



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108495819 B

(45) 授权公告日 2020.11.20

(21) 申请号 201780007484.4

(22) 申请日 2017.01.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108495819 A

(43) 申请公布日 2018.09.04

(30) 优先权数据
2016-014551 2016.01.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.07.20

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/002908 2017.01.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/131147 JA 2017.08.03

(73) 专利权人 住友金属矿山株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 太田阳介

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

代理人 向勇

(51) Int.Cl.
C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/525 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/505 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 104823308 A, 2015.08.05
CN 104681782 A, 2015.06.03
CN 103337614 A, 2013.10.02
W0 2012133584 A1, 2012.10.04

审查员 费良浩

权利要求书1页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒及其制造方法,能够在大气环境下进行处理且能够得到对电池特性无不利影响的锂离子导体的包覆膜。本发明的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法,包括:有机化合物自由基化工序,将碳原子数为8以下的有机化合物与载气一同导入在大气压下经等离子体化的反应中,将该有机化合物自由基化,从而获得自由基化有机化合物;以及包覆工序,通过使自由基化有机化合物与镍系锂-镍复合氧化物颗粒的表面接触,从而在该镍系锂-镍复合氧化物颗粒的表面包覆含有作为聚合物或共聚物的有机化合物的包覆膜。

1. 一种带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法, 其中, 包括:

有机化合物自由基化工序, 将碳原子数为8以下的有机化合物与载气一同导入在大气压下经等离子体化的反应气体中, 将该有机化合物自由基化, 从而获得自由基化有机化合物; 以及

包覆工序, 通过使所述自由基化有机化合物与镍系锂-镍复合氧化物颗粒的表面接触, 从而在该镍系锂-镍复合氧化物颗粒的表面包覆含有作为聚合物或共聚物的有机化合物的包覆膜。

2. 如权利要求1所述的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法, 其中,

所述碳原子数为8以下的有机化合物是由从碳原子数为4以下的脂肪族化合物和脂环族化合物所组成的组中选出的至少一种以上的化合物构成的有机化合物。

3. 如权利要求1所述的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法, 其中,

所述碳原子数为8以下的有机化合物是由从碳原子数为5以上且8以下的脂肪族化合物、脂环族化合物以及芳香族化合物所组成的组中选出的至少一种以上的化合物构成的有机化合物。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法, 其中,

所述反应气体含有从由氩气、氦气、氮气、氧气以及空气组成的组中选出的至少一种以上的气体。

5. 如权利要求1至3中任一项所述的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法, 其中,

所述载气含有从由氩气、氦气以及氮气组成的组中选出的至少一种以上的气体。

6. 如权利要求1至3中任一项所述的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法, 其中,

所述镍系锂-镍复合氧化物颗粒由以下通式(1)表示,



在所述通式(1)中, x 为0.80~1.10、 y 为0.01~0.20、 z 为0.01~0.15、 $1-y-z$ 是大于0.65的值, M 表示从Co和Mn中选出的至少一种元素, N 表示从Al、In和Sn中选出的至少一种元素。

带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种镍含量高的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒,尤其涉及一种提高了在大气环境下的稳定性而易于处理的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着便携式电话、笔记本型计算机等小型电子设备的迅速普及,对作为能进行充放电的电源的锂离子二次电池的需求急剧增加。作为在锂离子二次电池的正极有助于充放电的正极活性物质,锂-钴氧化物(以下有时称为钴系)被广泛使用。然而,通过优化电池设计,钴系正极的容量被改善到与理论容量同等的水平,进一步的高容量化正逐渐变得困难。

[0003] 于是,使用理论容量比以往的钴系高的锂-镍氧化物的锂-镍复合氧化物颗粒的开发被推进。然而,纯粹的锂-镍氧化物由于其与水、二氧化碳等的高反应性,因此在安全性、循环特性等方面存在问题,难以作为实用电池来使用。于是,作为上述问题的改善方案,开发了添加钴、锰、铁等的过渡金属元素或者铝的锂-镍复合氧化物颗粒。

[0004] 锂-镍复合氧化物包括:分别添加等摩尔量的镍、锰、钴而形成且由过渡金属组成 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}$ 表示的被称为三元系的复合氧化物颗粒(以下有时称为三元系)、以及被称为镍系且镍含量大于0.65摩尔的锂-镍复合氧化物颗粒(以下有时称为镍系)。从容量的观点出发,相比三元系,镍含量多的镍系具有更大的优势。

[0005] 然而,镍系由于其对水、二氧化碳等的高反应性,因此相比钴系、三元系而言对环境更加敏感,具有更容易吸收空气中的水分、二氧化碳(CO_2)的特征。据报告,水分、二氧化碳在颗粒表面分别以氢氧化锂(LiOH)、碳酸锂(Li_2CO_3)等杂质的形式堆积,对正极制造工序、电池性能产生不利影响。

[0006] 在正极的制造工序中,经过将正极合剂浆料涂布于铝等的集电体上并进行干燥的工序,所述正极合剂是将锂-镍复合氧化物颗粒、导电助剂、粘合剂及有机溶剂等进行混合而得到的。一般而言,在正极合剂浆料的制造工序中,氢氧化锂有时与粘合剂发生反应而导致浆料粘度急剧上升、使浆料凝胶化。这些现象有时会导致不良、缺陷、正极的制造成品率降低,使产品的品质产生差异。另外,在充放电时,这些杂质有时会与电解液发生反应而产生气体,可能会引发电池的稳定性方面的问题。

[0007] 因此,在使用镍系作为正极活性物质的情况下,为防止上述氢氧化锂(LiOH)等的杂质的产生,上述正极制造工序需要在脱碳酸环境下的干燥(低湿度)环境下进行。因此,尽管镍系具有高的理论容量且具有作为锂离子二次电池的的材料的前景,但是,由于保持其制造环境需要投入高额的设备引进成本和运行成本,因此成为其无法被普及的障碍。

[0008] 为了解决这样的问题,提出了通过在锂-镍复合氧化物颗粒表面上使用涂布剂来进行包覆的方法。作为这样的涂布剂,大体上分为无机系的涂布剂和有机系的涂布剂,作为无机系的涂布剂,提出了热解法二氧化硅、氧化钛、氧化铝、磷酸铝、磷酸钴、氟化锂等的材

