

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880006336.1

[51] Int. Cl.

H01M 4/52 (2006.01)

H01M 4/50 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 1 月 6 日

[11] 公开号 CN 101622741A

[22] 申请日 2008.3.5

[21] 申请号 200880006336.1

[30] 优先权

[32] 2007.3.5 [33] JP [31] 054861/2007

[86] 国际申请 PCT/JP2008/000454 2008.3.5

[87] 国际公布 WO2008/123011 日 2008.10.16

[85] 进入国家阶段日期 2009.8.27

[71] 申请人 户田工业株式会社

地址 日本广岛

[72] 发明人 菊谷和彦 佐佐木修 山时照章
山本博司

[74] 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳

权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图 2 页

[54] 发明名称

非水电解质二次电池用 Li - Ni 复合氧化物粒子粉末及其制造方法、以及非水电解质二次电池

[57] 摘要

本发明提供了充放电容量较大、充电时的热稳定性优良的非水电解质二次电池用 Li - Ni 复合氧化物粒子粉末。上述课题通过在作为核的二次粒子的构成为 $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{1-y1-z1-w1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{M}_{w1}\text{O}_2$ ($0.9 \leq x1 \leq 1.3$, $0.1 \leq y1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z1 \leq 0.3$, $0 \leq w1 \leq 0.1$, M 为 Al、Fe 中选择的至少一种金属) 的 Li - Ni 复合氧化物中, 在粒子表面覆盖或者存在构成为 $\text{Li}_{x2}\text{Ni}_{1-y2-z2-w2}\text{Co}_{y2}\text{Mn}_{z2}\text{M}_{w2}\text{O}_2$ ($0.9 \leq x2 \leq 1 + z2$, $0 \leq y2 \leq 0.33$, $0 \leq z2 \leq 0.5$, $0 \leq w2 \leq 0.1$, M 为 Al、Fe、Mg、Zr、Ti 中选择的至少一种金属) 的 Li - Ni 复合氧化物的非水电解质二次电池用 Li - Ni 复合氧化物粒子粉末而解决。

1. 一种非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末, 其特征在于: 其作为核的二次粒子的构成为 $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{1-y1-z1-w1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{M}_{w1}\text{O}_2$ ($0.9 \leq x1 \leq 1.3$, $0.1 \leq y1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z1 \leq 0.3$, $0 \leq w1 \leq 0.1$, M 为 Al、Fe 中选择的至少一种金属),

在所述二次粒子的粒子表面, 覆盖或者存在构成为 $\text{Li}_{x2}\text{Ni}_{1-y2-z2-w2}\text{Co}_{y2}\text{Mn}_{z2}\text{M}_{w2}\text{O}_2$ ($0.9 \leq x2 \leq 1+z2$, $0 \leq y2 \leq 0.33$, $0 \leq z2 \leq 0.5$, $0 \leq w2 \leq 0.1$, M 为 Al、Fe、Mg、Zr、Ti 中选择的至少一种金属, 并且 $0.5 \leq (1-y2-z2-w2)/(y2+z2+w2)$, $0.3 \leq (z1+z2)$ 并且 $0 < (z2-z1) \leq 0.5$) 的 Li-Ni 复合氧化物。

2. 如权利要求 1 所述的非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末, 其特征在于:

相对于作为核的 Li-Ni 复合氧化物, 粒子表面覆盖或者存在的 Li-Ni 复合氧化物的重量百分比为 3% 以上 20% 以下, 作为核的 Li-Ni 复合氧化物与覆盖或者存在的 Li-Ni 复合氧化物中的 Ni 元素含有率为 $(1-y2-z2-w2)/(1-y1-z1-w1) \leq 1$ 。

3. 一种非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末, 其特征在于: 其作为核的二次粒子的构成为 $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{1-y1-z1-w1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{M}_{w1}\text{O}_{2-v1}\text{K}_{v1}$ ($0.9 \leq x1 \leq 1.3$, $0.1 \leq y1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z1 \leq 0.3$, $0 \leq w1 < 0.1$, $0 \leq v1 \leq 0.05$, M 为 Al、Fe 中选择的至少一种金属, K 为 F^- 、 PO_4^{3-} 中选择的至少一种阴离子),

在所述二次粒子的粒子表面覆盖或者存在构成为 $\text{Li}_{x2}\text{Ni}_{1-y2-z2-w2}\text{Co}_{y2}\text{Mn}_{z2}\text{M}_{w2}\text{O}_{2-v2}\text{K}_{v2}$ ($0.9 \leq x2 \leq 1+z2$, $0 \leq y2 \leq 0.33$, $0 \leq z2 \leq 0.5$, $0 \leq w2 \leq 0.1$, $0 \leq v2 \leq 0.05$, 并且 $0.5 \leq (1-y2-z2-w2)/(y2+z2+w2)$, $0.3 \leq (z1+z2)$ 并且 $0 < (z2-z1) \leq 0.5$, M 为 Al、Fe、Mg、Zr、Ti 中选择的至少一种金属, K 为 F^- 、 PO_4^{3-} 中选择的至少一种阴离子) 的 Li-Ni 复合氧化物。

4. 一种非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末, 其特征在于: 其作为核的二次粒子的构成为 $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{1-y1-z1-w1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{M}_{w1}\text{O}_{2-v1}\text{K}_{v1}$ ($1.0 < x1 \leq 1.3$, $0.1 \leq y1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z1 \leq 0.3$, $0 \leq w1 < 0.1$, $0 < v1 \leq 0.05$, M 为 Al、Fe 中选择的至少一种金属, K 为 F^- 、 PO_4^{3-} 中选择的至少一种阴离子),

在所述二次粒子的粒子表面, 覆盖或者存在金属摩尔数为 $(x1-1)$ 、并且构成为 $\text{Ni}_{1-y2-z2-w2}\text{Co}_{y2}\text{Mn}_{z2}\text{M}_{w2}\text{O}_{2-v2}\text{K}_{v2}$ ($0 \leq y2 \leq 0.33$, $0 \leq z2 \leq 0.5$, $0 \leq w2 \leq 0.1$, $0 \leq v2 \leq 0.05$, 并且 $0.5 \leq (1-y2-z2-w2)/(y2+z2+w2)$, $0.3 \leq (z1+z2)$ 并且 $0 < (z2-z1) \leq 0.5$, M 为 Al、Fe、Mg、Zr、Ti 中选择的至少一种金属, K 为 F^- 、 PO_4^{3-} 中选择的至少一种阴离子) 的 Li-Ni 复合氧化物。

5. 如权利要求 1~4 的任意一项所述的非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末, 其特征在于:

对于作为核的 Li-Ni 复合氧化物, 使用由能够吸收放出锂金属或者锂离子的材料构成的负极时, 在 4.5V 充电状态的差热分析下 $200^\circ\text{C} \sim 290^\circ\text{C}$ 的范围呈现的发热最大峰值高 15°C 以上。

6. 如权利要求 1~4 的任意一项所述的非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末, 其特征在于:

对于由能够吸收放出锂金属或者锂离子的材料构成的负极, 在 $4.3\text{V} \sim 3.0\text{V}$ 的范围 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的充放电速度下的放电容量为 180mAh/g 以上。

7. 一种如权利要求 1~6 的任意一项所述的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的制造方法, 其特征在于:

通过施加湿式的化学处理或者干式的机械处理, 或者进而在氧气氛下在 250°C 以上施加 10 分钟以上的热处理, 使 Li-Ni 复合氧化物覆盖或者存在于作为核的 Li-Ni 复合氧化物二次粒子的表面上。

8. 一种非水电解质二次电池, 其特征在于:

其使用含有包括权利要求 1~6 的任意一项所述的非水电解质二次
电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的正极活性物质的正极。

