



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114521300 B

(45) 授权公告日 2024.11.12

(21) 申请号 202080065815.1

(72) 发明人 林彻太郎 黄嵩凯 菅沼慎介

(22) 申请日 2020.09.18

加藤敏弘

(65) 同一申请的已公布的文献号

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

申请公布号 CN 114521300 A

72003

(43) 申请公布日 2022.05.20

专利代理人 陈曦

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

2019-170440 2019.09.19 JP

H01M 4/36 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 4/505 (2010.01)

2022.03.18

H01M 4/525 (2010.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

H01M 4/62 (2006.01)

PCT/JP2020/035590 2020.09.18

H01M 10/0525 (2010.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C01G 53/00 (2006.01)

W02021/054468 JA 2021.03.25

(56) 对比文件

(73) 专利权人 住友金属矿山株式会社

CN 102067362 A, 2011.05.18

地址 日本东京都

JP 2013125732 A, 2013.06.24

审查员 王韶华

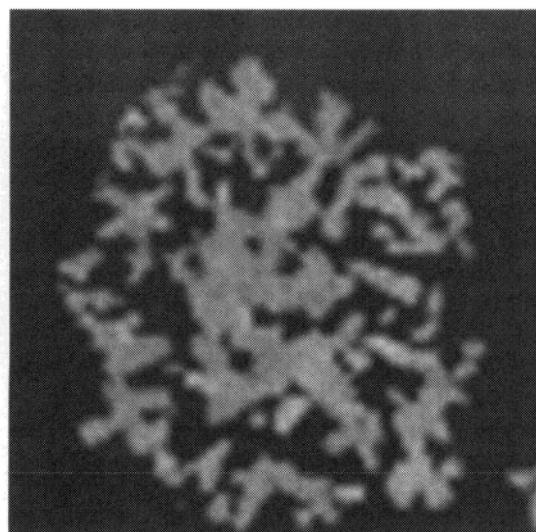
权利要求书2页 说明书22页 附图3页

(54) 发明名称

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在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由包含添加元素M1的含锂过渡金属的复合氧化物粒子构成，在该粒子表面至少一部分具有由Li和金属元素M2的金属复合氧化物构成的包覆层。该粒子具有：3.0 μm 以上且7.0 μm 以下的d50；2.0 m^2/g 以上且5.0 m^2/g 以下的BET比表面积；1.0 g/cm^3 以上且2.0 g/cm^3 以下的振实密度；30mL/100g以上且60mL/100g以下的吸油量。在一次粒子中，具有位于0.1 μm 以上且1.0 μm 以下的范围内的一次粒径的复数个一次粒子各自中的M1的浓度的变动系数为1.5以下，相对于复合氧化物粒子所含的Ni、Mn以及Co的总原子数，M2的量为0.1原子%以上且1.5原子%以下。



1. 一种锂离子二次电池用正极活性物质,其中,其具有:

含锂过渡金属的复合氧化物粒子,该含锂过渡金属的复合氧化物粒子具有用通式(A):
 $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM1_tO_2$ 表示的组成以及层状岩盐型结构的结晶结构, $-0.05 \leq u \leq 0.50$, $x+y+z+t = 1$, $0.3 \leq x \leq 0.9$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 < t \leq 0.05$, M1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;以及

包覆层,该包覆层存在于所述含锂过渡金属的复合氧化物粒子表面至少一部分且由Li和金属元素M2的金属复合氧化物的微粒和/或覆膜构成,所述M2是从Al、Ti、Zr、Nb、Mo以及W中选出的1种以上的金属元素,

所述含锂过渡金属的复合氧化物粒子由二次粒子构成,该二次粒子由一次粒子凝集而成,

具有所述包覆层的所述含锂过渡金属的复合氧化物粒子具有:3.0 μm 以上且7.0 μm 以下的由粒度分布测定值求出的50%累积直径d50;2.0 m^2/g 以上且5.0 m^2/g 以下的BET比表面积;1.0 g/cm^3 以上且2.0 g/cm^3 以下的振实密度;以及30mL/100g以上且60mL/100g以下的吸油量,所述吸油量通过按照JIS K6217-4中记载的步骤进行操作来求出,

在所述一次粒子中,对于具有位于0.1 μm 以上且1.0 μm 以下的范围内的一次粒径的复数个一次粒子,分别通过截面STEM或者TEM-EDX分析,对复数个部位测定所述添加元素M1的浓度并算出变动系数时,该变动系数为1.5以下,所述变动系数为所述添加元素M1的浓度的标准偏差除以所述添加元素M1的平均浓度而得到的值,

相对于所述含锂过渡金属的复合氧化物粒子所含的Ni、Mn以及Co的总原子数,所述包覆层所含的M2的量为0.1原子%以上且1.5原子%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,具有所述包覆层的含锂过渡金属的复合氧化物粒子的所述50%累积直径d50为4.0 μm 以上且6.0 μm 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,作为表示具有所述包覆层的含锂过渡金属的复合氧化物粒子的粒度分布的宽度的指标的 $((d90-d10)/d50)$ 为1.0以下,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或2所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其中,具有所述包覆层的含锂过渡金属的复合氧化物粒子的d90/d10的值为1.0以上且2.0以下,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或2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;将该凝集部的外周部连通的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或2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M1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。

7. 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,所述添加元素M1由Al构成。

8. 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,所述包覆层所含的M2为W。

9. 如权利要求8所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其中,所述金属复合氧化物为

钨酸锂。

10. 一种锂离子二次电池,其中,其具有正极、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,使用权利要求1~9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、非水电解质或固体电解质等构成,在用作其负极和正极的材料的活性物质中,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(LiCoO_2)、使用了比钴更廉价的镍的锂镍复合氧化物(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(LiMn_2O_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($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)在内的、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低电阻且能获得高输出的材料而受到关注。含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来实现高输出化。特别是在电动汽车用的电源用途中,以高水平要求通过进一步降低内部电阻带来的高输出化。

[0008] 为了改善由含锂镍的复合氧化物、含锂镍锰钴的复合氧化物等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,并缩短锂离子在正极-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,能够使电极内施加于粒子的电压均匀化,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这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、由低密度的中心部以及高密度的外壳部构成的含过渡金属的复合氢氧化物粒子,所述中心部由微细一次粒子构成,所述外壳部由板状或针状一次粒子构成,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,包括:核生成工序,将包含金属化合物与铵离子供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,所述金属化合物至少含有过渡金属;以及粒子生长工序,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,将核生成工序和粒子生长工序的初期设为非氧化性环境,并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集形成的中心部的含过渡金属的复合氢氧化物粒子,该含过渡金属的复合氢氧化物粒子在中心部的外侧具有2个层叠结构,该层叠结构是由微细一次粒子凝集形成的低密度层与由板状一次粒子凝集形成的高密度层交替层叠而成的层叠结构。

