



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108242537 A

(43)申请公布日 2018.07.03

(21)申请号 201711433264.6

(22)申请日 2017.12.26

(30)优先权数据

2016-253519 2016.12.27 JP

(71)申请人 日亚化学工业株式会社

地址 日本德岛县

(72)发明人 藤原启介

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 沈雪

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

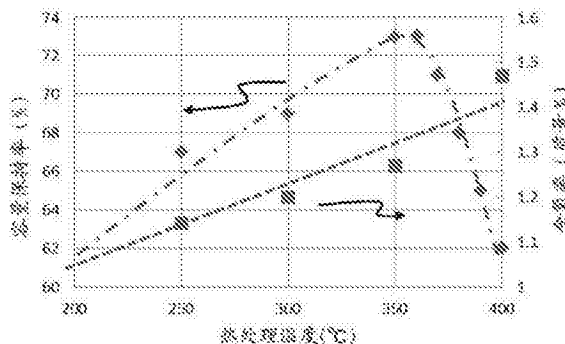
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

非水系二次电池用正极材料、非水系二次电池及非水系二次电池用正极材料的制造方法

(57)摘要

本发明的课题是提供具备良好的循环特性的非水系二次电池用正极材料。本发明的解决方案是一种非水系二次电池用正极材料的制造方法,其包括如下工序:在含氧气氛中、在220°C以上且390°C以下的热处理温度下对硼化钴粒子进行热处理,得到经过热处理的粒子的工序;以及将经过热处理的粒子和包含锂过渡金属复合氧化物粒子的正极活性物质混合,以使经过热处理的粒子相对于锂过渡金属复合氧化物粒子的含有率以钴计为0.25mol%以上且2.2mol%以下,得到非水系二次电池用正极材料的工序,上述锂过渡金属复合氧化物粒子在组成中含有钴及镍中的至少一者且具有层状结构。



1. 一种非水系二次电池用正极材料的制造方法,其包括如下工序:

在含氧气氛中、在220℃以上且390℃以下的热处理温度下对硼化钴粒子进行热处理,得到经过热处理的粒子的工序;以及

将所述经过热处理的粒子和包含锂过渡金属复合氧化物粒子的正极活性物质混合,以使所述经过热处理的粒子相对于所述锂过渡金属复合氧化物粒子的含有率以钴计为0.25mol%以上且2.2mol%以下,得到非水系二次电池用正极材料的工序,其中,所述锂过渡金属复合氧化物粒子在组成中含有钴及镍中的至少一者、且具有层状结构。

2. 根据权利要求1所述的非水系二次电池用正极材料的制造方法,其中,所述热处理温度为270℃以上且380℃以下。

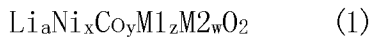
3. 根据权利要求2所述的非水系二次电池用正极材料的制造方法,其中,所述热处理温度为320℃以上且370℃以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的非水系二次电池用正极材料的制造方法,其中,所述含有率为0.3mol%以上且2.1mol%以下。

5. 根据权利要求4所述的非水系二次电池用正极材料的制造方法,其中,所述含有率为0.4mol%以上且2.0mol%以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的非水系二次电池用正极材料的制造方法,其中,得到的正极材料中,所述锂过渡金属复合氧化物粒子及硼化钴粒子分别以实质上独立的粒子形式存在。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的非水系二次电池用正极材料的制造方法,其中,所述锂过渡金属复合氧化物粒子具有下述式(1)表示的组成,



其中, $0.95 \leq a \leq 1.5$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $x+y \neq 0$ 、 $0 \leq z \leq 0.35$ 、 $0 \leq w \leq 0.02$ 、 $x+y+z+w \leq 1$, M1为选自Al及Mn中的至少一种元素, M2为选自Mg、Ti、Zr、W、Ta、Nb及Mo中的至少一种元素。

8. 一种非水系二次电池用正极材料,其包含:

硼化钴粒子,所述硼化钴粒子以1.1质量%以上且1.4质量%以下的比率含有氧;以及正极活性物质,所述正极活性物质包含在组成中含有钴及镍中的至少一者、且具有层状结构的锂过渡金属复合氧化物粒子,

所述硼化钴粒子相对于所述锂过渡金属复合氧化物粒子的含有率以钴计为0.25mol%以上且2.2mol%以下。

9. 根据权利要求8所述的非水系二次电池用正极材料,其中,所述硼化钴粒子以1.19质量%以上且1.38质量%以下的比率含有氧。

10. 根据权利要求9所述的非水系二次电池用正极材料,其中,所述硼化钴粒子以1.25质量%以上且1.35质量%以下的比率含有氧。

11. 根据权利要求8~10中任一项所述的非水系二次电池用正极材料,其中,所述含有率为0.3mol%以上且2.1mol%以下。

12. 根据权利要求11所述的非水系二次电池用正极材料,其中,所述含有率为0.4mol%以上且2.0mol%以下。

13. 根据权利要求8~12中任一项所述的非水系二次电池用正极材料,其中,所述硼化

钴粒子与所述锂过渡金属复合氧化物粒子分别以实质上独立的粒子的形式存在。

14. 根据权利要求8~11中任一项所述的非水系二次电池用正极材料,其中,所述锂过渡金属复合氧化物具有下述式(1)表示的组成,



$0.95 \leq a \leq 1.5$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $x+y \neq 0$ 、 $0 \leq z \leq 0.35$ 、 $0 \leq w \leq 0.02$ 、 $x+y+z+w \leq 1$,M1为选自Al及Mn中的至少一种元素,M2为选自Mg、Ti、Zr、W、Ta、Nb及Mo中的至少一种元素。

