



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108352524 B

(45) 授权公告日 2021.06.18

(21) 申请号 201680062662.9

(22) 申请日 2016.10.03

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108352524 A

(43) 申请公布日 2018.07.31

(30) 优先权数据

2015-209492 2015.10.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2018.04.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/079303 2016.10.03

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2017/073246 JA 2017.05.04

(73) 专利权人 住友金属矿山株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小向哲史 古市佑树

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

代理人 张永康

(51) Int.Cl.

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2015008582 A1, 2015.01.22

CN 103718350 A, 2014.04.09

JP 2000149948 A, 2000.05.30

JP 2010040383 A, 2010.02.18

JP 2002075367 A, 2002.03.15

CN 103155240 A, 2013.06.12

CN 104937754 A, 2015.09.23

CN 102054980 A, 2011.05.11

审查员 林娟

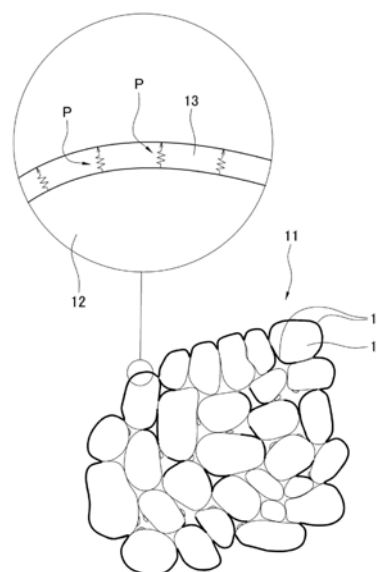
权利要求书1页 说明书25页 附图2页

(54) 发明名称

非水系电解质二次电池用正极活性物质、以及采用该正极活性物质的非水系电解质二次电池

(57) 摘要

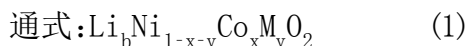
本发明提供一种在正极材料中使用能够兼顾高容量和高输出的非水系电解质二次电池用的正极活性物质。该非水系电解质二次电池用正极活性物质由下述通式(1)表示的锂镍复合氧化物的一次粒子和前述一次粒子凝集形成的二次粒子构成,其中,在一次粒子表面具有含有W和Li的1~200nm的厚度的覆膜, LiNi复合氧化物结晶的c轴长度为14.183~14.205埃。通式(1): $\text{Li}_b\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$, 其中, M是从Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中选出的至少一种元素, 并且满足 $0.95 \leq b \leq 1.03$ 、 $0 < x \leq 0.15$ 、 $0 < y \leq 0.07$ 、 $x+y \leq 0.16$ 。



1. 一种非水系电解质二次电池用正极活性物质,其由下述通式(1)表示的锂镍复合氧化物的一次粒子和所述一次粒子凝集形成的二次粒子构成,其特征在于,

至少在所述二次粒子外面露出的所述一次粒子表面、以及在所述二次粒子的内部空隙中露出的所述一次粒子表面具有含有钨和锂的1~200nm厚度的覆膜,

根据X线衍射的里德伯尔德解析得到的所述锂镍复合氧化物的结晶的c轴长度是14.183埃以上且14.205埃以下,



式中,M是从Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中选出的至少一种元素,b是满足 $0.95 \leq b \leq 1.03$ 的数值、x是满足 $0 < x \leq 0.15$ 的数值、y是满足 $0 < y \leq 0.07$ 的数值、x+y是满足 $x+y \leq 0.16$ 的数值。

2. 如权利要求1所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,

在所述二次粒子的截面观察中测量的空隙部,是在所述二次粒子的截面中由所述通式(1)表示的锂镍复合氧化物不存在的部分,

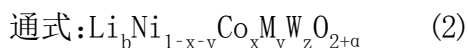
并且,通过所述空隙部算出的空隙率是0.5~4.0%。

3. 如权利要求1所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,

相对于所述一次粒子的锂镍复合氧化物中含有的Ni、Co和M的原子数的合计,所述含有钨和锂的覆膜中含有的钨的原子数是0.1~3.0原子%。

4. 如权利要求1所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,

其由下述通式(2)表示,



式中,M是从Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中选出的至少一种元素,b是满足 $0.95 < b \leq 1.10$ 的数值、x是满足 $0 < x \leq 0.15$ 的数值、y是满足 $0 < y \leq 0.07$ 的数值、x+y是满足 $x+y \leq 0.16$ 的数值、z是满足 $0.001 \leq z \leq 0.03$ 的数值、α是满足 $0 \leq \alpha \leq 0.2$ 的数值。