[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且具备多层结构,该多层结构具有中空结构或空间部。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] 发明要解决的问题

[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] 用于解决问题的手段

[0023] 本发明的实施方式的锂离子二次电池用正极活性物质具有:

[0024] 含锂过渡金属的复合氧化物粒子,该含锂过渡金属的复合氧化物粒子具有用通式(A): $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM1_tO_2$ (其中,-0.05≤u≤0.5,x+y+z+t=1,0.3≤x≤0.9,0≤y≤0.5,0≤z≤0.5,0≤t≤0.05,M1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)表示的组成以及层状岩盐型的结晶结构;以及

[0025] 包覆层,该包覆层存在于所述含锂过渡金属的复合氧化物粒子表面至少一部分且由Li和金属元素M2(M2是从Al、Ti、Zr、Nb、Mo以及W中选出的1种以上的金属元素)的金属复合氧化物的微粒和/或覆膜构成。

[0026] 特别是,本发明的锂离子二次电池用正极活性物质具有以下特征。

[0027] 所述含锂过渡金属的复合氧化物粒子由二次粒子构成,该二次粒子由一次粒子凝集而成。

[0028] 具有所述包覆层的所述含锂过渡金属的复合氧化物粒子具有:3.0μm以上且7.0μm以下的由粒度分布测定值求出的50%累积直径d50;2.0m²/g以上且5.0m²/g以下的BET比表面积;1.0g/cm³以上且2.0g/cm³以下的振实密度;以及30mL/100g以上且60mL/100g以下的吸油量。

[0029] 在所述一次粒子中,对于具有位于0.1μm以上且1.0μm以下的范围内的一次粒径的复数个一次粒子,分别通过截面STEM或者TEM-EDX分析,对复数个部位测定所述添加元素M1的浓度并算出该添加元素M1的浓度的变动系数时,该变动系数为1.5以下,所述变动系数为该添加元素M1的浓度的标准偏差除以该添加元素M1的平均浓度而得到的值。

[0030] 相对于所述含锂过渡金属的复合氧化物粒子所含的Ni、Mn以及Co的总原子数,所述包覆层所含的M2的量为0.1原子%以上且1.5原子%以下。此外,相对于Ni、Mn、Co、M1以及M2的总原子数,锂离子二次电池用正极活性物质整体的M1和M2的总量优选为5原子%以下。

[0031] 具有所述包覆层的含锂过渡金属的复合氧化物粒子的所述50%累积直径d50优选为4.0μm以上且6.0μm以下。

[0032] 作为表示具有所述包覆层的含锂过渡金属的复合氧化物粒子的粒度分布的宽度的指标的((d90-d10)/d50)(其中,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)优选为1.0以下。

[0033] 具有所述包覆层的含锂过渡金属的复合氧化物粒子的d90/d10的值优选为1.0以上且2.0以下。

[0034] 优选的是,所述二次粒子具有:凝集部;将该凝集部的外周部连通的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个以上的空间部。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。

[0035] 所述添加元素M1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M1优选为Al。

[0036] 所述包覆层所含的M2为W,所述金属复合氧化物优选为钨酸锂。

[0037] 本发明的实施方式的锂离子二次电池的特征在于,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,使用本发明的锂离子二次电池用正极活性物质。

[0038] 发明的效果

[0039] 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,通过增大与非水电解质或者固体电解质的接触面积,并且用含Li的金属复合氧化物包覆含锂过渡金属的复合氧化物粒子,从而能够进一步促进界面中的锂离子的插入和脱出,并改善其输出特性。因此,由于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的锂离子二次电池的耐久性更优异,并且能够提供高输出特性,因此,特别是在电动汽车的电源用的用途中,其工业意义显著。

附图说明

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 图4是表示阻抗评价的测定例的图。

[0044] 图5是用于分析的等效电路的概略说明图。

具体实施方式

[0045] 1. 锂离子二次电池用正极活性物质

[0046] 本发明的实施方式的一例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”)具有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”)以及存在于该复合氧化物粒子表面至少一部分的包覆层。特别是,本例的锂离子二次电池用正极活性物质的特征在于,具有下述要件(1)~(7)。

[0047] (1) 复合氧化物粒子

[0048] (1-a) 组成

[0049] 复合氧化物粒子具有:用通式(A): $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM1_tO_2$ (其中, $-0.05 \leq u \leq 0.5$, $x+y+z+t=1$, $0.3 \leq x \leq 0.9$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq t \leq 0.05$, M1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)表示的组成以及层状岩盐型的结晶结构。

[0050] 在本发明的正极活性物质中,表示锂(Li)的过剩量的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,能够提高将该正极活性物质用作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,不仅初始放电容量降低,而且正极电阻也有可能增大。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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始放电容量降低。

[0054] 在本发明的正极活性物质中,能够含有以下添加元素M1。作为添加元素M1,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。

[0055] 添加元素M1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。所述添加元素M1更优选为Al。

[0056] 表示添加元素M1的含量的t的值为0以上且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Redox反应的金属元素减少,因此,二次电池的电池容量降低。此外,在包覆层中也存在后述的金属元素M2,相对于Ni、Mn、Co、M1以及M2的总原子数,正极活性物质整体的M1和M2的总量优选为5原子%以下。

[0057] 优选本发明的复合氧化物粒子由包含作为主要过渡金属的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) : $Li_{1+u}Ni_xMn_yCo_zM1_tO_2$ (-0.05≤u≤0.5, x+y+z+t=1, 0.3≤x≤0.7, 0.15≤y≤0.4, 0.15≤z≤0.4, 0≤t≤0.05, M1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) 的组成。

[0058] 通过对使用电感耦合等离子体发光分析、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。

[0059] 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,为层状岩盐型,具有六方晶系的结晶结构。

[0060] (1-b) 粒子结构

[0061] 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形成的二次粒子构成。

[0062] 优选所述二次粒子具有:凝集部;将该凝集部的外周部连通的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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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

的空间部能够分别直接与外周部的连通孔连通。或者,也能够通过其他连通孔与外周部的连通孔连通。

[0066] 根据这种结构,电解质通过外周部的连通孔充分地侵入至粒子内部的空间部,因此,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。

[0067] 因此,当使用具有这种结构的正极活性物质作为正极材料来构成锂离子二次电池时,能够进一步改善输出特性。

[0068] (2) 包覆层

[0069] 包覆层存在于所述复合氧化物粒子表面至少一部分。包覆层由Li和金属元素M2(M2是从Al、Ti、Zr、Nb、Mo以及W中选出的1种以上的金属元素)的金属复合氧化物的微粒和/或覆膜构成。

