



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 120188285 A

(43) 申请公布日 2025.06.20

(21) 申请号 202380075014.7

(22) 申请日 2023.10.30

(30) 优先权数据

2022-175166 2022.10.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/039139 2023.10.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/095977 JA 2024.05.10

(71) 申请人 住友金属矿山株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小鹿裕希 野间雄一郎

(74) 专利代理机构 北京伊普嘉知识产权代理事  
务所(普通合伙) 16325

专利代理师 李海龙 张小珣

(51) Int.Cl.

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 10/0525 (2006.01)

权利要求书1页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

锂离子二次电池用正极活性物质、锂离子二次电池

(57) 摘要

一种锂离子二次电池用正极活性物质,该正极活性物质含有锂镍复合氧化物,其具有六方晶系的层状结构,包含多个一次粒子凝聚成的二次粒子,锂镍复合氧化物以物质的量的比计,以如下比例含有:Li:Ni:Ti:B:M=a:b:c:d:e( $0.95 \leq a \leq 1.10, 0.50 \leq b < 1.00, 0.00 < c \leq 0.05, 0.00 < d \leq 0.03, 0.00 \leq e \leq 0.47, b+c+d+e=1$ ),正极活性物质的XRD图案中,钛化合物的最强线的峰强度的合计量与(003)面的衍射峰强度的比为0.2以下,由关于正极活性物质的XPS测定结果算出的、含B比例与含C比例的比为0.8以上30.0以下。

1. 一种锂离子二次电池用正极活性物质,其中,含有锂镍复合氧化物,所述锂镍复合氧化物具有六方晶系的层状结构,包含多个一次粒子凝聚成的二次粒子,

所述锂镍复合氧化物以如下比例含有锂Li、镍Ni、钛Ti、硼B和以M表示的元素M,以物质的量的比计, $Li:Ni:Ti:B:M=a:b:c:d:e$ ,其中, $0.95 \leq a \leq 1.10$ 、 $0.50 \leq b < 1.00$ 、 $0.00 < c \leq 0.05$ 、 $0.00 < d \leq 0.03$ 、 $0.00 \leq e \leq 0.47$ 、 $b+c+d+e=1$ ,所述元素M是从由Mn、Co、V、Mg、Mo、Ca、Cr、Zr、Ta、Nb、Na、W、Fe、Zn、Si、Sn、Cu、P和Al构成的组中选择的至少1种元素,

所述锂离子二次电池用正极活性物质的XRD图案中,钛化合物的最强线的峰强度的合计量与作为六方晶系的层状结构的最强线的(003)面的衍射峰强度的比为0.2以下,

由关于所述锂离子二次电池用正极活性物质的XPS测定结果算出的、表面中的锂、镍、钛、硼、所述元素M、碳的合计的物质的量为总物质的量,碳的物质的量与所述总物质的量的比例为含C比例,硼的物质的量与所述总物质的量的比例为含B比例时,

所述含B比例与所述含C比例的比为0.8以上30.0以下。

2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池用正极活性物质,通过将所述锂离子二次电池用正极活性物质10g在50mL纯水中搅拌5分钟,将过滤后的滤液用1.0M的HCl中和滴定,从而得到的滴定曲线中,pH为5.0以上且不足8.0的区域中的HCl滴加量与pH为8.0以上11.0以下的区域中的HCl滴加量的体积比为0.5以下。

3. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用正极活性物质,所述含C比例为30%以下。

4. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用正极活性物质,通过粒度分布中的体积基准的90%径D90、所述粒度分布中的体积基准的10%径D10和体积平均粒径Mv所算出的、表示粒径分布指数的 $[(D90-D10)/Mv]$ 为0.70以上1.20以下,所述粒度分布基于激光衍射散射法,

所述体积平均粒径Mv为 $8\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下。

5. 一种锂离子二次电池,至少具备正极、负极和非水系电解质,

所述正极包含权利要求1或2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、锂离子二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池用正极活性物质、锂离子二次电池。

### 背景技术

[0002] 近年来,伴随着手机、笔记本电脑等的携带电子机器的普及,强烈期望具有高能量密度、耐久性的小型轻量的二次电池的开发。此外,作为以电动工具、混动汽车为首的电动汽车用的电池,强烈期望高输出的二次电池的开发。进一步地,在上述的要求特性之外,反复使用也难以劣化,具有高耐久性的二次电池的期望较高。

[0003] 作为满足这样的要求的二次电池,有锂离子二次电池。锂离子二次电池由负极和正极与电解质等构成,作为负极和正极的活性物质,使用能使锂脱离和嵌入的材料。锂离子二次电池如上述,具有高能量密度、输出特性、耐久性。

[0004] 关于锂离子二次电池,现在研究开发正盛行,而其中,将层状或尖晶石型的锂金属复合氧化物用于正极材料的锂离子二次电池,由于可得到4V级的高电压,作为具有高能量密度的电池,进行了实用化。

[0005] 作为锂离子二次电池的正极材料,提出过合成比较容易的锂钴复合氧化物( $\text{LiCoO}_2$ )、使用比钴廉价的镍的锂镍复合氧化物( $\text{LiNiO}_2$ )、锂镍钴锰复合氧化物( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )、使用锰的锂锰复合氧化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、锂镍锰复合氧化物( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ )等的锂金属复合氧化物。

[0006] 近年来,关于锂离子二次电池,需要进一步的电池特性的提高,例如关于循环特性的提高(例如专利文献1)、高输出化等进行了研究。

[0007] 【现有技术文献】

[0008] 【专利文献】

[0009] 【专利文献1】日本国特开2016-189320号公报

### 发明内容

[0010] 【发明要解决的课题】

[0011] 近年来还需要,用于锂离子二次电池时,可降低反应电阻的锂离子二次电池用正极活性物质。

[0012] 因此,鉴于上述现有技术所具有的问题,本发明的一个方面中,目的在于提供用于锂离子二次电池时,可降低反应电阻的锂离子二次电池用正极活性物质。

[0013] 【解决课题的手段】

[0014] 为了解决上述课题,根据本发明的一个方式,提供一种锂离子二次电池用正极活性物质,含有锂镍复合氧化物,其具有六方晶系的层状结构,包含多个一次粒子凝聚成的二次粒子,

[0015] 所述锂镍复合氧化物按如下比例含有锂(Li)、镍(Ni)、钛(Ti)、硼(B)和元素M(M),以物质的量的比计, $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Ti}:\text{B}:\text{M}=\text{a}:\text{b}:\text{c}:\text{d}:\text{e}$ (其中, $0.95\leq\text{a}\leq 1.10$ 、 $0.50\leq\text{b}<1.00$ 、 $0.00$

$c \leq 0.05, 0.00 < d \leq 0.03, 0.00 \leq e \leq 0.47, b+c+d+e=1$ , 所述元素M是从由Mn、Co、V、Mg、Mo、Ca、Cr、Zr、Ta、Nb、Na、W、Fe、Zn、Si、Sn、Cu、P和Al构成的组中选择的至少1种元素),

[0016] 所述锂离子二次电池用正极活性物质的XRD图案中, 钛化合物的最强线的峰强度的合计量与作为六方晶系的层状结构的最强线的(003)面的衍射峰强度的比为0.2以下,

[0017] 由关于所述锂离子二次电池用正极活性物质的XPS测定结果算出的、表面中的锂、镍、钛、硼、所述元素M、碳的合计的物质的量为总物质的量, 碳的物质的量与所述总物质的量的比例为含C比例, 硼的物质的量与所述总物质的量的比例为含B比例时,

[0018] 所述含B比例与所述含C比例的比为0.8以上30.0以下。

[0019] 【发明的效果】

[0020] 根据本发明的一个方式, 可提供用于锂离子二次电池时, 可降低反应电阻的锂离子二次电池用正极活性物质。

## 附图说明

[0021] 【图1】图1为实施例、比较例中制作的纽扣型电池的说明图。

[0022] 【图2A】图2A为阻抗评价的测定例。

[0023] 【图2B】图2B为用于阻抗评价的解析的等效电路的概略说明图。

## 具体实施方式

[0024] 以下, 关于用于实施本发明的方式, 参照附图进行说明, 本发明不受下述的实施方式限制, 不脱离本发明的范围, 可对下述的实施方式施加各种的变形和置换。

[0025] [锂离子二次电池用正极活性物质]

[0026] 以下说明本实施方式的锂离子二次电池用正极活性物质(以下, 仅记为“正极活性物质”)。

[0027] (1) 关于锂镍复合氧化物

[0028] 本实施方式的正极活性物质含有锂镍复合氧化物。本实施方式的正极活性物质可以仅由锂镍复合氧化物构成, 此时并不排除含有制造工序等中混入的不可避杂质。

[0029] (1-1) 组成

[0030] 上述锂镍复合氧化物可含有锂(Li)、镍(Ni)、钛(Ti)、硼(B)。

[0031] 锂镍复合氧化物也可含有锂、镍、钛、硼以外的元素, 例如也可含有以下说明的元素M。

[0032] 锂镍复合氧化物优选以物质的量的比计, 以如下比例含有锂(Li)、镍(Ni)、钛(Ti)、硼(B)和元素M(M),  $Li:Ni:Ti:B:M=a:b:c:d:e$ 。