料,而作为有机系的涂布剂,提出了羧甲基纤维素、含氟聚合物等的材料。

[0009] 例如,在专利文献1中提出了在锂-镍复合氧化物颗粒表面上形成氟化锂(LiF)或含氟聚合物层的方法,另外,在专利文献2中提出了在锂-镍复合氧化物颗粒上形成含氟聚合物层后,进一步添加用于中和杂质的路易斯酸化合物的方法。这些处理都是通过含有氟系材料的涂布层,使得锂-镍复合氧化物颗粒改性为疏水性,从而能够抑制水分的吸附,并抑制氢氧化锂(LiOH)等杂质的堆积。

[0010] 然而,在这些涂布方法中所使用的上述含有氟系材料的涂布层,仅仅是只通过静电引力而附着于锂-镍复合氧化物颗粒。因此,上述涂布层将再溶解于在浆料制造工序中作为溶剂使用的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,涂布层容易从锂-镍复合氧化物颗粒脱离。其结果是,必须将正极保管在脱碳酸环境下的干燥(低湿度)环境下,不仅不能充分抑制在镍系中存在的不良、缺陷、成品率降低等问题,而且也并不能在实质上充分解决因杂质的产生而导致的电池稳定性的问题。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2013-179063号公报;

[0014] 专利文献2:日本特表2011-511402号公报。

发明内容

[0015] 发明所要解决的问题

[0016] 本发明是鉴于上述现有技术中的问题点而提出的,其目的在于,提供一种能够在大气环境下进行处理且能够得到对电池特性无不良影响锂离子传导体的包覆膜的、带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒及其制造方法。

[0017] 解决问题的技术方案

[0018] 本发明为了解决上述现有技术中的问题点,经过反复潜心研究,其结果发现,如果是按照如下制造方法制造的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒,则大气稳定性有所提高,且不会对作为正极活性物质的电池特性产生不利影响,最终完成了本发明,其中,上述制作方法包括:通过将碳原子数为8以下的有机化合物自由基化,从而得到自由基化有机化合物的工序;以及,将作为聚合物或共聚物的有机化合物包覆在镍系锂-镍复合氧化物颗粒表面上的包覆工序。

[0019] 第一发明是一种带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法,其中,包括:

[0020] 有机化合物自由基化工序,将碳原子数为8以下的有机化合物与载气一同导入在大气压下经等离子体化的反应气体中,将该有机化合物自由基化,从而获得自由基化有机化合物;以及包覆工序,通过使上述自由基化有机化合物与镍系锂-镍复合氧化物颗粒的表面接触,从而在该镍系锂-镍复合氧化物颗粒的表面上包覆盖含有作为聚合物或者共聚物的有机化合物的包覆膜。

[0021] 第二发明是如第一发明所述的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法,其中,

[0022] 上述碳原子数为8以下的有机化合物是由从碳原子数为4以下的脂肪族化合物和脂环族化合物所组成的组中选出的至少一种以上的化合物构成的有机化合物。

[0023] 第三发明是如第一发明所述的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法,其中,

[0024] 上述碳原子数为8以下的有机化合物是由从碳原子数为5以上且8以下的脂肪族化合物、脂环族化合物以及芳香族化合物所组成的组中选出的至少一种以上的化合物构成的有机化合物。

[0025] 第四发明是如第一至第三发明中任一发明所述的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法,其中,

[0026] 上述反应气体含有从由氩气、氦气、氮气以及氧气组成的组中选出的至少一种以上的气体。

[0027] 第五发明是如第一至第四发明中任一发明所述的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法,其中,

[0028] 上述载气含有从由氩气、氦气以及氮气组成的组中选出的至少一种以上的气体。

[0029] 第六发明是如第一至第五发明中任一发明所述的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法,其中,

[0030] 上述镍系锂-镍复合氧化物颗粒由以下通式(1)表示,

[0031] $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2 \dots (1)$

[0032] (式中,x为0.80~1.10、y为0.01~0.20、z为0.01~0.15、1-y-z是大于0.65的值,M表示从Co和Mn中选出的至少一种元素,N表示从Al、In和Sn中选出的至少一种元素。)

[0033] 第七发明是一种带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒,用于锂离子电池正极活性物质,其中,

[0034] 在镍系锂-镍复合氧化物颗粒的表面包覆有作为聚合物或共聚物的脂肪族化合物或脂环族化合物。

[0035] 发明效果

[0036] 由本发明的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法制造的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒由能够抑制水分、二氧化碳透过的包覆膜所包覆,是大气稳定性优异的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒。另外,本发明的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的包覆膜在分子水平上坚固地结合。因此,本发明的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的大气稳定性更为优异。因此,替代了严格管理二氧化碳浓度、水分浓度的正极制造设备,能够沿用在制造钴系、三元系时所使用的制造设备来进行制造。

[0037] 此外,该带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的包覆膜具有良好的锂离子传导性。因此,不会因包覆膜而对作为正极活性物质的电池特性产生不利影响。该带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒能够作为迄今为止已制成的高容量锂离子电池用复合氧化物正极活性物质来提供。

附图说明

[0038] 图1是实施例1~3以及比较例1在静置一周的情况下的单位颗粒质量的变化率(%)。

[0039] 图2是实施例4~6以及比较例1在静置一周的情况下的单位颗粒质量的变化率(%)。

[0040] 图3是实施例1~3以及比较例1在循环试验前通过阻抗试验而得到的Cole-Cole绘图。

[0041] 图4是实施例4~6以及比较例1在循环试验前通过阻抗试验而得到的Cole-Cole绘图。

具体实施方式

[0042] 以下,对本发明的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒及其制造方法,以及包覆于镍系锂-镍复合氧化物颗粒的包覆膜进行详细地说明。需要说明的是,本发明并不限于以下的详细说明。在本发明中,有时将由一次颗粒凝集而成的二次颗粒称为镍系锂-镍复合氧化物颗粒。

[0043] <包覆膜>

[0044] 本发明的包覆膜是将碳原子数为8以下的有机化合物作为包覆材料,并通过规定条件的大气压等离子体聚合处理,在锂-镍复合氧化物颗粒的表面上形成的包覆膜。本发明的包覆膜具有良好的锂离子传导性。因此,包覆于锂-镍复合氧化物颗粒的包覆膜不会对正极活性物质的电池特性产生不利影响。另外,如后所述,本发明的包覆膜是通过规定条件的大气压等离子体聚合处理形成共聚物从而包覆的,因此,尽管是薄膜,也非常坚固,而且安全性也高。而且,通过由该聚合物或共聚物构成的包覆膜作为镍系锂-镍复合氧化物颗粒的涂布层发挥作用,从而使带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的大气稳定性优异。因此,能够沿用在制造钴系、三元系时所使用的制造设备来进行制造。因此,本发明的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法是能够制造具备良好大气稳定性的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法。以下,对本发明的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法进行说明。

