



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114514636 B

(45) 授权公告日 2024.03.26

(21) 申请号 202080065824.0

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

(22) 申请日 2020.09.18

专利代理人 陈曦

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114514636 A

(51) Int.CI.

H01M 4/525 (2010.01)

(43) 申请公布日 2022.05.17

H01M 4/505 (2010.01)

(30) 优先权数据

H01M 10/0525 (2010.01)

2019-170443 2019.09.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.03.18

(56) 对比文件

CN 107004831 A, 2017.08.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/035588 2020.09.18

CN 107615531 A, 2018.01.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/054466 JA 2021.03.25

CN 108475587 A, 2018.08.31

(73) 专利权人 住友金属矿山株式会社

CN 108475825 A, 2018.08.31

地址 日本东京都

CN 109923702 A, 2019.06.21

(72) 发明人 林彻太郎 黄嵩凯 加藤敏弘

JP 2017004635 A, 2017.01.05

JP 2017045725 A, 2017.03.02

审查员 户爱敏

(54) 发明名称

权利要求书1页 说明书18页 附图2页

锂离子二次电池用正极活性物质以及锂离子二次电池

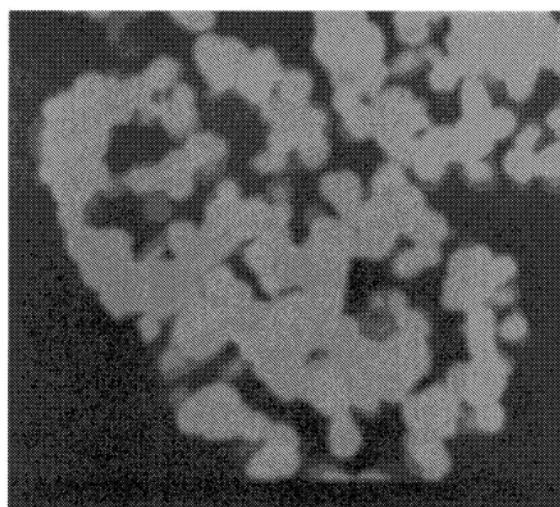
(57) 摘要

本发明的课题是提供用于锂离子二次电池时进一步降低正极电阻且能够表现出更优异的输出特性的正极活性物质。本发明的解决手段是其由含锂过渡金属的复合氧化物粒子构成，复合氧化物粒子具有层状岩盐型结构的结晶结构，由一次粒子凝集而成的二次粒子构成，二次粒子具有：3.0  $\mu\text{m}$  以上且7.0  $\mu\text{m}$  以下的d50、1.8  $\text{m}^2/\text{g}$  以上且5.5  $\text{m}^2/\text{g}$  以下的BET比表面积、0.01  $\mu\text{m}$  以上且0.30  $\mu\text{m}$  以下的细孔峰值直径、以及所述细孔峰值直径的范围内的0.2  $\text{mL/g}$  以上且0.6  $\text{mL/g}$  以下的1 $\text{g}$ 微分细孔容积( $dV/d(\log D)$ )，并且具有0.1  $\mu\text{m}$  以上且1.0  $\mu\text{m}$  以下的范围内的一次粒径的复数个一次粒子的各个粒子中的添加元素M的浓度的变动系数为1.5以下。

B

CN

114514636



1. 一种锂离子二次电池用正极活性物质,其中,

所述锂离子二次电池用正极活性物质由含锂过渡金属的复合氧化物粒子构成,复合氧化物粒子具有用通式(A): $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$ 表示的组成以及层状岩盐型结构的结晶结构,通式(A)中, $-0.05 \leq u \leq 0.5$ , $x+y+z+t=1$ , $0.3 \leq x \leq 0.9$ , $0 \leq y \leq 0.5$ , $0 \leq z \leq 0.5$ , $0 \leq t \leq 0.1$ ,M是从Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta以及W中选出的1种以上的添加元素,

所述含锂过渡金属的复合氧化物粒子由一次粒子凝集而成的二次粒子构成,

所述二次粒子具有:3.0 $\mu m$ 以上且7.0 $\mu m$ 以下的根据粒度分布测定值求出的50%累积直径d50、1.8 $m^2/g$ 以上且5.5 $m^2/g$ 以下的BET比表面积、通过压汞法得到的细孔部分中的0.01 $\mu m$ 以上且0.30 $\mu m$ 以下的细孔峰值直径、以及所述0.01 $\mu m$ 以上且0.30 $\mu m$ 以下的细孔峰值直径的范围内的0.2mL/g以上且0.6mL/g以下的log微分细孔容积(dV/d(logD)),

并且,在所述一次粒子中,通过截面STEM或者TEM-EDX分析针对具有0.1 $\mu m$ 以上且1.0 $\mu m$ 以下的范围内的一次粒径的复数个一次粒子的各个粒子在复数个部位测定所述添加元素M的浓度,算出作为该添加元素M的浓度的标准偏差除以该添加元素M的平均浓度而得到的值的该添加元素M的浓度的变动系数时,该变动系数为1.5以下。

2. 如权利要求1所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其中,

所述二次粒子的所述50%累积直径d50为4.0 $\mu m$ 以上且6.0 $\mu m$ 以下。

3. 如权利要求1或2所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其中,

作为所述二次粒子的粒度分布的宽度的指标的 $((d90-d10)/d50)$ 为1.0以下,式中,d10是根据粒度分布测定值求出的10%累积直径,d90是根据粒度分布测定值求出的90%累积直径。

4. 如权利要求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,

所述二次粒子的d90/d10的值为1.0以上且2.0以下,式中,d10是根据粒度分布测定值求出的10%累积直径,d90是根据粒度分布测定值求出的90%累积直径。

5. 如权利要求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,

所述二次粒子具有凝集部、连通该凝集部的外周部的1个以上的连通孔、以及存在于该凝集部的内侧且与所述连通孔连通的2个以上空间部。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其中,

所述添加元素M为从由Mg、Al、Si、Ti、Zr、Nb、Mo以及W所组成的组中选出的至少1种。

7. 如权利要求1~5中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其中,

所述添加元素M由W构成。

8. 一种锂离子二次电池,其中,

所述锂离子二次电池具有正极、负极、间隔体以及非水电解质,或者具有正极、负极以及固体电解质,

作为用于所述正极的正极活性物质,使用了权利要求1~7中任一项所述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活性物质以及锂离子二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及由含锂过渡金属的复合氧化物构成的锂离子二次电池用正极活性物质以及使用该锂离子二次电池用正极活性物质作为正极材料的锂离子二次电池。

### 背景技术

[0002] 近年来,伴随着智能手机、平板电脑终端、数码相机、笔记本型计算机等便携式电子设备的普及,强烈期望开发具有高能量密度的小型且轻量的二次电池。另外,强烈期望开发作为混合动力电动汽车、插电式混合动力电动汽车、电池式电动汽车等电动汽车用的电源的高容量且高输出的二次电池。

[0003] 作为满足上述要求的二次电池,存在锂离子二次电池。该锂离子二次电池由负极、正极、非水电解质或者固体电解质等构成,作为用作其负极和正极的材料的活性物质,使用能使锂脱出和插入的材料。需要说明的是,作为非水电解质,存在将作为支持盐的锂盐溶解在有机溶剂中而制成的非水电解液,作为固体电解质,存在不燃性且具有锂离子传导性的无机或者有机固体电解质。

[0004] 在锂离子二次电池中,在正极材料中使用具有层状岩盐型或尖晶石型的结晶结构的含锂过渡金属的复合氧化物的锂离子二次电池,因为能得到4V级的电压,所以作为具有高能量密度的电池,现在其研究开发和实用化正在进行中。

[0005] 作为锂离子二次电池的正极材料,提出了由合成比较容易的锂钴复合氧化物( $\text{LiCoO}_2$ )、使用了比钴更廉价的镍的锂镍复合氧化物( $\text{LiNiO}_2$ )、锂镍锰钴复合氧化物( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ )、使用了锰的锂锰复合氧化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、锂镍锰复合氧化物( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ )等含锂过渡金属的复合氧化物构成的正极活性物质。

[0006] 近年来,在这些含锂过渡金属的复合氧化物中,由包括锂镍锰钴复合氧化物( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ )的作为过渡金属至少含有镍、锰以及钴的含锂镍锰钴的复合氧化物(NMC)构成的三元系正极活性物质,作为热稳定性优异、容量高、电池容量的循环特性也良好并且能获得低电阻且高输出的材料,而受到关注。锂镍锰钴的复合氧化物与锂钴复合氧化物、锂镍复合氧化物等相同,是具有层状岩盐型结晶结构的化合物。

[0007] 关于含锂过渡金属的复合氧化物,其开发重点在于通过降低其内部电阻实现高输出化。特别是在电动汽车用的电源用途中,以高水平要求进一步降低内部电阻带来的高输出化。

[0008] 为了改善含锂镍的复合氧化物、含锂镍锰钴的复合氧化物等由含锂过渡金属的复合氧化物构成的正极活性物质的输出特性、循环特性,重要的是由粒径小且由粒度分布窄的粒子构成。粒径小的粒子的比表面积大,当作为正极活性物质使用时,能够充分确保与电解质的反应面积,进一步,能够较薄地构成正极,并缩短锂离子的正极-负极间的移动距离。因此,通过设为粒径小的粒子,能够实现正极电阻的降低。另外,通过使用粒度分布窄的粒子,能够使电极内施加到粒子上的电压均匀化,因此能够抑制因微粒的选择性劣化而导致的电池容量的降低。