[0033] 上述a、b、c、d、e优选满足 $0.95 \leq a \leq 1.10, 0.50 \leq b < 1.00, 0.00 < c \leq 0.05, 0.00 < d \leq 0.03, 0.00 \leq e \leq 0.47, b+c+d+e=1$ 。此外, 元素M优选是从由Mn、Co、V、Mg、Mo、Ca、Cr、Zr、Ta、Nb、Na、W、Fe、Zn、Si、Sn、Cu、P和Al构成的组中选择的至少1种元素。

[0034] 锂镍复合氧化物可用例如通式: $Li_a Ni_b Ti_c B_d M_e O_{2+\alpha}$ 表示。关于上述通式中的a、b、c、d、e、元素M已有记载, 因而这里省略说明。 $\alpha$ 优选满足例如 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ 。

[0035] (镍(Ni))

[0036] 锂镍复合氧化物中, 含镍比例越高, 作为锂离子二次电池的正极材料使用时, 越能

高容量化。

[0037] 因此,如上述,表示镍的含有比例的b优选0.50以上,更优选0.60以上,进一步优选0.70以上,特别优选0.80以上。

[0038] 表示镍的含有比例的b的上限值如上述,优选不足1.00,更优选0.97以下。

[0039] (钛(Ti))

[0040] 锂离子二次电池中,例如有时会在正极和负极间产生短路时等而发热。锂离子二次电池发热时,正极活性物质也被加热,正极活性物质的热稳定性低时,由低温产生分解,放出氧。此外,已知由于正极活性物质分解,正极活性物质、其分解物与电解质反应,进一步发热。

[0041] 对此,锂镍复合氧化物通过含有钛,提高含该锂镍复合氧化物的正极活性物质的热稳定性。因此,锂离子二次电池发热时,也会抑制正极活性物质的分解,可抑制上述氧的放出、锂离子二次电池进一步的发热。

[0042] 因此,表示钛的含有比例的c优选大于0.00,更优选大于0.02,进一步优选0.022以上。

[0043] 表示钛的含有比例的c的上限值如上述,优选0.05以下,更优选0.04以下。

[0044] (硼(B))

[0045] 如上述,本实施方式的锂镍复合氧化物可含有硼。根据本发明的发明人们的研究,锂镍复合氧化物通过含有硼,用于锂离子二次电池时,可降低反应电阻。

[0046] 可降低反应电阻的准确机理虽不明确,但认为,锂镍复合氧化物通过含有硼,该硼和附着于该锂镍复合氧化物的粒子表面的锂成分形成低电阻的反应生成物。因此认为,锂镍复合氧化物的粒子表面上,伴随着锂的插入脱离的电阻降低,由此,可降低反应电阻。

[0047] 如上述,表示硼的含有比例的d,优选大于0.00,更优选0.001以上,进一步优选0.002以上,特别优选0.003以上。

[0048] 表示硼的含有比例的d的上限值没有特别限制,由于考虑到过度添加效果会饱和,优选0.03以下,更优选0.025以下,特别优选0.02以下。

[0049] (元素M)

[0050] 如上述,本实施方式的锂镍复合氧化物中,作为可选的成分,也可含有元素M。可适用于元素M的元素群由于已经说明,这里省略说明。特别地,出于提高锂镍复合氧化物的热稳定性,例如抑制锂镍复合氧化物的热分解的观点,作为元素M,优选至少含有从钴(Co)、锰(Mn)中选择的至少1种。

[0051] 元素M为可选的含有成分,因而,表示元素M的含有比例的e如上述,优选0.00以上,更优选0.05以上,进一步优选0.10以上。

[0052] 表示元素M的含有比例的e的上限值如上述,优选0.47以下,更优选0.25以下,进一步优选0.20以下。

[0053] 此外,锂镍复合氧化物含有多个种类的元素M时,该多个种类的元素M的含有比例的合计优选满足上述范围。

[0054] 锂镍复合氧化物如后述,也含有碳。但是,锂镍复合氧化物将碳作为不可避杂质,极微量含有,因而,该碳不记入上述锂镍复合氧化物的通式等。

[0055] (1-2)关于结晶构造

[0056] 锂镍复合氧化物优选具有六方晶系的层状结构。锂镍复合氧化物通过含有六方晶系的层状结构,在层间可容易地使锂插入、脱离,用于锂离子二次电池时,特别能提高输出特性、循环特性。

[0057] 锂镍复合氧化物的结晶构造可通过进行Rietveld层解析。

[0058] (1-3)关于粒子的形态

[0059] 锂镍复合氧化物的粒子可含有多个一次粒子凝聚成的二次粒子。

[0060] 此外,锂镍复合氧化物在二次粒子以外,可含有不凝聚的一次粒子。即,锂镍复合氧化物可含有一次粒子、二次粒子两者。

[0061] (2)含B比例、含C比例

[0062] 如上述的那样,上述锂镍复合氧化物通过含有硼,用于锂离子二次电池时,可降低反应电阻。

[0063] 可认为,锂镍复合氧化物所含的硼与附着于该锂镍复合氧化物的粒子表面的锂成分形成低电阻的反应生成物。因此推定,锂镍复合氧化物的粒子表面上,抑制碳酸锂等导致电阻增加的杂质的生成,可降低反应电阻。

[0064] 对本实施方式的正极活性物质,实施XPS(X射线光电子能谱)测定时,可评价存在于该正极活性物质所含的锂镍复合氧化物粒子的表层的元素的种类、存在量等。

[0065] 然后,出于提高降低上述反应电阻的效果的观点,对本实施方式的正极活性物质实施XPS测定时,优选硼(B)的含有比例高,抑制成为电阻增加的原因的来自碳酸锂等的碳(C)的含有比例。

[0066] 这里,由关于本实施方式的正极活性物质的XPS测定结果算出的、表面中的锂(Li)、镍(Ni)、钛(Ti)、硼(B)、元素M、碳(C)的合计的物质的量为总物质的量,相对于该总物质的量的碳(C)的物质的量的比例为含C比例。此外,由关于本实施方式的正极活性物质的XPS测定结果算出的、相对于上述总物质的量的硼(B)的物质的量的比例为含B比例。

[0067] 上述情况下,含B比例与含C比例的比优选0.8以上,更优选1.0以上,进一步优选2.0以上,特别优选2.5以上。

[0068] 可认为,通过使上述含B比例与含C比例的比为0.8以上,抑制碳酸锂等的成为电阻增加的原因的成分的比例,提高包含有助于低电阻化的硼的化合物的比例。因此,用于锂离子二次电池时,特别能降低反应电阻。

[0069] 这里,由于过度提高上述含B比例与含C比例的比,在锂镍复合氧化物中产生增多硼的含量,抑制其他的镍、钛、元素M的含量的需要。此外,为了抑制碳酸锂等的混入,产生了进行长时间的水洗、热处理时的气氛的精密控制等的必要,成为电池特性降低、成本增加的原因。

[0070] 因此,上述含B比例与含C比例的比,优选30.0以下,更优选15.0以下,进一步优选10.0以下,特别优选8.0以下。

[0071] 优选上述含C比例小,例如优选30%以下,更优选20%以下。通过使含C比例为30%以下,可充分抑制锂镍复合氧化物的粒子的表层所含的、碳酸锂等的成为电阻增加的原因的化合物的含量。因此,用于锂离子二次电池时,特别能降低反应电阻。

[0072] 上述含C比例的下限值没有特别限制,优选0以上,更优选5%以上,进一步优选10%以上。

[0073] 上述含B比例、含C比例可通过以下的顺序测定、计算。首先,对正极活性物质进行XPS测定。然后,由通过XPS测定得到的关于锂(Li)、镍(Ni)、钛(Ti)、硼(B)、元素M、碳(C)的光谱的峰面积计算半定量值,从其中得到正极活性物质表面的各成分的物质量的量比。求出各成分的物质量的量比时使用的峰可根据元素等选择,例如对测定的XPS的光谱进行峰分离后,可使用强度最高的峰。

[0074] 接下来,用上述的组成分析的结果,通过下式(1)、式(2)、式(3),可计算含C比例、含B比例、含B比例与含C比例的比。式中的MLi、MC、MNi、MTi、MB、MM分别是指,由XPS测定的结果计算的、锂的物质量的量比、碳的物质量的量比、镍的物质量的量比、钛的物质量的量比、硼的物质量的量比、元素M的物质量的量比。

