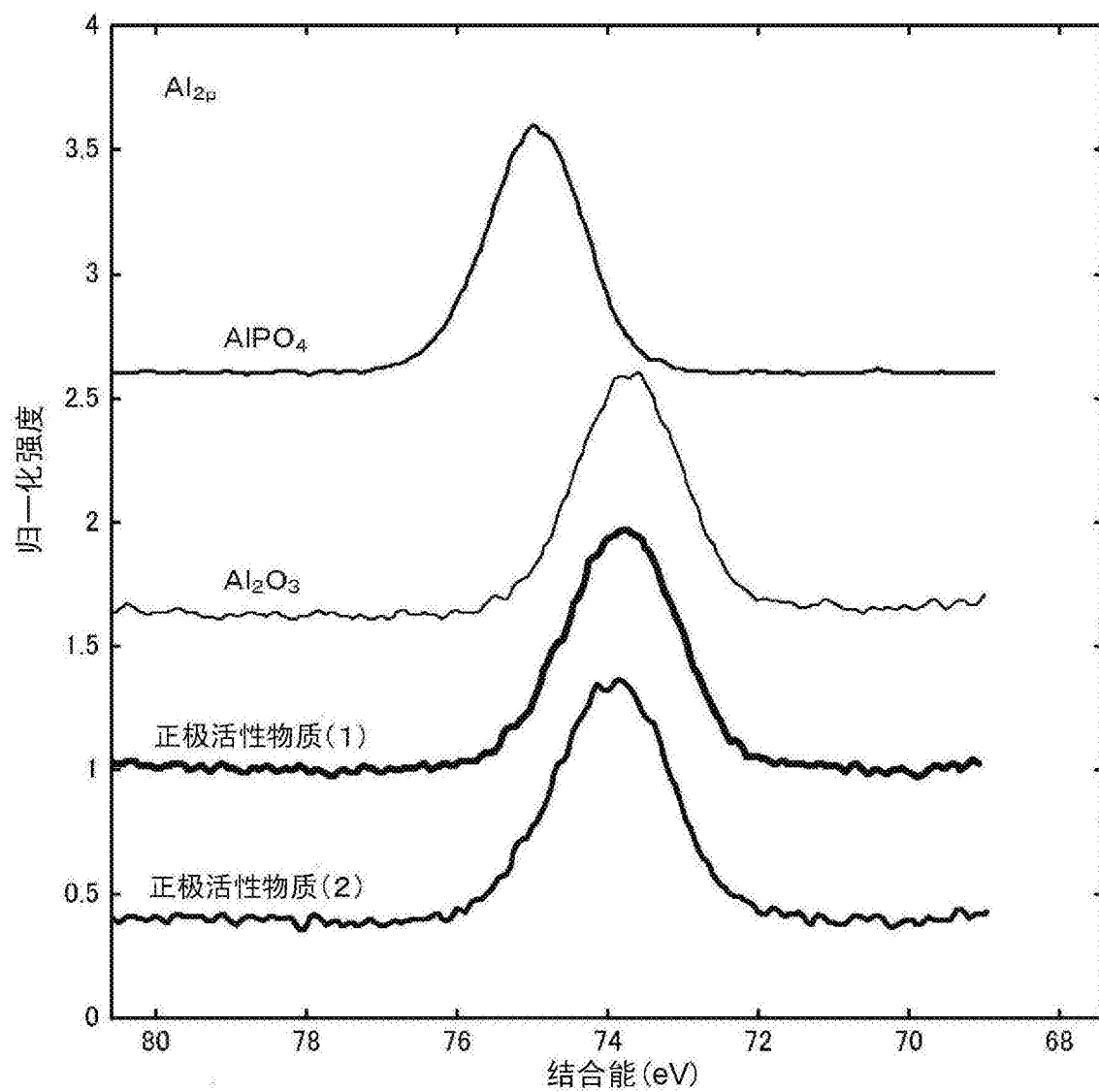


图2