[0009] 为了进一步改善输出特性,对含锂过渡金属的复合氧化物的粒子结构的改善也进行研究开发。例如,为了改善输出特性,认为在正极活性物质的内部形成电解质能够侵入的空间部是有效的。通过采用这样的结构,与粒径同等程度的实心结构的正极活性物质相比,能够增大与电解质的反应面积,因此能够显著降低正极电阻。另外,已知正极活性物质会延续作为其前驱体的含过渡金属的复合氢氧化物的粒子性状。即,为了得到具有空间部的正极活性物质,需要适当控制作为其前驱体的含过渡金属的复合氢氧化物的二次粒子的粒径、粒度分布和粒子结构等。

[0010] 例如,在日本特开2012-246199号公报以及W02012/131881号公报中公开了通过明确地分为主要进行核生成的核生成工序以及主要进行粒子生长的粒子生长工序两个阶段的晶析反应来制造作为正极活性物质的前驱体的含过渡金属的复合氢氧化物粒子的方法。在这些方法中,通过适当调整核生成工序以及粒子生长工序中的pH值、反应环境,得到粒径小且粒度分布窄、并且由微细的一次粒子构成的低密度的中心部以及由板状或针状一次粒子构成的高密度的外壳部构成的含过渡金属的复合氢氧化物粒子,由这种复合氢氧化物粒子得到的正极活性物质具有中空结构,与电解液的接触面积增大,能够改善输出特性。

[0011] 在W02014/181891号公报、日本特开2018-104276号公报中公开了一种含过渡金属的复合氢氧化物粒子的制造方法,其特征在于,具有将包含至少含有过渡金属的金属化合物以及铵离子给体的核生成用水溶液的pH值控制为12.0以上且14.0以下进行核生成的核生成工序、以及将含有生成的核的粒子生长用水溶液的pH值控制为比核生成工序的pH值低且为10.5以上且12.0以下使其生长的粒子生长工序,并且,使核生成工序和粒子生长工序的初期设为非氧化性环境,而且进行至少一次环境控制,该环境控制是在粒子生长工序中的规定时刻切换为氧化性环境后,再次切换至非氧化性环境。根据该方法,能够得到小粒径且粒度分布窄且具有由板状或针状一次粒子凝聚形成的中心部并且在中心部的外侧具有2个由微细一次粒子凝聚形成的低密度层与板状一次粒子凝聚形成的高密度层交替层叠而成的层叠结构的含过渡金属的复合氢氧化物粒子。

[0012] 以这些含过渡金属的复合氢氧化物粒子为前驱体的正极活性物质的粒径小且粒度分布窄,而且具备具有中空结构或空间部的多层结构。因此,使用这些正极活性物质的二次电池能够同时改善电池容量、输出特性以及循环特性。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:日本特开2012-246199号公报。

[0016] 专利文献2:W02012/131881号公报。

[0017] 专利文献3:W02014/181891号公报。

[0018] 专利文献4:日本特开2018-104276号公报。

## 发明内容

[0019] 发明要解决的课题

[0020] 然而,由于这些文献中记载的正极活性物质的输出特性存在改善的余地,要求进一步改善输出特性。

[0021] 鉴于上述课题,本发明的目的在于,提供用于锂离子二次电池时能够表现出优异

的输出特性的锂离子二次电池用正极活性物质。

[0022] 用于解决课题的手段

[0023] 本发明的实施方式的锂离子二次电池用正极活性物质由含锂过渡金属的复合氧化物粒子构成,复合氧化物粒子具有用通式(A): $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$ 表示的组成以及层状岩盐型结构的结晶结构,通式(A)中, $-0.05 \leq u \leq 0.5$ , $x+y+z+t=1$ , $0.3 \leq x \leq 0.9$ , $0 \leq y \leq 0.5$ , $0 \leq z \leq 0.5$ , $0 \leq t \leq 0.1$ ,M是从Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta以及W中选出的1种以上的添加元素。所述含锂过渡金属的复合氧化物粒子由一次粒子凝集而成的二次粒子构成。所述二次粒子具有:3.0 $\mu m$ 以上且7.0 $\mu m$ 以下的根据粒度分布测定值求出的50%累积直径d50、1.8 $m^2/g$ 以上且5.5 $m^2/g$ 以下的BET比表面积、通过压汞法得到的细孔部分中的0.01 $\mu m$ 以上且0.30 $\mu m$ 以下的细孔峰值直径、以及所述0.01 $\mu m$ 以上且0.30 $\mu m$ 以下的细孔峰值直径的范围内的0.2mL/g以上且0.6mL/g以下的 $\log$ 微分细孔容积( $dV/d(\log D)$ )。并且,在所述一次粒子中,通过截面STEM或者TEM-EDX分析针对具有0.1 $\mu m$ 以上且1.0 $\mu m$ 以下的范围内的一次粒径的复数个一次粒子的各个粒子在复数个部位测定所述添加元素M的浓度,算出作为该添加元素M的浓度的标准偏差除以该添加元素M的平均浓度而得到的值的该添加元素M的浓度的变动系数时,该变动系数为1.5以下。

[0024] 所述二次粒子的所述50%累积直径d50优选为4.0 $\mu m$ 以上且6.0 $\mu m$ 以下。

[0025] 作为所述二次粒子的粒度分布的宽度的指标的 $((d90-d10)/d50)$ 优选为1.0以下,式中,d10是根据粒度分布测定值求出的10%累积直径,d90是根据粒度分布测定值求出的90%累积直径。

[0026] 所述二次粒子的d90/d10的值优选为1.0以上且2.0以下。

[0027] 优选的是,所述二次粒子具有凝集部、连通该凝集部的外周部的1个以上的连通孔、以及存在于该凝集部的内侧且与所述连通孔连通的2个以上空间部。所述连通孔的个数优选为2个以上。优选所述2个以上的空间部与所述连通孔或其他空间部连通。

[0028] 所述添加元素M优选为从Mg、Al、Si、Ti、Zr、Nb、Mo以及W中选出的1种以上。所述添加元素M优选为W。

[0029] 本发明的实施方式的锂离子二次电池,其特征在于,具有正极、负极、间隔体以及非水电解质(非水电解质二次电池),或者具有正极、负极以及固体电解质(固体电解质二次电池),作为用于所述正极的正极活性物质,使用了本发明的锂离子二次电池用正极活性物质。

[0030] 发明的效果

[0031] 对于本发明的实施方式的锂离子二次电池用正极活性物质,由于与非水电解质或者固体电解质的接触面积足够大,促进粒子界面的锂离子的插入和脱出,能够改善其输出特性。因此,应用本发明的实施方式的锂离子二次电池用正极活性物质用的锂离子二次电池能够提供高输出特性,因而其工业意义非常大。

## 附图说明

[0032] 图1是构成本发明的实施例1的锂离子二次电池用正极活性物质的二次粒子的截面的SEM照片。

[0033] 图2是构成比较例1的锂离子二次电池用正极活性物质的二次粒子的截面的SEM照

片。

- [0034] 图3是在电池评价中使用的2032型硬币型电池的概略剖视图。
- [0035] 图4是表示阻抗评价的测定例的图。
- [0036] 图5是用于分析的等效电路的概略说明图。

### 具体实施方式

- [0037] 1. 锂离子二次电池用正极活性物质

[0038] 本发明的实施方式的一个例子的锂离子二次电池用正极活性物质(以下,称为“正极活性物质”)的特征在于,由含锂过渡金属的复合氧化物粒子(以下,称为“复合氧化物粒子”)构成,具备下述的要件(1)~(7)。

- [0039] (1) 组成

[0040] 复合氧化物粒子具有用通式(A): $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$ 表示的组成,通式(A)中,  $-0.05 \leq u \leq 0.5$ ,  $x+y+z+t=1$ ,  $0.3 \leq x \leq 0.9$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 < t \leq 0.1$ , M是从Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta以及W中选出的1种以上的添加元素。

[0041] 在本发明的正极活性物质中,表示锂(Li)的过量的u的值为-0.05以上且0.5以下的范围。优选为0以上且0.50以下的范围,更优选为0以上且0.35以下的范围。通过将u的值限制为上述范围,能够提高使用该正极活性物质作为正极材料的锂离子二次电池的输出特性以及电池容量。相对于此,u的值小于-0.05时,二次电池的正极电阻增大,因此,有可能不能提高输出特性。u的值大于0.5时,不仅初期放电容量降低,而且正极电阻也有可能增大。

[0042] 镍(Ni)是有助于二次电池的高电位化和高容量化的元素,表示其含量的x的值为0.3以上且0.9以下的范围。优选为0.4以上且0.7以下的范围,更优选为0.4以上且0.6以下的范围。x的值小于0.3时,有可能不能充分提高使用该正极活性物质的二次电池的能量密度。x的值大于0.9时,使输出特性、耐久性提高的其他元素的含量减少,有可能不能充分地得到作为正极活性物质的特性。

[0043] 锰(Mn)是有助于提高热稳定性的元素,表示其含量的y的值为0以上且0.5以下的范围。优选为0.1以上且0.4以下的范围。y的值大于0.5时,高温工作时Mn从正极活性物质中溶出,有时充放电循环特性劣化。

[0044] 钴(Co)是有助于提高充放电循环特性以及输出特性的元素,表示其含量的z的值为0以上且0.5以下的范围。优选为0.1以上且0.4以下的范围。z的值大于0.5时,有时使用该正极活性物质的二次电池的初期放电容量降低。