[0070] 即,在本发明的正极活性物质中,在复合氧化物粒子(由二次粒子构成时为该二次粒子)的至少一部分表面存在由Li和M2的金属复合氧化物的微粒和/或覆膜构成的包覆层。

[0071] Li和M2的金属复合氧化物的包覆层的锂离子传导性高,具有促进锂离子移动的效果。因此,通过使Li和M2的金属复合氧化物的包覆层存在于复合氧化物粒子表面,由于在其与电解液的界面形成Li的传导路径,因此能够降低正极活性物质的反应电阻(正极电阻)并提高其输出特性。

[0072] 即,通过降低正极电阻,在二次电池内损失的电压减少,实际上对负荷侧施加的电压相对高,因此,能得到高输出。另外,通过对负荷侧施加的电压增高,充分地在正极进行锂的插入拔出,因此,电池容量也提高。进一步,由于正极电阻的降低导致充放电时的正极活性物质的负荷也降低,因此也能够提高循环特性。

[0073] 与Li构成金属复合氧化物的金属元素M2为从Al、Ti、Zr、Nb、Mo以及W中选出的1种以上。

[0074] 其中,从使包覆层存在的作用效果的观点出发,M2优选为W,构成包覆层的金属复合氧化物优选为钨酸锂。

[0075] 在提高使包覆层存在的作用效果方面,包覆层中的M2的原子数的量相对于复合氧化物粒子中的Ni和Co和Mn的总原子数(M2的原子数/(Ni的原子数+Co的原子数+Mn的原子数)×100)为0.1原子%以上且1.5原子%以下。优选为0.1原子%以上且1.0原子%以下,更优选为0.2原子%以上且0.9原子%以下,进一步优选为0.2原子%以上且0.5原子%以下。

[0076] 能够通过使用电感耦合等离子体发光分析、电子探针显微分析仪(Electron Probe Micro Analyzer)分析等进行包覆层的组成的确。能够使用粉末X射线衍射、电子射线衍射来进行包覆层的结晶结构的确认。

[0077] 包覆层能够采用Li和M2的金属复合氧化物的微粒和/或覆膜的形态。当Li和M2的金属复合氧化物由微粒构成时,该微粒的粒径优选为1nm以上且200nm以下的范围,优选为1nm以上且100nm以下的范围。微粒的粒径小于1nm时,有时微粒不具有充分的锂离子传导性。粒径的上限为200nm左右,但当微粒的粒径大于100nm时,由于基于微粒的包覆的形成不均匀,具有不能充分地得到降低反应电阻的效果的倾向,因此,优选微粒的总个数的50%以上具有1nm以上且100nm以下的范围内的粒径。

[0078] 当Li和M2的金属复合氧化物由覆膜构成时,该覆膜的厚度优选为1nm以上且200nm

以下的范围。厚度小于1nm时,有时覆膜不具有充分的锂离子传导性。另外,厚度大于200nm时,引起反应面积降低、电极的体电阻提高,有时不能充分地得到降低反应电阻的效果。

[0079] 在Li和M2的金属复合氧化物的微粒和覆膜混合存在于复合氧化物粒子表面的情况下,也能得到对电池特性的高效果。

[0080] Li和M2的金属复合氧化物的包覆层也能够形成在复合氧化物粒子的整个表面。但是,只要在复合氧化物粒子的至少一部分形成就足够,或者,该包覆层也能够在复合氧化物粒子的表面散布。在这种情况下,因包覆层的存在也能得到降低正极活性物质的反应电阻的效果。但是,优选Li和M2的金属复合氧化物的包覆层均匀地存在于复合氧化物粒子表面。

[0081] 对于包覆层的性状,例如能够通过场发射扫描电子显微镜的截面观察、基于扫描透射电子显微镜(STEM)的EDX分析的截面元素映射、基于透射电子显微镜的截面观察等来判断。

[0082] (3) 粒径

[0083] 在本发明的正极活性物质中,具有包覆层的复合氧化物粒子具有3.0 μm 以上且7.0 μm 以下的由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 μm 以上且6.5 μm 以下,更优选为4.0 μm 以上且6.0 μm 以下。

[0084] 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%来求出粒度分布的累积曲线时,该累积曲线为50%的点的粒径)。

[0085] 如果构成正极活性物质的粒子的d50为上述范围,则不仅能够增加使用该正极活性物质的二次电池的单位体积的电池容量,也能够改善安全性、输出特性。

[0086] 相对于此,50%累积直径d50小于3.0 μm 时,正极活性物质的填充性降低,有可能不能增加单位体积的电池容量。50%累积直径d50大于7.0 μm 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。

[0087] (4) BET比表面积

[0088] 在本发明的正极活性物质中,具有所述包覆层的复合氧化物粒子具有2.0 m^2/g 以上且5.0 m^2/g 以下的BET比表面积。BET比表面积优选为2.5 m^2/g 以上且4.6 m^2/g 以下,更优选为3.0 m^2/g 以上且4.4 m^2/g 以下。

[0089] 具有所述包覆层的复合氧化物粒子的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。当该复合氧化物粒子(二次粒子)具有凝集部、将该凝集部的外周部连通的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个以上的空间部时,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。

[0090] BET比表面积通过基于氮气吸附的BET法来测定。

[0091] BET比表面积小于2.0 m^2/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。BET比表面积大于5.0 m^2/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。

[0092] (5) 振实密度

[0093] 在本发明的正极活性物质中,具有所述包覆层的复合氧化物粒子具有1.0 g/cm^3 以上且2.0 g/cm^3 以下的振实密度。振实密度优选为1.2 g/cm^3 以上,更优选为1.3 g/cm^3 以上。

[0094] 振实密度是例如在球形粒子中反映粒子内部的固体区域量的密度的指标。

[0095] 振实密度小于1.0g/cm³时,即使增大BET比表面积,具有该包覆层的复合氧化物粒子内的固体区域量也少,有时二次电池的耐久性降低。对振实密度的上限值没有特别的限制,在本发明的正极活性物质中,构成具有所述包覆层的复合氧化物粒子的二次粒子具有凝集部、将该凝集部的外周部连通的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,通常的制造条件下的上限值为2.0g/cm³左右。

[0096] 振实密度是基于JIS Z-2504将采集到容器的试样粉末轻敲100次后的堆积密度,能够用振动比重测定仪来测定。

[0097] (6) 吸油量

[0098] 在本发明的正极活性物质中,具有所述包覆层的复合氧化物粒子具有30mL/100g以上且60mL/100g以下的吸油量。所述吸油量优选为35mL/100g以上且55mL/100g以下,更优选为40mL/100g以上且50mL/100g以下。