[0045] [镍系锂-镍复合氧化物颗粒]

[0046] 镍系锂-镍复合氧化物颗粒是球状颗粒,其平均粒径优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。通过设在该范围内,能够使其作为镍系锂-镍复合氧化物颗粒具有良好的电池性能,并且能够兼顾良好的电池反复寿命(循环特性),因此优选。

[0047] 另外,镍系锂-镍复合氧化物颗粒优选为由以下通式(1)表示的颗粒。

[0048] $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2 \dots (1)$

[0049] 式中, x 为 $0.80 \sim 1.10$ 、 y 为 $0.01 \sim 0.20$ 、 z 为 $0.01 \sim 0.15$ 、 $1-y-z$ 为大于 0.65 的值, M 表示从Co和Mn中选出的至少一种元素, N 表示从Al、In和Sn中选出的至少一种元素。

[0050] 另外,从容量的观点出发, $1-y-z$ 的值(镍含量)优选为大于 0.70 的值,更优选为大于 0.80 的值。

[0051] 钴系(LCO)、三元系(NCM)、镍系(NCA)的电极能量密度(Wh/L)分别为 2160Wh/L (LiCoO_2)、 2018.6Wh/L ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$)、 2376Wh/L ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)。因此,通过使用该镍系锂-镍复合氧化物颗粒作为锂离子电池的正极活性物质,能够制造出高容量的电池。

[0052] <带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法>

[0053] 本发明的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法,包括:有机化合物自由基化工序,用以获得自由基化有机化合物;以及包覆工序,在镍系锂-镍复合氧化物颗粒

的表面上包覆盖含有作为聚合物或共聚物的有机化合物的包覆膜。具体而言,通过大气压等离子体聚合处理,使碳原子数为8以下的有机化合物自由基化,之后,在镍系锂-镍复合氧化物颗粒的表面上使自由基化有机化合物之间发生反应。以下,对有机化合物自由基化工序以及包覆工序分别进行说明。

[0054] [有机化合物自由基化工序]

[0055] 有机化合物自由基化工序是指以下工序:将碳原子数为8以下的有机化合物与载气一同导入在大气压下经等离子体化的反应气体中,并使该有机化合物自由基化,从而获得自由基化有机化合物。

[0056] 作为大气压等离子体化的方法,能够举出电晕放电、介质阻挡放电、RF放电、微波放电、电弧放电等,但在本发明中并没有特殊限定,上述任一种均适用。因此,作为用于等离子体化的装置,只要能够在大气压下将反应气体等离子体化,则无特殊限定,可以使用公知的等离子体发生装置。需要说明的是,在本文中,大气压包括大气压(1013.25hPa)以及其附近的气压,还包括通常的大气压变化范围内的气压。

[0057] 另外,在有机化合物自由基化工序中,将碳原子数为8以下的有机化合物通过载气导入到预先已等离子体化的反应气体中。通过采用这样的构成,能够在保持有机化合物的基本骨架(碳骨架)的状态下,使致密的包覆膜毫无遗漏地形成于镍系锂-镍复合氧化物颗粒的整个表面。

[0058] (等离子体化条件)

[0059] 作为使反应气体等离子体化的条件,从使碳原子数为8以下的有机化合物有效地自由基化以及形成致密的包覆膜的观点出发,优选将发电机输出电压设在150V以上且350V以下,更优选为200V以上且330V以下。如果发电机输出电压低于150V,则反应气体不能充分地等离子体化,有时不能将碳原子数为8以下的有机化合物有效地自由基化。如果发电机输出电压高于350V,则有时会发生等离子体发生装置破损的问题。

[0060] (反应气体)

[0061] 作为本发明的反应气体,只要是容易等离子体化的气体,则无特殊限定,例如,能够使用氩气、氦气、氟气、氪气、氙气、氮气、氧气以及空气等。这些反应气体,可单独使用,也可以将两种以上按照规定比例混合使用。其中,从获取的容易性出发,优选使用含有从由氩气、氦气、氮气、氧气组成的组中选出的至少一种以上的反应气体。尤其是,更优选使用廉价的氮气、氧气或空气,进一步优选使用空气。

[0062] (载气)

[0063] 作为本发明的载气,只要是能够顺利地输送有机化合物的气体,则无特殊限定,能够使用氩气、氦气、氟气、氪气、氙气、氮气以及氧气等。这些反应气体,可单独使用,也可以将两种以上按照规定比例混合使用。其中,从获取的容易性出发,优选使用从由氩气、氦气、氮气以及氧气组成的组中选出的至少一种,更优选使用氮气。

[0064] [有机化合物]

[0065] 作为能够形成本发明的包覆膜的碳原子数为8以下的有机化合物,优选能够与载气均匀混合的气体或者具有挥发性的液体烃系化合物。作为能够形成本发明的包覆膜的最适合的碳原子数为8以下的有机化合物,能够优选使用碳原子数为4以下的烃系气体、碳原子数为5以上且8以下的烃系溶剂。需要说明的是,烃系气体中包括常态为气体且碳原子数

为4以下的烃化合物,以及该烃化合物的一部分氢原子由其他的原子、官能团取代的化合物。另一方面,在烃系溶剂中包括常态为液体且碳原子数为5以上且8以下的烃化合物,以及该烃化合物的一部分氢原子由其他的原子、官能团取代的化合物。由于这些有机化合物在常态为气体或者具有适度挥发性的液体,因此容易与载气均匀混合。因此,在工业规模的生产过程中,也能够镍系锂-镍复合氧化物颗粒的表面上容易且毫无遗漏地形成致密的包覆膜。

[0066] 需要说明的是,在本发明的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法中,以使用上述烃系气体或烃系溶剂中的任一种作为有机化合物为前提,但只要能确保操作性、安全性,也能将烃系气体和烃系溶剂混合使用。另外,在导入有机化合物(烃系气体、烃系溶剂)时,并不一定必须仅导入有机化合物,只要是以有机化合物为主要成分,也可以在与稳定化剂、抗氧化剂等添加剂混合后的状态下导入。

[0067] 另外,对于有机化合物的导入量而言,优选的是,在考虑了所使用的有机化合物的种类、作为包覆对象的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的形状、大小等、以及等离子体化条件等的基础上适当调整,以使包覆膜的厚度在上述范围内。