[0045] 在本发明的正极活性物质中,能够含有以下的添加元素M。作为添加元素M,能够使用从镁(Mg)、铝(Al)、硅(Si)、钙(Ca)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、铪(Hf)、钽(Ta)以及钨(W)中选出的1种以上。

[0046] 添加元素M优选为从由Mg、Al、Si、Ti、Zr、Nb、Mo以及W组成的组中选出的至少1种,更优选为W。

[0047] 表示添加元素M的含量的t的值为大于0且0.05以下的范围。优选为0.001以上且0.03以下的范围。t的值大于0.05时,由于有助于氧化还原(Redox)反应的金属元素减少,因此,二次电池的电池容量降低。

- [0048] 添加元素M既可以分散在复合氧化物粒子内部,也可以包覆复合氧化物粒子的表

面。在任意一种情况下,均优选将添加元素M的含量控制为上述范围。

[0049] 优选本发明的复合氧化物粒子由作为主要的过渡金属包含Ni、Mn以及Co的含锂镍锰钴的复合氧化物(NMC)构成。在该情况下,优选复合氧化物粒子具有通式(B): $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM_tO_2$ 的组成,通式(B)中, $-0.05 \leq u \leq 0.5$ , $x+y+z+t=1$ , $0.3 \leq x \leq 0.7$ , $0.15 \leq y \leq 0.4$ , $0.15 \leq z \leq 0.4$ , $0 \leq t \leq 0.05$ ,M是从Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta以及W中选出的1种以上的添加元素。

[0050] 通过对使用电感耦合等离子发光分析、粉末X射线衍射得到的参数进行特沃尔德解析等,能够进行正极活性物质的组成的确认。

[0051] 本发明的正极活性物质具有上述通式(A)或通式(B)的组成时,具有层状岩盐型的六方晶系的结晶结构。

[0052] (2) 粒子结构

[0053] 在本发明的正极活性物质中,复合氧化物粒子由复数个一次粒子凝集而成的二次粒子构成。

[0054] 所述二次粒子优选具有凝集部、连通该凝集部的外周部的1个以上的连通孔以及存在于该凝集部的内侧且与所述连通孔连通的2个以上空间部。

[0055] 优选所述2个以上空间部与所述连通孔或其他空间部连通。所述连通孔的个数也优选为2个以上。

[0056] 通过复合氧化物粒子具有这种二次粒子的结构,能够容易地实现后述的本发明的正极活性物质的粒子性状。

[0057] 当外周部的连通孔与内部的空间部不连通时,粒子内部的空间部孤立,电解质不能充分地侵入复合氧化物粒子(二次粒子)的内部,不能确保充分的反应场所,因此,在使用该正极活性物质的二次电池中,有时不能充分地表现出所期望的电池性能。内部的2个以上空间部能够分别直接与外周部的连通孔连通。或者,也能够经由其他连通孔与外周部的连通孔连通。

[0058] 根据这种结构,电解质经由外周部的连通孔充分地侵入至粒子内部的空间部,不仅粒子的表面,在粒子内部也能够脱出和插入锂,确保充分的反应场所,能够显著降低电池的内部电阻。

[0059] 因此,当使用具有这种结构的正极活性物质作为正极材料而构成锂离子二次电池时,能够进一步改善输出特性。

[0060] (3) 粒径

[0061] 在本发明的正极活性物质中,所述二次粒子具有 $3.0\mu m$ 以上且 $7.0\mu m$ 以下的根据粒度分布测定值求出的50%累积直径d50。该二次粒子的50%累积直径d50优选为 $4.0\mu m$ 以上且 $6.5\mu m$ 以下,更优选为 $4.0\mu m$ 以上且 $6.0\mu m$ 以下。

[0062] 更具体而言,50%累积直径d50是根据通过激光衍射散射式粒度分析计测定的体积积分值求出的累积体积为全部粒子的总体积的50%的粒径(将全体体积设为100%而求出粒度分布的累积曲线时,该累积曲线为50%的点的粒径)。

[0063] 如果构成正极活性物质的粒子的d50为上述范围,不仅能够增加使用该正极活性物质的二次电池的每单位体积的电池容量,而且也能够改善安全性、输出特性。

[0064] 相对于此,50%累积直径d50小于 $3.0\mu m$ 时,正极活性物质的填充性降低,有可能不

能增加每单位体积的电池容量。50% 累积直径d50大于7.0 $\mu\text{m}$ 时,正极活性物质的反应面积降低,与电解质的界面减少,因此,有可能难以改善输出特性。

[0065] (4) BET比表面积

[0066] 在本发明的正极活性物质中,所述二次粒子具有 $1.8\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下的BET比表面积。BET比表面积优选为 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,更优选为 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0067] 所述二次粒子的BET比表面积是表示正极活性物质的粒子性状(与电解质的接触面积)的指标。当该二次粒子具有凝集部、连通该凝集部的外周部的1个以上的连通孔以及存在于该凝集部的内侧且与所述连通孔连通的2个以上空间部时,该BET比表面积表示包括存在于二次粒子的外周部的连通孔(开口部)以及二次粒子的内部的微细空腔(空间部)的表面积。

[0068] BET比表面积通过根据氮气吸附的BET法测定。

[0069] 所述二次粒子的BET比表面积小于 $1.8\text{m}^2/\text{g}$ 时,在使用该正极活性物质构成二次电池的情况下,不能充分确保其与电解质的反应面积,有可能不会充分地提高输出特性。该二次粒子的BET比表面积大于 $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 时,正极活性物质与电解质的反应面积过多,有时二次电池的耐久性降低。

[0070] (5) 细孔峰值直径

[0071] 在本发明的正极活性物质中,所述二次粒子具有通过压汞法得到的细孔部分中的 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $0.30\mu\text{m}$ 以下的细孔峰值直径。该细孔峰值直径优选为 $0.02\mu\text{m}$ 以上且 $0.28\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $0.25\mu\text{m}$ 以下。

[0072] 具体而言,细孔峰值直径被定义为通过压汞法得到该二次粒子的细孔分布图,该细孔分布图中存在细孔峰值的直径。

[0073] 该二次粒子的细孔峰值直径是表示正极活性物质的粒子性状(平均的细孔直径)的指标。更具体而言,构成正极活性物质的二次粒子的细孔峰值直径为上述范围时,该粒子是指具有细孔的正极活性物质。

[0074] 该二次粒子的细孔峰值直径小于 $0.01\mu\text{m}$ 时,由于细孔直径较小,不能维持粒子强度,粒子被粉碎,有可能损害电池性能。该二次粒子的细孔峰值直径大于 $0.30\mu\text{m}$ 时,使用该正极活性物质构成二次电池时,不能充分地确保与电解质的反应面积,有可能不会充分地发挥输出特性。

[0075] (6) log微分细孔容积

[0076] 在本发明的正极活性物质中,所述二次粒子具有所述 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $0.30\mu\text{m}$ 以下的细孔峰值直径的范围内的 $0.2\text{mL/g}$ 以上且 $0.6\text{mL/g}$ 以下的log微分细孔容积( $dV/d(\log D)$ )。该log微分细孔容积优选为 $0.2\text{mL/g}$ 以上且 $0.6\text{mL/g}$ 以下,更优选为 $0.25\text{mL/g}$ 以上且 $0.5\text{mL/g}$ 以下。

[0077] 该细孔峰值直径的log微分细孔容积( $dV/d(\log D)$ )是表示正极活性物质的粒子性状(全部空腔的容积)的指标。更具体而言,该细孔峰值直径的log微分细孔容积( $dV/d(\log D)$ )是根据通过压汞法得到的该二次粒子的细孔分布图求出对各细孔直径求出的差分细孔容积 $dV$ 除以细孔直径的对数处理的差分值 $d(\log D)$ 而得到的值的log微分细孔容积分布中的所述细孔峰值直径的值。在构成正极活性物质的二次粒子中,是指如果log微分细孔

容积( $dV/d(\log D)$ )为上述范围,则该粒子在内部形成适当的量的空间部,能得到充分的反应面积。

[0078] 该细孔峰值直径的 $\log$ 微分细孔容积( $dV/d(\log D)$ )低于 $0.2\text{mL/g}$ 时,在二次粒子的内部不会形成充分的空间部,有时不能得到充分的反应面积。该细孔峰值直径的 $\log$ 微分细孔容积( $dV/d(\log D)$ )大于 $0.6\text{mL/g}$ 时,在二次粒子的内部在结构上存在较多的空间部,堆积密度降低从而填充性降低,因此,使用该正极活性物质构成二次电池时,有时不能充分地得到每单位体积的电池容量。

[0079] (7)添加元素M的浓度的变动系数

[0080] 在本发明的正极活性物质中,表示构成所述二次粒子的所述一次粒子内的添加元素M的浓度的偏差的变动系数(CV)为1.5以下。该变动系数(CV)优选为1.3以下,进一步优选为1.2以下。

[0081] 添加元素M的浓度的变动系数是表示包括所述一次粒子内的粒内以及晶界的一次粒子全体的添加元素M的浓度的偏差的指标。

[0082] 添加元素M的浓度的变动系数如下所述地求出。首先,通过聚焦离子束装置(FIB)、离子研磨装置等对正极活性物质进行薄片加工,从而使二次粒子截面露出。使用扫描透射电子显微镜(STEM)或者透射电子显微镜(TEM)针对该二次粒子的截面中具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $1.0\mu\text{m}$ 以内的范围内的一次粒径的连结的2个一次粒子分别对该2个一次粒子的复数个部位进行电子射线照射,对产生的添加元素M的特性X射线的能量进行能量分散型X线分析装置(EDX)分析,从而求出各部位的添加元素M的浓度。