5. 如权利要求1所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,

在所述覆膜中包含的钨和锂以钨酸锂的形态存在。

6. 如权利要求1所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,

所述锂镍复合氧化物的平均粒径是5~30μm。

7. 如权利要求1所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,

在所述一次粒子的表面具有所述覆膜,并且具有粒子直径是1~200nm的含有钨和锂的微粒。

8. 一种非水系电解质二次电池,其特征在于,

其具有包含权利要求1至7中任一项所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质的正极。

非水系电解质二次电池用正极活性物质、以及采用该正极活性物质的非水系电解质二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及非水系电解质二次电池用正极活性物质、以及采用该正极活性物质而成的非水系电解质二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,在便携式电话、笔记本电脑等小型电子设备迅速普及的同时,作为可充放电电源的非水系电解质二次电池的需求正在急速增加。

[0003] 作为该非水系电解质二次电池的正极活性物质,广泛使用的有以钴酸锂(LiCoO_2)为代表的锂钴复合氧化物、以镍酸锂(LiNiO_2)为代表的锂镍复合氧化物、以锰酸锂(LiMnO_2)为代表的锂锰复合氧化物等。

[0004] 钴酸锂存在的问题是其作为主成分而含有因储藏量少而价格昂贵且供给不稳定又价格浮动大的钴。因此,基于成本的观点,含有较廉价的镍或锰为主成分的锂镍复合氧化物或锂锰复合氧化物备受关注。

[0005] 然而,虽然锰酸锂在热稳定性方面比钴酸锂更优异,但是与其他材料相比充放电容量非常小并且代表寿命的充放电循环特性也非常短,因此在作为电池的实用性方面问题较多。另一方面,因为镍酸锂表现出比钴酸锂更大的充放电容量,所以其作为廉价又能制造高能量密度电池的正极活性物质备受期待。

[0006] 通常,该镍酸锂由锂化合物和氢氧化镍或羟基氧化镍等镍化合物混合并烧成而制造,其形状是一次粒子单分散而成的粉末或是一次粒子的集合体而成的带有空隙的二次粒子的粉末,任一种均具有在充电状态下的热稳定性低于钴酸锂的缺点。

[0007] 即,纯的镍酸锂存在热稳定性、充放电循环特性等方面的问题,不能用作实用电池。原因是其充电状态中的晶体结构的稳定性比钴酸锂的低。

[0008] 因此,为了实现在充电过程中锂脱出状态时的晶体结构的稳定化而作为正极活性物质得到热稳定性及充放电循环特性良好的锂镍复合氧化物,一般将锂镍复合氧化物中的一部分镍取代成其他物质。

[0009] 例如,在专利文献1中提出了一种非水系电池,其中,作为正极活性物质,采用了 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_e$ (M是从由Al、Mn、Sn、In、Fe、V、Cu、Mg、Ti、Zn、Mo所组成的组中选出的至少一种金属,并且属于 $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.02 \leq d/c+d \leq 0.9$ 、 $1.8 < e < 2.2$ 的范围,进一步 $b+c+d=1$)。

[0010] 另外,作为改善锂镍复合氧化物的热稳定性的方法,正在开发对烧成后的镍酸锂进行水洗的技术。

[0011] 例如,在专利文献2中提出了一种非水系电解质二次电池用的正极活性物质的制造方法,其中,在大气环境下以 $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ 的温度对镍氢氧化物或镍羟基氧化物进行焙烧来制备镍氧化物,与锂化合物混合后,在氧环境下、最高温度为 $650 \sim 850^\circ\text{C}$ 的范围下进行烧成,在水中在满足 $A \leq B/40$ (式中,A是以分钟为单位表示的水洗时间,B是以g/L为单位表示

的烧成粉末的浆料浓度)的时间内对得到的烧成粉末进行水洗后,进行过滤、干燥。

[0012] 但是,在将锂镍复合氧化物中的一部分镍取代为其他物质的情况下,当进行大量的元素取代(换言之,使镍比率变低的状态)时,虽然热稳定性变高,但是会发生电池容量的下降。另一方面,为了防止电池容量的下降而进行少量的元素取代(换言之,使镍比率变高的状态)时,热稳定性未得到充分改善。而且,如果镍比率变高,烧成时存在易于产生阳离子混排而难以合成的问题。