[0068] (烃系气体)

[0069] 烃系气体在常态为气体,其能够容易地与载气、反应气体均匀地混合,并且能够在较长的时间内保持其混合状态。因此,通过使用烃系气体作为能够形成本发明的包覆膜的有机化合物,从而在有机化合物自由基化工序中容易且均匀地将有机化合物自由基化(活性化),因此,能够在镍系锂-镍复合氧化物颗粒材料的整个表面毫无遗漏地形成极为致密的包覆膜。

[0070] 作为这样的烃系气体,优选使用碳原子数为4以下的脂肪族化合物和/或脂环族化合物。

[0071] 例如,作为碳原子数为4以下的脂肪族化合物,能够使用烷烃、烯烃及炔烃等。具体而言,能够使用从甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、甲基乙炔、乙基乙炔、1-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯、异丁烯以及1,3-丁二烯等中选出的至少一种。

[0072] 另外,作为碳原子数为4以下的脂环族化合物,能够使用从环丙烷、环丁烷、环丁烯等中选出的至少一种。但是,由于这些烃系气体对人体有害,因此,在操作时(尤其在与载气混合时),优选通过设置局部排气装置来防止飞散,以确保安全性。

[0073] (烃系溶剂)

[0074] 烃系溶剂在常态为液体,且具有适度的挥发性,因此不仅安全性优异,还能与载气、反应气体均匀地混合。因此,通过使用烃系溶剂作为能够形成本发明的包覆膜的有机化合物,从而与上述的烃系气体同样地,在有机化合物自由基化工序中容易均匀地将有机化合物自由基化(活性化),因此能够在镍系锂-镍复合氧化物颗粒材料的整个表面毫无遗漏地形成极为致密的包覆膜。

[0075] 作为这样的烃化合物,能够优选使用碳原子数为5以上且8以下的脂肪族化合物、脂环族化合物或芳香族化合物。

[0076] 例如,作为碳原子数为5以上且8以下的脂肪族化合物,除了烷烃、烯烃及炔烃以外,还能够使用醇、羧酸等。其中,考虑到包覆膜的热分解性的容易度,优选烷烃。具体而言,

除了正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷等直链状烷烃以外,还能够优选使用2-甲基丁烷、2,2-二甲基丙烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、2-甲基己烷、3-甲基己烷、2-乙基戊烷、3-乙基戊烷、2,2-二甲基戊烷、2,3-二甲基戊烷、2,4-二甲基戊烷、3,3-二甲基戊烷、2-甲基庚烷、2,3-二甲基己烷、3-乙基己烷等具有分支的烷烃。

[0077] 作为碳原子数为5以上且8以下的脂环族化合物,可使用环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、甲基环戊烷、环戊醇、环己醇、环庚醇、环辛醇、甲基环戊烷、乙基环戊烷、顺-1,3-二甲基环戊烷、甲基环己烷、降冰片烷、环己烯等。

[0078] 作为碳原子数为5以上且8以下的芳香族化合物,能够使用苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等。

[0079] 其中,考虑到操作的容易性、包覆膜的热分解性,优选使用直链状的正戊烷、正己烷、正庚烷,尤其优选使用正己烷。

[0080] 但是,对于烃系溶剂而言,根据其与其与载气混合时或者自由基化时的条件,有时不能长时间地保持挥发状态。在这种情况下,烃系溶剂呈液体状,其分布发生不均,从而包覆膜的组成、厚度有可能会发生偏差。因此,在有机化合物自由基化工序中,优选适当地控制与载气混合时、自由基化时的条件。

[0081] [包覆工序]

[0082] 包覆工序是指以下工序:通过使自由基化有机化合物与镍系锂-镍复合氧化物颗粒的表面接触,从而在该镍系锂-镍复合氧化物颗粒的表面包覆含有聚合物或共聚物的有机化合物的包覆膜。

[0083] 在有机化合物自由基化工序中,经自由基化的自由基化有机化合物通过自由基化有机化合物之间的聚合反应的推进,从而以单体、低聚物以及聚合物等各种形态存在。因此,认为自由基化有机化合物存在如下(i)至(iii)的形式:

[0084] (i) 自由基化有机化合物之间聚合的形式;

[0085] (ii) 自由基化有机化合物一边聚合,一边堆积于镍系锂-镍复合氧化物颗粒的形式;或者

[0086] (iii) 自由基化有机化合物在聚合之后,堆积于镍系锂-镍复合氧化物颗粒的形式。

[0087] 在本发明的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的制造方法中,只要能获得上述带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒,则不限于以上任一种形式。

[0088] 在本发明中,包覆膜的厚度优选设在4nm以上且200nm以下的范围内。如果包覆膜的厚度小于4nm,则不能充分抑制水分、二氧化碳透过镍系锂-镍复合氧化物颗粒的表面,正极合剂浆料在短时间内凝胶化,因此不优选。另一方面,如果包覆膜的厚度超过200nm,则虽然能抑制水分、二氧化碳透过镍系锂-镍复合氧化物颗粒的表面,但由于该包覆膜的影响,有可能会发生离子传导性降低,从而对作为正极活性物质的电池特性产生不利影响的情况。

[0089] 另外,为防止正极合剂浆料的凝胶化并且实现更优异的作为正极活性物质的电池特性,包覆膜的厚度的下限值优选为6nm以上,更优选为8nm以上,特别优选为10nm以上。另外,其上限值优选为100nm以下,更优选为50nm以下,进一步优选为25nm以下。该厚度能够根据使用的等离子体聚合处理装置的设定条件适当进行调整。

[0090] 例如,在使用Plasma Treat Co.,Ltd.(プラズマトリート株式会社)制的大气压等离子体聚合处理装置(等离子体聚合物实验室系统PAD-1型)作为等离子体聚合处理装置的情况下,能够在喷嘴部将有机化合物导入所生成的等离子体中,从而获得自由基有机化合物,进一步地,通过从喷嘴下部导入镍系锂-镍复合氧化物颗粒,从而包覆颗粒表面。