[0075] (含C比例) =  $[MC \div (MLi + MNi + MTi + MB + MM + MC)] \times 100 \dots (1)$

[0076] (含B比例) =  $[MB \div (MLi + MNi + MTi + MB + MM + MC)] \times 100 \dots (2)$

[0077] (含B比例与含C比例的比) = (含B比例)  $\div$  (含C比例)  $\dots (3)$

[0078] (3) XRD图案的强度比

[0079] 对本实施方式的正极活性物质,进行XRD图案的测定时,钛化合物的最强线的峰强度的合计与作为六方晶系的层状结构的最强线的(003)面的衍射峰强度的比(以下,记为“峰强度比”)优选0.2以下。

[0080] 这是因为,通过使上述峰强度比为0.2以下,锂镍复合氧化物中添加的钛几乎不形成异相,而是留在锂镍复合氧化物内,特别能提高热稳定性。

[0081] 上述峰强度比更优选0.1以下。

[0082] 计算上述峰强度比时,钛化合物的最强线的峰强度可按照以下的顺序计算。首先,通过相识别确定正极活性物质所含的、并非锂镍复合氧化物的异相,即钛化合物。接下来,在确定的各钛化合物的峰中,求出强度最大的最强线的峰的强度。然后,可将求出的各钛化合物的最强线的峰强度相加,作为钛化合物的最强线的峰强度的合计。

[0083] 用得到的钛化合物的最强线的峰强度的合计,除以作为六方晶系的层状结构的最强线的(003)面的衍射峰强度,可计算上述的峰强度比。

[0084] (4) 关于滴定曲线

[0085] 关于本实施方式的正极活性物质通过与纯水混合后过滤得到的滤液,在通过中和滴定得到的滴定曲线中,优选地,pH为5.0以上且不足8.0的区域中的HCl滴加量与pH为8.0以上11.0以下的区域中的HCl滴加量的体积比为0.5以下。

[0086] 提供给上述滴定曲线的绘制的滤液可使用通过如下方式得到的滤液,将本实施方式的正极活性物质10g向50mL纯水添加后,在该纯水中搅拌5分钟后过滤,固液分离。纯水优选将对中和滴定有影响的成分尽力除去的水,可适当使用蒸馏水等。此外,制成上述滴定曲线时,作为将上述过滤后的滤液中和滴定的酸,即盐酸(HCl),可使用1.0M,即 $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$  ( $1.0\text{mol}/\text{L}$ )的盐酸。

[0087] 根据本发明的发明人们的研究,上述滴定曲线中的pH为5.0以上且不足8.0的区域中的HCl滴加量主要意味着,与正极活性物质所含有的碳酸锂的反应中消耗的HCl。

[0088] 此外,对于本实施方式的正极活性物质的上述滤液进行中和滴定时,滴定曲线中,在pH为8.0以上11.0以下的区域中,与其他pH的区域相比,pH的变动被抑制,出现接近平坦的区域。具体地,例如该滴定曲线中,在pH为8.0以上11.0以下的区域中,相比pH为5.0以上

且不足8.0的区域,出现相对于HCl的滴加量,pH的变动小的区域。

[0089] 如上述的那样,可认为,锂镍复合氧化物通过微量含有硼,该硼与附着于该锂镍复合氧化物的粒子表面的锂成分形成,作为低电阻的反应生成物的含锂-硼的化合物。并认为,该含锂-硼的化合物降低了正极活性物质的反应电阻。

[0090] 推定上述滴定曲线中,pH为8.0以上11.0以下的区域中的HCl滴加量主要意味着,与上述含锂-硼的化合物的反应中消耗的HCl。

[0091] 因此认为,通过使pH为5.0以上且不足8.0的区域中的HCl滴加量与pH为8.0以上11.0以下的区域中的HCl滴加量的体积比为0.5以下,抑制碳酸锂的含量,意味着可充分生成上述含锂-硼的化合物。因此认为,将该正极活性物质适用于锂离子二次电池,特别能降低正极活性物质的反应电阻。

[0092] pH为5.0以上且不足8.0的区域中的HCl滴加量与pH为8.0以上11.0以下的区域中的HCl滴加量的体积比VR可通过下式(4)计算。

[0093] 下式(4)中,将pH为8.0以上11.0以下的区域中的HCl滴加量记为“V(8.0~11.0)”,将pH为5.0以上且不足8.0的区域中的HCl滴加量记为“V(5.0~8.0)”。

[0094]  $VR = V(5.0 \sim 8.0) \div V(8.0 \sim 11.0) \cdots (4)$

[0095] 上述VR如上述,优选0.5以下,更优选0.25以下,进一步优选0.2以下。

[0096] 上述VR的下限值没有特别限制,但由于将碳酸锂完全除去是困难的,优选0.01以上,更优选0.05以上。

[0097] (5)关于粒径分布指数、体积平均粒径

[0098] 本实施方式的正极活性物质优选,表示粒径分布指数的[(D90-D10)/体积平均粒径Mv]为0.70以上1.20以下,更优选0.80以上1.00以下。

[0099] 本说明书中,D10意味着累积10%粒径,通过激光衍射散射法求出的粒度分布中的体积基准的10%径,即体积累积值10%下的粒径。D90意味着累积90%粒径,通过激光衍射散射法求出的粒度分布中的体积基准的90%径,即体积累积值90%下的粒径。本说明书的其他部分中,D10、D90也有同样的意思。

[0100] 体积平均粒径Mv是用粒子体积进行加权的平均粒径,粒子的集合中,将各个粒子的直径与该粒子的体积相乘的总和,除以粒子的总体积。关于体积平均粒径,可通过使用激光衍射式粒度分布计的激光衍射散射法进行测定、计算。

[0101] 通过使正极活性物质的粒径分布指数为0.70以上,在例如制作正极时等,较大粒径的粒子间配置有较小粒径的粒子,能增大正极活性物质的填充密度。

[0102] 通过使正极活性物质的粒径分布指数为1.20以下,可抑制过度粗大的粒子、微小的粒子混入,将这样的正极活性物质用于锂离子二次电池时,特别能提高输出特性。

[0103] 本实施方式的正极活性物质的体积平均粒径Mv没有特别限制,优选例如8 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下,更优选10 $\mu$ m以上18 $\mu$ m以下。

[0104] 通过使本实施方式的正极活性物质的体积平均粒径Mv在上述范围,将本实施方式的正极活性物质用于锂离子二次电池的正极时,特别会提高输出特性和电池容量,进而兼具对正极的高填充性。具体地,通过使本实施方式的正极活性物质的体积平均粒径Mv为8 $\mu$ m以上,可提高对正极的填充性。此外,通过使本实施方式的正极活性物质的体积平均粒径Mv为20 $\mu$ m以下,特别能提高输出特性和电池容量。

[0105] [锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法]

[0106] 关于本实施方式的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法进行说明。根据本实施方式的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,可制造上述的正极活性物质。因此,关于已说明的事项,省略部分说明。此外,制造上述的正极活性物质的方法不限于以下的正极活性物质的制造方法。

[0107] 本实施方式的正极活性物质的制造方法可具有以下的混合工序、烧结工序、水洗工序、硼添加工序、热处理工序、冷却工序。

[0108] 混合工序中,将含有锂镍复合氧化物所含有的元素中锂(Li)、硼(B)、氧(O)以外的元素,例如镍(Ni)、钛(Ti)、根据需要的元素M(M)的含镍物,和锂化合物混合,可配制第1原料混合物。

[0109] 烧结工序中,将上述第1原料混合物在氧化性气氛下烧结,可生成烧结物。

[0110] 水洗工序中,将上述烧结工序中得到的烧结物通过水进行水洗,可得到水洗粉。

[0111] 硼添加工序中,将水洗粉和含硼物混合,可配制第2原料混合物。

[0112] 热处理工序中,可对第2原料混合物进行热处理。

[0113] 以下说明各工序。

[0114] (1)混合工序

[0115] 混合工序中如上述,将至少含有镍、钛的含镍物和锂化合物混合,配制第1原料混合物。以下,说明使用的原料。

[0116] (1-1)含镍物

[0117] 提供给混合工序的含镍物如上述,可含有:作为目标的锂镍复合氧化物所含有的元素中锂、硼、氧以外的元素,即镍、钛、根据需要的元素M。此外,上述含镍物中,元素M可以是可选的添加成分,因而也可不含。

[0118] 含镍物可含有与锂镍复合氧化物的目标组成对应的元素,其组成等没有特别限制。例如含镍物可适当含有镍复合氢氧化物、作为镍复合氢氧化物的焙烧物的镍复合化合物。此外,含镍物也可由上述镍复合化合物构成。作为镍复合氢氧化物的焙烧物,可举出镍复合氧化物、镍复合氧化物和镍复合氢氧化物的混合物。