[0099] 吸油量是表示构成具有该包覆层的复合氧化物粒子的二次粒子内部的空间部的合计(全部空腔)体积的指标。吸油量通过按照“JIS K 6217-4:2008(橡胶用炭黑-基本特性-第四部,油吸收量的求出方法(包括压缩试样))”中记载的步骤进行操作来求出。但是,由于该操作工序繁杂,因此,通常使用按照上述JIS上市的吸油量测定装置测定吸油量。需要说明的是,作为测定用油(油),使用邻苯二甲酸二正丁酯(Di-n-butyl phthalate,DBP),该测定结果由每100g试样的吸油量算出,因此,单位用“mL/100g”表示。

[0100] 吸油量低于30mL/100g时,不能形成充分的空间部,有可能不能得到充分的BET比表面积。另一方面,吸收量大于60mL/100g时,在结构上在粒子内部存在较多的空间部,堆积密度降低而填充性降低,构成二次电池时,有可能不能充分地得到单位体积的电池容量。

[0101] (7) 添加元素M1的浓度的变动系数

[0102] 在本发明的正极活性物质中,表示构成所述复合氧化物粒子(二次粒子)的所述一次粒子内的添加元素M1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。

[0103] 添加元素M1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整体的添加元素M1的浓度的偏差的指标。

[0104] 添加元素M1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位于0.1μm以上且1.0μm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个一次粒子中的复数个部位进行电子射线照射,对产生的添加元素M1的特性X射线的能量进行能量分散性X射线分析装置(EDX)分析,从而求出各部位的添加元素M1的浓度。

[0105] 根据得到的添加元素M1的浓度的数据,求出添加元素M1的平均浓度(μ)以及添加元素M1的浓度的标准偏差(σ)。

[0106] 添加元素M1的浓度的变动系数(CV)根据式:CV=σ/μ求出。

[0107] 添加元素M1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M1的分布发生偏移,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。

[0108] (8) 粒度分布

[0109] 虽然是任意的但在本发明的正极活性物质中,作为表示具有所述包覆层的复合氧化物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。由这种粒度分布窄的粒子构成的正极活性物质中的微细粒子、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。

[0110] $((d_{90}-d_{10})/d_{50})$ 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,因微细粒子的局部反应,导致二次电池容易发热,不仅安全性降低,有时因微细粒子的选择性劣化而导致循环特性也差。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。

[0111] 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。

[0112] 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, d_{10} 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。

[0113] (9) d_{90}/d_{10}

[0114] 虽然是任意的但在本发明的正极活性物质中,具有所述包覆层的复合氧化物粒子的由所述粒度分布测定值求出的 d_{90} 的值相对于 d_{10} 的值的比 (d_{90}/d_{10}) 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。

[0115] 如果构成正极活性物质的具有包覆层的复合氧化物粒子的 d_{90}/d_{10} 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单位体积的电池容量,也能够改善安全性、输出特性。 d_{90}/d_{10} 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。

[0116] (10) 根据(003)面的X射线衍射图形求出的晶粒粒径

[0117] 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晶粒粒径时,该晶粒粒径优选为300Å以上且1500Å以下的范围,更优选为400Å以上且1300Å以下的范围,进一步优选为700Å以上且1250Å以下的范围。具有上述范围的晶粒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。

[0118] (003)面的晶粒粒径小于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)面的晶粒粒径大于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。

[0119] 2. 锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 具体而言,对本发明的正极活性物质而言,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含过渡金属的复合氢氧化物,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与锂化合物进行混合,对得到的锂混合物进行烧成,从而得到含锂过渡金属的复合氧化物粒子。接着,通过将复合氧化物粒子与作为包覆层原料的Li和M2的金属复合氧化物混合并进行热处理,从而能够得到由以Li和M2的金属复合氧化物包覆的复合氧化物粒子构成的正极活性物质。

[0123] 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。

[0124] (1)晶析工序

[0125] 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°C基准下为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M1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、M1)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。或者,将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M1的化合物的水溶液,也能够添加在所述原料水溶液中以使添加元素M1的添加量满足上述式(A)。

[0126] 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,适时供给氢氧化钠水溶液和氨水,使核生成用水溶液的pH值以及铵离子浓度维持在上述范围。

[0127] 核生成结束后,通过加入硫酸等酸调整成pH值在液温25°C基准下为10以上且12以下并且小于所述核生成工序中的pH值,从而形成粒子生长用水溶液。确认了pH值成为规定的值后,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M1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M1的化合物的水溶液。

[0128] 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。

[0129] 作为第二阶段,在持续供给原料水溶液的状态下,使用孔径位于100μm以上且1cm以下的范围内的散气管使空气或氧在反应槽内流通,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。

[0130] 作为第三阶段,在持续供给原料水溶液的状态下,使用散气管使非氧化性环境的气体在反应槽内流通,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。

[0131] 作为第四阶段,在持续供给原料水溶液的状态下,使用散气管使氧化性环境的气

体在反应槽内流通,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。

[0132] 作为第五阶段,在持续供给原料水溶液的状态下,使用散气管使非氧化性环境的气体在反应槽内流通,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。

[0133] 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。

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136] 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。

[0137] 在粒子生长工序中,优选的是,在该工序的全过程中,适时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。

[0138] 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,能容易地得到具备具有凝集部、将该凝集部的外周部连通的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个以上的空间部的粒子结构的复合氧化物粒子。

[0139] (2) 混合工序

[0140] 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来得到锂混合物的工序。

[0141] 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、具体而言以使Ni、Mn、Co以及添加元素M1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成为目标正极活性物质的Li/Me。

[0142] 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。

[0143] 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(lodyga)混合机、朱丽叶(Julia)混合机、V型搅拌机等。

[0144] (3) 预烧工序

[0145] 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,也能够进行在比后述烧成温度更低的温度而且在350°C以上且800°C以下、优选在450°C以上且750°C以下的温度条件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。

[0146] 此外,上述温度条件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。

[0147] (4) 烧成工序

[0148] 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。

[0149] 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。

[0150] a) 烧成温度

[0151] 锂混合物的烧成温度设定为720°C以上且980°C以下。烧成温度小于720°C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°C时,复合氧化物粒子内的连通孔、空间部破坏,有可能导致最终得到的正极活性物质的BET比表面积降低、吸油量降低、振实密度上升。另外,正极活性物质的粒子间剧烈烧结,引起异常粒生长,无定形粗大粒子的比例增加。

[0152] 通过控制烧成温度,能够控制正极活性物质的BET比表面积、吸油量、振实密度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的BET比表面积、吸油量、振实密度以及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为730°C以上且970°C以下,更优选设定为750°C以上且970°C以下。

[0153] 烧成工序中的升温速度优选设定为1°C/分钟以上且10°C/分钟以下,更优选设定为3°C/分钟以上且8°C/分钟以下。进一步,在烧成工序中,更优选的是,在锂化合物的熔点附近的温度,降低升温速度,设定为0.3°C/分钟以上且6°C/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。