[0091] 对包覆膜的控制基于导入的有机化合物的量、镍系锂-镍复合氧化物颗粒的导入次数。

[0092] 实施例

[0093] 以下,举出比较例对本发明的实施例进行具体说明。但是,本发明并不局限于以下的实施例。

[0094] 作为实施例1~6,分别准备了在镍系锂-镍复合氧化物颗粒(过渡金属组合由 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}$ 表示的复合氧化物颗粒15g)的表面形成有包覆膜的样本,所述包覆膜是使用大气压等离子体聚合处理装置(Plasma Treat Co.,Ltd.(プラズマトリート株式会社)制,等离子体聚合物实验室系统PAD-1型),并在已有的喷嘴下安装导入颗粒的机构而制造的。需要说明的是,在这些实施例和比较例中,使用 N_2 (氮气)作为载气,调整包覆材料的导入量为20g/小时,并且如下地设定了等离子体化条件。另外,由于颗粒表面的包覆膜难以分析,因此使从喷嘴喷雾的包覆材料析出在玻璃基板上,并使用FT-IR(傅立叶变换红外分光光度计)和TOF-MS(飞行时间型质谱法)确认了碳原子数为8以下的有机化合物以开环聚合或自由基聚合而成的聚合物的形式析出在玻璃基板上。

[0095] 等离子体发生装置的发射频率:21kHz

[0096] 发电机的输出电压:280V

[0097] 压力:大气压(1013.25hPa)

[0098] 在将带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒处理为能观察剖面的状态的基础上,使用TEM(Hitachi High-Technologies Corporation(株式会社日立ハイテクノロジーズ)制,透射电子显微镜HF-2000),在任意的3处测定包覆膜的厚度,从而计算出了得到的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的包覆膜的厚度及其最大值和最小值。

[0099] (实施例1)

[0100] 使用乙炔(C_2H_2 :碳原子数为4以下的脂肪族化合物)作为有机化合物。其结果,镍系锂-镍复合氧化物颗粒表面的包覆膜的厚度为10nm。将该带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒作为实施例1的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒,对其进行了如下所示的大气稳定性试验、凝胶化试验以及电池特性试验(充放电试验、循环试验)。

[0101] (实施例2)

[0102] 使用甲烷(CH_4 :碳原子数为4以下的脂肪族化合物)作为有机化合物。其结果,镍系锂-镍复合氧化物颗粒表面的包覆膜的厚度为8nm。将该带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒作为实施例2的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒,对其进行了如下所示的大气稳定性试验、凝胶化试验以及电池特性试验(充放电试验、循环试验)。

[0103] (实施例3)

[0104] 使用丙烷(C_3H_8 :碳原子数为4以下的脂肪族化合物)作为有机化合物。其结果,镍系锂-镍复合氧化物颗粒表面的包覆膜的厚度为12nm。将该带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒作为实施例3的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒,对其进行了如下所示的大气稳定性

试验、凝胶化试验以及电池特性试验(充放电试验、循环试验)。

[0105] (实施例4)

[0106] 使用丁烷(C_4H_{10} :碳原子数为4以下的脂肪族化合物)作为有机化合物。其结果,镍系锂-镍复合氧化物颗粒表面的包覆膜的厚度为16nm。将该带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物作为实施例4的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒,对其进行了如下所示的大气稳定性试验、凝胶化试验以及电池特性试验(充放电试验、循环试验)。

[0107] (实施例5)

[0108] 使用正己烷(C_6H_{12} :碳原子数为5以上且8以下的脂肪族化合物的烃系溶剂)作为有机化合物。其结果,镍系锂-镍复合氧化物颗粒表面的包覆膜的厚度为20nm。将该带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物作为实施例5的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒,对其进行了如下所示的大气稳定性试验、凝胶化试验以及电池特性试验(充放电试验、循环试验)。

[0109] (实施例6)

[0110] 使用环辛烷(C_8H_{16} :碳原子数为5以上且8以下的脂环族化合物的烃系溶剂)作为有机化合物。其结果,镍系锂-镍复合氧化物颗粒表面的包覆膜的厚度为22nm。将该带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物作为实施例6的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒,对其进行了如下所示的大气稳定性试验、凝胶化试验以及电池特性试验(充放电试验、循环试验)。

[0111] (比较例1)

[0112] 除了使用未经处理的镍系锂-镍复合氧化物颗粒以外,与实施例1~实施例6同样地进行了大气稳定性、凝胶化试验以及电池特性试验。

[0113] <大气稳定性试验>

[0114] 将实施例和比较例的镍系锂-镍复合氧化物颗粒各2.0g分别装入玻璃瓶中,在温度30℃、湿度70%的恒湿恒温槽内静置一周,并测定初始质量基础上的增加质量,计算出了单位颗粒质量的变化率。将比较例1的镍系锂-镍复合氧化物颗粒一周后的单位颗粒质量的变化率设为100,在图1及图2中示出了实施例1~实施例6以及比较例1的每天的变化率。

[0115] 由图1及图2可知,相比于未包覆上述包覆膜的比较例1的镍系锂-镍复合氧化物颗粒,实施例1~实施例6中的带乙炔、甲烷、丙烷、丁烷、正己烷、环辛烷的包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的单位质量的变化率小。由该结果确认了,通过包覆上述包覆膜,能够抑制大气中的水分、二氧化碳的透过。

[0116] <凝胶化试验>

[0117] 关于正极合剂浆料的粘度的随时间变化的测定,按照以下的顺序制作了正极合剂浆料(以下,简记为浆料),并对粘度的增加以及凝胶化进行了观察。

[0118] 作为配合比,以使实施例和比较例的镍系锂-镍复合氧化物颗粒:导电助剂:粘合剂:N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的各质量比成为45:2.5:2.5:50的方式进行称量,进一步地添加1.5质量%的水后,使用自转/公转搅拌机进行搅拌以获得浆料。将得到的浆料保管在25℃的恒温箱内,使用刮铲进行搅拌,针对实施例和比较例,分别确认粘度增加、凝胶化程度随时间的变化,保管至完全凝胶化为止。

[0119] 其结果,截至实施例1和实施例2的浆料完全凝胶化为止需要5天,截至实施例3和实施例5的浆料完全凝胶化为止需要8天,截至实施例4和实施例6的浆料完全凝胶化为止需要14天以上。相对于此,截至比较例1的浆料完全凝胶化为止需要1天。由此确认了,对于实

实施例1~实施例6的浆料而言,由于镍系锂-镍复合氧化物颗粒包覆有含有聚合物或共聚物的有机化合物的包覆膜,因此抑制了氢氧化锂(LiOH)、碳酸锂(Li₂CO₃)等杂质的生成,进而抑制了这些杂质溶解到浆料中,从而能够防止因这些杂质与粘合剂发生反应而导致的浆料的凝胶化以及浆料粘度的上升。