[0119] 此外,含镍物可以是例如,具有在氧化镍、氢氧化镍等的表面上含有钛、元素M的涂层的材料,以及从氧化镍、氢氧化镍等与钛化合物、元素M的化合物的混合物中选择的1种以上。

[0120] 锂镍复合氧化物含有多种元素M时,也可将含有部分元素M的镍复合化合物与剩余的元素M的化合物的混合物作为含镍物。此时,上述镍复合化合物优选从镍复合氧化物、镍复合氢氧化物中选择的1种以上。

[0121] 此外,含镍物含钛的化合物时,该钛的化合物的形态没有特别限制,可使用从氢氧化物、氧化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐等中选择的1种以上。

[0122] 含镍物含有元素M的化合物时,该元素M的化合物的形态没有特别限制,可使用从氢氧化物、氧化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐等中选择的1种以上。

[0123] 含镍物优选以如下比例含有镍(Ni)、钛(Ti)和元素M(M),以物质的量的比计, $Ni:Ti:M=b:c:e$ 。关于上述式中的b、c、e、元素M,可以是与正极活性物质的“关于(1)锂镍复合氧化物”的“关于(1-1)组成”中说明的相同的适宜范围、材料,因而这里省略说明。

- [0124] 含镍物为镍复合氧化物时,含镍物可用例如通式: $\text{Ni}_b'\text{Ti}_c'\text{M}_e'\text{O}_{1+\beta}$ 表示。
- [0125] 含镍物为镍复合氢氧化物时,含镍物可用例如通式: $\text{Ni}_b'\text{Ti}_c'\text{M}_e'(\text{OH})_{2+\gamma}$ 表示。
- [0126] 此外, $b'$ 、 $c'$ 、 $e'$ 与上述的 $b$ 、 $c$ 、 $e$ 为 $b':c':e'=b:c:e$ 的关系,满足 $b'+c'+e'=1$ 。关于 $b$ 、 $c$ 、 $e$ 和元素 $M$ 已有说明,因而这里省略说明。 $\beta$ 、 $\gamma$  优选例如 $-0.2 \leq \beta \leq 0.2$ 、 $-0.2 \leq \gamma \leq 0.2$ 。
- [0127] 含镍物含有镍复合氢氧化物时,该镍复合氢氧化物的制造方法等没有特别限制,例如可使用由共沉淀法、均匀沉淀法等得到的镍复合氢氧化物。
- [0128] 混合工序中,作为含镍物的部分或全部,可原样使用上述的镍复合氢氧化物,也可将镍复合氢氧化物进行氧化焙烧,作为焙烧物后使用。
- [0129] 将镍复合氢氧化物氧化焙烧时的条件没有特别限制,优选将上述的镍复合氢氧化物在氧化性气氛中,在 $500^\circ\text{C}$ 以上 $800^\circ\text{C}$ 以下的温度下进行氧化焙烧。
- [0130] 作为镍复合化合物,使用镍复合氢氧化物的焙烧物时,将与锂化合物混合成的第1原料混合物烧结,得到锂镍复合氧化物时,特别能使锂镍复合氧化物中的 $\text{Li}$ 和 $\text{Ni}$ 、 $\text{Ti}$ 、元素 $M$ 的组成比稳定。
- [0131] 进行氧化焙烧时的气氛没有特别限制,如上述,优选在氧化性气氛中实施,更优选在能简易进行的大气气氛(空气气氛)、空气气流中进行。
- [0132] (1-2) 锂化合物
- [0133] 作为锂化合物没有特别限制,可优选使用例如从氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂、硫酸锂、氯化锂和氧化锂中选择的1种以上。更优选地,锂化合物可使用从氢氧化锂和碳酸锂中选择的1种以上。氢氧化锂与镍复合化合物的反应性高,反应温度低,因而作为锂化合物,进一步优选使用氢氧化锂。
- [0134] 然后,本实施方式的正极活性物质的制造方法中,如上述的那样,可将含镍物和锂化合物混合,配制第1原料混合物。
- [0135] 含镍物和锂化合物的混合比没有特别限制,烧结后得到的烧结物中的锂和镍、元素 $M$ 的组成,基本维持了将含镍物和锂化合物混合而得到的第1原料混合物中的组成。
- [0136] 这里,实施后述的水洗工序时等,锂有时会减少若干,因此,相对于含镍物中的例如镍、钛和元素 $M$ 的合计量( $\text{Me}$ ),锂化合物中的锂量( $\text{Li}$ )以物质的量的比( $\text{Li}/\text{Me}$ )计,优选调整为1.005以上1.100以下。
- [0137] 通过使上述 $\text{Li}/\text{Me}$ 为1.005以上,可提高得到的锂镍复合氧化物的结晶性,使得到的锂镍复合氧化物中的锂的、相对于氧以外的元素的含有比例为目标组成。
- [0138] 此外,通过使上述 $\text{Li}/\text{Me}$ 为1.100以下,可抑制烧结过度进行,例如得到的锂镍复合氧化物中的二次粒子相互的烧结等的进行。
- [0139] 将含镍物和锂化合物混合的装置、方法,若能将两者均匀混合,没有特别限制。例如,可使用V型搅拌机等的干式混合机或混合造粒装置等。
- [0140] (2) 烧结工序
- [0141] 烧结工序中,可将第1原料混合物在氧化性气氛中烧结,得到烧结物。烧结工序中,烧结第1原料混合物时,得到在含镍物中,锂化合物中的锂扩散、反应的烧结物。
- [0142] 烧结工序中,烧结第1原料混合物的烧结温度没有特别限制,可以为例如 $600^\circ\text{C}$ 以上 $1000^\circ\text{C}$ 以下。

[0143] 通过使烧结温度为600°C以上,可使锂向含镍物中的扩散充分进行。

[0144] 此外,通过使烧结温度为1000°C以下,可抑制在生成的烧结物的粒子间的烧结进行。此外,可抑制异常粒成长的生产,抑制得到的烧结物的粒子的粗大化。

[0145] 升温至烧结温度的过程中,可在从使用的锂化合物的熔点附近到烧结温度的温度区域,例如400°C以上550°C以下的温度区域,保持大约1小时以上5小时以下。通过在上述温度区域保持,可使反应特别均匀地进行。

[0146] 烧结时的气氛优选氧化性气氛。作为氧化性气氛,没有特别限制,可使用含氧气体气氛,例如更优选氧浓度为18容量%以上100容量%以下的气氛。

[0147] 这是因为,通过使烧结时的气氛中的氧浓度为18容量%以上,可促进锂化合物和含镍物的反应,提高锂镍复合氧化物的结晶性。

[0148] 为含氧气体气氛时,作为构成该气氛的气体,可使用例如大气、氧、氧和非活性气体的混合气体等。

[0149] 此外,作为构成含氧气体气氛的气体,使用例如如上述氧和非活性气体的混合气体时,该混合气体中的氧浓度优选满足上述的范围。

[0150] 特别地,烧结工序优选在含氧气体气流中实施,更优选在大气或氧气流中进行。考虑电池特性时,进一步优选烧结工序在氧气流中进行。

[0151] 此外,烧结所使用的炉子没有特别限制,能在指定的气氛中烧结第1原料混合物即可,出于均匀保持炉内气氛的观点,优选无气体产生的电炉,批量式或连续式的炉子均可使用。

[0152] 本实施方式的正极活性物质的制造方法中,烧结工序中烧结物的粒子产生凝聚时,可具有破碎烧结物的破碎工序(第1破碎工序)。

[0153] 这里,破碎是指以下的操作,对烧结时由于二次粒子间的烧结颈等而产生的由多个二次粒子构成的凝聚体投入机械能量,几乎不破坏二次粒子自身,使二次粒子分离,破开凝聚体。例如使用针磨机、锤磨机、粉碎机等,粉碎为不破坏二次粒子的程度即可。

[0154] 此外,烧结工序中配制的烧结物的制造方法不限于上述方法。例如也可通过如下方法配制,对将含有期望的金属元素的水溶液全部混合的液体进行喷雾热分解处理的方法、通过球磨机等机械粉碎将期望的元素的化合物全部粉碎混合后烧结的方法等。

[0155] (3) 水洗工序

[0156] 水洗工序中,可将烧结工序中得到的烧结物水洗,得到水洗粉。水洗工序中,可将烧结工序中得到的烧结物和水混合,作为浆液进行水洗(浆液化工序)。作为水洗烧结物时的浆液浓度,没有特别限制,例如可以是200g/L以上5000g/L以下。通过使浆液浓度为5000g/L以下,可使浆液的搅拌容易,可使附着物的溶解速度提高。