15. 一种非水系二次电池,其具备:

正极,所述正极包含权利要求8~14中任一项所述的非水系二次电池用正极材料;

负极,所述负极包含负极活性物质;以及

非水电解液,所述非水电解液溶解有包含具有氟的阴离子的电解质。

非水系二次电池用正极材料、非水系二次电池及非水系二次电池用正极材料的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及非水系二次电池用正极材料、非水系二次电池及非水系二次电池用正极材料的制造方法。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池等非水系二次电池作为手机、笔记本电脑等小型设备用电源而普及。非水系二次电池由于能提高平均工作电压,因此也作为电动汽车等大型设备的动力用电源而被研究。

[0003] 专利文献1中公开了使用在粒子表面烧结有硼化钛粒子或硼化锆粒子中的至少一者的含锂过渡金属复合氧化物粒子作为活性物质。根据专利文献1,公开了:由于硼化物粒子作为导电助剂而发挥功能,并在锂过渡金属复合氧化物粒子的表面烧结,因此,即使反复进行充放电循环,上述粒子也不易分离,能保持提高导电性的效果,因此具有优异的输出特性。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2012-048838号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 本发明提供具备良好的循环特性的非水系二次电池用正极材料及非水系二次电池。

[0009] 解决问题的方法

[0010] 本发明的一个实施方式的非水系二次电池用正极材料的制造方法包括如下工序:在含氧气氛中,以220℃以上且390℃以下的热处理温度对硼化锆粒子进行热处理,得到经过热处理的粒子的工序;以及将上述经过热处理的粒子和包含锂过渡金属复合氧化物粒子的正极活性物质混合,以使上述经过热处理的粒子相对于上述锂过渡金属复合氧化物粒子的含有率以锆计为0.25mol%以上且2.2mol%以下,得到非水系二次电池用正极材料的工序,上述含锂过渡金属复合氧化物粒子在组成中含有钴及镍中的至少一者且具有层状结构。

[0011] 本发明的其它实施方式的非水系二次电池用正极材料包含:以1.1质量%以上且1.4质量%以下的比率含有氧的硼化锆粒子和正极活性物质,该正极活性物质包含在组成中含有钴及镍中的至少一者且具有层状结构的锂过渡金属复合氧化物粒子,上述硼化锆粒子相对于上述锂过渡金属复合氧化物粒子的含有率以锆计为0.25mol%以上且2.2mol%以下。

[0012] 发明的效果

[0013] 若使用本发明的实施方式的非水系二次电池用正极材料,则能够实现循环特性优异的非水系二次电池。

附图说明

[0014] 图1示出对硼化钴粒子进行热处理的热处理温度与非水系二次电池的容量保持率及氧含有率的关系的一个实例。

[0015] 图2示出硼化钴粒子的含有率与非水系二次电池的容量保持率的关系的一个实例。

具体实施方式

[0016] 为了提高非水系二次电池的能量密度,考虑以更高的充电电压对非水系二次电池进行充电。已知在使用了包含锂过渡金属复合氧化物粒子的非水系二次电池用正极材料的非水系二次电池中,通常在充电电压为4.2V下使用,与此相对,在4.44V的高电压的情况下,循环特性会显著降低,上述过渡金属复合氧化物粒子在组成中含有钴及镍中的至少一者且具有层状结构。

[0017] 推测循环特性降低的原因之一是由于:构成非水电解液的溶剂及电解质中所含的氟化合物因高的充电电压而逐渐分解,生成的氟离子(氢氟酸)与正极材料发生反应。因此,为了抑制循环特性的降低,考虑对在反复进行充放电中逐渐生成的氟离子进行捕获。本申请发明人基于这样的研究及详细的实验,想到了新的非水系二次电池用正极材料。以下,对本发明的非水系二次电池用正极材料、非水系二次电池及非水系二次电池用正极材料的制造方法的实施方式进行说明。

[0018] 以下表示的实施方式例示出本发明的技术思想,本发明不限于以下的非水系二次电池用正极材料及其制造方法。本说明书中,“工序”这样的用语,不仅仅是独立的工序,即使在不能与其它工序明确区别的情况下,只要能实现该工序的给定目的,也包含在本用语中。另外,对于组合物中的各成分的含量,在组合物中存在多个与各成分相当的物质的情况下,只要没有特别说明,就是指组合物中存在的该多个物质的总量。锂过渡金属复合氧化物粒子及硼化钴粒子的平均粒径为:通过激光散射法得到的粒度分布中从小径侧起累积50%体积所对应的锂过渡金属复合氧化物粒子及硼化钴粒子的中心粒径。