[0154] b) 烧成时间

[0155] 在烧成时间中,在上述烧成温度条件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。烧成温度条件下的保持时间小于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。

[0156] c) 烧成环境

[0157] 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与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。

[0158] (5) 破碎工序

[0159] 通过烧成工序得到的复合氧化物粒子(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因粒子间的烧结颈等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。

[0160] 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,优选将破碎力控制为适当的范围以不破坏二次粒子自身。

[0161] 如上所述,通过调整烧成条件,能够控制正极活性物质的BET比表面积、吸油量、振实密度以及根据粒度分布测定值求出的50%累积直径d50,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。

[0162] (6) 包覆工序

[0163] 对包覆工序而言,一边将复合氧化物粒子与作为包覆层原料的金属元素M2即从Al、Ti、Zr、Nb、Mo以及W中选出的1种以上的金属的氧化物混合并搅拌,一边喷雾水溶液或含有铵等的酸性水溶液,进行加热处理。通过这样的处理,在复合氧化物粒子表面至少一部分形成由Li和M2的金属复合氧化物的微粒和/或覆膜构成的包覆层。

[0164] 在混合和搅拌中,能够使用通常的搅拌机。例如,能够使用振动混合机、筒式搅拌器、真空混合干燥机等。搅拌在能够以不破坏复合氧化物粒子的骨架的程度充分地混合复合氧化物粒子和M2的氧化物的条件下进行。但是,仅通过对复合氧化物粒子和M2的氧化物进行搅拌,作为包覆层原料的M2的氧化物和存在于复合氧化物粒子表面的锂化合物难以进行反应,因此,优选一边适当喷雾水分、碱水溶液或酸性水溶液一边进行搅拌。

[0165] 如果在室温条件下进行搅拌,则M2的氧化物和锂化合物不能充分反应,因此,优选在搅拌的同时或搅拌后,在100°C以上且250°C以下的温度条件下进行1小时以上的加热处理。

[0166] 此外,包覆层如上所述地由Li和M2的金属复合氧化物的微粒和/或覆膜构成。形成微粒和覆膜中的任意一种还是形成其两者,由脱水后的粉末的水分率确定。因此,根据Li和M2的金属复合氧化物的组成并预先根据包覆层的构成和脱水后的粉末的水分率,能够得到所期望的包覆层的结构。

[0167] 相对于混合的复合氧化物粉末所含的Ni、Co以及Mn的总原子数,包覆层所含的金属元素M2的量优选为0.1原子%以上且1.5原子%以下。由此,能够兼具高输出特性和耐久性。包覆层所含的M2的量小于0.1原子%时,有可能不能充分地得到改善输出特性的效果。包覆层所含的M2的量大于1.5原子%时,锂复合氧化物过多,正极活性物质和电解质的Li传导被抑制,有可能电池性能降低。相对于复合氧化物粉末所含的Ni、Co以及Mn的总原子数,包覆层所含的M2的量更优选为0.15原子%以上且1.4原子%以下。

[0168] 3. 锂离子二次电池

[0169] 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,本发明就能够广泛地应用于非水系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进行了各种改变、改良的方式的锂离子二次电池。

[0170] (1) 构成部件

[0171] a) 正极

[0172] 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。

[0173] 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决定锂离子二次电池的性能的重要因素。例如,当将除去溶剂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。

[0174] 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尺寸等后,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。

[0175] 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、科琴黑等炭黑系材料。

[0176] 对于粘结剂而言,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-二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯、纤维素系树脂或聚丙烯酸。

[0177] 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。

[0178] b) 负极

[0179] 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,形成立极。

[0180] 作为负极活性物质,例如能够使用金属锂、锂合金等含有锂的物质、能吸留和脱出锂离子的天然石墨、人造石墨和酚醛树脂等有机化合物烧成体以及焦炭等碳物质粉状体。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。

[0181] c) 间隔体

[0182] 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。

[0183] d) 电解质

[0184] 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。

[0185] 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,或者混合使用其中的两种以上。

[0186] 作为支持盐,能够使用LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂以及这些复合盐等。

[0187] 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。

[0188] 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。

[0189] 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_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃、Li₃PO₄、Li₃PO₄N_X、LiBO₂N_X、LiNbO₃、LiTaO₃、Li₂SiO₃、Li₄SiO₄-Li₃PO₄、Li₄SiO₄-Li₃VO₄、Li₂O-B₂O₃-P₂O₅、Li₂O-SiO₂、Li₂O-B₂O₃-ZnO、Li_{1+x}Al_XTi_{2-x}(PO₄)₃(0≤X≤1)、Li_{1+x}Al_XGe_{2-x}(PO₄)₃(0≤X≤1)、LiTi₂(PO₄)₃、Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃(0≤X≤2/3)、Li₅La₃Ta₂O₁₂、Li₇La₃Zr₂O₁₂、Li₆BaLa₂Ta₂O₁₂、Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O₄等。

[0190] 作为硫化物固体电解质,能够使用含有硫(S)且具有锂离子传导性以及电子绝缘性的硫化物,例如,Li₂S-SiS₂、Li₂S-P₂S₅、LiI-Li₂S-SiS₂、LiI-Li₂S-P₂S₅、LiI-Li₂S-B₂S₃、Li₃PO₄-Li₂S-Si₂S、Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂、LiPO₄-Li₂S-SiS、LiI-Li₂S-P₂O₅、LiI-Li₃PO₄-P₂S₅等。

[0191] 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Li₃N、LiI、Li₃N-LiI-LiOH等。

[0192] 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、它们的共聚体等。另外,有机固体电解质能够包括支持盐(锂盐)。

[0193] 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,也能够在正极材料中混合固体电解质。

[0194] (2) 锂离子二次电池的构成

[0195] 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由正极、负极、间隔体、非水电解质等构成的结构、固体电解质二次电池中的由正极、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。

[0196] 在非水电解质二次电池的情况下,例如,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。

[0197] (3) 锂离子二次电池的特性

[0198] 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。

[0199] (4) 锂离子二次电池的用途

[0200] 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。

[0201] 实施例

[0202] 下面,使用实施例和比较例来详细地说明本发明。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控制器来测定,根据该测定值来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。

[0203] (实施例1)

[0204] a) 复合氢氧化物的制造

[0205] [核生成工序]

[0206] 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°C。此时,使氮气在反应槽内流通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°C基准下的12.6、铵离子浓度为10g/L,从而形成了反应前水溶液。

[0207] 同时,将硫酸镍、硫酸锰、硫酸钴以及硫酸铝溶解在水中以使各金属元素的摩尔比为Ni:Co:Mn:Al=5.0:2.0:3.0:0:3,制备2mol/L的原料水溶液。

[0208] 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。

[0209] [粒子生长工序]