[0120] 另外,认为在通过氟化合物包覆镍系锂-镍复合氧化物颗粒的情况下,由于氟化合物一般溶解于NMP,因此,即使包覆有氟系化合物,在混合浆料时包覆膜也会被溶解。因此,认为其与实施例的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒不同,在通常情况下保管所制造的正极时,难以抑制杂质的生成。因此,难以抑制由在保管正极时生成的杂质所引起的与电解液的反应,需要昂贵的保管设备,所述与电解液的反应伴随电池驱动时的气体的生成。

[0121] <电池特性的评价>

[0122] 按照以下顺序,制作了评价用非水电解质二次电池(锂离子二次电池),并进行了电池特性评价。

[0123] [二次电池的制造]

[0124] 关于本发明的镍系锂-镍复合氧化物颗粒的电池特性的评价,制作了硬币型电池和叠层型电池,并使用硬币型电池进行了充放电容量测定,使用叠层型电池进行了充放电循环试验和电阻测定。

[0125] (a) 正极

[0126] 在得到的实施例1~6的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒以及比较例的镍系锂-镍复合氧化物颗粒中,混合了作为导电助剂的乙炔黑、作为粘合剂的聚偏氟乙烯(PVdF),以使这些材料的质量比达到85:10:5,并溶解至N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶液中,制成了正极合剂浆料。将该正极合剂浆料使用逗号涂布机涂布在铝箔上,以100℃进行加热,并通过干燥得到了正极。将得到的正极通过辊压机施加负荷,制成使正极密度增高后的正极片。将该正极片冲压成直径为 $\phi 9\text{mm}$ 用于评价硬币型电池,切割成50mm×30mm用于评价叠层型电池,分别用作评价用正极。

[0127] (b) 负极

[0128] 将作为负极活性物质的石墨以及作为粘合剂的聚偏氟乙烯(PVdF)进行混合,以使这些材料的质量比达到92.5:7.5,并溶解至N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶液中,得到了负极合剂膏。

[0129] 将该负极合剂浆料与正极同样地用逗号涂布机涂布于铜箔,以120℃的温度进行加热,并通过干燥得到了负极。将得到的负极通过辊压机施加负荷,制成使电极密度增高后的负极片。将得到的负极片冲压成直径为 $\phi 14\text{mm}$ 用于评价硬币型电池,切割成54mm×34mm用于评价叠层型电池,分别用作评价用负极。

[0130] (c) 硬币电池以及叠层型电池

[0131] 将制成的评价用电极在真空干燥机中以120℃干燥12小时。然后,在露点控制为-80℃的氩环境的手套箱内,使用所述正极制成2032型硬币电池和叠层型电池。作为电解液,使用以1M的LiPF₆为支持电解质的、乙烯碳酸酯(EC):二乙基碳酸酯(DEC)为3:7(富山药品工业株式会社制)的物质,并使用玻璃隔离物作为隔离物,制成了各个评价用电池。

[0132] <充放电试验>

[0133] 将制成的硬币型电池组装后静置24小时左右,待开路电压0CV (Open Circuit Voltage) 稳定后,在25℃的恒温槽内,以0.2C速率的电流密度进行充电,直至截止电压达到4.3V为止。暂停1小时后,测定了放电至截止电压达到3.0V为止时的放电容量,从而完成了充放电试验。

[0134] 实施例的硬币型电池的初始放电容量分别为实施例1:191.88mAh/g、实施例2:192.01mAh/g、实施例3:191.79mAh/g、实施例4:191.85mAh/g、实施例5:190.98mAh/g、实施例6:191.32mAh/g,相对于此,比较例1的硬币型电池的初始放电容量为191.93mAh/g。

[0135] <循环试验>

[0136] 将制成的叠层型电池与硬币型电池同样地组装后静置24小时左右,待开路电压稳定后,在25℃的恒温槽内,以0.2C速率的电流密度进行充电,直至截止电压达到4.1V。暂停1小时后,放电至截止电压达到3.0V为止。接下来将该电池置于60℃的恒温槽内,进行了循环试验,即,以2.0C速率的电流密度反复进行恒流充电至4.1V、恒流放电至3.0V,确认了500次循环后的容量保持率。将第一次循环设为100%,循环试验后的容量保持率分别为,实施例1:85.9%、实施例2:88.0%、实施例3:87.0%、实施例4:86.9%、实施例5:87.6%、实施例6:87.0%,相对于此,比较例1的循环试验后的容量保持率为80.7%。

[0137] 在图3及图4的循环试验前的阻抗条件下的Cole-Cole图中,实施例和比较例的叠层电池大致相等。确认了在实施例的叠层电池中使用的镍系锂-镍复合氧化物颗粒中,构成含有聚合物或共聚物的有机化合物的包覆膜的乙炔、甲烷、丙烷、丁烷、正己烷、环辛烷在充放电容量、电池电阻、循环特性等方面与未进行包覆处理的镍系锂-镍复合氧化物颗粒等同或比其更优异。

[0138] 由上述可知,本发明的带包覆膜的镍系锂-镍复合氧化物颗粒是一种用于锂离子电池正极用活性物质的优异的镍系锂-镍复合氧化物颗粒,其作为镍系锂-镍复合氧化物颗粒的课题的环境稳定性优异,并且具有与镍系锂-镍复合氧化物颗粒的高放电容量等同或更优异的特性。