[0019] (非水系二次电池用正极材料)

[0020] 本发明的非水系二次电池用正极材料包含正极活性物质和硼化钴粒子。以下对非水系二次电池用正极材料进行详细说明。

[0021] [正极活性物质]

[0022] 正极活性物质包含锂过渡金属复合氧化物粒子作为锂过渡金属复合氧化物。过渡金属为钴及镍中的至少一者,锂过渡金属复合氧化物粒子具有存在锂离子能插入和脱离的空间的层状结构。锂过渡金属复合氧化物粒子具体而言具有下述式(1)表示的组成。

[0023] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_1\text{zM}_2\text{wO}_2$ (1)

[0024] 其中,

[0025] $0.95 \leq a \leq 1.5$

[0026] $0 \leq x \leq 1$

[0027] $0 \leq y \leq 1$

[0028] $x+y \neq 0$

[0029] $0 \leq z \leq 0.35$

[0030] $0 \leq w \leq 0.02$

[0031] $x+y+z+w \leq 1$,

[0032] M1为选自Al及Mn的至少一种元素,M2为选自Mg、Ti、Zr、W、Ta、Nb及Mo中的至少一种元素。

[0033] 锂过渡金属复合氧化物粒子中,锂的量多时,有输出特性提高的倾向,但有锂过渡金属复合氧化物的合成变得困难的倾向。考虑到该点,锂过渡金属复合氧化物的组成式(1)中a值的范围设定为 $0.95 \leq a \leq 1.5$ 。优选的a值的范围为 $0.98 \leq a \leq 1.25$,更优选为 $1 \leq a \leq 1.15$ 。

[0034] 锂过渡金属复合氧化物含有钴及镍中的至少一者作为过渡金属。从成本和以高电压充电时的锂过渡金属氧化物的结构稳定性的方面出发,锂过渡金属复合氧化物的组成式(1)中的x值的范围设定为 $0 \leq x \leq 1$ 、y值的范围设定为 $0 \leq y \leq 1$ 。含有钴的情况下,成本变高,但即使在以高电压充电的情况下,结构也稳定,因此优选的x值及y值的范围为 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.8 \leq y \leq 1$,更优选为 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.9 \leq y \leq 1$ 。含有镍的情况下,虽然与含有钴的情况相比,成本变低,但以高电压充电时结构有些不稳定,因此优选的x值及y值的范围为 $0.3 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.45$,更优选为 $0.3 \leq x \leq 0.65$ 、 $0.2 \leq y \leq 0.4$ 。

[0035] 锂过渡金属复合氧化物中可以含有选自铝及锰中的至少一种元素M1。从充放电容量和锂过渡金属氧化物的结构稳定性的观点出发,锂过渡金属复合氧化物的组成式(1)中的z值的范围设定为 $0 \leq z \leq 0.35$ 。含有钴的情况下,优选的x值、y值及z值的范围为 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.8 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$,更优选为 $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.9 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 。含有镍的情况下,优选的x值、y值及z值的范围为 $0.3 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.45$ 、 $0 \leq z \leq 0.35$ 。

[0036] 锂过渡金属复合氧化物中可以还含有选自镁、钛、锆、钨、钽、铌及钼中的至少一种元素M2。元素M2的含量可以考虑非水系二次电池所要求的特性来适宜决定。其中,由于元素M2会使容量降低,因此优选含量不过多。考虑到该点,锂过渡金属复合氧化物的组成式(1)中的w值的范围设定为 $0 \leq w \leq 0.05$ 。若考虑各种特性的平衡,则优选的w值的范围为 $0 \leq w \leq 0.020$ 。

[0037] 正极活性物质可以含有除能使锂离子脱离及吸附的层状结构以外的锂过渡金属复合氧化物粒子作为副成分。作为除层状结构以外的锂过渡金属复合氧化物粒子,例如可以举出尖晶石结构的锂锰复合氧化物、橄榄石结构的磷酸铁锂等。正极活性物质中所含的组成式(1)表示的层状结构的锂过渡金属复合氧化物的含有率例如为90重量%以上,优选95重量%以上。正极活性物质包含除层状结构以外的锂过渡金属复合氧化物的情况下,除层状结构以外的锂过渡金属复合氧化物的含有率例如为10重量%以下,优选为5重量%以下。

[0038] 对于锂过渡金属复合氧化物粒子的平均粒径而言,从活性物质层的填充性的观点出发,平均粒径例如为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $45\mu\text{m}$ 以下,优选 $5\mu\text{m}$ 以上且 $35\mu\text{m}$ 以下。

[0039] [硼化钴粒子]

[0040] 认为在本发明的非水系二次电池用正极材料中,硼化钴粒子具有对作为非水电解

液的分解产物之一的氟离子进行捕获的功能。具体而言,硼化锆粒子溶出至非水电解液中并在非水电解液中与氟离子反应,生成 BF_4^- 离子,由此使氟离子钝化。由于非水电解液的分解是通过非水系二次电池的反复充放电而逐渐发生的,因此优选硼化锆粒子也逐渐向非水电解液溶出,即使反复进行充放电循环也能表现出捕获氟离子的功能。