[0157] 另一方面,通过使浆液浓度为200g/L以上,可防止来自烧结物的晶格中的锂的脱离,抑制结晶的崩坏。此外,通过使浆液浓度为5000g/L以下,可防止高pH的水溶液吸收大气中的二氧化碳所导致的碳酸锂的再析出。

[0158] 此外,水洗可如下实施,控制浆液的温度为10°C以上40°C以下的温度范围,且使浆液的液体部分的电导率为30mS/cm以上90mS/cm以下。

[0159] 通过使水洗工序中配制的浆液的电导率为上述范围,可将附着于烧结物的粒子的表面的剩余成分,例如剩余锂等选择性地且充分地降低。

[0160] 水洗工序中使用的水没有特别限制,例如可使用电导率不足 $10\mu\text{S}/\text{cm}$ ,优选 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下的水。

[0161] 关于水洗时间没有特别限制,出于将附着于烧结物的粒子的表面的剩余成分充分除去,同时也提高生产性的观点,例如可以为3分钟以上2小时以下。此外,水洗期间优选搅拌制作的浆液。

[0162] 水洗工序中,浆液化后可使浆液固液分离,即进行过滤和脱水,得到水洗粉(固液分离工序)。过滤和脱水没有特别限制,例如可使用压滤式固液分离装置。

[0163] 水洗工序中,固液分离后得到的含水分的水洗粉优选在干燥后,提供给硼添加工序。因此,可干燥水洗粉(干燥工序)。干燥条件没有特别限制。

[0164] 干燥优选在例如氧化性气氛或真空气氛中,以 $100^\circ\text{C}$ 以上 $250^\circ\text{C}$ 以下的温度实施。通过使干燥温度为 $100^\circ\text{C}$ 以上,可使水洗粉中的水分充分蒸发。此外,通过使干燥温度为 $250^\circ\text{C}$ 以下,抑制干燥所需要的能量,可降低成本。

[0165] 干燥时的气氛为了避免气氛中的水分、二氧化碳和水洗粉的反应,优选抑制或不含水蒸气、二氧化碳的气氛,具体地,优选如氧气氛等的氧化性气氛或真空气氛。此外,出于可通过干燥将产生的水蒸气迅速排出的观点,优选对干燥装置附加排气机构。

[0166] 关于干燥时间,没有特别限制,优选例如0.5小时以上48小时以下。通过使干燥时间,即干燥时的最高到达温度的保持时间为0.5小时以上,可将水洗粉中的水分充分降低、除去。此外,通过使干燥时间为48小时以下,可提高生产性。

[0167] (4) 硼添加工序

[0168] 硼添加工序中,将水洗粉和含硼物混合,可配制第2原料混合物。

[0169] 作为添加的含硼物,没有特别限制,例如可以是硼单体,也可以是含有硼的含硼化合物。即,含硼物优选是从硼单体和含硼化合物中选择的至少1种。作为含硼化合物,硼以外的成分优选可在后述的热处理工序中向体系外排出的成分,例如可适当使用正硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、氧化硼( $\text{B}_2\text{O}_3$ )、氮化硼(BN)等的B以外的成分是从氢、氧、氮中选择的1种以上的化合物。

[0170] 水洗粉和含硼物的混合比没有特别限制,为了使热处理后得到的锂镍复合氧化物为目标组成,进行预先试验等,可选择混合比。

[0171] 这里通常,热处理后得到的锂镍复合氧化物中的组成基本会维持第2原料混合物中的组成。因此,优选以第2原料混合物的组成与作为目标的锂镍复合氧化物中的组成相同的方式,配制第2原料混合物。

[0172] 这里,之后的热处理工序中,为了使硼和水洗粉均匀反应,优选将添加的含硼物细细粉碎。具体地,表面SEM像中观测的含硼物的二次粒子的长轴向的平均径优选 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下。该长轴向的平均径是通过如下方式计算的,将用表面SEM像观察的含硼物的二次粒子任意提取30个以上,取对各二次粒子测定的长轴向的粒径的平均值。此外,测定长轴向的粒径的二次粒子的数量的上限值没有特别限制,出于抑制评价所需的时间的观点,优选100个以下。

[0173] 将水洗粉和含硼物混合的装置、方法,只要能将两者均匀混合即可,没有特别限制。例如,可使用V型搅拌机等的干式混合机或混合造粒装置等。

[0174] 这里,为了避免水洗粉等与气氛中的水分、二氧化碳反应,混合时的容器优选用非

活性气体清洗。此外,为了抑制含硼物的凝聚所导致的不均匀化,优选在含硼物混合后,将第2原料混合物数次过筛,解开凝聚。

[0175] (5) 热处理工序

[0176] 热处理工序中,可对第2原料混合物进行热处理。

[0177] 认为通过实施热处理工序,可促进硼和附着于水洗粉的表面的锂成分的反应所导致的、含锂-硼的化合物的生成。

[0178] 热处理工序中,将第2原料混合物热处理的热处理温度没有特别限制,可根据添加的含硼物等选择。热处理工序中,例如优选在200°C以上500°C以下进行热处理,更优选在200°C以上400°C以下进行热处理。

[0179] 通过使热处理温度为200°C以上,可使上述硼和锂成分的反应充分进行。

[0180] 此外,通过使热处理温度为500°C以下,可防止硼和锂成分反应前,在气氛中飞散等。

[0181] 热处理工序中的热处理时的气氛没有特别限制,例如可在氧化性气氛下或非活性气体气氛下实施。

[0182] 作为氧化性气氛,没有特别限制,可使用含氧气体气氛,例如优选氧浓度为18容量%以上100容量%以下的气氛。

[0183] 含氧气体气氛的情况下,作为构成该气氛的气体,可使用例如大气、氧、氧和非活性气体的混合气体等。

[0184] 热处理工序优选在脱二氧化碳气氛等的二氧化碳浓度被抑制的气氛下实施。因此,优选地,例如为上述氧化性气氛、非活性气体气氛时,也抑制二氧化碳浓度。

[0185] 热处理气氛中的二氧化碳浓度没有特别限制,相比通常的大气,二氧化碳浓度降低即可。因此,热处理气氛中的二氧化碳浓度优选不足0.03体积%,更优选0.02体积%以下,进一步优选0.01体积%以下,特别优选0.008体积%以下。

[0186] 通过在抑制二氧化碳浓度的气氛下进行热处理,可抑制碳酸锂等的含碳化合物的生成,因而可抑制上述的含C比例,相对于含C比例的含B比例提高。热处理后,优选冷却时也抑制二氧化碳浓度的气氛。

[0187] 此外,热处理使用的炉子没有特别限制,在指定的气氛中可将第2原料混合物热处理即可,出于均匀保持炉内气氛的观点,优选无气体产生的电炉,批量式或连续式的炉子都可以使用。

[0188] 本实施方式的正极活性物质的制造方法在热处理工序后,锂镍复合氧化物的粒子中产生凝聚时,也可具有破碎锂镍复合氧化物的破碎工序(第2破碎工序)。关于破碎,可与上述的第1破碎工序时同样地实施,因而省略说明。

[0189] [锂离子二次电池]

[0190] 本实施方式的锂离子二次电池(以下也称为“二次电池”),至少具备正极、负极和非水系电解质,正极可含有上述的锂离子二次电池用正极活性物质。

[0191] 以下,关于本实施方式的二次电池的一构成例,分别说明各结构元件。本实施方式的二次电池例如含有正极、负极和非水系电解质,由与一般的锂离子二次电池同样的结构元件构成。此外,以下说明的实施方式只是示例,本实施方式的锂离子二次电池能以下述实施方式为始,基于从业者的知识,以施加各种的变更、改良的形态实施。此外,二次电池不特

别限制其用途。

[0192] (正极)

[0193] 本实施方式的二次电池所具有的正极可含有上述的正极活性物质。

[0194] 以下说明正极的制造方法的一例。首先,可将上述的正极活性物质(粉末状)、导电材和粘结剂(粘合剂)混合为正极合材,进而根据需要添加活性炭、粘度调整等的目的的溶剂,将其混炼,制作正极合材浆料。

[0195] 正极合材中的各个材料的混合比,由于是决定锂离子二次电池的性能的元件,可根据用途调整。材料的混合比可与公知的锂离子二次电池的正极相同,例如,以除了溶剂外的正极合材的固态组分的全部质量为100质量%时,可按照以下比例,含有正极活性物质60质量%以上95质量%以下,导电材1质量%以上20质量%以下,粘结剂1质量%以上20质量%以下。

[0196] 将得到的正极合材浆料,涂布于例如铝箔制的集流体的表面,干燥,使溶剂飞散,制作片材状的正极。根据需要,为了提高电极密度,也可通过辊压等加压。如此得到的片材状的正极可根据作为目的的电池,裁断为适当大小等,提供给电池的制作。