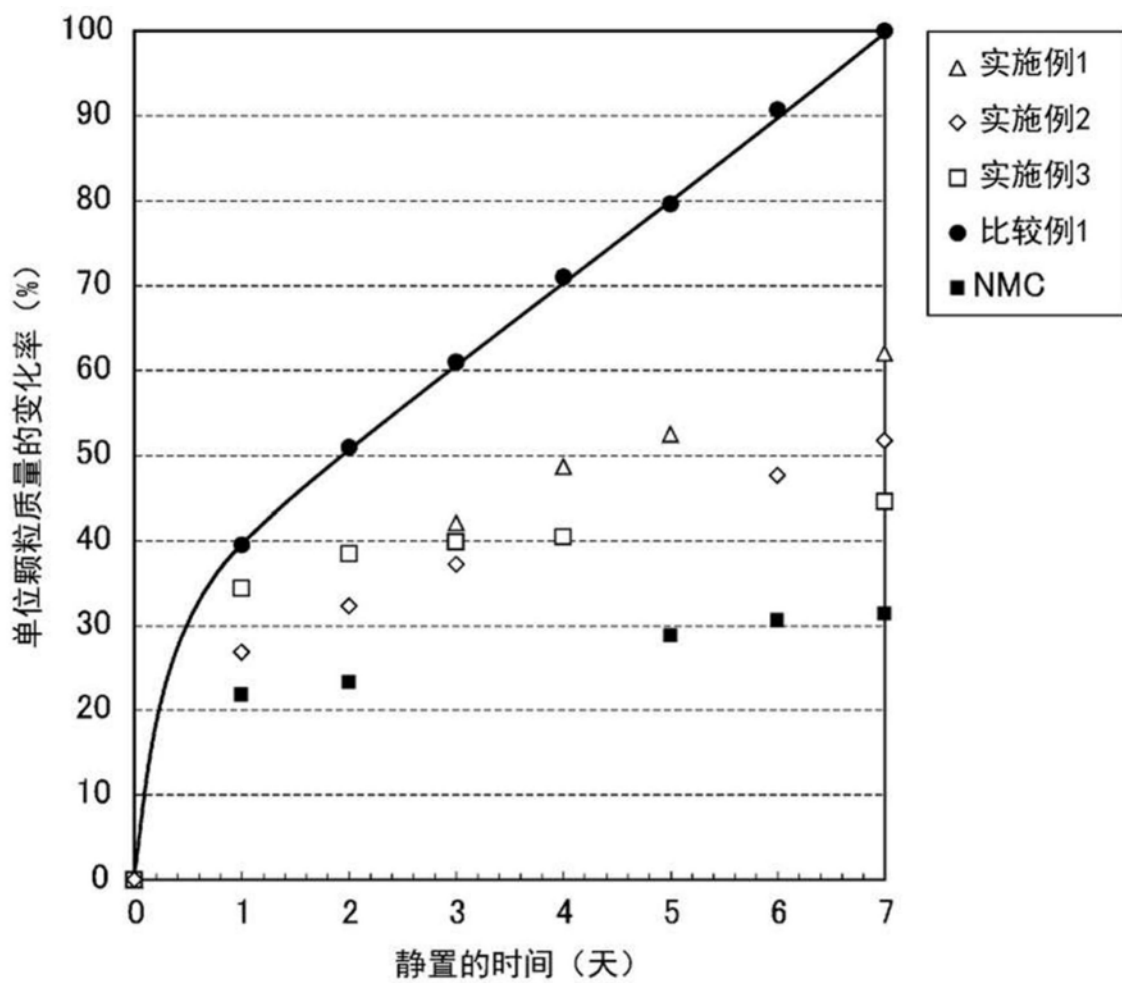


图1

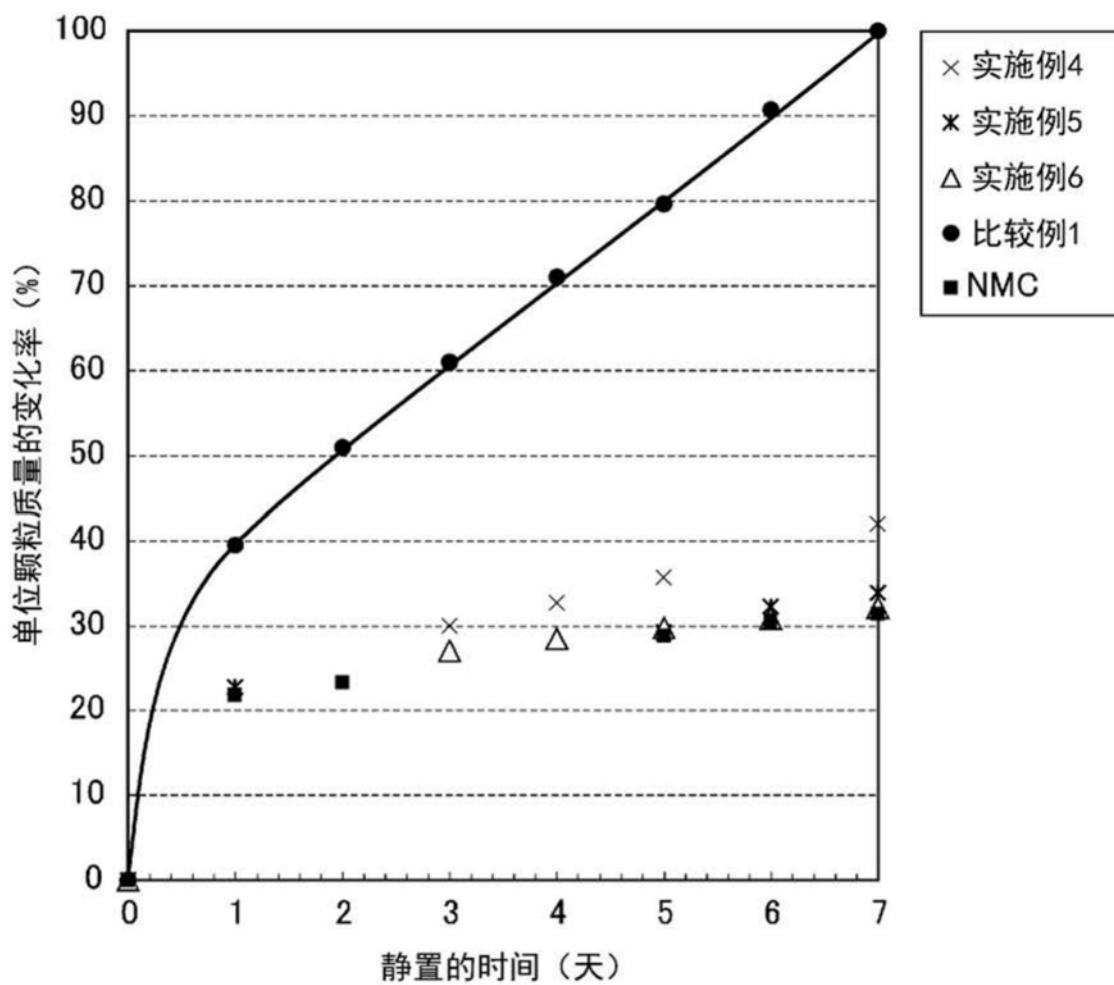


图2