[0041] 因此,硼化锆粒子含有氧。可以认为硼化锆粒子中所含的氧例如通过以氧化锆等形式存在于粒子表面,从而能够控制硼化锆向非水电解液溶出的速度。另外,可以认为通过硼化锆粒子表面的氧化锆等的存在,在制作正极材料时抑制了正极活性物质与硼化锆粒子的化学反应、物理变化。

[0042] 在生成 BF_4^- 离子的观点上,也考虑到使用含有氧的硼化钛粒子以代替硼化锆粒子。但是,与使用了硼化锆粒子情况相比,使用了含有氧的硼化钛粒子的情况在4.44V的充电电压下,初始的充放电特性降低。因此,作为硼化合物,硼化锆是优异的。

[0043] 硼化锆粒子以1.1质量%以上且1.4质量%以下的比率含有氧。氧含有率小于1.1质量%的情况下,硼化锆粒子急剧地溶出至非水电解液中,成为电阻,循环特性恶化。另外,氧含有率大于1.4质量%的情况下,硼化锆粒子不会充分地溶出至非水电解液中,循环特性恶化。从提高循环特性的观点出发,氧含有率优选为1.19质量%以上且1.38质量%以下,更优选为1.25质量%以上且1.35质量%以下。硼化锆粒子的氧含有率例如可以通过非分散型红外线吸收法等元素分析装置等来确定。

[0044] 硼化锆粒子相对于锂过渡金属复合氧化物粒子的含有率以锆计为0.25mol%以上且2.2mol%以下。其含有率小于0.25mol%的情况下,硼化锆粒子向非水电解液中的溶出量少,因此捕获氟离子的效果不充分,循环特性恶化。另外,上述含有率比2.2mol%多的情况下,硼化锆粒子向非水电解液中的溶出量变得过量,成为电阻,循环特性恶化。从保持良好的循环特性的观点出发,含有率优选为0.3mol%以上且2.1mol%以下,更优选为0.4mol%以上且2.0mol%以下。

[0045] 对于硼化锆粒子的平均粒径而言,从循环特性的观点出发,平均粒径例如为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下,优选 $2.5\mu\text{m}$ 以上且 $4\mu\text{m}$ 以下。

[0046] 含有氧的硼化锆粒子可以是市售品,也可以是将硼化锆粒子在含氧气氛中进行热处理而得到的。使用进行热处理而得到的硼化锆粒子,由此,有循环特性进一步提高的倾向。通过热处理制备含有氧的硼化锆粒子的情况下,如后所述,氧的含量依赖于热处理温度。热处理温度优选为 270°C 以上且 380°C 以下,更优选为 320°C 以上且 370°C 以下。

[0047] 如上所述,可以认为硼化锆粒子通过溶出至非水电解液中来抑制循环特性的恶化,而不是硼化锆粒子直接与正极活性物质发生反应。因此,在正极材料中,优选硼化锆粒子与锂过渡金属复合氧化物粒子分别以实质上独立的粒子的形式存在。认为由于以独立的粒子的形式存在,不与锂过渡金属复合氧化物粒子反应,从而促进了向非水电解液的溶出。此处以实质上独立的粒子的形式含有是指,例如未观察到硼化锆粒子与锂过渡金属复合氧化物粒子融合、或烧结而一体化的情况。具体而言,例如在硼化锆粒子的平均粒径与锂过渡金属复合氧化物粒子的平均粒径不同的情况下,是指在正极组合物的粒度分布中能够观察到源自经过热处理的粒子的峰与源自锂过渡金属复合氧化物粒子的峰。另外,例如通过使用扫描型电子显微镜-能量分散型X射线光谱分析装置进行元素映射,能够观察到以实质上独立的粒子的形式含有经过热处理的粒子和锂过渡金属复合氧化物粒子。

[0048] [其它添加剂]

[0049] 非水系二次电池用正极材料除了正极活性物质及硼化锆粒子以外,还可以含有构成正极材料时所使用的一般的其它材料。具体而言,可以含有导电助剂、粘结剂、溶剂等。

[0050] [效果等]

[0051] 根据本发明的非水系二次电池用正极材料,以1.1质量%以上且1.4质量%以下的比率包含含有氧的硼化锆粒子。通过含有氧,从而调整硼化锆粒子向非水电解液中溶解的速度,硼化锆粒子逐渐溶解于非水电解液。经溶解的硼化锆对作为因充放电循环的反复而产生的源自非水电解液中的电解质等的分解产物的氟离子进行捕获。由此,氟离子与正极活性物质反应,能够抑制正极活性物质的循环特性降低。

[0052] 专利文献1的硼化物粒子与锂过渡金属氧化物粒子混合后,通过加热,与含锂过渡金属氧化物中所含的锂化合物反应,并在锂过渡金属氧化物表面烧结,所得到的反应产物作为导电助剂发挥作用,从而输出特性得以改善。另一方面,所得到的反应产物与本申请的硼化锆相比,在电解质中的溶出量少,因此不能充分捕获电解质中的氟离子以保持循环特性。因此,专利文献1中公开的硼化锆粒子与本发明的非水系二次电池用正极材料中所含的具有氧的硼化锆粒子无论是存在状态还是功能,均完全不同。