[0197] 作为导电材,可使用例如石墨(天然石墨、人造石墨和膨胀石墨等)、乙炔黑、科琴黑(注册商标)等的炭黑系材料等。

[0198] 作为粘结剂(粘合剂),实现连接固定活性物质粒子的作用,因而例如可使用从聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、氟橡胶、乙烯丙烯二烯橡胶、苯乙烯丁二烯、纤维素系树脂和聚丙烯酸等中选择1种以上。

[0199] 根据需要,使正极活性物质、导电材等分散,也可将溶解粘结剂的溶剂添加至正极合材。作为溶剂,具体地,可使用N-甲基-2-吡咯烷酮等的有机溶剂。此外,正极合材中,为了使双电层电容增加,也可添加活性炭。

[0200] 正极的制作方法不限于上述示例,也可按照其他方法。例如,也可通过将正极合材压制成型后,在真空气氛下干燥来制造。

[0201] (负极)

[0202] 负极可使用金属锂、锂合金等。此外,负极可使用如下形成的,将可使锂离子吸附·脱离的负极活性物质与粘结剂混合,加入适当溶剂,使之为浆料状,将该负极合材涂布于铜等的金属箔集流体的表面,干燥,根据需要,为了提高电极密度而压缩。

[0203] 作为负极活性物质,可使用例如天然石墨、人造石墨和酚树脂等的有机化合物烧结体,以及焦炭等的碳物质的粉状体。此时,作为负极粘结剂,与正极同样,可使用PVDF等的含氟树脂,作为使这些活性物质和粘结剂分散的溶剂,可使用N-甲基-2-吡咯烷酮等的有机溶剂。

[0204] (隔膜)

[0205] 正极和负极之间,可根据需要夹入隔膜而配置。隔膜将正极和负极分离,保持电解质,可使用公知的,例如可使用聚乙烯、聚丙烯等的薄膜,具有大量微孔的膜。

[0206] (非水系电解质)

[0207] 作为非水系电解质,可使用例如非水系电解液。

[0208] 作为非水系电解液,可使用例如,将作为支持盐的锂盐溶解于有机溶剂的。此外,作为非水系电解液,可使用溶解有锂盐的离子液体。此外,离子液体是指,由锂离子以外的

阳离子和阴离子构成,常温下也为液体状的盐。

[0209] 作为有机溶剂,可将从碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯和三氟碳酸亚丙酯等的环状碳酸酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二丙酯等的链状碳酸酯、进一步地,四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃和二甲氧基乙烷等的醚化合物、乙基甲基砜、丁磺酸内酯等的硫化合物、磷酸三乙酯、磷酸三辛酯等的磷化合物等选出的1种单独使用,也可将2种以上混合使用。

[0210] 作为支持盐,可使用 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 和它们的复合盐等。进一步地,非水系电解液可含有自由基捕捉剂、表面活性剂和阻燃剂等。

[0211] 此外,作为非水系电解质,可使用固体电解质。固体电解质具有可耐受高电压的性质。作为固体电解质,可举出无机固体电解质、有机固体电解质。

[0212] 作为无机固体电解质,可举出氧化物系固体电解质、硫化物系固体电解质等。

[0213] 作为氧化物系固体电解质,没有特别限制,例如可适当使用含有氧(O)且具有锂离子传导性和电子绝缘性的氧化物系固体电解质。作为氧化物系固体电解质,例如可使用从磷酸锂( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{N}_x$ 、 $\text{LiBO}_2\text{N}_x$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 2/3$ )、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等中选择的一种以上。

[0214] 作为硫化物系固体电解质,没有特别限制,可适当使用例如含有硫(S)且具有锂离子传导性和电子绝缘性的硫化物系固体电解质。作为硫化物系固体电解质,可使用例如从 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiPO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 等中选择的一种以上。

[0215] 此外,作为无机固体电解质,可使用上述以外的,例如可使用 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 等。

[0216] 作为有机固体电解质,若是显示出离子传导性的高分子化合物,没有特别限制,可使用例如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、其共聚物等。此外,有机固体电解质可含有支持盐(锂盐)。

[0217] (二次电池的形状、结构)

[0218] 如上说明的本实施方式的锂离子二次电池,可以为圆筒形、叠层形等各种的形状。采用任一种形状时,本实施方式的二次电池在作为非水系电解质使用非水系电解液时,均可如下构造,使正极和负极介由隔膜叠层为电极体,使得到的电极体浸渍非水系电解液,将正极集流体和外部连通的正极端子间,以及负极集流体和外部连通的负极端子间,使用集电用引线等连接,使之成为密闭于电池外壳中。

[0219] 此外,如上述的那样,本实施方式的二次电池不限于,作为非水系电解质使用非水系电解液的形态,例如也可以是使用固体的非水系电解质的二次电池,即全固态电池。为全固态电池时,正极活性物质以外的构成可根据需要变更。

[0220] 本实施方式的二次电池可用于各种用途。本实施方式的二次电池由于可成为高容量、高输出的二次电池,适合例如时常要求高容量的小型携带电子机器(笔记本电脑、手机终端等)的电源,也适合要求高输出的电动汽车用电源。

[0221] 此外,本实施方式的二次电池由于能够小型化、高输出化,适合作为搭载空间受到

制约的电动汽车用电源。此外,不仅以纯电能驱动的电动汽车用的电源,本实施方式的二次电池也可作为与汽油发动机、柴油发动机等的燃烧机构并用的所谓的混动车用的电源使用。

[0222] 【实施例】

[0223] 以下,通过实施例进一步详细说明本发明,本发明不受这些实施例的任何限制。

[0224] 这里首先关于以下的实施例、比较例中得到的正极活性物质、二次电池的评价方法进行说明。

[0225] (正极活性物质的评价)

[0226] 关于得到的正极活性物质,进行以下的评价。

[0227] (a) 组成、结晶构造、粒子构造的评价

[0228] 使用ICP发射光谱分析装置(株式会社岛津制作所制,ICPE-9000)进行组成的分析。

[0229] 此外,关于得到的正极活性物质,测定粉末X射线衍射图案,通过Rietveld层析确定结晶构造等。其结果是可确认,以下的实施例、比较例中制作的正极活性物质由锂镍复合氧化物构成,锂镍复合氧化物具有六方晶系的层状结构。

[0230] 进一步地,关于正极活性物质,使用扫描型电子显微镜观察粒子时,可确认以下的实施例、比较例中制作的正极活性物质包含多个一次粒子凝聚成的二次粒子。

[0231] (b) 含B比例、含C比例

[0232] 使用XPS装置(Ulvac-phi社制,Versa Probe II),将用单色器进行单色化的Al-K $\alpha$ 线作为照射X射线源,在 $1.0 \times 10^{-6}$ Pa以下的真空气氛中,进行正极活性物质的光电子能谱的测定。

[0233] 然后,由得到的光电子能谱的峰面积,计算表面上的锂、镍、钛、硼、元素M、碳的物质的量比,通过上述的式(1)~式(3),计算含B比例、含C比例、含B比例与含C比例的比。计算各元素的物质的量比时,对测定的XPS的光电子能谱进行峰分离后,关于各元素,使用强度最高的峰。

[0234] (c) 峰强度比

[0235] 通过作为射线源使用Cu-K $\alpha$ 线的XRD衍射装置(PANalytical社制,X'Pert PRO),进行正极活性物质的XRD衍射图案测定。测定条件为,输出45kV、40mA,步长:0.0168°,扫描速度:0.0508°/sec。

[0236] 由得到的XRD图案,通过相识别,确定正极活性物质所含的钛化合物。所确定的钛化合物的相在表1的异相的栏中显示。此外,除了比较例2,未确认到钛化合物的相。

[0237] 接下来求出所确定的各钛化合物的峰中,强度最大的最强线的峰强度。然后,将求出的各钛化合物的最强线的峰强度加和为钛化合物的最强线的峰强度的合计。

[0238] 此外,由得到的XRD图案,求出作为六方晶系的层状结构的最强线的(003)面的衍射峰强度。

[0239] 然后,将上述钛化合物的最强线的峰强度的合计量,除以作为六方晶系的层状结构的最强线的(003)面的衍射峰强度,求出峰强度比( $I_{\text{Ti化合物}}/I_{(003)}$ )。此外,表1中的“ $I_{\text{Ti化合物}}/I_{(003)}$ ”的栏中,“-”所表示的是,XRD衍射图案中,未确认到钛化合物的相,即表示上述峰强度比为0。

[0240] (d) 滴定曲线

[0241] 将以下的实施例、比较例中得到的正极活性物质10g在50mL纯水中搅拌5分钟,将过滤后的滤液用1.0M的HCl中和滴定,由此测定滴定曲线。此外,纯水使用蒸馏水。