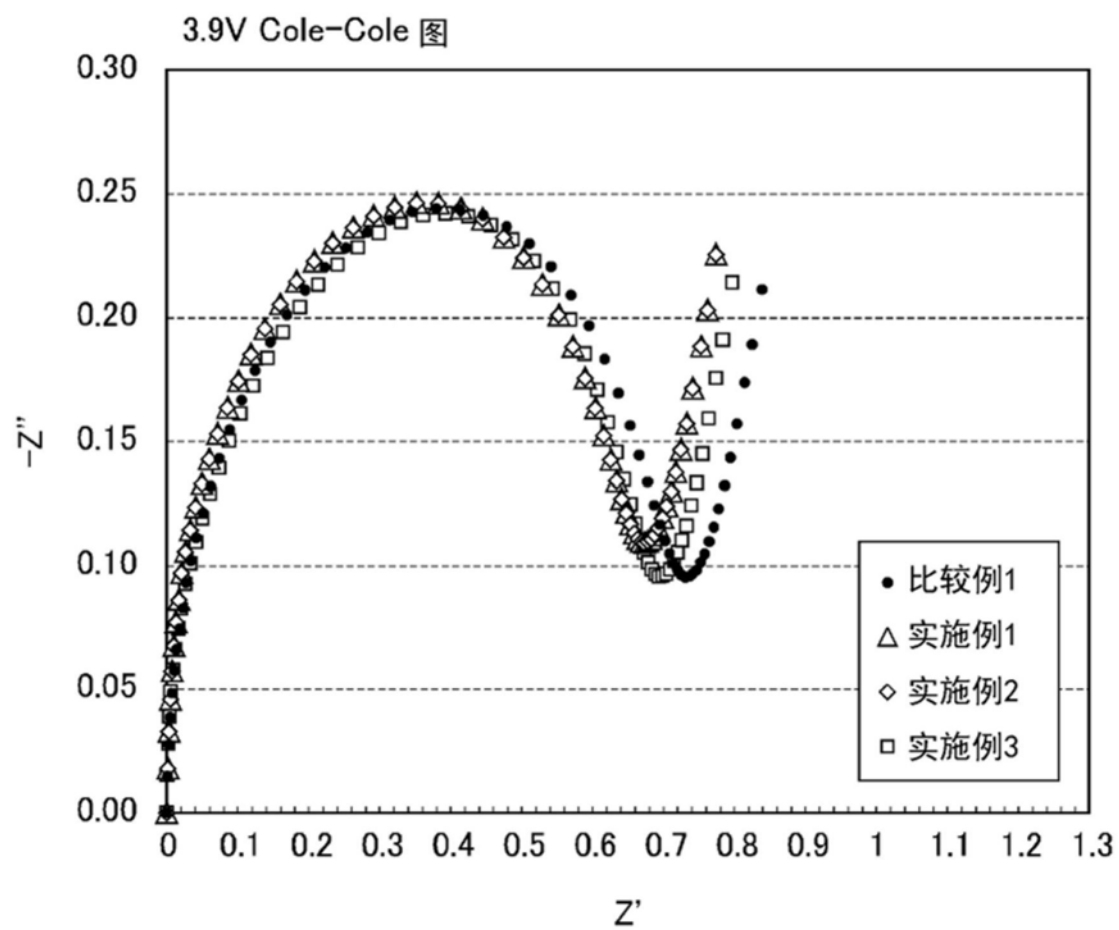


图3

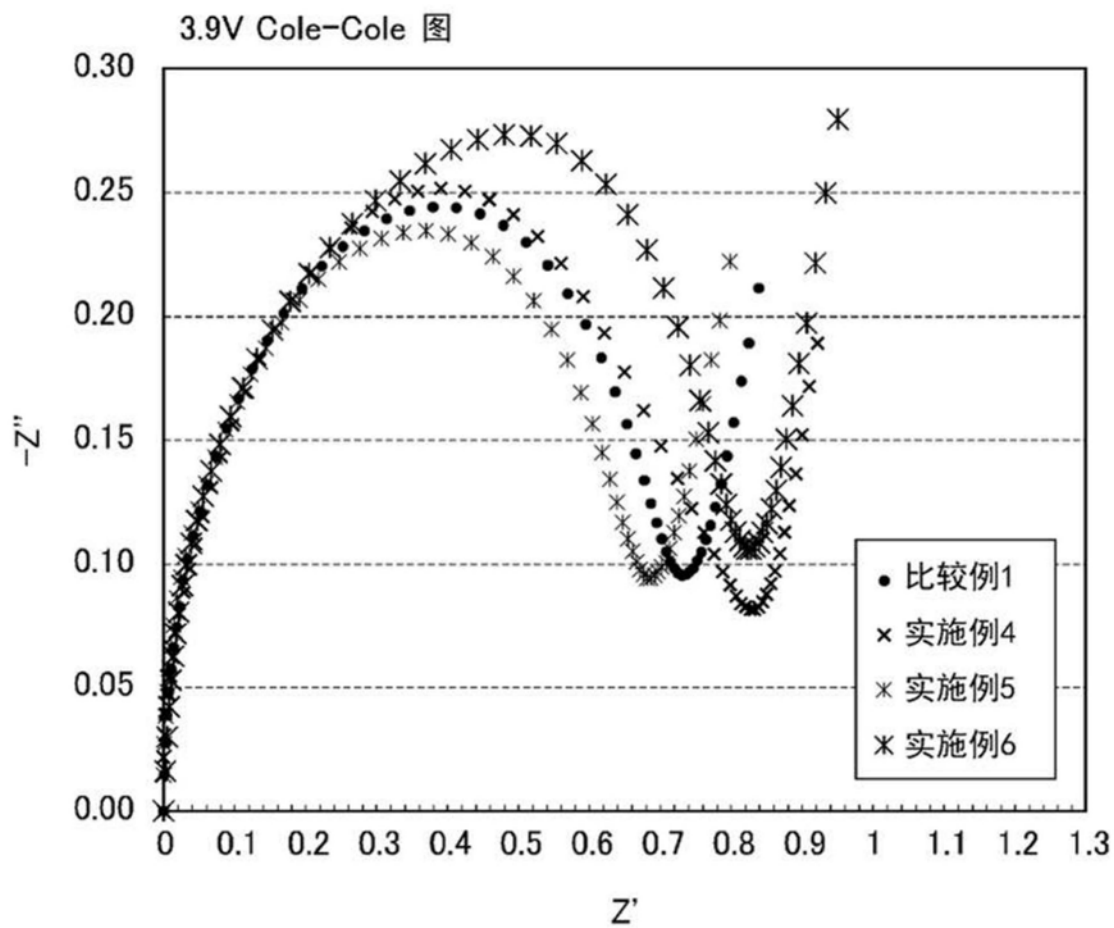


图4