[0053] (非水系二次电池)

[0054] 本发明的非水系二次电池具备正极、负极和非水电解液。

[0055] 正极包含上述非水系二次电池用正极材料。具体而言,正极包含集电体和正极合剂层,上述正极合剂层包含上述非水系二次电池用正极材料、导电助剂、粘结剂等且被集电体支撑。

[0056] 负极包含负极活性物质。具体而言,负极包含集电体和负极合剂层,上述负极合剂层包含负极活性物质、导电助剂、粘结剂等且被集电体支撑。

[0057] 正极和负极隔着隔膜而配置。除上述非水系二次电池用正极材料以外的正极、负极、隔膜可以使用非水系二次电池中使用的一般的材料及制造方法来制造。

[0058] 非水电解液包含非水溶剂和电介质,上述电解质含有具有氟的阴离子。作为非水溶剂,可以使用环状碳酸酯溶剂、链状碳酸酯溶剂、环状醚溶剂、链状醚溶剂、环状酯溶剂、链状酯溶剂、经氟化的上述溶剂等。

[0059] 电解质可以单独使用或使用2种以上包含具有氟的阴离子的锂盐,具体而言, LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等。也可以包含除锂盐以外的电解质。

[0060] 根据本发明的非水系二次电池,非水电解液含有具有氟的阴离子。例如将非水系二次电池在4.44V以上的高充电电压下反复充放电时,电解质的具有氟的阴离子因在充电时所施加的电压而逐渐分解。但是,分解生成的氟离子与溶出至非水电解液中的硼化锆发生反应,生成 BF_4^- 离子等,从而被捕获。因此,抑制了氟离子与正极活性物质发生反应。

[0061] (非水系二次电池用正极材料的制造方法)

[0062] 本实施方式的非水系二次电池用正极材料的制造方法包括得到经过热处理的粒子的工序和得到非水系二次电池用正极材料的工序。以下以它们为中心进行说明。

[0063] [得到经过热处理的粒子的工序]

[0064] 得到经过热处理的粒子的工序中,将硼化锆粒子在含氧气氛中进行热处理,得到经过热处理的粒子。该工序在将硼化锆粒子和包含锂过渡金属复合氧化物粒子的正极活性

物质混合前对硼化锆粒子单独进行。推测热处理前的硼化锆粒子的表面例如形成有极薄的氧化锆的层,但通过在氧气气氛中进行热处理,在经过热处理的粒子上形成有更厚的氧化钛的层。若使用包含如此得到的经过热处理的粒子的正极材料,则例如在充电电压为4.44V以上的高电压条件下使用时,可保持良好的循环特性。

[0065] 从安全性的观点出发,供热处理的硼化锆粒子的纯度例如为95质量%以上,优选为98质量%以上。另外,如上所述,硼化锆粒子的平均粒径例如为1 μm 以上且5 μm 以下,优选为2.5 μm 以上且4 μm 以下。

[0066] 含氧气氛只要含有氧气即可。例如,含氧气氛中的氧含有率为10体积%以上,优选为20体积%以上。对上限没有特别限制,含氧气氛也可以除了制造工序中的不可避免的其它气体以外,仅含有氧气。从生产率及安全性的观点出发,含氧气氛可以包含除氧气以外的气体。作为除氧气以外的气体,例如可以举出氮气、氩气等非活性气体。从生产率的观点出发,含氧气氛优选为大气气氛。

[0067] 热处理温度为220 $^{\circ}\text{C}$ 以上且390 $^{\circ}\text{C}$ 以下。热处理温度小于220 $^{\circ}\text{C}$ 的情况下,经过热处理的硼化锆粒子急剧地溶出至非水电解液中,成为电阻,循环特性恶化。另外,热处理温度高于390 $^{\circ}\text{C}$ 的情况下,经过热处理的硼化锆粒子不能充分溶出至非水电解液中,循环特性恶化。从提高循环特性的观点出发,热处理温度优选为270 $^{\circ}\text{C}$ 以上且380 $^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选为320 $^{\circ}\text{C}$ 以上且370 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0068] 对于热处理时间而言,以使得到的硼化锆粒子的氧含有率成为例如1.1 质量%以上且1.4质量%以下的方式进行设定即可,例如为5小时以上且15 小时以下。硼化锆粒子的热处理例如使用箱式炉来进行。

[0069] 通过本发明的工序,得到经过热处理的粒子,具体而言,得到以1.1质量%以上且1.4质量%以下的比率含有氧的硼化锆粒子。需要说明的是,未进行热处理的市售的硼化锆粒子的氧含有率为1.07质量%左右。

[0070] <得到非水系二次电池用正极材料的工序>

[0071] 得到非水系二次电池用正极材料的工序中,将所得经过热处理的粒子和特定的正极活性物质以特定的比率混合,得到目标非水系二次电池用正极材料。

[0072] [混合比率]

[0073] 如上所述,从循环特性的观点出发,经过热处理的粒子相对于锂过渡金属复合氧化物粒子的含有率以锆计为0.25mol%以上且2.2mol%以下。含有率优选为0.3mol%以上且2.1mol%以下,更优选为0.4mol%以上且2.0mol%以下。