[0210] 核生成结束后,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°C基准下为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)生长。

[0211] 作为第一阶段,一边使用搅拌机进行搅拌,一边从粒子生长工序开始时起持续进行氧浓度为2容量%以下的非氧化性环境下的晶析35分钟。

[0212] 作为第二阶段,在持续供给原料水溶液的状态下,使用孔径为1.0mm的SUS制散气管使空气在反应槽内流通,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)。切换操作1开始后,一边使用搅拌机搅拌一边进行20分钟晶析。

[0213] 作为第三阶段,在持续供给原料水溶液的状态下,使用散气管使氮在反应槽内流通,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,一边使用搅拌机搅拌一边进行65分钟晶析。

[0214] 作为第四阶段,在持续供给原料水溶液的状态下,使用散气管使空气在反应槽内流通,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,一边使用搅拌机搅拌一边进行40分钟晶析。

[0215] 作为第五阶段,在持续供给原料水溶液的状态下,使用散气管使氮在反应槽内流通,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,一边使用搅拌机搅拌一边进行110分钟晶析。

[0216] 然后,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。

[0217] 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。

[0218] b) 正极活性物质的制造

[0219] 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)。

[0220] 将该锂混合物在氧(氧浓度:100容量%)环境中以1.3°C/分钟的升温速度升温至920°C,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)。

[0221] 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)。

[0222] 然后,一边使用混合搅拌机将相对于锂过渡金属复合氧化物粒子的质量为0.8质量%的量的氧化钨与该复合氧化物粒子充分地搅拌,一边对该复合氧化物粒子的表面喷雾相对于该复合氧化物粒子的质量为10质量%的水(纯水),然后,以150°C进行1小时的加热处理,进行表面处理(包覆工序)。

[0223] c) 正极活性物质的评价

[0224] [组成]

[0225] 破碎工序后,在包覆工序前,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,对包覆前的复合氧化物粒子的组成进行分析。该组成为 $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.480}\text{Mn}_{0.300}\text{Co}_{0.188}\text{Al}_{0.032}\text{O}_2$ 。

[0226] [粒度分布]

[0227] 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(MicrotracBEL Corp.)制, Microtrac MT3300EXII)来测定根据正极活性物质(包覆后的复合氧化物粒子)的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。

[0228] [BET比表面积以及振实密度]

[0229] 使用流动方式气体吸附法比表面积测定装置(株式会社贸腾(Mountech Co., Ltd.)制, Macsorb1200系列)测定正极活性物质(包覆后的复合氧化物粒子)的BET比表面积,使用叩拍机(Tapping Machine)(株式会社藏持科学器械制造所制,KRS-406)测定正极活性物质(包覆后的复合氧化物粒子)的振实密度。

[0230] [吸油量]

[0231] 使用依据“JIS K 6217-4:2008”的吸收量测定装置(朝日总研(ASAHI SOUKEN)株式会社制,S-500)测定正极活性物质(包覆后的复合氧化物粒子)的邻苯二甲酸二正丁酯(Di-n-butyl phthalate,DBP)的吸油量。

[0232] [粒子结构]

[0233] 将一部分正极活性物质埋入树脂,通过横截面抛光机(日本电子株式会社制,IB-19530CP)加工而制成能观察截面的状态,在此基础上,用SEM(FE-SEM:日本电子株式会社制, JSM-6360LA)进行观察。如图1所示,确认了本发明的正极活性物质由二次粒子形成,该二次粒子由复数个一次粒子凝集而成,在二次粒子的外周部具有10个左右的连通孔,在二次粒子的内部具有15个左右的空间部,并且,外周部的连通孔与内部的空间部连接。

[0234] [变动系数]

[0235] 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, 针对约0.5 μm 的一次粒子(夹着晶界而连结的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12个部位进行电子射线照射, 测量产生的特性X射线的能量和产生次数, 使用EDX(赛默飞世尔科技公司(Thermo Fisher Scientific Inc.)制, NSS)对得到的测量值进行分析, 对各一次粒子整体的A1的平均浓度(μ)、A1的浓度的标准偏差(σ)以及A1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进行TEM-EDX分析而得到的A1的浓度的测定结果。

[0236] 其结果是, A1的平均浓度(μ)为1.0, A1的浓度的标准偏差(σ)为1.1, A1的浓度的变动系数(CV)为1.1。

[0237] 表1

[0238]

		添加元素(A1)
1	晶界	3
2	晶界	1.8
3	晶界	1.7
4	晶界	1.2
5	粒内	3
6	粒内	0.7
7	粒内	0.1
8	粒内	0.1
9	粒内	0.1
10	粒内	0.1
11	粒内	0.2
12	粒内	0.4
平均	μ	1.0
标准偏差	σ	1.1
变动系数	CV	1.1

[0239] [包覆层的鉴定]

[0240] 利用SPring8的BL19B2, 进行放射光粉末X射线衍射测定以及利用透射电子显微镜的电子衍射, 进行包覆层的鉴定。确认了包覆层由钨酸锂构成。另外, W的含量为0.4原子%。

[0241] d) 二次电池的制造

[0242] 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的压力压制成型为直径11mm、厚度100 μm , 制造正极1。

[0243] 然后, 使用该正极12在露点管理为-60°C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LiClO₄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25 μm 的聚乙烯多孔膜。如上所述, 组装具有密封垫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。

[0244] e) 电池评价

[0245] [正极电阻]

[0246] 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位仪(potentio galvanostat)(输出强公司(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, R_s 表示体电阻(bulk resistance), R_i 表示正极覆膜电阻, R_{ct} 表示电解液/正极界面电阻, W 表示瓦尔堡(Warburg)成分, CPE1、CPE2表示常相位角元件。此外,以后述的比较例1的正极活性物质为基准,示出正极界面电阻相对于基准的电阻减少率。

[0247] 将得到的正极活性物质的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2~7以及比较例1~6的这些特性同样地示于表2。

[0248] (实施例2)

[0249] 将锂混合物升温至890°C并在该温度条件下保持3小时来进行烧成,除此以外,与实施例1同样地操作,得到正极活性物质,并且对其进行评价。

[0250] (实施例3)

[0251] 除了将包覆工序中处理的氧化钨的质量设为0.4质量%以外,与实施例2同样地操作,得到正极活性物质,并且对其进行评价。此外, W 的含量为0.2原子%。

[0252] (实施例4)

[0253] 在复合氢氧化物的制造工序中不添加硫酸铝,在正极活性物质的制造工序中添加氧化铝进行烧成,除此以外,与实施例1同样地操作,得到正极活性物质,并且对其进行评价。

[0254] (实施例5)

[0255] 除了将在包覆工序中处理的氧化钨的质量设为2.4质量%以外,与实施例2同样地操作,得到正极活性物质,并且对其进行评价。此外, W 的含量为1.2原子%。