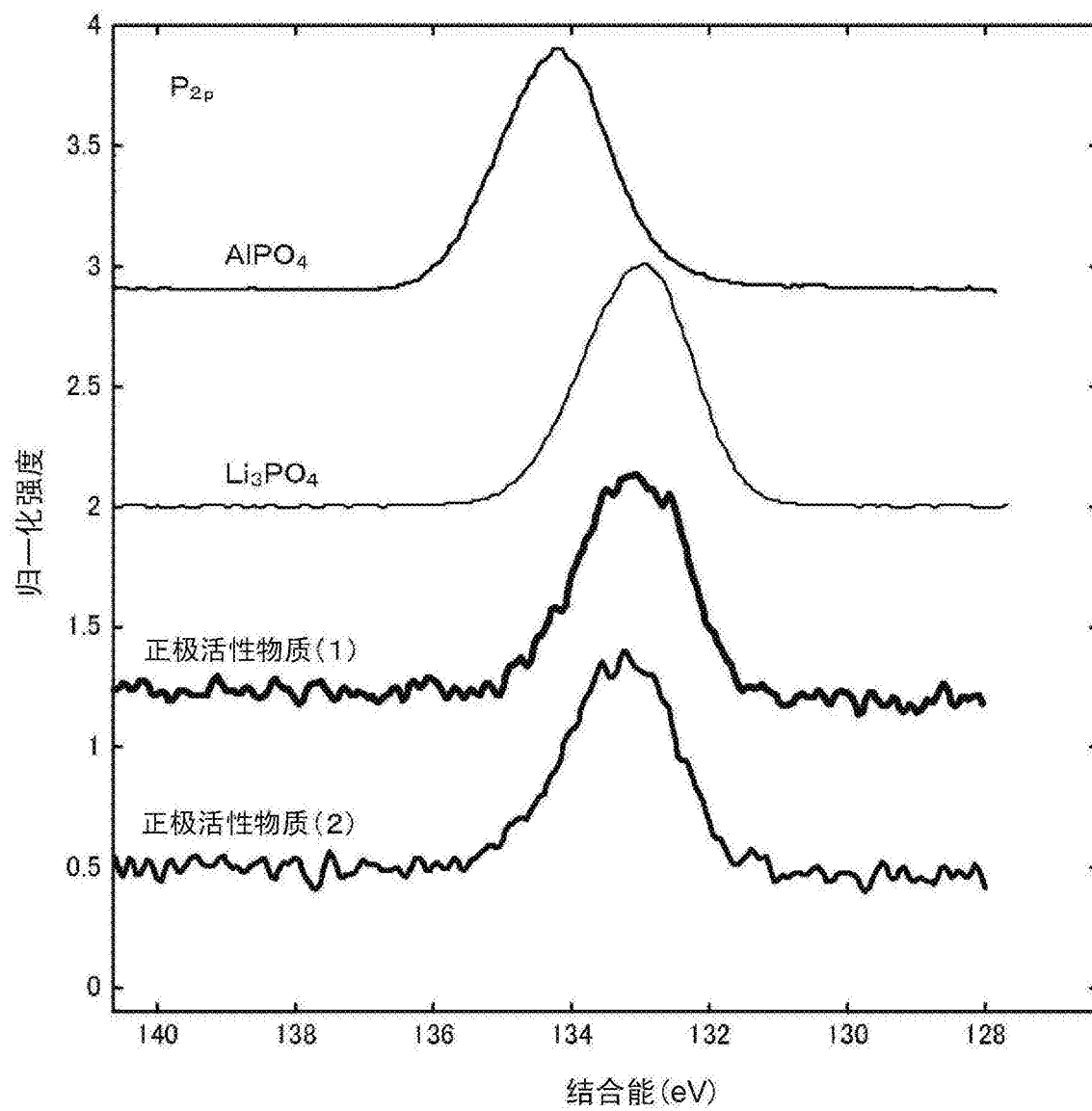


图3