[0074] [混合方法]

[0075] 对于混合方法,只要是抑制经过热处理的粒子与正极活性物质因机械能或热能的赋予等而发生化学反应或发生物理变化的方法,就对其方法没有特别限定。例如可以举出用公知的叶片式搅拌装置将经过热处理的粒子和正极活性物质混合的方法。由此得到的非水系二次电池用正极材料如上所述,以分别实质上独立的粒子的形式包含硼化锆粒子和锂过渡金属复合氧化物粒子。

[0076] (实施例)

[0077] 在各种条件下制作非水系二次电池用正极材料,以下说明对特性进行了研究而得到的结果。需要说明的是,锂过渡金属复合氧化物粒子及硼化锆粒子的平均粒径使用通过

激光散射法得到的体积分布中累积值达到50%的值。具体而言,使用日本新金属株式会社制造的TIB2-N测定平均粒径。另外,硼化钴粒子的氧成分的含有率(氧含有率)使用氧氮分析装置(堀场制作所制造的EMGA-820)来测定。

[0078] 1.非水系二次电池用正极材料的制作

[0079] [实施例1]

[0080] 将平均粒径为 $2.9\mu\text{m}$ 的硼化钴粒子在大气中在 250°C 下热处理10小时,得到经过热处理的粒子。经过热处理的粒子的氧含有率为1.14质量%。

[0081] 通过共沉淀法,得到钴氢氧化物。将所得钴氢氧化物和碳酸锂以成为 $\text{Li}:\text{Co}=1:1$ 的摩尔比的方式混合,得到原料混合物。将所得原料混合物在大气气氛中、在 1080°C 下烧成6小时,得到烧结体。将所得的烧结体粉碎,通过干式筛,得到包含由组成式 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{1.00}\text{O}_2$ 表示的、平均粒径为 $27\mu\text{m}$ 的锂过渡金属复合氧化物粒子的正极活性物质。

[0082] 用高速剪切混合器将所得经过热处理的粒子和所得正极活性物质混合,以使经过热处理的粒子相对于锂过渡金属复合氧化物以钴计成为 $0.5\text{mol}\%$,得到实施例1的非水系二次电池用正极材料。

[0083] [实施例2]

[0084] 硼化钴粒子的热处理温度为 300°C ,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例2的非水系二次电池用正极材料。经过热处理的硼化钴粒子的氧含有率为1.2质量%。

[0085] [实施例3]

[0086] 硼化钴粒子的热处理温度为 350°C ,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例3的非水系二次电池用正极材料。经过热处理的硼化钴粒子的氧含有率为1.27质量%。

[0087] [实施例4]

[0088] 硼化钴粒子的热处理温度为 360°C ,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例4的非水系二次电池用正极材料。

[0089] [实施例5]

[0090] 硼化钴粒子的热处理温度为 370°C ,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例5的非水系二次电池用正极材料。

[0091] [实施例6]

[0092] 硼化钴粒子的热处理温度为 380°C ,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例6的非水系二次电池用正极材料。

[0093] [实施例7]

[0094] 硼化钴粒子的热处理温度为 390°C ,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例7的非水系二次电池用正极材料。

[0095] [实施例8]

[0096] 硼化钴粒子的热处理温度为 360°C ,经过热处理的粒子的含有率相对于锂过渡金属复合氧化物以钴计为 $0.25\text{mol}\%$,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例8的非水系二次电池用正极材料。

[0097] [实施例9]

[0098] 硼化钴粒子的热处理温度为 360°C ,经过热处理的粒子的含有率相对于锂过渡金属复合氧化物以钴计为 $1\text{mol}\%$,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例8的非水系二

次电池用正极材料。

[0099] [实施例10]

[0100] 硼化锆粒子的热处理温度为360℃,经过热处理的粒子的含有率相对于锂过渡金属复合氧化物以锆计为1.5mol%,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例8的非水系二次电池用正极材料。

[0101] [实施例11]

[0102] 硼化锆粒子的热处理温度为360℃,经过热处理的粒子的含有率相对于锂过渡金属复合氧化物以锆计为2mol%,除此以外,与实施例1同样地进行,得到实施例8的非水系二次电池用正极材料。

[0103] [比较例1]

[0104] 不添加硼化锆粒子,除此以外,与实施例1同样地进行,得到比较例1的非水系二次电池用正极材料。

[0105] [比较例2]

[0106] 硼化锆粒子的热处理温度为400℃,经过热处理的粒子的含有率相对于锂过渡金属复合氧化物以锆计为0.5mol%,除此以外,与实施例1同样地进行,得到比较例2的非水系二次电池用正极材料。

[0107] [比较例3]

[0108] 硼化锆粒子的热处理温度为360℃,经过热处理的粒子的含有率相对于锂过渡金属复合氧化物以锆计为2.5mol%,除此以外,与实施例1同样地进行,得到比较例3的非水系二次电池用正极材料。

[0109] [比较例4]