[0256] (实施例6)

[0257] 除了将在包覆工序中处理的氧化钨改变为氧化钼以外,与实施例2同样地操作,得到正极活性物质,并对其进行评价。此外, Mo 的含量为0.5原子%。

[0258] (实施例7)

[0259] 除了将在包覆工序中处理的氧化钨改变为氧化铌以外,与实施例2同样地操作,得到正极活性物质,并对其进行评价。此外, Nb 的含量为0.4原子%。

[0260] (比较例1)

[0261] 在晶析工序中,将核生成工序以及截至粒子生长工序的切换操作1为止调整为氧浓度为21容量%的氧化性环境进行晶析,将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,除此以外,与实施例1同样地操作,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。确认了正极活性物质由二次粒子形成,该二次粒子由复数个一次粒子凝集而成,所述正极活性物质由中空结构构成,该中空结构在二次粒子外周部具有1个连通孔,且在二次粒子内部具有1个空间部,且外周部的连通孔与内部的空间部连接。

[0262] (比较例2)

[0263] 在复合氢氧化物的制造工序中不添加硫酸铝,在正极活性物质的制造工序中添加氧化铝进行烧成,以及将烧成温度设定为870°C,除此以外,与实施例1同样地得到正极活性物质,并对其进行评价。

[0264] (比较例3)

[0265] 在晶析工序中,将粒子生长工序的各阶段的晶析时间调整为第一阶段35分钟、第二阶段40分钟、第三阶段45分钟、第四阶段60分钟、第五阶段90分钟,除此以外,与实施例1同样地操作,得到正极活性物质,并对其进行评价。

[0266] (比较例4)

[0267] 在晶析工序中,将粒子生长工序的各阶段的晶析时间调整为第一阶段35分钟、第二阶段10分钟、第三阶段75分钟、第四阶段30分钟、第五阶段120分钟,除此以外,与实施例1同样地得到正极活性物质,并对其进行评价。

[0268] (比较例5)

[0269] 除了没有进行包覆处理工序以外,与实施例1同样地操作,得到正极活性物质,并对其进行评价。

[0270] (比较例6)

[0271] 除了将在包覆工序中处理的氧化钨的质量设为3.2质量%以外,与实施例2同样地操作,得到正极活性物质,并对其进行评价。此外,W的含量为1.6原子%。

表 2

	D50 (μm)	BET 比表面积 (m^2/g)	振实 密度 (g/cm^3)	吸油量 ($\text{mL}/100\text{g}$)	Al浓度 变动系数 (CV)	M2 含量 (at%)	($d_{90-d_{10}}/d_{50}$)	粒子结构		正极 界面电阻 (比较例 1 基准)	
								连通孔数	空间部数		
实施例 1	4.8	4.2	1.3	48	1.1	0.4	0.44	1.4	10	15	Li_2WO_4
实施例 2	4.9	4.3	1.3	50	1.2	0.4	0.45	1.5	15	26	Li_2WO_4
实施例 3	4.9	4.4	1.3	49	1.2	0.2	0.44	1.5	14	24	Li_2WO_4
实施例 4	4.9	4.4	1.3	48	1.5	0.4	0.45	1.5	13	22	Li_2WO_4
实施例 5	4.9	4.6	1.3	45	1.4	1.2	0.44	1.5	14	21	Li_2WO_4
实施例 6	4.8	4.5	1.3	50	1.3	0.5	0.45	1.4	13	25	Li_2MoO_4
实施例 7	4.9	4.4	1.4	47	1.2	0.4	0.44	1.5	15	23	LiNbO_3
比较例 1	5.0	1.3	1.5	39	1.1	0.4	0.44	1.5	1	1	Li_2WO_4
比较例 2	5.1	4.8	1.2	52	1.7	0.4	0.47	1.6	17	28	Li_2WO_4
比较例 3	5.1	4.9	1.2	71	1.2	0.4	0.45	1.5	25	38	Li_2WO_4
比较例 4	4.8	2.5	1.5	22	1.3	0.4	0.44	1.5	9	12	Li_2WO_4
比较例 5	4.9	3.9	1.4	47	1.3	0.0	0.46	1.5	15	23	-
比较例 6	5.0	4.5	1.3	45	1.3	1.6	0.46	1.6	16	15	Li_2WO_4

[0272]

[0273] 确认了与比较例1~6相比,处于本发明的实施方式的范围内的实施例1~7的正极活性物质在用于锂离子二次电池时,正极电阻均减少,输出特性均提高。

- [0274] 附图标记说明
- [0275] 1 正极 (评价用电极)
- [0276] 2 负极
- [0277] 3 间隔体
- [0278] 4 密封垫
- [0279] 5 波形垫圈
- [0280] 6 正极罐
- [0281] 7 负极罐
- [0282] 10 硬币型电池。