[0013] 另外,一般认为如果对烧成后的镍酸锂进行水洗再将其用于非水系电解质二次电池时,可得到高容量又在热稳定性、高温环境下的保存特性方面优异的正极活性物质,但是不能得到充分符合高容量化、高输出化要求的正极活性物质。

[0014] 另一方面,为了改善输出特性,正在研究向锂镍复合氧化物中添加钨化合物的方法。

[0015] 例如,在专利文献3中提出了一种非水系电解质二次电池用正极活性物质,其在由通式 $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (其中, $0.10 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.97 \leq z \leq 1.20$ 、M是从Mn、V、Mg、Mo、Nb、Ti和Al中选出的至少一种元素)所表示的一次粒子以及由一次粒子凝集形成的二次粒子构成的锂金属复合氧化物粉末的一次粒子表面,具有含有W和Li的微粒,因为含有W和Li的微粒存在于正极材料表面,从而与电解液间的Li离子迁移变得容易,基于正极反应电阻降低而能够实现电池的高输出化。

[0016] 但是,对于上述正极活性物质,由于含有W和Li的化合物以微粒形态存在,所以虽然输出特性得到改善,但是其效果有限。另外,虽然输出特性得以改善,但是镍比率低,期待其能进一步高容量化。另外,提高镍比率时,还需要研究热稳定性。

[0017] 因此,虽然已开发了部分的镍被取代为其他物质的各种各样的锂镍复合氧化物,但是现状下,还没有得到在被用于非水系电解质二次电池时能够充分符合高容量化、高输出化要求的由锂镍复合氧化物构成的正极活性物质。

[0018] 现有技术文献

[0019] 专利文献

[0020] 专利文献1:日本特开平5-242891号公报。

[0021] 专利文献2:日本特开2007-273108号公报。

[0022] 专利文献3:日本特开2012-079464号公报。

发明内容

[0023] 发明要解决的课题

[0024] 鉴于上述问题点,本发明的目的在于,提供一种用于正极材料时能够兼顾高容量且高输出的非水系电解质二次电池用正极活性物质、和采用该正极活性物质而成的高容量、高输出又安全性高的非水系电解质二次电池。

[0025] 解决课题的方案

[0026] 为了解决上述课题,本发明人等针对用作非水系电解质二次电池用正极活性物质的锂金属复合氧化物的粉体特性、以及对电池正极电阻的影响进行了潜心研究,其结果是,得到了以下认知:通过控制提高镍比率后的锂镍复合氧化物中的晶体结构,并且在构成锂镍复合氧化物的一次粒子表面以1~200nm的方式使含有W和Li的化合物覆膜形成,由此能

够兼顾高容量且高输出。

[0027] 第一发明的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其由下述通式(1)表示的锂镍复合氧化物的一次粒子和前述一次粒子凝集形成的二次粒子构成,其特征在于,在一次粒子表面具有含W和Li的1~200nm厚度的覆膜,并且根据X线衍射的里德伯尔德解析得到的锂镍复合氧化物结晶的c轴长度是14.183埃以上且14.205埃以下。

[0028] (化学式1)

[0029] 通式: $\text{Li}_b\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (1)

[0030] (式中,M是从Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中选出的至少一种元素。b是满足 $0.95 \leq b \leq 1.03$ 的数值、x是满足 $0 < x \leq 0.15$ 的数值、y是满足 $0 < y \leq 0.07$ 的数值、x+y是满足 $x+y \leq 0.16$ 的数值。)

[0031] 第二发明的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,在第一发明中,在二次粒子的截面观察中测量的含有钨和锂的覆膜包含在空隙部中的空隙率是0.5~4.0%。

[0032] 第三发明的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,在第一发明或第二发明中,相对于一次粒子的锂镍复合氧化物中含有的Ni、Co和M的原子数的合计,在含有钨和锂的覆膜中含有的钨的原子数是0.1~3.0原子%。

[0033] 第四发明的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,在第一发明至第三发明的任一项中,其由下述通式(2)表示。

[0034] (化学式2)

[0035] 通式: $\text{Li}_b\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_z\text{O}_{2+\alpha}$ (2)

[0036] (式中,M是从Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中选出的至少一种元素。b是满足 $0.95 < b \leq 1.10$ 的数值、x是满足 $0 < x \leq 0.15$ 的数值、y是满足 $0 < y \leq 0.07$ 的数值、x+y是满足 $x+y \leq 0.16$ 的数值、z是满足 $0.001 \leq z \leq 0.03$ 的数值、α是满足 $0 \leq \alpha \leq 0.2$ 的数值。)