[0242] 由得到的滴定曲线,求出表1的“中和滴定HCl滴加量”栏所示的各pH区域中的HCl的滴加量。此外,通过上述的式(4),计算作为HCl滴加量比的VR。

[0243] (e) 粒径分布指数

[0244] 通过激光衍射散射式粒度分布测定装置(Microtrac·BEL株式会社制, Microtrac MT3300EXII),测定体积基准的粒度分布。由粒度分布计算D10、D90、体积平均粒径Mv。

[0245] 然后,计算作为粒径分布指数的[(D90-D10)/体积平均粒径Mv]。

[0246] (电池特性的评价)

[0247] (a) 反应电阻

[0248] 将以下的实施例、比较例中制作的纽扣型电池,以充电电位4.1V进行充电,使用频率响应分析仪和恒电位-恒电流仪(Solartron社制,1255B),通过交流阻抗法测定电阻。将测定的结构和频率的关系制图时,得到图2A所示的奈奎斯特图。

[0249] 上述奈奎斯特图表示的是,表示溶液电阻、负极电阻及其容量,以及正极电阻及其容量的特性曲线的和,因而如图2B所示,使用基于该奈奎斯特图的等效电路,进行拟合计算,计算正极电阻的值,将计算出的正极电阻作为反应电阻。

[0250] (b) 热稳定性

[0251] 正极活性物质的热稳定性评价通过如下方式进行,使正极活性物质为过充电状态,由加热放出的氧量定量。将以下的实施例、比较例中制作的纽扣型电池,以0.05C倍率CC充电(定电流-定电压充电)至截止电压4.3V。然后,使纽扣型电池解体而不短路,慎重地仅取出正极,用DMC(碳酸二甲酯)清洗、干燥。取干燥后的正极大约2mg的量,使用气相色谱质量分析计(GCMS、岛津制作所,QP-2010plus),以升温速度10°C/min从室温升温至450°C。载气使用氦。测定加热时产生的氧(m/z=32)的产生行为,求出得到的最大氧产生峰强度(峰高)。

[0252] 将各实施例、比较例中的评价结果,以比较例1中的最大氧产生峰强度为基准,即1.00,在表1的“热稳定性”的栏中以相对比进行显示。数值越小表示越会抑制氧的产生,越是热稳定性优异。

[0253] [实施例1]

[0254] (1) 正极活性物质的制造

[0255] (1-1) 混合工序

[0256] (含镍物)

[0257] 首先准备如下镍复合氧化物,将通过中和晶析法配制的镍复合氢氧化物,在大气气氛下以600°C的温度,进行3小时氧化焙烧。此外,镍复合氧化物为Ni:Mn:Co的物质的量的比为85:10:5的 $Ni_{0.85}Mn_{0.10}Co_{0.05}O$ 。

[0258] 然后,将上述镍复合氧化物和TiO<sub>2</sub>的混合物用作含镍物。镍复合氧化物和TiO<sub>2</sub>混合为,Ni、Mn、Co、Ti的物质的量的比为,Ni:Mn:Co:Ti=0.829:0.098:0.049:0.024。

[0259] (锂化合物)

[0260] 作为锂化合物,使用氢氧化锂。此外,作为氢氧化锂,使用氢氧化锂无水物。

[0261] 关于各元素的物质的量,以Li/(Ni+Mn+Co+Ti)为1.055的方式,将上述含镍物和氢氧化锂称量混合,得到第1原料混合物。

[0262] (1-2) 烧结工序

[0263] 将得到的第1原料混合物,用电炉在氧气氛下,升温至840°C,在840°C下保持2小时,烧结。然后,在炉内冷却至室温。关于得到的烧结物,进行破碎处理。

[0264] (1-3) 水洗工序

[0265] 接下来,向得到的烧结物添加20°C的纯水,使之相对于水1L,含烧结物1250g的浆液(浆液化工序),将该浆液搅拌20分钟后,压滤通液,进行脱水,由此,制作含水洗粉的清洗滤饼(固液分离工序)。此外,作为纯水,使用电导率为1 $\mu$ S/cm以下的水。

[0266] 对于得到的清洗滤饼,在真空气氛下,以190°C进行10小时干燥,得到水洗粉(干燥工序)。

[0267] (1-4) 硼添加工序

[0268] 将水洗粉和作为含硼物的正硼酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)混合,配制第2原料混合物。这里,将用表面SEM像观察的正硼酸的二次粒子任意提取40个,计算出的长轴向的平均径为3 $\mu$ m。

[0269] 水洗粉和正硼酸以如下方式投入混合容器,在热处理工序后得到的锂镍复合氧化物中,含有的以下的元素的物质的量的比为表1所示的比例,即

[0270] Li:Ni:Mn:Co:Ti:B=1.03:0.825:0.097:0.049:0.024:0.005,在将容器用N<sub>2</sub>气体清洗的基础上混合。混合后,反复过筛3次,由此解开正硼酸的凝聚。

[0271] (1-5) 热处理工序

[0272] 热处理工序中,将第2原料混合物在进行脱二氧化碳处理的大气气氛下,以304°C热处理10小时。此外,作为脱二氧化碳大气气氛,使用通过进行脱二氧化碳处理,使二氧化碳浓度为0.01体积%以下的空气。在上述热处理温度下热处理后,在进行同样脱二氧化碳处理的大气的气氛下冷却至室温。

[0273] 关于作为得到的正极活性物质的锂镍复合氧化物,进行上述的评价。评价结果如表1所示。

[0274] (2) 二次电池的制作

[0275] 通过以下的顺序,制作如图1所示的构造的纽扣型电池,关于该电池,进行上述的评价。评价结果如表1所示。

[0276] 如图1所示,纽扣型电池10是一种锂离子二次电池,其具备正极11、负极12、隔膜13、垫片14、波形垫片15、正极外壳16和负极外壳17。此外,正极11、负极12和隔膜13浸渍电解液。

[0277] 纽扣型电池10内配置为,正极11、隔膜13、负极12和波形垫片15依次从正极外壳16朝向负极外壳17叠层。正极11与正极外壳16的内面接触,负极12介由波形垫片15与负极外壳17的内面接触。

[0278] 正极外壳16和负极外壳17分别具有中空且一端开口的结构,在正极外壳16的开口部上配置负极外壳17。纽扣型电池10通过将负极外壳17配置于正极外壳16的开口部,正极外壳16和负极外壳17间容纳正极11、负极12、隔膜13、垫片14和波形垫片15。

[0279] 此外,垫片14配置于正极外壳16和负极外壳17之间,通过该垫片14,正极外壳16和负极外壳17以维持它们之间为非接触的状态,即电绝缘状态的方式,限制相对移动而固定。

此外,垫片14也具有如下功能,密封正极外壳16和负极外壳17的间隙,将纽扣型电池10内和外部之间气密液密地遮断。

[0280] 纽扣型电池10,如下制作。

[0281] 首先,将制作的正极活性物质52.5mg、乙炔黑15mg和聚四氟乙烯(PTFE)7.5mg混合,在100MPa的压力下,压制成型为直径11mm、厚度100 $\mu\text{m}$ ,制作如图1所示的正极11。然后,将制作的正极11在真空干燥机中以120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥12小时。

[0282] 使正极11、负极12和隔膜13浸渍电解液后,在露点管理为-80 $^{\circ}\text{C}$ 的Ar气氛的手套箱内制作纽扣型电池10。在正极外壳16上将制作的正极11、隔膜13、负极12和波形垫片15依次叠层。接下来,使负极12介由波形垫片15,与负极外壳17的内面接触,将负极外壳17盖在正极外壳16的开口部,由此,组装纽扣型电池10。

[0283] 负极12使用冲裁为直径14mm的圆盘状的负极片材、该负极片材中,平均粒径20 $\mu\text{m}$ 左右的石墨粉末和聚偏氟乙烯被涂布于铜箔上。

[0284] 隔膜13使用膜厚25 $\mu\text{m}$ 的聚乙烯多孔膜。

[0285] 电解液使用如下的,将1M的 $\text{LiPF}_6$ 作为支撑电解质的碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合比为,体积基准1:1的等量混合液(富山药品工业株式会社制)。

[0286] 此外,为了上述的反应电阻和热稳定性的评价,同条件下,制作各评价用共计2个纽扣型电池。

[0287] [实施例2~实施例4]

[0288] 硼添加工序中,将水洗粉和正硼酸以如下方式混合,使在热处理工序后得到的锂镍复合氧化物中,含有的Li、Ni、Mn、Co、Ti、B的物质的量的比为表1所示的值。在以上的点以外,用与实施例1相同的条件,制造正极活性物质、锂离子二次电池,进行评价。评价结果如表1所示。

[0289] [实施例5、实施例6]

[0290] 热处理工序中,将热处理温度变更为表1所示的温度,在这一点以外,用与实施例2相同的条件,制造正极活性物质、锂离子二次电池,进行评价。评价结果如表1所示。