非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末及其制造方法、以及非水电解质二次电池

技术领域

本发明涉及充放电容量大、充电时的热稳定性优良的非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。

背景技术

近年来, AV 设备和个人计算机等电子设备的便携化、无线化突飞猛进, 作为上述的驱动用电源, 对小型、轻量并且具有高能量密度的二次电池的要求提高。此外, 由于近年来对地球环境的考虑, 进行了电动汽车、混合动力汽车的开发和应用化, 作为大型用途对保存特性优良的锂离子二次电池的要求提高。在这样的状况下, 具有充放电容量大、保存特性良好的优点的锂离子二次电池被关注。

现在, 作为对具有 4V 级的电压的高能量型的锂离子二次电池有效的正极活性物质, 尖晶石结构的 LiMn_2O_4 、锯齿层状结构的 LiMnO_2 、层状岩盐结构的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 等一般为人们所公知, 其中使用 LiNiO_2 的锂离子二次电池作为具有高放电容量的电池被关注。但是, 由于该材料充电时的热稳定性和充放电循环耐久性较差, 需要进一步的特性改善。

即, LiNiO_2 除去锂时, Ni^{3+} 变为 Ni^{4+} , 发生姜-泰勒畸变, 以在除去锂 0.45 的区域由六方晶变换为单斜晶, 进一步除去时由单斜晶变为六方晶的方式变化结晶结构。因此, 由于反复进行充放电反应, 存在结晶结构变得不稳定, 周期特性变差, 此外因氧放出导致发生与电解液的反应, 电池的热稳定性和保存特性变差的特征。为了解决该课题, 进行了对 LiNiO_2 的 Ni 的一部分添加 Co 和 Al 的材料的研究, 但至今为止仍然没有获得解决上述课题的材料, 需要结晶性更高的 Li-Ni 复合氧化物。

此外, 在 Li-Ni 复合氧化物的制造方法中, 为了获得填充性高结晶

结构稳定的 Li-Ni 复合氧化物, 需要使用控制物性、结晶性、杂质质量的 Ni 复合氢氧化物粒子, 在不对 Li 位置混入 Ni^{2+} 的条件下进行烧成。

即, 作为非水电解质二次电池用的正极活性物质, 需要填充性高、结晶结构稳定、充电状态的热稳定性优良的 Li-Ni 复合氧化物。

至今, 为了结晶结构的稳定化、充放电循环特性等各特性改善, 对于 LiNiO_2 粉末进行了各种改良。例如, 在 LiNiAlO_2 的表面覆盖 Li-Ni-Co-Mn 复合氧化物, 改善周期特性和热稳定性的技术(专利文献 1), 材料的种类不同, 将 Li-Co 复合氧化物和 Li-Ni-Co-Mn 复合氧化物混合, 改善 Li-Co 复合氧化物的充放电循环特性和热稳定性的技术(专利文献 2), 通过对 Li-Co 复合氧化物悬浊液碳酸锂、 Ni(OH)_2 、 Co(OH)_2 、碳酸锰或者通过机械处理覆盖 Li-Ni-Co-Mn 复合氧化物, 改善 Li-Co 复合氧化物的充放电循环特性和高温特性的技术(专利文献 3 和专利文献 4) 等为人们所公知。

专利文献 1: 日本特开 2004-127694 号公报

专利文献 2: 日本特开 2005-317499 号公报

专利文献 3: 日本特开 2006-331943 号公报

专利文献 4: 日本特开 2007-48711 号公报

发明内容

作为非水电解质二次电池用的正极活性物质, 对于改善充电时的热稳定性的 Li-Ni 复合氧化物, 目前最需要, 但还没有获得充分满足要求的材料。

从而, 本发明的目的为: 提供作为非水电解质二次电池用的正极活性物质的改善充电时的热稳定性的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末、其制造方法以及由含有该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的正极构成的非水电解质二次电池。

即, 本发明为, 为了达成上述目的, 在具有正极和由能够吸收放出锂金属或者锂离子的材料构成的负极的非水电解质二次电池中, 上述正极的活性物质为非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末, 其特征在于: 在作为核的二次粒子的构成为 $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{1-y1-z1-w1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{M}_{w1}\text{O}_2$ ($0.9 \leq x1 \leq 1.3$, $0.1 \leq y1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z1 \leq$

0.3, $0 \leq w_1 \leq 0.1$, M 为由 Al、Fe 中选择的至少一种金属) 的 Li-Ni 复合氧化物中, 在所述二次粒子的粒子表面覆盖或者存在构成为 $\text{Li}_{x_2}\text{Ni}_{1-y_2-z_2-w_2}\text{Co}_{y_2}\text{Mn}_{z_2}\text{M}_{w_2}\text{O}_2$ ($0.9 \leq x_2 \leq 1+z_2$, $0 \leq y_2 \leq 0.33$, $0 \leq z_2 \leq 0.5$, $0 \leq w_2 \leq 0.1$, 并且, $0.5 \leq (1-y_2-z_2-w_2)/(y_2+z_2+w_2)$, $0.3 \leq (z_1+z_2)$ 并且 $0 < (z_2-z_1) \leq 0.5$, M 为 Al、Fe、Mg、Zr、Ti 中选择的至少一种金属) 的 Li-Ni 复合氧化物 (本发明 1)。

此外, 本发明为, 权利要求 1 所述的非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末, 其特征在于: 对于作为核的 Li-Ni 复合氧化物二次粒子在表面覆盖或者存在的 Li-Ni 复合氧化物的重量百分比为 3% 以上 20% 以下 (本发明 2)。

此外, 本发明为非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末, 其特征在于: 在作为核的二次粒子的构成为 $\text{Li}_{x_1}\text{Ni}_{1-y_1-z_1-w_1}\text{Co}_{y_1}\text{Mn}_{z_1}\text{M}_{w_1}\text{O}_{2-v_1}\text{K}_{v_1}$ ($0.9 \leq x_1 \leq 1.3$, $0.1 \leq y_1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z_1 \leq 0.3$, $0 \leq w_1 < 0.1$, $0 \leq v_1 \leq 0.05$, M 为 Al、Fe 中选择的至少一种金属, K 为 F^- 、 PO_4^{3-} 中选择的至少一种阴离子) 的 Li-Ni 复合氧化物中, 在上述二次粒子的粒子表面覆盖或者存在构成为 $\text{Li}_{x_2}\text{Ni}_{1-y_2-z_2-w_2}\text{Co}_{y_2}\text{Mn}_{z_2}\text{M}_{w_2}\text{O}_{2-v_2}\text{K}_{v_2}$ ($0.9 \leq x_2 \leq 1+z_2$, $0 \leq y_2 \leq 0.33$, $0 \leq z_2 \leq 0.5$, $0 \leq w_2 \leq 0.1$, $0 \leq v_2 \leq 0.05$, 并且 $0.5 \leq (1-y_2-z_2-w_2)/(y_2+z_2+w_2)$, $0.3 \leq (z_1+z_2)$ 并且 $0 < (z_2-z_1) \leq 0.5$, M 为 Al、Fe、Mg、Zr、Ti 中选择的至少一种金属, K 为 F^- 、 PO_4^{3-} 中选择的至少一种阴离子) 的 Li-Ni 复合氧化物 (本发明 3)。