[0083] 根据得到的添加元素M的浓度的数据,求出添加元素M的平均浓度( $\mu$ )以及添加元素M的浓度的标准偏差( $\sigma$ )。

[0084] 添加元素M的浓度的变动系数(CV)根据式: $CV = \sigma/\mu$ 求出。

[0085] 添加元素M的浓度的变动系数(CV)大于1.5时,一次粒子内和/或二次粒子内的添加元素M的分布发生偏差,在使用该正极活性物质的二次电池中,有时损害电池容量、输出特性等电池性能。

[0086] (8)粒度分布

[0087] 虽然是任意的但在本发明的正极活性物质中,作为表示所述二次粒子的粒度分布的宽度的指标的 $((d_{90}-d_{10})/d_{50})$ 优选为1.0以下,更优选为0.7以下,进一步优选为0.6以下。由于由这种粒度分布窄的二次粒子构成的正极活性物质的微细粒子、粗大粒子的比例少,因此,使用该正极活性物质的二次电池的安全性、循环特性以及输出特性均优异。

[0088]  $((d_{90}-d_{10})/d_{50})$ 大于1.0时,正极活性物质中的微细粒子、粗大粒子的比例增加。例如,微细粒子的比例多时,导致微细粒子的局部反应,由此,二次电池容易发热,不仅安全性降低,有时微细粒子的选择性劣化导致循环特性也差。另外,粗大粒子的比例多时,不能充分确保电解质与正极活性物质的反应面积,有时输出特性差。

[0089] 在以工业规模的生产为前提的情况下,作为正极活性物质,使用 $((d_{90}-d_{10})/d_{50})$ 过小的物质并不现实。因此,如果考虑成本、生产性,则 $((d_{90}-d_{10})/d_{50})$ 的下限值优选为0.3左右。

[0090] 需要说明的是,表示粒度分布的宽度的指标 $((d_{90}-d_{10})/d_{50})$ 中的 $d_{10}$ 和 $d_{90}$ 的意义和求出方法与上述 $d_{50}$ 的情况相同, $d_{90}$ 是指从粒径小的一侧累积各粒子的体积,该累积

体积为全部粒子的总体积的90%的粒径,d10是指从粒径小的一侧累积各粒子的体积,该累积体积为全部粒子的总体积的10%的粒径。

[0091] (9) d90/d10

[0092] 虽然是任意的但在本发明的正极活性物质中,根据针对所述二次粒子的所述粒度分布测定值求出的d90的值相对于d10的值的比(d90/d10)优选为1.0以上且2.0以下,更优选为1.2以上且1.8以下。

[0093] 如果构成正极活性物质的二次粒子的d90/d10的值为该范围,则不仅能够增加使用该正极活性物质的二次电池的每单位体积的电池容量,而且也能够改善安全性、输出特性。二次粒子的d90/d10的值大于2.0时,正极活性物质的反应面积降低,与电解质的界面减少,因此,有可能难以改善输出特性。

[0094] (10) 根据(003)面的X射线衍射图形求出的微晶粒径

[0095] 虽然是任意的但构成本发明的正极活性物质的复合氧化物粒子,当根据基于X射线衍射的(003)面的峰的半值宽度使用谢乐公式求出一次粒子的微晶粒径时,该微晶粒径优选为300Å~1500Å的范围,更优选为400Å~1300Å的范围,进一步优选为700Å~1250Å的范围。具有上述范围的微晶粒径的正极活性物质的结晶性极高,能够降低二次电池的正极电阻并且提高其输出特性。

[0096] (003)面的微晶粒径小于300Å时,一次粒子微细,存在于正极活性物质内的一次粒子间的细孔过于微细,电解质难以侵入正极活性物质内,因此,与电解质的反应面积减少,二次电池的输出特性降低。(003)面的微晶粒径大于1500Å时,一次粒子过于粗大,二次粒子中所占的细孔的比例极度减少,电解质的侵入路径减少,因此,与电解质的反应面积减少,从而二次电池的输出特性降低。

[0097] 2. 锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法

[0098] 本发明的正极活性物质只要具有上述组成、结晶结构、粒子结构以及粒子性状,就不受其制造方法限定。

[0099] 但是,通过以下说明的制造方法制造本发明的正极活性物质,从而能够容易地制造具有上述组成、结晶结构、粒子结构以及粒子性状的正极活性物质。

[0100] 具体而言,本发明的正极活性物质通过切换晶析工序中的氧化性环境与非氧化性环境,制备含镍锰钴的复合氢氧化物等的含过渡金属复合氢氧化物,将该复合氢氧化物或者对该复合氢氧化物进行热处理而得到的热处理粒子和锂化合物混合,对得到的锂化合物进行烧成而得到。

[0101] 下面,以所述复合氧化物粒子为含锂镍锰钴的复合氧化物粒子的情况为例详细地对各工序进行说明。

[0102] (1) 晶析工序

[0103] 向反应槽内适量供给水、氢氧化钠水溶液以及氨水,准备调整为pH值在液温25℃基准条件下为11以上且13以下且铵离子浓度为9g/L以上且15g/L以下的反应前水溶液。另一方面,优选将硫酸镍、硫酸锰、硫酸钴以及添加元素M的化合物(硫酸盐、钠盐等)溶解在水中以使各金属元素(Ni、Co、Mn、M)的摩尔比满足上述式(A),并调整1.0mol/L以上且3.0mol/L以下的原料水溶液。为了抑制固溶于粒子内部的添加元素M的变动系数并消除在过渡金属

元素的周边添加元素M局部共沉淀,将硫酸镍、硫酸锰以及硫酸钴溶解在水中以使各金属元素(Ni、Co、Mn)的摩尔比满足上述式(A),调整1.0mol/L以上且3.0mol/L以下的原料水溶液,另外准备含有添加元素M的化合物的水溶液,更优选添加在所述原料水溶液中以使添加元素M的添加量满足上述式(A)。

[0104] 然后,通过一边吹入氩气、氮等氧浓度为2容量%以下的非氧化性环境的气体一边向反应前水溶液供给原料水溶液,进行核生成。此时,优选的是,适当供给氢氧化钠水溶液和氨水,将核生成用水溶液的pH值以及铵离子浓度维持在上述范围。

[0105] 核生成结束后,通过加入硫酸等酸调整成pH值在液温25℃基准条件下为10以上且12以下并且小于所述核生成工序中的pH值,形成粒子生长用水溶液。确认了pH值为规定的值后,供给上述原料水溶液并使核生成工序中生成的核(粒子)生长。此外,当另外准备含有添加元素M的化合物的水溶液时,也能够仅在粒子生长工序或者仅在粒子生长工序的特定阶段添加含有该添加元素M的化合物的水溶液。

[0106] 作为粒子生长的第一阶段,从粒子生长工序开始时起,一边使用搅拌机搅拌规定时间一边持续进行氧浓度为2容量%以下的非氧化性环境中的晶析。

[0107] 作为第二阶段,在持续原料水溶液的供给的状态下,使用微纳米气泡发生器使由极微细的空气或氧构成的氧化性环境气体的气泡在反应槽内流通,进行将反应环境调整为氧浓度为21容量%以上的氧化性环境的切换操作1。切换操作1开始后,在维持氧化性环境的同时,一边使用搅拌机搅拌规定时间一边进行晶析。

[0108] 作为第三阶段,在持续原料水溶液的供给的状态下,使用微纳米气泡发生器使极微细的非氧化性环境的气体的气泡在反应槽内流通,进行将反应环境调整为氧浓度为2容量%以下的非氧化性环境的切换操作2。切换操作2开始后,在维持非氧化性环境的同时,一边使用搅拌机搅拌规定时间一边进行晶析。

[0109] 作为第四阶段,在持续原料水溶液的供给的状态下,使用微纳米气泡发生器使极微细的氧化性环境的气体的气泡在反应槽内流通,进行将反应环境调整为氧浓度为21容量%以上的氧化性环境的切换操作3。切换操作3开始后,在维持氧化性环境的同时,一边使用搅拌机搅拌规定时间一边进行晶析。

[0110] 作为第五阶段,在持续原料水溶液的供给的状态下,使用微纳米气泡发生器使极微细的非氧化性环境的气体的气泡在反应槽内流通,进行将反应环境调整为氧浓度为2容量%以下的非氧化性环境的切换操作4。切换操作4开始后,在维持非氧化性环境的同时,一边使用搅拌机搅拌规定时间一边进行晶析。

[0111] 在本发明中,作为用于进行粒子生长用水溶液的反应环境的切换和维持的装置,使用微纳米气泡发生器。使用微纳米气泡发生器的气泡(微纳米气泡)的直径为0.01mm以下,其浮力较小,因此,气泡在水中滞留较长,因此,使用非氧化性环境气体以及氧化性环境气体进行反应环境的切换迅速,并且,能够使该氧浓度更低或更高。需要说明的是,从能够维持迅速地使氧浓度为2容量%以下的非氧化性环境且形成致密核的观点出发,优选在核生成工序中,同样地也使用微纳米气泡发生器。