[0110] 不进行硼化锆粒子的热处理,硼化锆粒子的含有率相对于锂过渡金属复合氧化物以锆计为0.5mol%,除此以外,与实施例1同样地进行,得到比较例4的非水系二次电池用正极材料。

[0111] 2.评价用电池的制作

[0112] 分别使用实施例1~11及比较例1~4的二次电池用正极材料,按照以下的要领得到评价用的非水电解液二次电池。

[0113] [正极的制作]

[0114] 使正极组合物92质量份、乙炔黑3质量份、聚偏氟乙烯5质量份分散于N-甲基吡咯烷酮,得到正极浆料。将所得正极浆料涂布于由铝箔形成的集电体,干燥后用辊压机进行压缩成型,裁切为给定尺寸,得到正极。

[0115] [负极的制作]

[0116] 使人造石墨97.5质量份、羧甲基纤维素1.5质量份、苯乙烯丁二烯橡胶1.0质量份分散于水中,得到负极浆料。将所得负极浆料涂布于由铜箔形成的集电体,干燥后用辊压机进行压缩成型,裁切为给定尺寸,得到负极。

[0117] [非水电解液的制作]

[0118] 将碳酸乙酯和碳酸甲乙酯以体积比3:7混合,得到混合溶剂。将六氟磷酸锂以使其浓度成为1.0mol%的方式溶解于所得混合溶剂,得到非水电解液。

[0119] [隔膜的准备]

[0120] 准备由多孔性聚乙烯形成的隔膜。

[0121] [非水电解液二次电池的安装]

[0122] 在上述正极和负极的集电体上分别安装引线电极后,在120℃下进行真空干燥。接着,在正极和负极之间配置上述隔膜,将它们收纳于袋状的层叠体包封件(ラミネートパック)中。收纳后在60℃下进行真空干燥,从而将吸附于各构件的水分去除。真空干燥后,向层叠体包封件内注入上述非水电解液、进行密封,得到作为评价用电池的层压型的非水电解液二次电池。使用所得评价用电池,进行以下的电池特性的评价。

[0123] [循环特性的评价]

[0124] 将评价用电池设置在45℃的恒温槽内,以充电电压4.44V进行恒压充电。充电后,以放电电压2.75V进行恒压放电,测定第1个循环的放电容量 $Q_{dcyc}(1)$ 。以下,反复进行充电和放电,最后测定第100个循环的放电容量 $Q_{cyc}(100)$ 。由所得 $Q_{cyc}(1)$ 及 $Q_{cyc}(100)$ 算出100个循环后的容量保持率 $P_{cyc}(=Q_{cyc}(100)/Q_{cyc}(1))$ 。

[0125] 表1中示出制造实施例1~11及比较例1~4的非水系二次电池用正极材料时的硼化锆粒子的热处理温度、含有率及评价用电池的循环特性。另外,表2中示出制造比较实施例1、2、3及比较例2、4的非水系二次电池用正极材料时的硼化锆粒子的热处理温度及氧含有率。

[0126] [表1]

试样	ZrB ₂ 的热处理温度 (°C)	ZrB ₂ 的含有率 (mol%)	容量保持率 (%)
实施例 1	250	0.5	67
实施例 2	300		69
实施例 3	350		73
实施例 4	360		73
实施例 5	370		71
实施例 6	380		68
实施例 7	390		65
实施例 8	360	0.25	65
实施例 9		1	74
实施例 10		1.5	73
实施例 11		2	69
比较例 1	-	-	61
比较例 2	400	0.5	62
比较例 3	360	2.5	51
比较例 4	-	0.5	无法测定*

[0128] 注*:评价用电池发生短路,不能测定。

[0129] [表2]

[0130]

试样	氧含有率(质量%)	热处理温度(°C)
----	-----------	-----------

实施例1	1.14	250
实施例2	1.20	300
实施例3	1.27	350
比较例2	1.47	400
比较例4	1.07	无

[0131] 根据比较例1及比较例4的结果,在非水系二次电池用正极材料中添加不进行热处理的硼化钴粒子时,与不添加硼化钴粒子的情况相比,循环特性变差。认为这是因为,不进行热处理的硼化钴粒子容易溶出至非水电解液中,给电池特性带来不良影响。另外,根据实施例1~7及比较例2的结果,热处理温度大于390℃时,循环特性降低。同样地,根据实施例8~11及比较例3的结果,硼化钴粒子的含有率变为2.5mol%以上时,循环特性降低。根据这些结果可知,通过以给定的比率将在适当的温度范围中进行了热处理的硼化钴粒子与锂过渡金属复合氧化物粒子混合,能够实现具备良好的循环特性的非水系二次电池。

[0132] 图1中示出硼化钴的含有率为0.5mol%时的热处理温度与循环特性及氧含有率的关系。图2中示出热处理温度为360℃时的硼化钴粒子的含有率与循环特性的关系。0.5mol%及360℃分别为硼化钴的含有率在最优选范围内的含有率及热处理温度在最优选范围内的热处理温度。

[0133] 根据图1可知,在220℃以上且390℃以下的热处理温度的范围内,得到了63%以上的容量保持率。另外,在270℃以上且380℃以下的温度范围内,得到了67%以上的容量保持率,在320℃以上且370℃以下的温度范围中,得到了71%以上的容量保持率。