[0037] 第五发明的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,在第一发明至第四发明的任一项中,所述覆膜中包含的W和Li以钨酸锂的形态存在。

[0038] 第六发明的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,在第一发明至第五发明的任一项中,所述锂镍复合氧化物的平均粒径是5~30μm。

[0039] 第七发明的非水系电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,在第一发明至第六发明的任一项中,在一次粒子表面具有覆膜并且具有含钨和锂的微粒,该微粒的直径是1~200nm。

[0040] 第八发明的非水系电解质二次电池,其特征在于,其含有第一发明至第六发明中任一项所述的非水系电解质二次电池用正极活性物质。

[0041] 发明的效果

[0042] 基于第一发明,根据X线衍射的里德伯尔德解析得到的锂镍复合氧化物结晶的c轴长度为14.183埃以上且14.205埃以下,由此锂层的层间距离增加,所以Li自结晶的嵌入-脱嵌性提高,若使用这样的锂镍复合氧化物作为正极活性物质,就成为高容量且高输出的正极活性物质,若进一步在一次粒子表面具有含有W和Li的覆膜,就能降低正极活性物质的反应电阻,进而得到高输出特性。

[0043] 基于第二发明,因为具有适宜的空隙率,所以能使电解液充分渗透至二次粒子内

部,能够使电池容量、输出特性更高。

[0044] 基于第三发明,相对于复合氧化物粒子所含的Ni、Co和M原子数的合计,钨的原子数为0.1~3.0原子%,因此能够兼顾高的充放电容量和输出特性。

[0045] 基于第四发明,因为含有适宜的锂含量,所以能够使电池容量以及输出特性提高。

[0046] 基于第五发明,因为形成了钨酸锂,所以锂离子传导性进一步升高,反应电阻的降低效果更大。

[0047] 基于第六发明,因为锂镍复合氧化物粒子具有恰当的平均粒径,所以能够在保持电池容量、输出特性的同时,使正极的填充性变高。

[0048] 基于第七发明,在一次粒子表面具有覆膜并且具有含钨和锂的微粒,且该微粒的直径为1~200nm,由此使其与电解液的接触面积充足,能有效提高锂离子传导,因此能使充放电容量提高,并且能更有效使反应电阻降低。

[0049] 基于第八发明,因为得到了高容量又安全性高的非水系电解质二次电池,所以适宜作为可充放电的二次电池。

附图说明

[0050] 图1是表示本发明的实施方式的正极活性物质在充电时的Li离子迁移状态的示意图。

[0051] 图2是在电池评价中使用的硬币型电池1的简要剖面图。

[0052] 图3是在阻抗评价的测定例和解析中使用的等价电路的简要说明图。

具体实施方式

[0053] 以下,针对本发明,首先说明本发明的正极活性物质,然后说明其制造方法和采用了本发明的正极活性物质而成的非水系电解质二次电池。

[0054] (1) 非水系电解质二次电池用正极活性物质

[0055] 本发明的非水系电解质二次电池用正极活性物质(以下,简称为正极活性物质)是由下述通式(1)表示的锂镍复合氧化物的一次粒子和前述一次粒子凝集形成的二次粒子构成的正极活性物质,其特征在于,该一次粒子表面具有含有W和Li的1~200nm的覆膜,并且根据X线衍射的里德伯尔德解析得到的锂镍复合氧化物结晶的c轴长度是14.183埃以上且14.205埃以下。

[0056] (化学式1)

[0057] 通式: $\text{Li}_b\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (1)

[0058] (式中,M是从Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中选出的至少一种元素。b是满足 $0.95 \leq b \leq 1.03$ 的数值、x是满足 $0 < x \leq 0.15$ 的数值、y是满足 $0 < y \leq 0.07$ 的数值、x+y是满足 $x+y \leq 0.16$ 的数值。)

[0059] 此处,锂镍复合氧化物是在一次粒子表面形成微粒的母材,以下记载的复合氧化物粒子是指表面有微粒的一次粒子和该一次粒子凝集形成的二次粒子组合而成的物质。

[0060] [组成]