[0112] 粒子生长工序中的各阶段的时间为第二阶段≤第四阶段<第一阶段≤第三阶段≤第五阶段。优选将整个粒子生长工序的晶析时间设为8小时以内。

[0113] 粒子生长工序也能够同样地进行切换操作5和6,设置氧化性环境下的第六阶段和

非氧化性环境下的第七阶段。进一步,也能够进行切换操作7和8,设置氧化性环境下的第八阶段以及非氧化性环境下的第九阶段。也能够进一步追加进行切换操作9和10,设置氧化性环境下的第十阶段以及非氧化性环境下的第十一阶段。

[0114] 在这些情况下,粒子生长工序中的各阶段的时间也为第二阶段≤第四阶段≤第六阶段≤第八阶段≤第十阶段<第一阶段≤第三阶段≤第五阶段≤第七阶段≤第九阶段≤第十一阶段。另外,在任意一个阶段,作为用于进行粒子生长用水溶液的反应环境的切换和维持的装置,也使用微纳米气泡发生器。

[0115] 晶析结束后,通过对得到的生成物进行水洗、过滤和干燥,能够得到规定的含镍钴锰的复合氢氧化物粒子。

[0116] 在粒子生长工序中,优选的是,在该工序的全过程中,适当供给氢氧化钠水溶液和氨水,将粒子生长用水溶液的pH值和铵离子浓度维持在上述范围内。

[0117] 通过这种晶析工序得到的复合氢氧化物粒子具有在高密度的中心部的周围低密度层和高密度层相互层叠的粒子结构。通过将具有该粒子结构的复合氢氧化物粒子作为前驱体,能容易地得到具有凝集部、连通该凝集部的外周部的1个以上的连通孔以及存在于该凝集部的内侧且与所述连通孔连通的2个以上空间部的粒子结构的复合氧化物粒子。

#### [0118] (2) 混合工序

[0119] 混合工序是将锂化合物混合在上述复合氢氧化物粒子或对该复合氢氧化物粒子施加热处理而成的热处理粒子中得到锂混合物的工序。

[0120] 在混合工序中,将复合氢氧化物粒子和锂化合物混合以使锂混合物中的除Li以外的金属原子、具体而言,Ni、Mn、Co以及添加元素M的原子数的和(Me)与Li的原子数(Li)的比(Li/Me)为0.95以上且1.5以下,优选为1.0以上且1.5以下,更优选为1.0以上且1.35以下,进一步优选为1.0以上且1.2以下。即,在烧成工序前后,由于Li/Me没有变化,因此,需要将复合氢氧化物和锂化合物混合以使混合工序中的Li/Me为目标的正极活性物质的Li/Me。

[0121] 对混合工序中使用的锂化合物,没有特别的限定,从入手容易性出发,优选使用氢氧化锂、硝酸锂、碳酸锂或它们的混合物。特别是,如果考虑处理的难易度、品质稳定性,优选使用氢氧化锂或碳酸锂。

[0122] 在混合中能够使用通常的混合机。例如,能够使用振动混合机、罗杰(Iodyga)混合机、朱丽叶(Julia)混合机、V型搅拌机等。

#### [0123] (3) 预烧工序

[0124] 作为锂化合物使用氢氧化锂、碳酸锂时,在混合工序后且烧成工序前,也能够进行以比后述的烧成温度更低的温度而且在350℃以上且800℃以下优选450℃以上且750℃以下的温度下对锂混合物进行预烧的预烧工序。由此,能够使Li充分地扩散在复合氢氧化物粒子中,能够得到更均匀的复合氧化物粒子。

[0125] 此外,上述温度下的保持时间优选为1小时以上且10小时以下,更优选为3小时以上且6小时以下。另外,预烧工序中的环境与后述的烧成工序同样地优选为氧化性环境,更优选为氧浓度为18容量%以上且100容量%以下的环境。

#### [0126] (4) 烧成工序

[0127] 烧成工序是在规定条件下对混合工序中得到的锂混合物进行烧成,使Li在复合氢氧化物中扩散进行反应从而得到复合氧化物粒子的工序。

[0128] 对烧成工序中使用的炉,没有特别限定,只要在大气或氧气流中能够对锂混合物进行加热即可。但是,从均匀地保持炉内的环境的观点来看,优选不产生气体的电炉,间歇式或连续式的电炉的任一者都能适合使用。关于这点,热处理工序和预烧工序中使用的炉也相同。

[0129] a) 烧成温度

[0130] 锂混合物的烧成温度设定为720℃以上且980℃以下。烧成温度小于720℃时,复合氢氧化物粒子和Li不能充分地反应,剩余的Li、未反应的复合氢氧化物残存、或者得到的正极活性物质的结晶性不足。另一方面,烧成温度大于980℃时,复合氧化物粒子内的连通孔、空间部破碎,有可能导致最终得到的正极活性物质(二次粒子)的BET比表面积的降低以及细孔峰值直径以及该细孔峰值直径的log微分细孔容积的降低。另外,正极活性物质的粒子间剧烈烧结,而引起异常粒成长,无定形粗大粒子的比例增加。

[0131] 通过控制烧成温度,能够控制正极活性物质(二次粒子)的BET比表面积、细孔峰值直径以及该细孔峰值直径的log微分细孔容积以及根据粒度分布测定值求出的50%累积直径d50。从控制正极活性物质(二次粒子)的BET比表面积、细孔峰值直径以及该细孔峰值直径的log微分细孔容积、根据粒度分布测定值求出的50%累积直径d50的观点出发,优选将锂混合物的烧成温度设定730℃以上且970℃以下,更优选设定为750℃以上且970℃以下。

[0132] 烧成工序中的升温速度优选设定为1℃/分钟以上且10℃/分钟以下,更优选设定为3℃/分钟以上且8℃/分钟以下。进一步,在烧成工序中,更优选在锂化合物的熔点附近的温度,降低升温速度,设定为0.3℃/分钟以上且6℃/分钟以下。由此,能够使复合氢氧化物粒子和锂化合物更均匀地反应。

[0133] b) 烧成时间

[0134] 在烧成时间中,在上述烧成温度下的保持时间优选设为至少2小时,更优选设为3小时以上且20小时以下。烧成温度下的保持时间小于2小时时,Li不能充分地在复合氧化物粒子中扩散,剩余的Li、未反应的复合氧化物粒子有可能残存、或者得到的正极活性物质的结晶性有可能不足。

[0135] c) 烧成环境

[0136] 烧成时的环境优选设为氧化性环境,更优选设为氧浓度为18容量%以上且100容量%以下的环境,进一步优选设为氧浓度为50容量%以上且100容量%以下的环境。特别优选设为上述氧浓度的氧和非活性气体的混合环境。即,烧成优选在大气或氧气流中进行。氧浓度小于18容量%时,正极活性物质的结晶性有可能不足。

[0137] (5) 破碎工序

[0138] 通过烧成工序得到的构成正极活性物质的二次粒子有时会产生凝集或轻度烧结。在这种情况下,优选对凝集体或烧结体进行破碎。由此,能够将得到的正极活性物质的平均粒径、粒度分布调整至合适的范围。需要说明的是,破碎是指对在烧成时粒子间的烧结颈等作用下生成的由复数个二次粒子构成的凝集体施加机械能,使其分离而基本不破坏二次粒子自身,从而松开凝集体的操作。

[0139] 作为破碎方法,能够使用公知的方法,例如,能够使用销棒式粉碎机、锤式粉碎机等。需要说明的是,此时,优选将破碎力调整为适当的范围以不破坏二次粒子自身。

[0140] 如上所述,通过调整烧成条件,能够控制正极活性物质(二次粒子)的BET比表面

积、细孔峰值直径以及该细孔峰值直径的 $\log$ 微分细孔容积以及根据粒度分布测定值求出的50%累积直径 $d_{50}$ ,最终能够容易地得到具有规定的粒子性状的本发明的正极活性物质。

[0141] 3. 锂离子二次电池

[0142] 本发明的锂离子二次电池能够采用具有正极、负极、间隔体以及非水电解质等的构成部件的与一般的非水电解质二次电池相同的构成。或者,本发明的锂离子二次电池能够采用具有正极、负极以及固体电解质等的构成部件的与一般的固体电解质二次电池相同的构成。即,只要是通过锂离子的脱出和插入进行充放电的二次电池,本发明能够广泛地应用于非水电解液二次电池至全固体锂离子二次电池。需要说明的是,以下说明的实施方式只不过是示例,本发明能够应用于根据本说明书记载的实施方式实施了各种改变、改良的方式的锂离子二次电池。

[0143] (1) 构成部件

[0144] a) 正极

[0145] 使用本发明的正极活性物质例如如下所述地制造锂离子二次电池的正极。

[0146] 首先,在本发明的正极活性物质中混合导电材料以及粘结剂,进一步根据需要添加活性炭、粘度调整等溶剂,将这些混炼从而制造正极复合材料膏。此时,正极复合材料膏中的各混合比也是确定锂离子二次电池的性能的重要因素。例如,当将除去溶剂后的正极复合材料的固体成分设为100质量份时,与一般的锂离子二次电池的正极同样地,能够将正极活性物质的含量设为60质量份以上且95质量份以下,将导电材料的含量设为1质量份以上且20质量份以下,并将粘结剂的含量设为1质量份以上且20质量份以下。

[0147] 将获得的正极复合材料膏例如涂布于铝箔制的集电体的表面,并进行干燥,使溶剂飞散。根据需要,有时也为了提高电极密度而通过辊压机等进行加压。如此地进行,能够制备片状正极。能够根据目标电池将片状正极切割为适当大小等后,用于电池的制备中。需要说明的是,正极的制造方法不限于前述示例的方法,也可以利用其他的方法。