此外, 本发明为非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末, 其特征在于: 在作为核的二次粒子的构成为 $\text{Li}_{x_1}\text{Ni}_{1-y_1-z_1-w_1}\text{Co}_{y_1}\text{Mn}_{z_1}\text{M}_{w_1}\text{O}_{2-v_1}\text{K}_{v_1}$ ($0.9 \leq x_1 \leq 1.3$, $0.1 \leq y_1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z_1 \leq 0.3$, $0 \leq w_1 < 0.1$, $0 < v_1 \leq 0.05$, M 为 Al、Fe 中选择的至少一种金属, K 为 F^- 、 PO_4^{3-} 中选择的至少一种阴离子) 的 Li-Ni 复合氧化物中, 在上述二次粒子的粒子表面, 覆盖或者存在金属摩尔数为 (x_1-1) 、并且构成为 $\text{Ni}_{1-y_2-z_2-w_2}\text{Co}_{y_2}\text{Mn}_{z_2}\text{M}_{w_2}\text{O}_{2-v_2}\text{K}_{v_2}$ ($0 \leq y_2 \leq 0.33$, $0 \leq z_2 \leq 0.5$, $0 \leq w_2 \leq 0.1$, $0 \leq v_2 \leq 0.05$, 并且 $0.5 \leq (1-y_2-z_2-w_2)/(y_2+z_2+w_2)$, $0.3 \leq (z_1+z_2)$ 并且 $0 < (z_2-z_1) \leq 0.5$, M 为 Al、Fe、Mg、Zr、Ti 中选择的至少一种金属, K 为 F^- 、 PO_4^{3-} 中选择的至少一种阴离子) 的 Li-Ni 复合氧

化物（本发明4）。

此外，本发明为上述任意一项所述的非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末，其特征在于：对于作为核的 Li-Ni 复合氧化物使用由能够吸收放出锂金属或者锂离子的材料构成的负极时，在 4.5V 充电状态的差热分析下 200℃～290℃的范围表示的发热最大峰值向高温侧偏移 15℃以上（本发明5）。

此外，本发明为上述任意一项所述的非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末，其特征在于：对于由能够吸收放出锂金属或者锂离子的材料构成的负极，在 4.3V～3.0V 的范围 0.2mA/cm² 的充放电速度下的放电容量为 180mAh/g 以上（本发明6）。

此外，本发明为上述任意一项所述的非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的制造方法，其特征在于：在本发明1～6所述的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的制造方法中，通过对作为核的 Li-Ni 复合氧化物二次粒子的表面施加湿式的化学处理或者干式的机械处理，或者进而在氧气氛下在 250℃以上，进一步优选在 300℃以上施加 10 分钟以上的热处理，覆盖或者存在 Li-Ni 复合氧化物（本发明7）。

此外，本发明为非水电解质二次电池，其特征在于：使用含有由本发明1～6的任意一项所述的非水系电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末构成的正极活性物质的正极（本发明8）。

进而，本发明涉及的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末，通过在作为核的 Li-Ni 复合氧化物二次粒子的粒子表面对 Li-Ni-Co-Mn 复合氧化物施加湿式的化学处理或者干式的机械处理，或者进一步施加热处理，能够制造维持高容量的状态，并且提高充电时的安全性的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。

从而，本发明涉及的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末作为非水电解质二次电池用的正极活性物质适用。

附图说明

图1是观察实施例1获得的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的表面状态的照片。

图2是对于实施例1获得的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末，表示 Mn

的存在状态的照片(EDS)。

图3是使用实施例1、实施例6、比较例4和比较例9获得的Li-Ni复合氧化物粒子粉末进行纽扣电池的安全性评价的差热分析结果。

具体实施方式

以下进一步详细地说明本发明的结构。

首先,对于本发明涉及的非水电解质二次电池用Li-Ni复合氧化物粒子粉末进行阐述。

本发明涉及的非水电解质二次电池用Li-Ni复合氧化物粒子粉末,以具有特定构成的Li-Ni复合氧化物的二次粒子为核,在该二次粒子的表面,覆盖或者存在具有特定构成的Li-Ni复合氧化物粒子。其中,本发明中,“在粒子表面覆盖或者存在”指的是不仅包含粒子表面,还包含例如当二次粒子存在凹凸和细孔的情况下,使与外界相通的内部表面由具有特定构成的Li-Ni复合氧化物粒子覆盖或者存在于孔内。即,作为核的二次粒子的表面整体由具有特定构成的Li-Ni复合氧化物粒子覆盖,或者在作为核的二次粒子的表面附近或者粒子表面的一部分,存在或者附着有具有特定构成的Li-Ni复合氧化物粒子。

优选作为核的Li-Ni复合氧化物的构成为 $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{1-y1-z1-w1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{M}_{w1}\text{O}_2$ ($0.9 \leq x1 \leq 1.3$, $0.1 \leq y1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z1 \leq 0.3$, $0 \leq w1 \leq 0.3$, M为Al、Fe中选择的至少一种金属)。

构成范围为上述范围外的情况下,难以获得作为Li-Ni复合氧化物的特征的高放电容量。

优选覆盖或者存在的粒子粉末的构成为 $\text{Li}_{x2}\text{Ni}_{1-y2-z2-w2}\text{Co}_{y2}\text{Mn}_{z2}\text{M}_{w2}\text{O}_2$ ($0.9 \leq x2 \leq 1+z2$, $0 \leq y2 \leq 0.33$ (1/3), $0 \leq z2 \leq 0.5$, $0 \leq w2 \leq 0.1$, M为Al、Fe、Mg、Zr、Ti中选择的至少一种金属)。

构成范围为上述范围外的情况下,充电状态的热稳定性低下的同时,结晶无法维持为层状岩盐结构,阻碍了伴随作为核的二次粒子的Li离子的充放电的插层反应。

本发明中,上述作为核的二次粒子与覆盖或者存在的Li-Ni复合氧化物的构成中,满足 $0.5 \leq (1-y2-z2-w2)/(y2+z2+w2)$, $0.3 \leq (z1+z2)$, 并

且 $0 < (z_2 - z_1) \leq 0.5$ 。

$(1 - y_2 - z_2 - w_2) / (y_2 + z_2 + w_2)$ 不到 0.5 的情况下，难以改善充电时的热稳定性。进而优选 0.51~1.5。

$(z_1 + z_2)$ 不到 0.3 的情况下，无法在维持高容量的 4.5V 充电状态下改善热稳定性。进而优选 0.32~0.60。

$(z_2 - z_1)$ 超过 0.5 的情况下，覆盖粒子中的 Mn 元素含有率升高，结晶无法维持为层状岩盐结构，阻碍了伴随作为核的二次粒子的 Li 离子的充放电的插层反应，作为结果，初期的放电容量低下。进而优选 0.20~0.45。

优选相对于作为核的二次粒子的 Li-Ni 复合氧化物，覆盖或者存在的粒子的 Li-Ni 复合氧化物的存在比例为重量百分比 3% 以上 20% 以下。

覆盖或者存在的粒子的比例不到 3wt% 的情况下，维持了较高的放电容量，但充电状态的热稳定性低下。覆盖或者存在的粒子的比例超过 20wt% 的情况下，提高了充电状态的热稳定性，但是放电容量低下。进而优选 3.0~18wt%。

此外，优选作为核的二次粒子的 Li-Ni 复合氧化物和作为覆盖或者存在的粒子的 Li-Ni 复合氧化物中的 Ni 元素含有率为 $(1 - y_2 - z_2 - w_2) / (1 - y_1 - z_1 - w_1) \leq 1$ 。作为核的二次粒子和覆盖或者存在的粒子的 Ni 元素含有率的比为上述范围外的情况下，充电状态的热稳定性低下。

此外，本发明中，作为核的二次粒子的构成也可以为 $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{1-y1-z1-w1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{M}_{w1}\text{O}_{2-v1}\text{K}_{v1}$ ($0.9 \leq x_1 \leq 1.3$, $0.1 \leq y_1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z_1 \leq 0.3$, $0 \leq w_1 < 0.1$, $0 \leq v_1 \leq 0.05$, M 为 Al、Fe 中选择的至少一种金属，并且 K 为 F^- 、 PO_4^{3-} 中选择的至少一种阴离子) (本发明 3)。