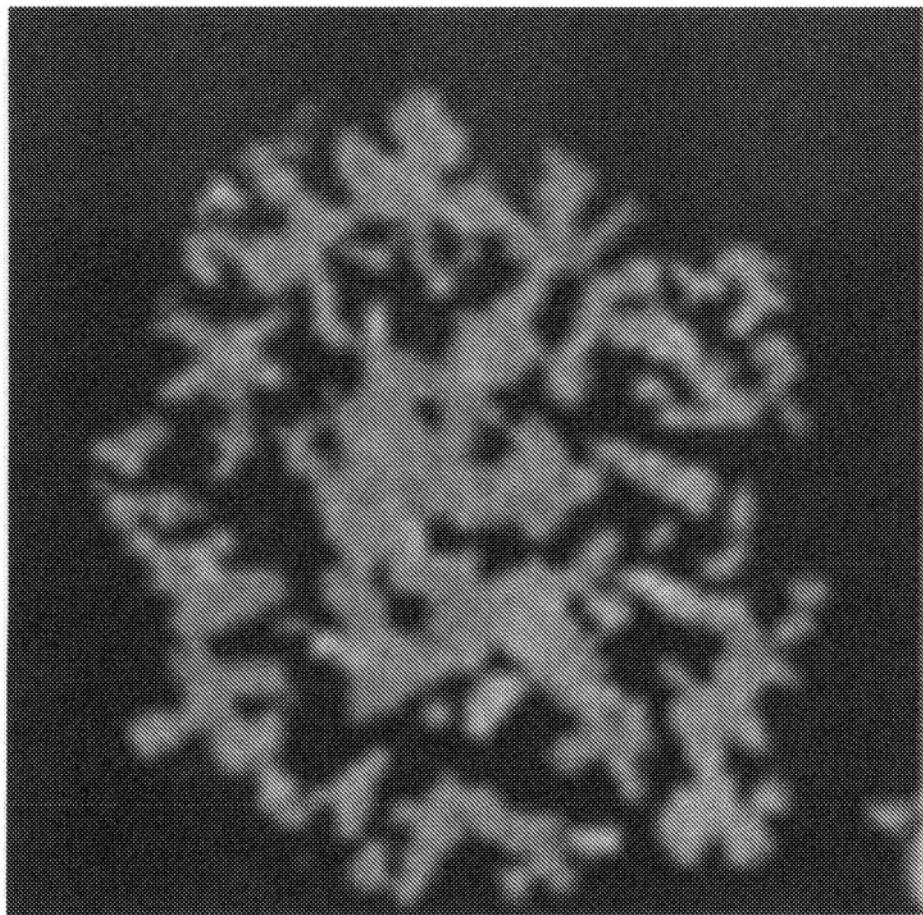


图1

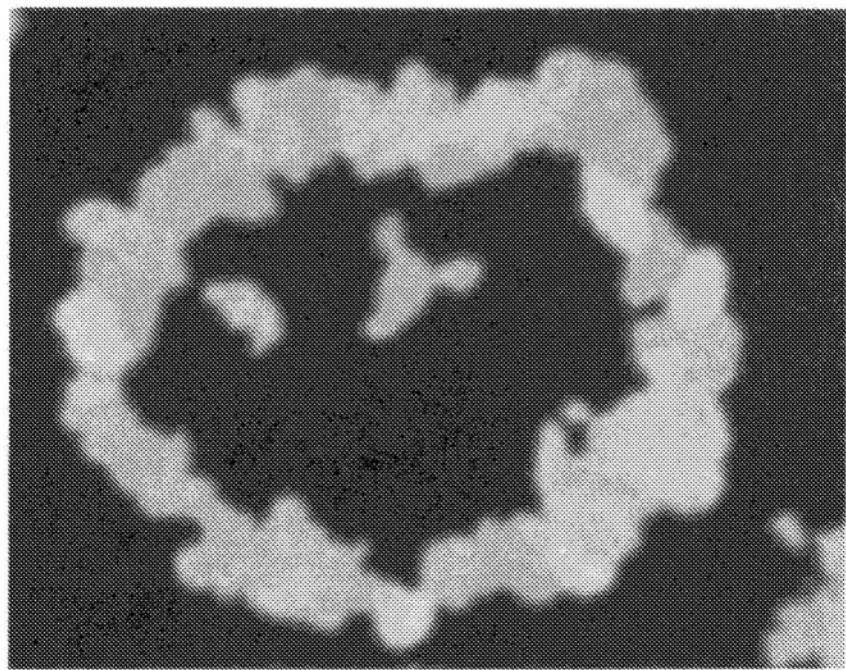


图2

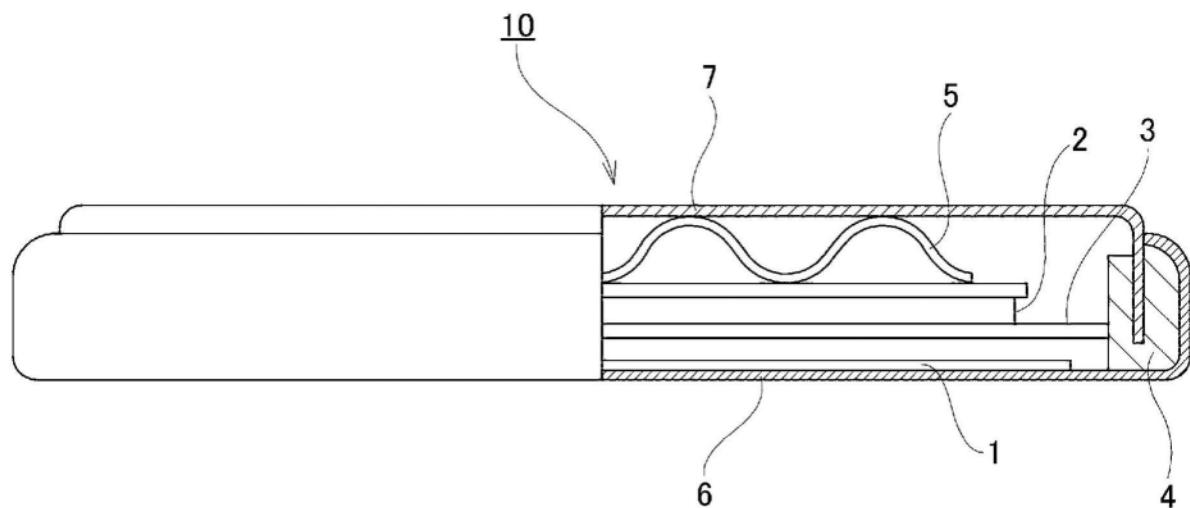


图3

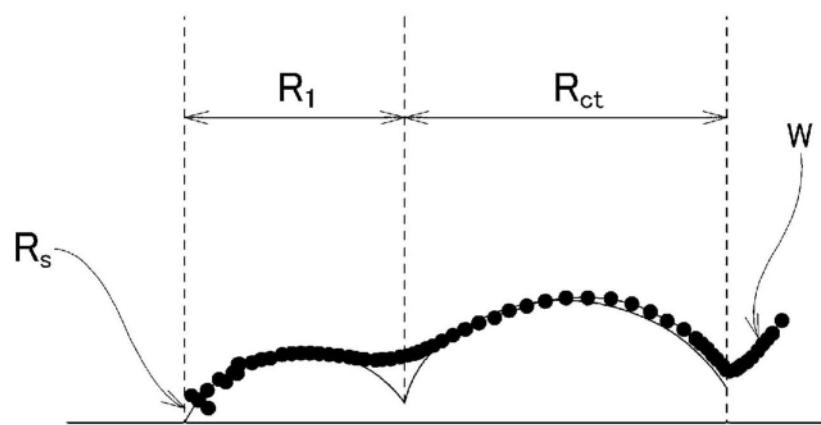


图4

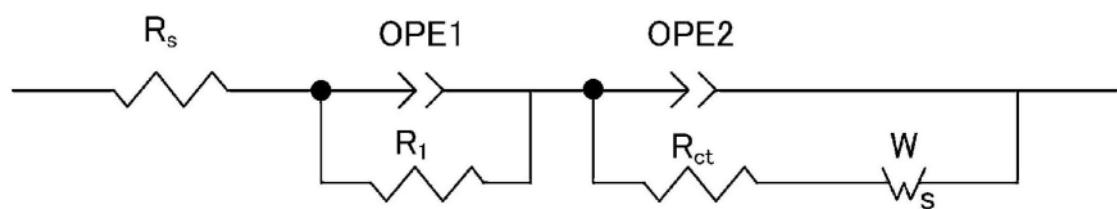


图5