[0148] 作为导电材料,例如,能够使用石墨(天然石墨、人造石墨、膨胀石墨等)、乙炔黑、科琴黑等的炭黑系材料。

[0149] 对于粘结剂,因为其起到将活性物质粒子连结而防脱的作用,能够使用例如聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、氟橡胶、乙烯-丙烯-二烯烃橡胶、苯乙烯-丁二烯、纤维素系树脂或聚丙烯酸。

[0150] 除此之外,能够根据需要在正极复合材料中添加使正极活性物质、导电材料和活性炭分散并溶解粘结剂的溶剂。作为溶剂,具体地,能够使用N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂。另外,在正极复合材料中,为了使双电层容量增加,也能够添加活性炭。

[0151] b) 负极

[0152] 在负极中,能够使用金属锂、锂合金等。另外,能够使用以下形成的负极,即在能够吸留并脱出锂离子的负极活性物质中混合粘结剂,添加适当溶剂,制成膏状的负极复合材料,将该负极复合材料涂布于铜等金属箔集电体的表面,并进行干燥,根据需要,为了提高电极密度而进行压缩,形成负极。

[0153] 作为负极活性物质,例如能够使用金属锂、锂合金等的含有锂的物质、能吸存和脱出锂离子的天然石墨、人造石墨和酚醛树脂等的有机化合物烧成体以及焦炭等碳物质粉状体等。在该情况下,作为负极粘结剂,能够与正极同样地使用PVDF等含氟树脂,作为使这些

负极活性物质以及粘结剂分散的溶剂,能够使用N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂。

[0154] c) 间隔体

[0155] 间隔体在锂离子二次电池中被夹持配置在正极与负极之间,具有将正极与负极分开,保持电解质的功能。作为这样的间隔体,例如,能够使用在聚乙烯、聚丙烯等薄膜中具有很多微细孔的膜,但只要具有上述功能,就没有特别的限定。另外,也能够使用固体电解质。

[0156] d) 电解质

[0157] 作为用于非水电解质二次电池的非水电解质,使用将作为支持盐的锂盐溶解在有机溶剂中而成的非水电解液等。

[0158] 作为用于非水电解液的有机溶剂,能够单独使用从碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、三氟碳酸丙烯酯等环状碳酸酯;碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯等链状碳酸酯;四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲氧基乙烷等的醚化合物;甲基乙基砜、丁磺酸内酯等硫化合物;磷酸三乙酯、磷酸三辛酯等磷化合物等中选出的1种,或者能够混合作用两种以上。

[0159] 作为支持盐,能够使用LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>以及这些复合盐等。

[0160] 此外,非水电解液也可以包含自由基捕捉剂、表面活性剂以及阻燃剂等。

[0161] 用于全固体锂离子二次电池等固体电解质二次电池的固体电解质具有能耐高电压的性质。作为固体电解质,存在无机固体电解质和有机固体电解质。

[0162] 作为氧化物固体电解质,能够使用含有氧(O)且具有锂离子传导性以及电子绝缘性的氧化物,例如,Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>N<sub>X</sub>、LiBO<sub>2</sub>N<sub>X</sub>、LiNbO<sub>3</sub>、LiTaO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO、Li<sub>1+X</sub>Al<sub>X</sub>Ti<sub>2-X</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(0≤X≤1)、Li<sub>1+X</sub>Al<sub>X</sub>Ge<sub>2-X</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(0≤X≤1)、LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Li<sub>3X</sub>La<sub>2/3-X</sub>TiO<sub>3</sub>(0≤X≤2/3)、Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub>、Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>、Li<sub>6</sub>BaLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub>、Li<sub>3.6</sub>Si<sub>0.6</sub>P<sub>0.4</sub>O<sub>4</sub>等。

[0163] 作为硫化物固体电解质,能够使用含有硫黄(S)且具有锂离子传导性以及电子绝缘性的硫化物,例如,Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、LiI-Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>、LiI-Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、LiI-Li<sub>2</sub>S-B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>S-Si<sub>2</sub>S、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>、LiPO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>S-SiS、LiI-Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、LiI-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>等。

[0164] 作为除氧化物固体电解质以及硫化物固体电解质以外的无机固体电解质,例如,能够使用Li<sub>3</sub>N、LiI、Li<sub>3</sub>N-LiI-LiOH等。

[0165] 作为有机固体电解质,能够使用表现出离子传导性的高分子化合物。例如,能够使用聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、这些的共聚体等。另外,有机固体电解质能够包括支持盐(锂盐)。

[0166] 需要说明的是,在使用固体电解质的情况下,为了确保电解质与正极活性物质的接触,也能够在正极材中混合固体电解质。

[0167] (2) 锂离子二次电池的构成

[0168] 对锂离子二次电池的构成没有特别的限定,能够采用非水电解质二次电池中的正极、负极、间隔体、非水电解质等构成的结构,由固体电解质二次电池中的正极、负极、固体电解质等构成的结构。另外,对二次电池的形状没有特别的限定,能够采用圆筒形、层叠形等各种形状。

[0169] 在非水电解质二次电池的情况下,例如,也使正极和负极隔着间隔体层叠来制成

电极体,使非水电解质含浸于得到的电极体中,在正极集电体和与外部连通的正极端子之间以及在负极集电体和与外部连通的负极端子之间,使用集电用引线等来连接,并密封在电池壳体中,从而完成锂离子二次电池。

[0170] (3) 锂离子二次电池的特性

[0171] 本发明的锂离子二次电池如上所述地使用本发明的正极活性物质作为正极材料,因此,输出特性、耐久特性优异。

[0172] (4) 锂离子二次电池的用途

[0173] 如上所述地,本发明的锂离子二次电池的输出特性、耐久特性优异,能够适宜地用于对这些特性有高水平要求的电动工具、环境汽车的电源。

[0174] 实施例

[0175] 下面,使用实施例和比较例详细地说明本发明。在核生成工序以及粒子生长工序的全过程中,反应水溶液的pH值通过pH控制器测定,根据该测定值调整氢氧化钠水溶液的供给量,从而将各工序中的反应水溶液的pH值的变动幅度控制为±0.2的范围。

[0176] (实施例1)

[0177] a) 复合氢氧化物的制造

[0178] [核生成工序]

[0179] 首先,一边向反应槽内加入17L水并搅拌,一边将槽内温度设定为40℃。此时,使用陶瓷多孔体制的微纳米气泡发生器(日本则武株式会社(株式会社ノリタケカンパニーリミテド)制,微纳米气泡高效率气液反应装置)使极微细的氮气的气泡在反应槽内流通1小时,将反应环境设为氧浓度为2容量%以下的非氧化性环境。接着,向反应槽内适量供给25质量%的氢氧化钠水溶液和25质量%的氨水,调整成pH值为液温25℃基准条件下的12.6、铵离子浓度为10g/L,从而形成了反应前水溶液。

[0180] 同时,将硫酸镍、硫酸锰以及硫酸钴溶解在水中以使各金属元素的摩尔比为Ni:Co:Mn=5:2:3,制备2mol/L的原料水溶液。

[0181] 使用W作为添加元素M。将钨酸钠二水合物溶解在水中以使得到的复合氢氧化物粒子中的包含添加元素M的各金属元素的摩尔比为Ni:Mn:Co:W=5.0:2.0:3.0:0.1,制备钨酸钠水溶液。

[0182] 然后,通过以115mL/分钟向反应前水溶液供给原料水溶液,形成核生成工序用水溶液,进行1分钟的核生成。此时,适时供给25质量%的氢氧化钠水溶液和25质量%的氨水,将核生成用水溶液的pH值以及铵离子浓度维持在上述范围。

[0183] [粒子生长工序]

[0184] 核生成工序结束后,暂时停止所有水溶液的供给,并加入硫酸以将pH值调整成在液温25℃基准条件下为11.0,从而形成粒子生长用水溶液。确认pH值为规定的值后,以与核生成工序相同的速度100mL/分钟和规定的比例供给原料水溶液,使核生成工序中生成的核(粒子)成长。此外,钨酸钠水溶液以10mL/分钟和规定的比例在第三阶段以及第四阶段与原料水溶液同时供给。

[0185] 作为第一阶段,一边使用搅拌机进行搅拌一边使用微纳米气泡发生器使极微细的氮气的气泡流通并且从粒子生长工序开始时持续35分钟的氧浓度为2容量%以下的非氧化性环境下的晶析。

[0186] 作为第二阶段,在持续原料水溶液的供给的状态下,使用微纳米气泡发生器使极微细的空气的气泡在反应槽内流通,将反应环境调整为氧浓度为21容量%的氧化性环境(切换操作1)。从切换操作1开始后,在维持氧化性环境的同时,一边使用搅拌机搅拌一边进行20分钟晶析。

[0187] 作为第三阶段,在持续原料水溶液的供给的状态下,并且,在供给钨酸钠水溶液的同时使用微纳米气泡发生器使极微细的氮气泡在反应槽内流通,将反应环境调整为氧浓度为2容量%以下的非氧化性环境(切换操作2)。切换操作2开始后,在维持非氧化性环境的同时,一边使用搅拌机搅拌一边进行65分钟晶析。