此外，作为覆盖或者存在的粒子的 Li-Ni 复合氧化物的构成也可以为 $\text{Li}_{x2}\text{Ni}_{1-y2-z2-w2}\text{Co}_{y2}\text{Mn}_{z2}\text{M}_{w2}\text{O}_{2-v2}\text{K}_{v2}$ ($0.9 \leq x_2 \leq 1 + z_2$, $0 \leq y_2 \leq 0.5$, $0 \leq z_2 \leq 0.5$, $0 \leq w_2 \leq 0.1$, $0 \leq v_2 \leq 0.05$, 并且 $0.5 \leq (1 - y_2 - z_2 - w_2) / (y_2 + z_2 + w_2)$, $0.3 \leq (z_1 + z_2)$, 并且 $0 < (z_2 - z_1) \leq 0.5$, M 为 Al、Fe、Mg、Zr、Ti 中选择的至少一种金属，并且 K 为 F^- 、 PO_4^{3-} 中选择的至少一种阴离子) (本发明 3)。

由于 F^- 、 PO_4^{3-} 存在，作为核的粒子和覆盖或者存在的粒子充电时的热稳定性提高，能够进一步改善 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的充电时的热稳定性。

K 的构成为上述范围外的情况下，Li-Ni 复合氧化物的放电容量低下。

此外，本发明中，作为核的二次粒子的构成也可以为 $Li_{x1}Ni_{1-y1-z1-w1}Co_{y1}Mn_{z1}M_{w1}O_{2-v1}K_{v1}$ ($1.0 < x1 \leq 1.3$, $0.1 \leq y1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z1 \leq 0.3$, $0 \leq w1 < 0.1$, $0 < v1 \leq 0.05$, M 为 Al、Fe 中选择的至少一种金属，并且 K 为 F^- 、 PO_4^{3-} 中选择的至少一种阴离子)。

此外，在上述二次粒子的粒子表面，也可以覆盖或者存在金属摩尔数为 $(x1-1)$ ，并且，构成为 $Ni_{1-y2-z2-w2}Co_{y2}Mn_{z2}M_{w2}O_{2-v2}K_{v2}$ ($0 \leq y2 \leq 0.33$, $0 \leq z2 \leq 0.5$, $0 \leq w2 \leq 0.1$, $0 \leq v2 \leq 0.05$ ，并且 $0.5 \leq (1-y2-z2-w2)/(y2+z2+w2)$, $0.3 \leq (z1+z2)$ ，并且 $0 < (z2-z1) \leq 0.5$ ，M 为 Al、Fe、Mg、Zr、Ti 中选择的至少一种金属，并且 K 为 F^- 、 PO_4^{3-} 中选择的至少一种阴离子) 的复合氧化物 (本发明 4)。

通过使二次粒子的粒子表面覆盖或者存在的粒子的构成像上述这样，加热处理中作为核的二次粒子表面的残余锂与覆盖或者存在的粒子反应，能够降低 Li-Ni 复合氧化物的碱度，能够进一步抑制制成电极浆料时的凝胶化和高温时产生气体。

优选作为核的二次粒子的平均二次粒子直径为 $5 \mu m \sim 20 \mu m$ 。平均二次粒子直径不到 $5 \mu m$ 的情况下，由于在电极填充密度下降的同时，BET 比表面积增大，与电解液的反应性提高，充电时的热稳定性低下。平均粒子直径超过 $20 \mu m$ 时，由于电极的厚度变厚，电极内的电阻上升，充放电速率特性低下。进而优选 $8 \sim 18 \mu m$ 。

作为核的粒子的平均一次粒子直径为 $0.5 \sim 1.5 \mu m$ 。在通常一般使用的烧成温度下必然为该一次粒子的大小。

覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为 $0.1 \sim 3.0 \mu m$ 。在通常一般使用的烧成温度下必然为该一次粒子的大小。

优选本发明涉及的非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的平均二次粒子直径为 $5 \mu m \sim 20 \mu m$ 。平均二次粒子直径不到 $5 \mu m$ 的情况下，由于在电极填充密度下降的同时，BET 比表面积增大，

与电解液的反应性提高，充电时的热稳定性低下。平均粒子直径超过 $20\text{ }\mu\text{m}$ 时，由于电极的厚度变厚，电极内的电阻上升，充放电速率特性低下。

本发明涉及的非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末，负极使用能够吸收放出锂金属或者锂离子的材料时，优选在 4.5V 充电状态的差热分析下表示的 $200^{\circ}\text{C}\sim 290^{\circ}\text{C}$ 的范围的发热最大峰值，对于作为核的二次粒子的 Li-Ni 复合氧化物，高达 15°C 以上，进而优选高达 20°C 以上，再进而优选高达 30°C 以上（向高温侧偏移）。

而后，对于本发明涉及的非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的制造方法进行阐述。

本发明涉及的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末，通过在作为核的 Li-Ni 复合氧化物二次粒子的粒子表面，使覆盖或者存在的 Li-Ni 复合氧化物通过湿式的化学处理或者干式的机械处理在作为核的二次粒子的粒子表面存在 Li-Ni 复合氧化物粒子，还可以根据需要，进而在氧气氛下在 250°C 以上，进一步优选在 300°C 以上施加 10 分钟以上的热处理。

作为核的 Li-Ni 复合氧化物和作为覆盖或者存在的粒子的 Li-Ni 复合氧化物是通常的方法能够获得的，例如，通过固相法或者湿式法与锂盐混合，在氧或者空气气氛下在 $650^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 下烧成获得。

此外，如本发明 3 或者 4 这样存在 F^{-} 或者 PO_4^{3-} 的情况下，将用于获得作为核的 Li-Ni 复合氧化物和作为覆盖或者存在的粒子的 Li-Ni 复合氧化物使用的复合氢氧化物和锂盐，能够在干式或者湿式混合时通过添加规定量的 LiF 或者 Li_3PO_4 获得。

作为核的二次粒子和覆盖或者存在的粒子的复合化的方法，不加以特别限定，能够进行湿式的化学处理或者干式的机械处理进行。例如，在湿式的化学处理中，能够通过使作为核的粒子在包含形成覆盖或者存在的粒子的元素的酸溶液中悬浊后，中和进行热处理的方法，或者在纯水或者有机溶剂中使覆盖或者存在的粒子悬浊后进行热处理将粒子复合化。在机械的处理中，能够通过将作为核的二次粒子和覆盖或者存在的粒子在指定的间隙施加压缩剪切力的同时粒子复合化而实行。

而后，对于使用本发明涉及的非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧

化物粒子粉末构成的正极活性物质的正极进行阐述。

使用本发明涉及的正极活性物质制造正极的情况下，根据通常方法，将导电剂和粘合剂添加混合。作为导电剂优选乙炔黑、炭黑、石墨等，作为粘合剂优选聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等。

使用本发明涉及的正极活性物质制造的二次电池由上述正极、负极和电解质构成。

作为负极活性物质，能够使用锂金属、锂/铝合金、锂/锡合金、石墨等。

此外，作为电解液的溶剂，除了碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的组合以外，还能够使用包含碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯等碳酸酯类和二甲氧基乙烷等醚类中至少一种的有机溶剂。

进而，作为电解质，除了六氟磷酸锂以外，还能够将高氯酸锂、四氟硼酸锂等锂盐的至少一种在上述溶剂中溶解使用。

使用本发明涉及的正极活性物质制造的二次电池，初始放电容量为 180mAh/g 以上，将使用后述的评价法测定的锂金属作为负极使用时的 4.5V 充电状态下的差热分析所示的 200℃～290℃ 的范围下发热最大峰值向高温侧偏移 15℃ 以上，显示了优良的热稳定性。优选发热最大峰值的偏移温度为 30℃ 以上，进而优选更高。