[0291] [比较例1]

[0292] 混合工序中不添加 $\text{TiO}_2$ ,硼添加工序之后都不实施,除了这一点以外,用与实施例1相同的条件制造正极活性物质、锂离子二次电池,进行评价。即,将水洗工序后得到的水洗粉作为正极活性物质。评价结果如表1所示。

[0293] [比较例2]

[0294] 混合工序中增加 $\text{TiO}_2$ 的添加量,混合使得水洗工序后得到的锂镍复合氧化物中,所含有的Li、Ni、Mn、Co、Ti的物质的量的比为表1所示的值。此外,硼添加工序之后不实施。即,将水洗工序后得到的水洗粉作为正极活性物质。在以上的点以外,用与实施例1相同的条件制造正极活性物质、锂离子二次电池,进行评价。评价结果如表1所示。

[0295] [比较例3]

[0296] 将热处理工序,在不进行脱二氧化碳处理的空气气氛下实施。即,空气气氛中的二氧化碳浓度为0.03体积%以上。在以上的点以外,用与实施例2相同的条件制造正极活性物质、锂离子二次电池,进行评价。评价结果如表1所示。

[0297] 【表1】

[0298]

	热处理工序的条件		物质的量比(摩尔比)					正极活性物质							电池评价			
	温度	气氛	Li	Ni	Ti	B	M	异相	I <sub>Fe化合物</sub> /I <sub>(003)</sub>	XPS		中和滴定HCl滴加量		HCl滴加量比	Mv	(D90-D10)/Mv	反应电阻	热稳定性
										含B比例	含C比例	(1) 8.0≤pH ≤11.0	(2) 5.0≤pH <8.0					
实施例 1	304	脱二氧化碳 气体	1.03	0.825	0.024	0.005	Mn Co 0.097 0.049	-	-	54.1	16.3	0.96	0.12	0.13	13.5	0.93	2.8	0.45
实施例 2	304	脱二氧化碳 气体	1.03	0.822	0.024	0.009	Mn Co 0.097 0.048	-	-	68.2	15.7	1.01	0.11	0.11	13.7	0.89	2.7	0.47
实施例 3	304	脱二氧化碳 气体	1.03	0.819	0.024	0.012	Mn Co 0.097 0.048	-	-	70.1	14.6	1.03	0.13	0.13	13.5	0.90	2.7	0.46
实施例 4	304	脱二氧化碳 气体	1.03	0.817	0.024	0.015	Mn Co 0.096 0.048	-	-	72.6	13.2	1.06	0.13	0.12	13.6	0.91	2.6	0.44
实施例 5	324	脱二氧化碳 气体	1.03	0.822	0.024	0.009	Mn Co 0.097 0.048	-	-	65.3	15.9	1.05	0.11	0.10	14.1	0.92	2.7	0.45
实施例 6	354	脱二氧化碳 气体	1.03	0.822	0.024	0.009	Mn Co 0.097 0.048	-	-	63.1	15.8	1.08	0.11	0.10	13.6	0.91	2.7	0.43
比较例 1	-	-	1.03	0.850	-	-	Mn Co 0.100 0.050	-	-	-	-	0.14	0.13	0.93	13.7	0.88	2.9	1.00
比较例 2	-	-	1.03	0.787	0.074	-	Mn Co 0.093 0.046	LiTiO <sub>2</sub>	0.33	-	-	0.16	0.12	0.75	13.5	0.90	4.3	0.33
比较例 3	304	气体	1.03	0.822	0.024	0.009	Mn Co 0.097 0.048	-	-	19.7	35.4	0.63	0.23	0.37	13.9	0.88	3.6	0.41

[0299] 根据表1所示的结果,可确认,实施例1~实施例6的正极活性物质,以指定的比例含有硼,峰强度比为0.2以下,含B比例与含C比例的比为0.8以上30.0以下。且确认到,将实施例1~实施例6的正极活性物质用于二次电池时,与不满足上述规定的比较例1~比较例3的正极活性物质相比,可降低反应电阻。

[0300] 还确认到,将实施例1~实施例6的正极活性物质用于二次电池时,与比较例1的正极活性物质相比,热稳定性优异。

[0301] 本申请主张基于2022年10月31日在日本专利局申请的特2022-175166号的优先权,将特愿2022-175166号的全部内容援引至本国际申请。

[0302] 【附图标记】

[0303] 10 纽扣型电池(锂离子二次电池)

[0304] 11 正极

- [0305] 12 负极
- [0306] 13 隔膜
- [0307] 14 垫片
- [0308] 15 波形垫片
- [0309] 16 正极外壳
- [0310] 17 负极外壳

10

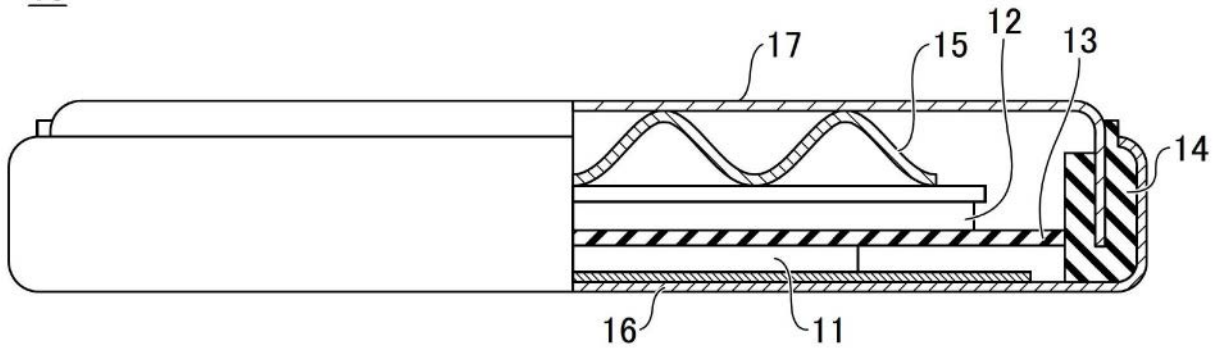


图1

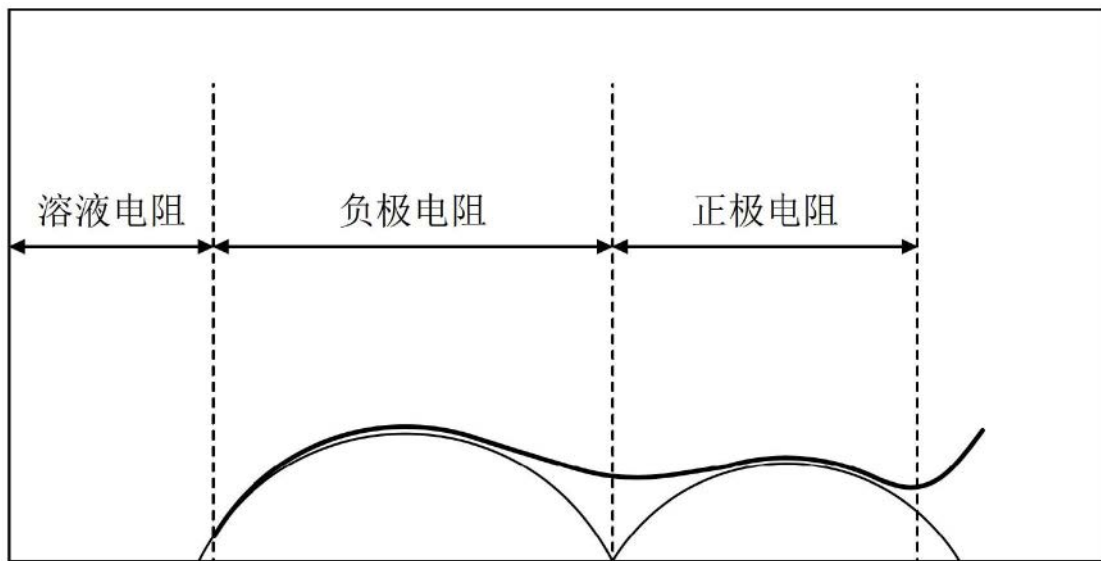


图2A

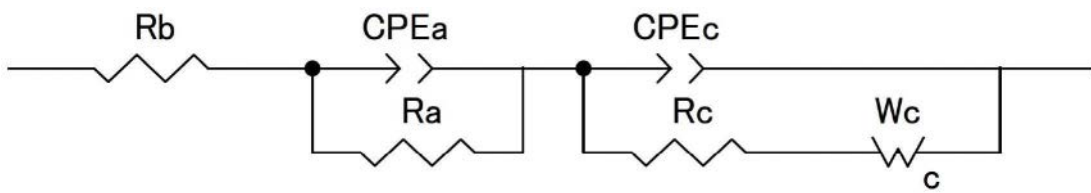


图2B