[0188] 作为第四阶段,在持续原料水溶液以及钨酸钠水溶液的供给的状态下,使用微纳米气泡发生器使极微细的空气的气泡在反应槽内流通,调整为氧浓度为21容量%的氧化性环境(切换操作3)。切换操作3开始后,在维持氧化性环境的同时,一边使用搅拌机搅拌一边进行40分钟晶析。

[0189] 作为第五阶段,停止钨酸钠水溶液的供给,另一方面,在持续原料水溶液的供给的状态下,使用微纳米气泡发生器使极微细的氮的气泡在反应槽内流通,将反应环境调整为氧浓度为2容量%以下的非氧化性环境(切换操作4)。切换操作4开始后,在维持非氧化性环境的同时,一边使用搅拌机搅拌一边进行110分钟晶析。

[0190] 接着,通过停止包括原料水溶液的全部水溶液的供给,结束粒子生长工序。通过对得到的生成物进行水洗、过滤以及干燥,得到复合氢氧化物粒子。

[0191] 在粒子生长工序中,在该工序的全过程中,适当供给25质量%的氢氧化钠水溶液和25质量%的氨水,将粒子生长用水溶液的pH值以及铵离子浓度维持在上述范围。

[0192] b) 正极活性物质的制造

[0193] 使用振动混合机装置将得到的复合氢氧化物与氢氧化锂充分地混合以使Li/Me为1.10,得到锂混合物(混合工序)。

[0194] 将该锂混合物在氧(氧浓度:100容量%)环境中以1.3℃/分钟的升温速度升温至965℃,在该温度条件下保持3小时从而进行烧成,冷却至室温(烧成工序)。

[0195] 为了消除得到的含锂过渡金属的复合氧化物粒子的凝集或轻度烧结,对该正极活性物质进行破碎(破碎工序)。

[0196] c) 正极活性物质的评价

[0197] [组成]

[0198] 通过使用ICP发光分光分析装置(株式会社岛津制作所制,ICPE-9000)分析,对该正极活性物质的组成进行分析。

[0199] [粒度分布]

[0200] 使用激光衍射散射式粒度分析计(日本麦奇克拜尔株式会社(マイクロトラック・ベル株式会社)制,Microtrac MT 3300EXII)测定正极活性物质(二次粒子)的根据粒度分布测定值求出的50%累积直径d50、10%累积直径d10、90%累积直径d90。

[0201] [BET比表面积]

[0202] 使用独立四站型比表面积/细孔分布测定装置(美国康塔仪器公司(カンタクローム・インスツルメンツ社)制,QUADRASORB SI)求出正极活性物质(二次粒子)的BET比表面积。

[0203] [细孔峰值直径以及该细孔峰值直径的log微分细孔容积]

[0204] 通过自动水银孔隙度仪细孔分布测定装置(美国麦克公司(マイクロメリティクス社)制,AutoPore IV9520)求出根据压汞法的正极活性物质(二次粒子)的细孔峰值直径以及该细孔峰值直径的log微分细孔容积。

[0205] [粒子结构]

[0206] 将正极活性物质的一部分埋入树脂,通过横截面抛光(日本电子株式会社制,IB-19530CP)加工制成可观察截面的状态的基础上,用SEM(FE-SEM:日本电子株式会社制,JSM-6360LA)观察。如图1所示,确认了本发明的正极活性物质由复数个一次粒子凝集而成的二次粒子形成,在二次粒子的外周部具有6个左右的连通孔,在二次粒子的内部具有8个左右的空间部,并且,外周部的连通孔与内部的空隙部连接。

[0207] [变动系数]

[0208] 使用离子研磨装置(日本电子株式会社制,Cryo Ion Slicer,IB-09060CIS)对正极活性物质(二次粒子)的截面进行薄片加工。使用TEM(日本电子株式会社制,JEM-ARM200F)在所述二次粒子的截面上针对约 $0.5\mu\text{m}$ 的一次粒子(夹着晶界的连结的2个)对从包括各一次粒子的粒内以及晶界的一次粒子整体中任意地选出的总计10个部位进行电子射线照射,使用EDX(赛默飞世尔科技公司(サーモフライシャー・サイエンティフリク社)制,NSS)分析产生的W的特性X射线的能量,对各一次粒子整体的W的平均浓度( $\mu$ )、W的浓度的标准偏差( $\sigma$ )以及W的浓度的变动系数(CV)进行分析。表1示出了对得到的一次粒子的使用TEM-EDX分析的W的浓度的测定结果的图。

[0209] 其结果是,W的平均浓度( $\mu$ )为1.0,W的浓度的标准偏差( $\sigma$ )为1.1,W的浓度的变动系数(CV)为1.1。

[0210] 表1

[0211]

		添加元素(W)
1	晶界	1.8
2	晶界	2.4
3	晶界	1.5
4	晶界	1.3
5	粒内	0.2
6	粒内	0.1
7	粒内	0.2
8	粒内	0.2
9	粒内	2.8
10	粒内	0.2
平均	$\mu$	1.0
标准偏差	$\sigma$	1.1
变动系数	CV	1.1

[0212] d) 二次电池的制造

[0213] 制成图3所示那样的2032型硬币型电池10。具体而言,将如上所述进行而得到的正极活性物质:52.5mg、乙炔黑:15mg以及PTFE:7.5mg混合,以100MPa的压力压制成为直径

11mm、厚度100μm,制造正极1。

[0214] 然后,使用该正极1在露点管理为-60℃的Ar环境的手套箱内制造2032型硬币型电池。作为2032型硬币型电池的负极2,使用直径14mm、厚度1mm的锂金属,作为非水电解液,使用以1M的LiClO<sub>4</sub>作为支持电解质的碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)的等量混合液(宇部兴产株式会社制)。另外,作为间隔体3,使用膜厚25μm的聚乙烯多孔膜。如上所述地进行,组装了具有密封垫4以及波形垫圈5且具有正极罐6和负极罐7的2032型硬币型电池10。

[0215] e) 电池评价

[0216] [正极电阻]

[0217] 对于正极电阻的测定,使用阻抗测定法以3.8V对2032型硬币型电池进行充电,使用频率响应分析仪以及恒电流电位仪(希而科公司(Solartron)制,1255B)通过交流阻抗法测定,得到图4所示的阻抗谱。由于在得到的阻抗谱中,在高频区域和中频区域观测到两个半圆,在低频区域观察到直线,因此,构建图5所示的等效电路并对正极界面电阻进行解析。此处,Rs表示体电阻(bulk resistance)、R<sub>1</sub>表示正极覆膜电阻,R<sub>ct</sub>表示电解液/正极界面电阻,W表示瓦尔堡(Warburg)成分,CPE1、CPE2表示恒相位元件。此外,以后述的比较例1的正极活性物质作为基准,示出正极界面电阻相对于基准的电阻减少率。

[0218] 将得到的正极活性物质的全体的组成、特性以及得到的锂离子二次电池的特性示于表2。此外,也将实施例2~实施例5、比较例1以及比较例2的这些特性同样地示于表1。

[0219] (实施例2)

[0220] 除了将锂混合物升温至915℃并在该温度条件下保持3小时进行烧成以外,与实施例1同样地进行,得到正极活性物质,并且对其进行评价。

[0221] (实施例3)

[0222] 除了以各金属元素的摩尔比为Ni:Mn:Co:W=5.0:2.0:3.0:0.07的方式制备钨酸钠水溶液以外,与实施例2同样地进行,得到正极活性物质,并且对其进行评价。

[0223] (实施例4)

[0224] 除了以985℃对锂混合物进行烧成以外,与实施例1同样地进行,得到正极活性物质,并且对其进行评价。

[0225] (实施例5)

[0226] 除了以885℃对锂混合物进行烧成以外,与实施例1同样地进行,得到正极活性物质,并且对其进行评价。

[0227] (比较例1)

[0228] 除了在晶析工序中,在直至核生成工序以及粒子生长工序的切换操作1中均调整为氧浓度为21容量%的氧化性环境进行晶析,在其以后调整为氧浓度为2容量%以下的非氧化性环境从而得到复合氢氧化物以外,与实施例1同样地进行,得到正极活性物质,并且对其进行评价。图2示出得到的正极活性物质的粒子结构。确认了其由复数个一次粒子凝集而成的二次粒子形成,在二次粒子外周部具有1个连通孔,并且在二次粒子内部具有1个空间部,而且,由外周部的连通孔与内部的空隙部连接的中空结构构成。

[0229] (比较例2)

[0230] 除了以815℃对锂混合物进行烧成以外,与实施例1同样地进行,得到正极活性物质,并且对其进行评价。

[0231] 表2

	组成	D50 ( $\mu\text{m}$ )	BET 比表 面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	细孔 峰值 直径 ( $\mu\text{m}$ )	Log $\mu$ 分细孔 容积 ( $\text{mL/g}$ )	W 浓 度变 动系 数 (CV)	$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$	$d_{90}/d_{10}$	粒子结构		正极 界面电阻 (比较例 1 基准)	
									连通 孔数	空间 部数		
[0232]	实施例 1	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.496}\text{Mn}_{0.296}$ $\text{Co}_{0.198}\text{W}_{0.010}\text{O}_2$	5.0	2.8	0.10	0.39	1.1	0.45	1.5	6	8	0.85
	实施例 2	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.496}\text{Mn}_{0.296}$ $\text{Co}_{0.198}\text{W}_{0.010}\text{O}_2$	5.1	4.0	0.11	0.42	1.2	0.44	1.4	16	25	0.76
	实施例 3	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.497}\text{Mn}_{0.297}$ $\text{Co}_{0.198}\text{W}_{0.007}\text{O}_2$	5.1	3.5	0.10	0.41	1.2	0.45	1.5	11	19	0.65
	实施例 4	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.496}\text{Mn}_{0.296}$ $\text{Co}_{0.198}\text{W}_{0.010}\text{O}_2$	4.7	1.9	0.10	0.2	1.2	0.45	1.5	5	10	0.95
	实施例 5	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.496}\text{Mn}_{0.296}$ $\text{Co}_{0.198}\text{W}_{0.010}\text{O}_2$	5.2	5.4	0.10	0.6	1.2	0.45	1.5	20	31	0.86
	比较例 1	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.496}\text{Mn}_{0.296}$ $\text{Co}_{0.198}\text{W}_{0.010}\text{O}_2$	5.1	1.2	0.08	0.006	1.2	0.44	1.4	1	1	1
	比较例 2	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.496}\text{Mn}_{0.296}$ $\text{Co}_{0.198}\text{W}_{0.010}\text{O}_2$	5.3	5.6	0.11	0.7	1.2	0.45	1.5	24	35	1.1