<作用>

作为非水电解质二次电池的热稳定性不足的原因能够列举氧分离温度较低。作为该氧分离的原因，能够列举在充电状态下由于结构不稳定，氧从电极表面分离。

为了抑制上述课题，非水电解质二次电池用的正极活性物质的表面改良是重要的，现有技术（专利文献 1～4）等进行了改善，在专利文献 1 中，核粒子的构成为 Li-Ni-Al 复合氧化物，作为核的粒子的充放电效率低下的同时，没有对于覆盖状态和覆盖比例的记述，虽然具有因覆盖获得的热稳定性改善效果，但是并不明确。此外，在专利文献 2 中，因向 Li-Co 复合氧化物混合 Li-Ni-Co-Mn 复合氧化物使热稳定性改善，但是无法获得较高的放电容量。此外，专利文献 3 中，通过向 Li-Co 复合氧化物表面覆盖 Li-Ni-Co-Mn 复合氧化物，在专利文献 4 中通过在 Co 复合氧化物的表面形成由锂、镍、钴、锰金属构成的覆盖

层进行高容量化和周期特性、高温保存特性的改善，但是无法达成与 Li-Ni 复合氧化物同等的高放电容量。

本发明中，作为核的二次粒子的构成为 $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{1-y1-z1-w1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{M}_{w1}\text{O}_2$ ($0.9 \leq x1 \leq 1.3$, $0.1 \leq y1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z1 \leq 0.3$, $0 \leq w1 \leq 0.1$, M 为 Al、Fe 中选择的至少一种金属) 的 Li-Ni 复合氧化物中，通过使表面或者表面附近覆盖或者存在有构成为 $\text{Li}_{x2}\text{Ni}_{1-y2-z2-w2}\text{Co}_{y2}\text{Mn}_{z2}\text{M}_{w2}\text{O}_2$ ($0.9 \leq x2 \leq 1+z2$, $0 \leq y2 \leq 0.33$, $0 \leq z2 \leq 0.1$, $0 \leq w2 \leq 0.3$, 并且 $0.5 \leq (1-y2-z2-w2)/(y2+z2+w2)$, $0.3 \leq (z1+z2)$, 并且 $0 < (z2-z1) \leq 0.5$, M 为 Al、Fe、Mg、Zr、Ti 中选择的至少一种金属) 的 Li-Ni 复合氧化物，能够改善充电时的氧分离温度，改善充电时的热稳定性。

此外，本发明中，作为核的二次粒子的构成为 $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{1-y1-z1-w1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{M}_{w1}\text{O}_{2-v1}\text{K}_{v1}$ ($0.9 \leq x1 \leq 1.3$, $0.1 \leq y1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z1 \leq 0.3$, $0 \leq w1 < 0.1$, $0 \leq v1 \leq 0.05$, M 为 Al、Fe 中选择的至少一种金属并且 K 为 F^- 、 PO_4^{3-} 中选择的至少一种阴离子) 的 Li-Ni 复合氧化物中，通过使表面覆盖或者存在构成为 $\text{Li}_{x2}\text{Ni}_{1-y2-z2-w2}\text{Co}_{y2}\text{Mn}_{z2}\text{M}_{w2}\text{O}_{2-v2}\text{K}_{v2}$ ($0.9 \leq x2 \leq 1+z2$, $0 \leq y2 \leq 0.33$, $0 \leq z2 \leq 0.5$, $0 \leq w2 \leq 0.1$, $0 \leq v2 \leq 0.05$, 并且 $0.5 \leq (1-y2-z2-w2)/(y2+z2+w2)$, $0.3 \leq (z1+z2)$, 并且 $0 < (z2-z1) \leq 0.5$, M 为 Al、Fe、Mg、Zr、Ti 中选择的至少一种金属，并且 K 为 F^- 、 PO_4^{3-} 中选择的至少一种阴离子) 的 Li-Ni 复合氧化物，能够改善充电时的氧分离温度，改善充电时的热稳定性。

此外，本发明涉及的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末，通过使作为核的 Li-Ni 复合氧化物二次粒子的粒子表面覆盖或者存在的 Li-Ni 复合氧化物的重量百分比为 3% 以上 20% 以下，能够维持较高放电容量，提高热稳定性。

此外，本发明涉及的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末，通过湿式的化学处理或者干式的机械处理、或者进而施加热处理使作为核的 Li-Ni 复合氧化物二次粒子的粒子表面覆盖或者存在 Li-Ni 复合氧化物，对于作为核的 Li-Ni 复合氧化物在 4.5V 充电状态的差热分析下 200~290℃ 的范围表示的发热最大峰值向高温侧偏移 15℃ 以上，能够提高充电时的安

全性。

实施例

本发明的代表的实施方式如下所述。

平均粒子直径为使用激光式粒度分布测定装置 LMS-30[SEISHIN ENTERPRISE CO., LTD.]用湿式激光法测定的体积基准的平均粒子直径。

覆盖或者存在的粒子的存在状态使用带有能量分散型 X 射线分析装置的扫描电子显微镜 SEM-EDX[Hitachi High-Technologies Corporation]观察。

覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径使用带有能量分散型 X 射线分析装置的扫描电子显微镜 SEM-EDX[Hitachi High-Technologies Corporation]观察、确认。

使用 Li-Ni 复合氧化物粒子进行纽扣电池的初始充放电特性和高温保存特性评价。

首先,融合 90 重量%的 Li-Ni 复合氧化物作为正极活性物质,3 重量%的乙炔黑和 3 重量%的石墨 KS-16 作为导电材料,4 重量%的溶解在 N-甲基吡咯烷酮的聚偏氟乙烯作为粘合剂后,在 Al 金属箔上涂布在 150℃下干燥。将该膜冲压为 16mm ϕ 后,以 1t/cm² 压接,使电极厚度为 50 μ m 的产物用于正极。使负极为冲压为 16mm ϕ 的金属锂,电解液使用将溶解有 1mol/l 的 LiPF₆ 的 EC 和 DMC 以体积比 1:2 混合的溶液制成 CR2032 型纽扣电池。

初始充放电特性,在室温下充电以 0.2mA/cm² 进行到 4.3V 后,放电以 0.2mA/cm² 进行到 3.0V 后,测定此时的初始充电容量、初始放电容量和初始效率。

对于 Li-Ni 复合氧化物粒子的安全性的评价,与初始放电特性评价相同地制成 CR2032 型纽扣电池,进行初始的充放电后,使用电流至 4.5V 在 10 小时内结束充电地进行第二次充电,在该状态下分解纽扣电池,取出正极,在 Al 耐压单元 (cell) 与电解液共存下密闭并由室温至 400℃以 5℃/min 的扫描速度进行差热分析的测定。

实施例 1:

将 2mol/l 的硫酸镍与硫酸钴以 Ni: Co=84: 16 的方式混合的水溶

液和 5.0mol/l 氨水溶液同时向反应槽内供给。反应槽使用桨叶型搅拌机一直进行搅拌，同时使 $\text{pH}=11.5 \pm 0.5$ 地自动供给 2mol/l 的氢氧化钠水溶液。使生成的 Ni-Co 氢氧化物溢出，在与溢出管连接的浓缩槽浓缩，对反应槽进行循环，至反应槽和沉降槽中的 Ni-Co 氢氧化物浓度变为 4mol/l 为止进行 40 小时反应。