[0134] 可知硼化钴的氧含有率大体与热处理温度成比例。在220℃以上且390℃以下的热处理温度的范围中,硼化钴的氧含有率为1.1质量%以上且1.4质量%以下。另外可知,对于硼化钴的氧含有率而言,在270℃以上且380℃以下的温度范围中,为1.19质量%以上且1.38质量%以下,在320℃以上且370℃以下的温度范围中,为1.25质量%以上且1.35质量%以下。

[0135] 根据图2可知,在硼化钴粒子相对于锂过渡金属复合氧化物粒子的含有率以钴计为0.25mol%以上且2.2mol%以下的范围中,得到了63%以上的容量保持率。另外,在含有率为0.3mol%以上且2.1mol%以下的范围中,得到了67%以上的容量保持率,在含有率为0.4mol%以上且2.0mol%以下的范围中,得到了71%以上的容量保持率。

[0136] 如上所述,认为在本发明的非水系二次电池中,良好的循环特性与由硼化钴粒子的硼带来的氟离子的捕获有关系。认为该功能的表现不限于使用了包含本实施例中例示使用的由组成式 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{1.0}\text{O}_2$ 表示的锂过渡金属复合氧化物粒子的正极活性物质的情况,只要是使用了包含上述各种组成的范围的锂过渡金属复合氧化物粒子的正极活性物质的情况,就能够发挥同样的效果。

[0137] 工业实用性

[0138] 若使用通过本发明的实施方式得到的非水系二次电池用正极材料,则能得到高压下的循环特性优异的非水系二次电池。因此,得到的非水系二次电池可适当地用于电动汽车等要求高输出、高能量密度的大型设备。

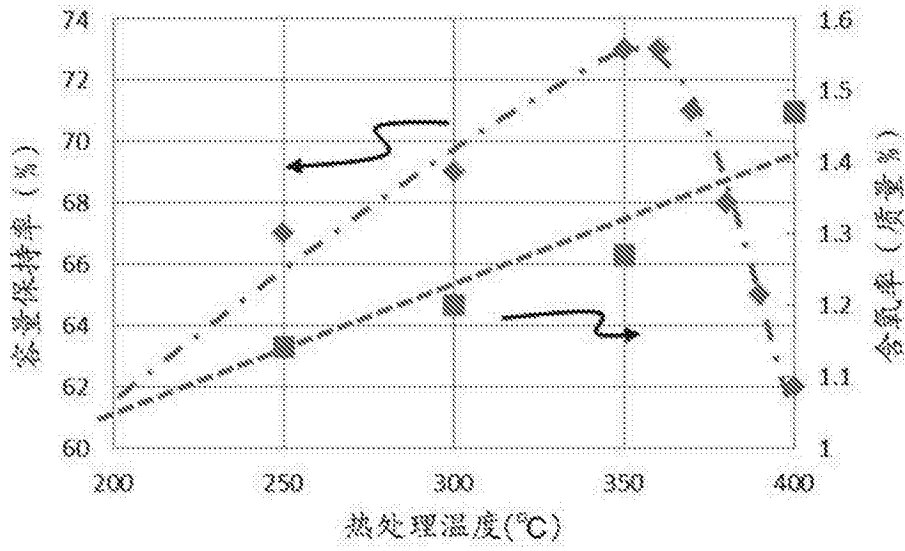


图1

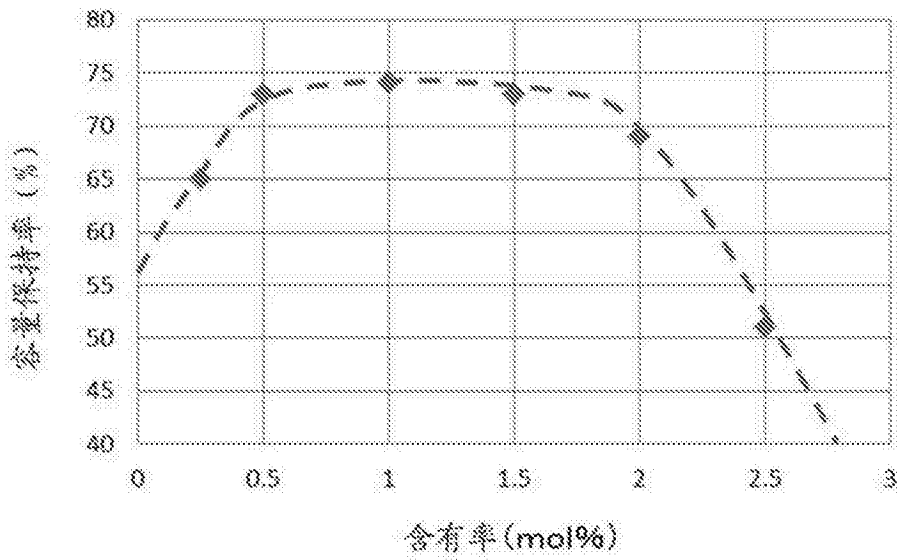


图2