[0233] 确认了与比较例1和比较例2相比,本发明的范围内的实施例1~5的正极活性物质用于锂离子二次电池时,正极电阻均减少,输出特性均提高。

[0234] 附图标记说明

[0235] 1:正极(评价用电极);2:负极;3:间隔体;4:密封垫;5:波形垫圈;6:正极罐;7:负极罐;10:硬币型电池。

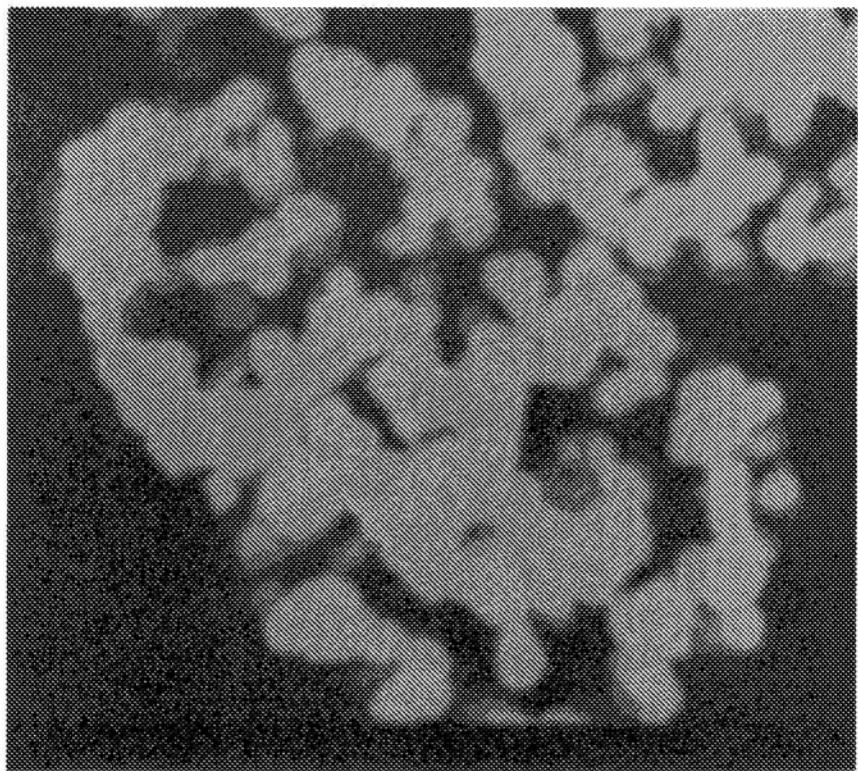


图1

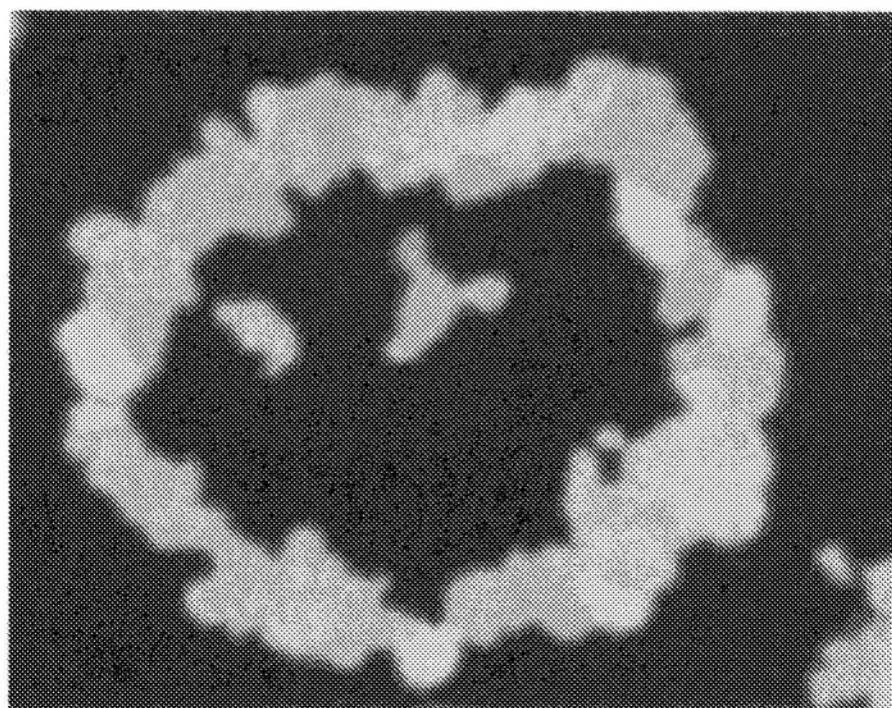


图2

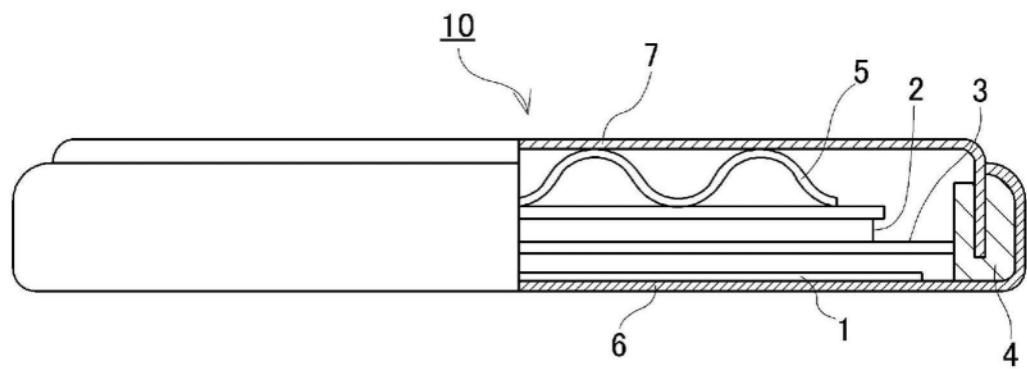


图3

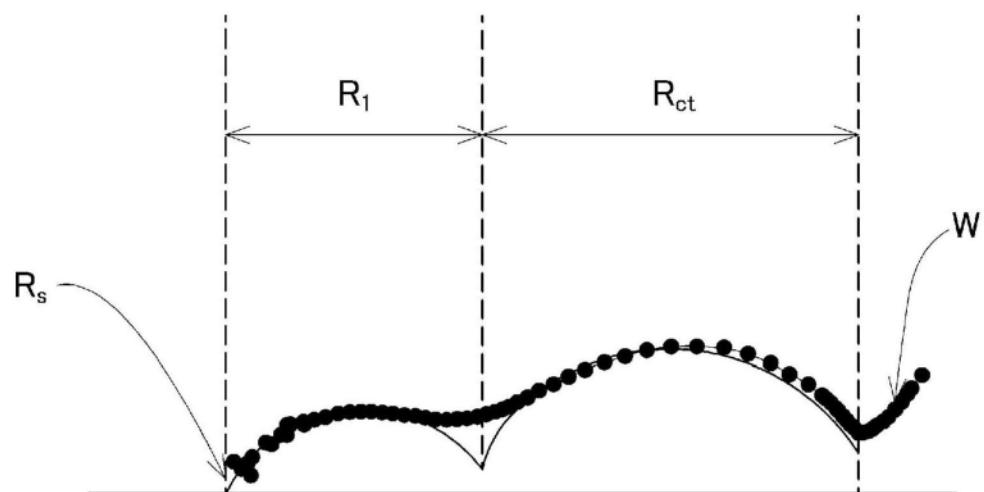


图4

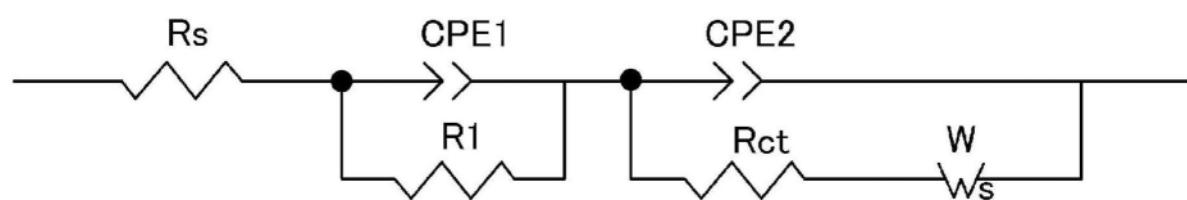


图5