反应后，将取出的悬浊液使用压滤机用 5 倍量的水进行水洗后，使 Ni-Co 氢氧化物浓度变为 0.2mol/l 地混合。对于该悬浊液将 0.2mol/l 的偏铝酸钠水溶液以 $(\text{Ni}+\text{Co}):\text{Al}=95:5$ 地向反应槽内连续供给。反应槽使用搅拌机一直进行搅拌的同时，将 0.2mol/l 的硫酸水溶液以 $\text{pH}=10.5 \pm 0.5$ 地进行自动供给，获得包含用氢氧化铝覆盖的 Ni-Co 氢氧化物的悬浊液。

将该悬浊液使用压滤机对于 Ni-Co 氢氧化物的重量用 10 倍的水进行水洗后，进行干燥，获得 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=80:15:5$ 的平均二次粒子直径为 $14.5 \mu\text{m}$ 的氢氧化铝覆盖的 Ni-Co 氢氧化物粒子。将覆盖铝的 Ni-Co 氢氧化物粒子和预先由粉碎机进行粒度调整的氢氧化锂单水合物以摩尔比 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.02$ 地混合。

将该混合物在氧气氛下，在 750°C 下用 10 小时烧成，粉碎。ICP 分析的结果，获得的烧成物的化学构成为 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ，平均粒子直径为 $14.5 \mu\text{m}$ 。将该 Li-Ni 复合氧化物作为成为核的二次粒子粉末使用。

而后，将 2mol/l 的硫酸镍和硫酸钴以及硫酸锰以 $\text{Ni}:\text{Co}=1/3:1/3:1/3$ 地混合的水溶液与 5.0mol/l 的氨水溶液同时向反应槽内供给。

反应槽使用桨叶型搅拌机一直进行搅拌，同时使 $\text{pH}=11.5 \pm 0.5$ 地自动供给 2mol/l 的氢氧化钠水溶液。使生成的 Ni-Co-Mn 氢氧化物溢出，在与溢出管连接的浓缩槽浓缩，对反应槽进行循环，至反应槽和沉降槽中的 Ni-Co-Mn 氢氧化物浓度变为 4mol/l 为止进行 40 小时反应。

将该悬浊液使用压滤机对于 Ni-Co-Mn 氢氧化物的重量用 10 倍的水进行水洗后，进行干燥，获得 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1/3:1/3:1/3$ 的 Ni-Co-Mn 氢氧化物粒子。

将 Ni-Co-Mn 氢氧化物粒子和预先用粉碎机进行粒度调整的碳酸锂以摩尔比 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.05$ 地混合。

将该混合物在空气气氛下，在 950℃ 下用 5 小时烧成后，使重量百分比为 30% 地与纯水混合后，用湿式球磨机粉碎 1 小时并干燥。ICP 分析的结果，获得的烧成物的化学构成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ，平均一次粒子直径为 0.5 μm 。

在此，对于作为核的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ，使重量百分比为 3% 地混合 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ，使用机械的研磨机进行 30 分钟机械处理之后，再次在氧气氛下，在 750℃ 下烧成 5 小时，获得在作为核的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的二次粒子的粒子表面覆盖 3 重量% 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此，覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 1/29。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态下的差热分析的结果，发热最大峰值温度为 276℃。此外，该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的放电容量为 183mAh/g。

实施例 2:

为了使覆盖或者存在的 Li-Ni 复合氧化物的构成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ，使用将作为 Ni 复合氢氧化物的原料的硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰为 Ni:Co:Mn=47.3:21.1:31.5 地混合的溶液，将氢氧化铝镀膜使其为 $\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 以外与实施例 1 相同地进行，获得在作为核的平均二次粒子直径为 14.5 μm 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的二次粒子的粒子表面覆盖 3 重量% 的平均一次粒子直径为 0.5 μm 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此，覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 1/29。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态下的差热分析的结果，发热最大峰值温度为 261℃。此外，该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的放电容量为 184mAh/g。

实施例 3:

为了使覆盖或者存在的 Li-Ni 复合氧化物的构成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ ，使用将作为 Ni 复合氢氧化物的原料的硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰为 Ni:Co:Mn=57.9:10.5:31.6 地混合的溶液，将

氢氧化镁镀膜使其为 $\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ ，以外与实施例 1 相同地进行，获得在作为核的平均二次粒子直径为 $14.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的二次粒子的粒子表面覆盖 3 重量%的平均一次粒子直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此，覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 $1/29$ 。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态下的差热分析的结果，发热最大峰值温度为 256°C 。此外，该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的放电容量为 185mAh/g 。

实施例 4:

为了使覆盖或者存在的 Li-Ni 复合氧化物的构成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ，使用将作为 Ni 复合氢氧化物的原料的硫酸镍、硫酸锰为 Ni:Mn=50:50 地混合的溶液，以外与实施例 1 相同地进行，获得在作为核的平均二次粒子直径为 $14.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的二次粒子的粒子表面覆盖 3 重量%的平均一次粒子直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此，覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 $1/29$ 。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态下的差热分析的结果，发热最大峰值温度为 280°C 。此外，该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的放电容量为 180mAh/g 。

实施例 5:

为了使覆盖或者存在的 Li-Ni 复合氧化物的构成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ，使用将作为 Ni 复合氢氧化物的原料的硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰为 Ni:Co:Mn=50:20:30 地混合的溶液，将湿式球磨机粉碎时间调整为 15 分钟，使平均一次粒子直径为 $2.0\ \mu\text{m}$ ，以外与实施例 1 相同地实行，获得在作为核的平均二次粒子直径为 $14.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的二次粒子的粒子表面覆盖 3 重量%的平均一次粒子直径为 $2\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此，覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 $4/29$ 。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态下的差热分析的结果, 发热最大峰值温度为 273℃。此外, 该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的放电容量为 184mAh/g。

实施例 6:

使覆盖或者存在的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的覆盖重量百分比为 15%, 此外与实施例 1 相同地进行, 获得在作为核的平均二次粒子直径为 $14.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的二次粒子的粒子表面覆盖 15 重量%的平均一次粒子直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此, 覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 1/29。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态下的差热分析的结果, 发热最大峰值温度为 282℃。此外, 该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的放电容量为 182mAh/g。

实施例 7:

为了使作为核的 Li-Ni 复合氧化物的构成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, 不进行氢氧化铝的覆盖, 此外与实施例 1 相同地进行, 获得在作为核的平均二次粒子直径为 $14.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的表面覆盖 3 重量%的平均一次粒子直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此, 覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 1/29。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态下的差热分析的结果, 发热最大峰值温度为 265℃。此外, 该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的放电容量为 185mAh/g。

实施例 8:

为了使作为核的 Li-Ni 复合氧化物的构成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, 使用将作为 Ni 复合氢氧化物的硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰为 Ni:Co:Mn=80:15:5 地混合的溶液, 使平均二次粒子直径为 $10\ \mu\text{m}$, 反应时间为 30 小时, 此外与实施例 1 相同地进行, 获得在作为核的平均二次粒子直径为 $10\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 的二次粒子的粒子表面覆盖 3 重量%的平均一次粒子直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此, 覆盖或者

存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 1/20。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态下的差热分析的结果，发热最大峰值温度为 267℃。此外，该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的放电容量为 182mAh/g。

实施例 9:

为了使覆盖或者存在的 Li-Ni 复合氧化物的构成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$ ，将 Ni 复合氢氧化物和 LiF 与碳酸锂同时混合，此外与实施例 1 相同地进行，获得在作为核的平均二次粒子直径为 14.5 μm 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的二次粒子的粒子表面覆盖 3 重量%的平均一次粒子直径为 0.5 μm 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此，覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 1/29。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态下的差热分析的结果，发热最大峰值温度为 281℃。此外，该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的放电容量为 182mAh/g。

实施例 10:

为了使作为核的 Li-Ni 复合氧化物的构成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$ ，将 Ni 复合氢氧化物和 LiF 与氢氧化锂同时混合，此外与实施例 1 相同地进行，获得在作为核的平均二次粒子直径为 14.5 μm 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$ 的二次粒子的粒子表面覆盖 3 重量%平均一次粒子直径为 0.5 μm 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此，覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 1/29。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态下的差热分析的结果，发热最大峰值温度为 278℃。此外，该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的放电容量为 183mAh/g。

实施例 11:

为了使作为核的 Li-Ni 复合氧化物的构成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$ ，将 Ni 复合氢氧化物和 LiF 与氢氧化锂同时混合，进而为了使覆盖或者存在的 Li-Ni 复合氧化物的构成为

$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$, 将 Ni 复合氢氧化物和 LiF 与碳酸锂同时混合, 此外与实施例 1 相同地进行, 获得在作为核的平均二次粒子直径为 $14.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$ 的二次粒子的粒子表面覆盖 3 重量%的一次粒子直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此, 覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 $1/29$ 。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态下的差热分析的结果, 发热最大峰值温度为 284°C 。此外, 该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的放电容量为 181mAh/g 。

比较例 1:

为了使覆盖或者存在的 Li-Ni 复合氧化物的构成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, 利用将作为 Ni 复合氢氧化物的原料的硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰以 Ni:Co:Mn=70:20:10 混合的溶液, 此外与实施例 1 相同地进行, 获得在作为核的平均二次粒子直径为 $14.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的表面覆盖 3 重量%的平均一次粒子直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此, 覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 $1/29$ 。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态下的差热分析的结果, 发热最大峰值温度为 245°C 。此外, 该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的放电容量为 185mAh/g 。

比较例 2:

为了使覆盖或者存在的 Li-Ni 复合氧化物的构成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$, 利用将作为 Ni 复合氢氧化物的原料的硫酸镍、硫酸锰以 Ni:Mn=40:60 地混合的溶液, 此外与实施例 1 相同地进行, 获得在作为核的平均二次粒子直径为 $14.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的表面覆盖 3 重量%的平均一次粒子直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此, 覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 $1/29$ 。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态下的差热分析的结果, 发热最大峰值温度为 282°C 。此外, 该 Li-Ni 复合氧化物粒子

粉末的放电容量为 172mAh/g。

比较例 3:

为了使覆盖或者存在的 Li-Ni 复合氧化物的构成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, 使用将作为 Ni 复合氢氧化物的原料的硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰以 Ni:Co:Mn=30:30:40 地混合的溶液, 此外与实施例 1 相同地进行, 获得在作为核的平均二次粒子直径为 $14.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的表面覆盖 3 重量%的平均一次粒子直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此, 覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 1/29。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态下的差热分析的结果, 发热最大峰值温度为 278°C 。此外, 该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的放电容量为 178mAh/g。

比较例 4:

使覆盖或者存在的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的覆盖重量百分比为 1%, 此外与实施例 1 相同地进行, 获得在作为核的平均二次粒子直径为 $14.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的表面覆盖 1 重量%的平均一次粒子直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此, 覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 1/29。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态的差热分析的结果, 发热最大峰值温度为 243°C 。此外, 该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的放电容量为 186mAh/g。

比较例 5:

使覆盖或者存在的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的覆盖重量百分比为 22%, 此外与实施例 1 相同地进行, 获得在作为核的平均二次粒子直径为 $14.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的表面覆盖 22 重量%的平均一次粒子直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此, 覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 1/29。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态的差热分析的

结果, 发热最大峰值温度为 283℃。此外, 该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的放电容量为 175mAh/g。

比较例 6:

为了使作为核的 Li-Ni 复合氧化物的构成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, 使用将作为 Ni 复合氢氧化物的原料的硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰以 Ni:Co:Mn=50:20:30 地混合的溶液, 进而, 为了使覆盖或者存在的 Li-Ni 复合氧化物的构成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, 使用将作为 Ni 复合氢氧化物的原料的硫酸镍、硫酸锰以 Ni:Mn=90:10 地混合的溶液, 此外与实施例 1 相同地进行, 获得在作为核的平均二次粒子直径为 $14.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的表面覆盖 3 重量%的平均一次粒子直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此, 覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 1/29。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态下的差热分析的结果, 发热最大峰值温度为 238℃。此外, 该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的放电容量为 184mAh/g。

比较例 7:

为了使覆盖或者存在的 Li-Ni 复合氧化物的构成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.93}\text{F}_{0.07}$, 将 Ni 复合氢氧化物和 LiF 与碳酸锂同时混合, 此外与实施例 1 相同地进行, 获得在作为核的平均二次粒子直径为 $14.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的表面覆盖 3 重量%的平均一次粒子直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.93}\text{F}_{0.07}$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此, 覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 1/29。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态下的差热分析的结果, 发热最大峰值温度为 265℃。此外, 该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的放电容量为 178mAh/g。

比较例 8:

为了使作为核的 Li-Ni 复合氧化物的构成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.93}\text{F}_{0.07}$, 将 Ni 复合氢氧化物和 LiF 与氢氧化锂同时混合, 此外与实施例 1 相同地进行, 获得在作为核的平均二次粒子

直径为 $14.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.93}\text{F}_{0.07}$ 的表面覆盖 3 重量%的平均一次粒子直径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末。在此,覆盖或者存在的粒子的平均一次粒子直径为作为核的粒子的平均二次粒子直径的 $1/29$ 。

进行该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的 4.5V 充电状态下的差热分析的结果,发热最大峰值温度为 282°C 。此外,该 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末的放电容量为 174mAh/g 。

比较例 9:

对于未覆盖表面的实施例 1 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 进行 4.5V 充电状态下的差热分析的结果,发热最大峰值温度为 240°C 。此外,该 Li-Ni 复合氧化物的放电容量为 186mAh/g 。

比较例 10:

对于未覆盖表面的实施例 7 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 进行 4.5V 充电状态下的差热分析的结果,发热最大峰值温度为 220°C 。此外,该 Li-Ni 复合氧化物的放电容量为 190mAh/g 。

比较例 11:

对于未覆盖表面的实施例 8 的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 进行 4.5V 充电状态下的差热分析的结果,发热最大峰值温度为 242°C 。此外,该 Li-Ni 复合氧化物的放电容量为 185mAh/g 。

比较例 12:

进行未覆盖表面的 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的 4.5V 充电状态下的差热分析的结果,发热最大峰值温度为 270°C 。此外,该 Li-Ni 复合氧化物的放电容量为 172mAh/g 。

表 1 表示了实施例 1~11 和比较例 1~12 获得的作为 Li-Ni 复合氧化物的核的粒子的构成、在表面覆盖或者存在的粒子的构成、覆盖或者存在的粒子的重量百分比、最大发热峰值温度、覆盖处理造成的向高温侧偏移的温度、初始放电容量。

[表 1]

	作为核的粒子组成	覆盖或存在的粒子组成	作为核的粒子的平均直径 (a) (μm)	覆盖或存在的粒子的平均直径 (b) (μm)	(b)/(a)	覆盖或存在的粒子的重量百分比 (%)	最大发热峰值温度 ($^{\circ}\text{C}$)	偏移温度 Δ ($^{\circ}\text{C}$)	初期放电容量 (mAh/g)
实施例1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	276	36	183
实施例2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	261	21	184
实施例3	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	256	16	185
实施例4	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	280	40	180
实施例5	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	14.5	2.0	4/29	3	273	33	184
实施例6	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	15	282	42	182
实施例7	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	265	45	185
实施例8	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	10.0	0.5	1/20	3	267	25	182
实施例9	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	14.5	0.5	1/29	3	281	41	182
实施例10	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	278	38	183
实施例11	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	14.5	0.5	1/29	3	284	44	181
比较例1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	245	5	185
比较例2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	282	42	172
比较例3	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	278	12	178
比较例4	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	1	243	12	186
比较例5	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	22	283	43	175
比较例6	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	238	-2	184
比较例7	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	14.5	0.5	1/29	3	265	25	178
比较例8	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	282	42	174
比较例9	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	—	14.5	—	—	—	240	—	186
比较例10	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	—	14.5	—	—	—	220	—	190
比较例11	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	—	14.5	—	—	—	242	—	185
比较例12	$\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	—	14.5	—	—	—	270	—	172

实施例 1~11 获得的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末,其最大发热峰值均比作为核的粒子的最大发热峰值高 15℃ 以上(向高温侧偏移),由于在作为核的粒子的表面覆盖或者存在权利要求 1~6 所述的 Li-Ni 复合氧化物,为能够抑制充电时与电解液的反应、热稳定性优良的正极材料。

此外,实施例 1~11 获得的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末,其初始的放电容量均为 180mAh/g 以上,为表示较高放电容量的正极材料。

根据上述方法,图 1 和图 2 表示观察实施例 1 获得的 Li-Ni 复合氧化物粒子的表面状态的结果。

根据图 1 和图 2 可以看出,实施例 1 获得的 Li-Ni 复合氧化物粒子,在作为核的 Li-Ni 复合氧化物的二次粒子的粒子表面,存在本发明 1 所述的 Li-Ni 复合氧化物。

图 3 表示使用实施例 1、实施例 6、比较例 4 和比较例 9 获得的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末进行纽扣电池的安全性评价的差热分析结果。

根据图 3 可以看出,实施例 1 获得的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末,通过在作为核的粒子的表面存在本发明 1~4 所述的 Li-Ni 复合氧化物粒子,使覆盖的粒子的重量百分比为 3%以上,能够改善充电时的热稳定性。

由以上的结果能够确认本发明涉及的 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末作为充放电容量较大,充电时的热稳定性优良的非水电解液电池用活性物质有效。

通过使用本发明涉及的,在作为核的二次粒子的构成为 $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{1-y1-z1-w1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{M}_{w1}\text{O}_2$ ($0.9 \leq x1 \leq 1.3$, $0.1 \leq y1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z1 \leq 0.3$, $0 \leq w1 \leq 0.1$, M 为 Al、Fe 中选择的至少一种金属)的 Li-Ni 复合氧化物中,在上述二次粒子的粒子表面覆盖或者存在构成为 $\text{Li}_{x2}\text{Ni}_{1-y2-z2-w2}\text{Co}_{y2}\text{Mn}_{z2}\text{M}_{w2}\text{O}_2$ ($0.9 \leq x2 \leq 1+z2$, $0 \leq y2 \leq 0.33$, $0 \leq z2 \leq 0.5$, $0 \leq w2 \leq 0.1$, M 为 Al、Fe、Mg、Zr、Ti 中选择的至少一种金属,并且 $0.5 \leq (1-y2-z2-w2)/(y2+z2+w2)$, $0.3 \leq (z1+z2)$ 并且 $0 < (z2-z1) \leq 0.5$) 的 Li-Ni 复合氧化物的非水电解质二次电池用 Li-Ni 复合氧化物粒子粉末,能够获得充放电容量较大、充电时的热稳定性优良的非水电解液电池。

以上，使用实施例进一步详细地说明了本发明，本发明的数值范围的规定，在不脱离本发明的主旨的范围内，上述的任意的实施例的数值作为临界值使用的所有范围规定都包含在内，可以认为是记载在本说明书中的。

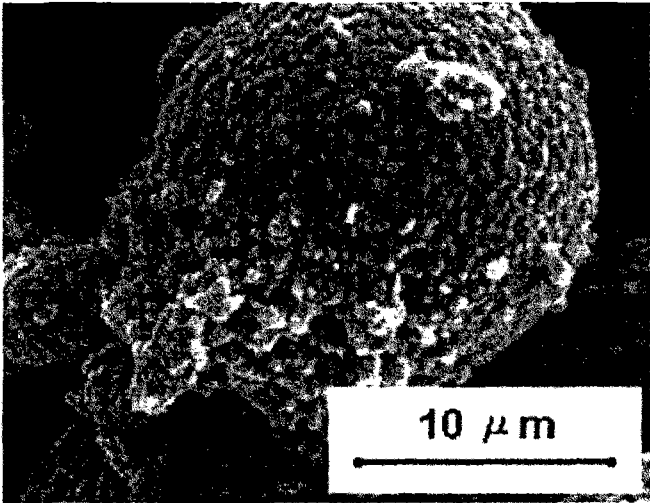


图1

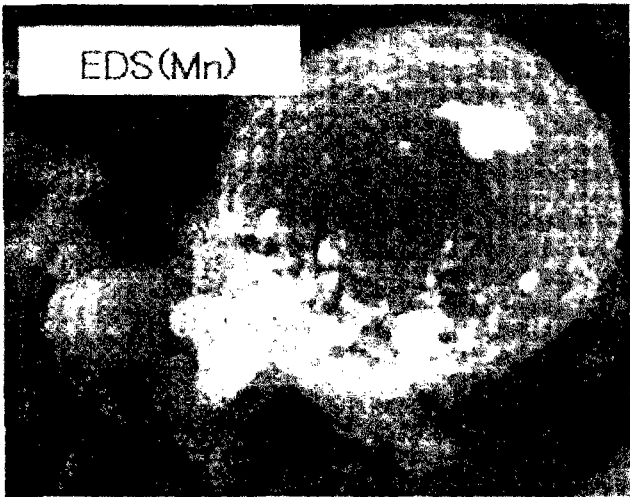


图2

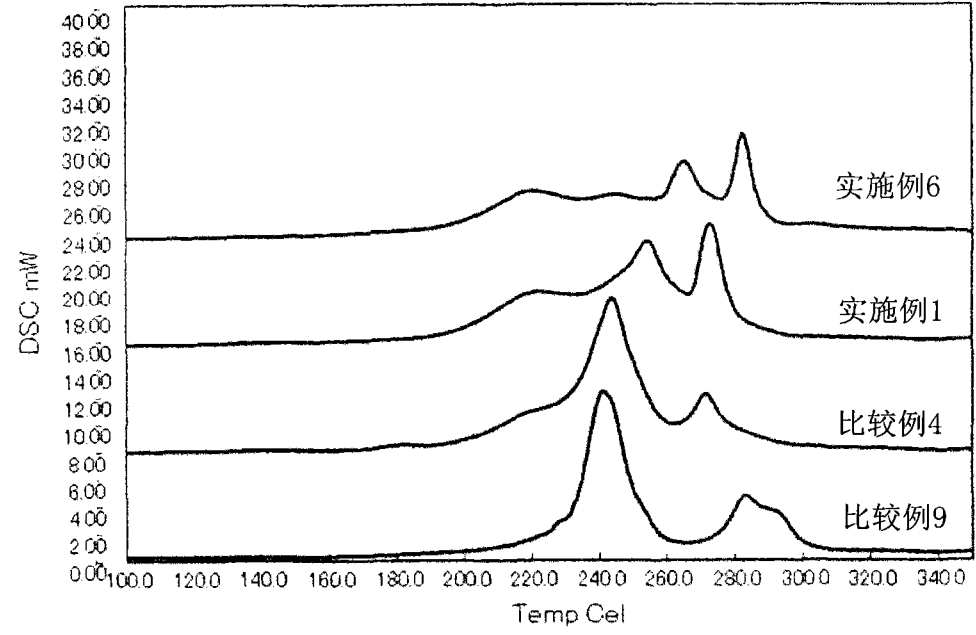


图3