[0061] 本发明的正极活性物质由作为六方晶系的层状化合物的锂镍复合氧化物构成,在上述通式(1)中,表示镍(Ni)含量的(1-x-y)是0.84以上且小于1。

[0062] 在本发明的正极活性物质中,镍含量越多,在用作正极活性物质时越有可能高容量化,但是若镍含量过多,就不能得到充分的热稳定性,烧成时具有易于发生阳离子混排的趋势。另一方面,若镍含量变少,存在的问题是容量下降,即便提高正极的填充性也不能获得足够的单位电池容积的容量等。

[0063] 因此,本发明的正极活性物质中的锂镍复合氧化物的镍含量优选设为0.84以上且0.98以下,更优选为0.845以上且0.950以下,更优选为0.85以上且0.95以下。

[0064] 表示钴(Co)的含量的 x 为 $0 < x \leq 0.15$,优选为 $0.02 \leq x \leq 0.15$,更优选为 $0.03 \leq x \leq 0.13$ 。

[0065] 基于钴含量在上述范围,从而能得到优异的循环性能、热稳定性。基于该钴含量的增加从而能够改善正极活性物质的循环特性,但是若钴含量超过0.15,则难以实现正极活性物质的高容量化。

[0066] 另外,表示从Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中选出的至少一种元素M的含量的 y 为 $0 < y \leq 0.07$,优选为 $0.01 \leq y \leq 0.05$ 。基于M的含量在上述范围,能得到优异的循环性能、热稳定性。

[0067] 若 y 超过0.07,则难以使正极活性物质高容量化。在未加入添加元素的情况下,因为不能得到改善电池性能的效果,所以为了充分获得改善电池性能的效果,优选 y 设为0.01以上。

[0068] 表示锂(Li)含量的 b 为 $0.95 \leq b \leq 1.03$ 。

[0069] 若 b 小于0.95,由于Ni等金属元素混入层状化合物中的锂层而使Li的嵌入-脱嵌性下降,所以电池容量下降并且输出特性劣化。另一方面,若 b 超过1.03,则由于Li混入层状化合物中的金属层,所以电池容量下降。

[0070] 因此,为了使电池容量及输出特性良好,本发明的正极活性物质中的锂镍复合氧化物的锂含量为 $0.95 \leq b \leq 1.03$,更优选为 $0.95 \leq b \leq 1.01$ 。

[0071] [c轴长度]

[0072] 此处,在本发明的正极活性物质中,锂镍复合氧化物的镍含量为0.84以上且优选为0.98以下,具有非常高的镍含量。

[0073] 若镍的该含量变高,会产生热稳定性的下降等问题,因此,通常镍含量低于0.84,一般调节至0.80~0.83左右。

[0074] 但是,对于本发明的正极活性物质,通过适当控制对锂镍复合氧化物的结晶进行X线衍射的里德伯尔德解析所得到的c轴长度,从而能够将其制成高的镍含量。

[0075] 即,对于本发明的正极活性物质,基于将通过进行其结晶的X线衍射的里德伯尔德解析得到的c轴长度(以下,简称为c轴长度)设为14.183埃以上,优选为14.185埃以上,从而能够将其制成高的镍含量。

[0076] 另外,在如本发明的正极活性物质那样的六方晶系的锂镍复合氧化物的情况下,c轴长度对锂(Li)自结晶的嵌入-脱嵌性产生影响。

[0077] 一般,c轴长度变长而锂层的层间距离增加,因此若提高Li自结晶的嵌入-脱嵌性并用这样的锂镍复合氧化物作为正极活性物质,就成为高容量且高输出的正极活性物质。

[0078] 另一方面,若c轴长度变短,则Li自结晶的嵌入-脱嵌性下降,因此用作正极活性物质时,锂镍复合氧化物的容量下降,输出也变低。另外,由于会发生因阳离子混排造成的结

晶性的下降,所以循环特性、热稳定性也劣化。

[0079] 例如,在c轴长度小于14.183埃的情况下,因为Li自结晶的嵌入-脱嵌性下降,所以产生电池容量、输出特性的下降。

[0080] 对于本发明的正极活性物质,因为c轴长度处于14.183埃以上,所以Li自结晶的嵌入-脱嵌性优异,成为了高容量且高输出的正极活性物质。

[0081] 即,在本发明的正极活性物质中,通过将c轴长度设为14.183埃以上,从而实现伴随镍含量的增加而高容量化,并且基于使c轴长度变长而高容量化及高输出化。

[0082] 对该c轴长度的上限没有特别限定,但其上限在14.205埃左右,在本发明的正极活性物质中,优选c轴长度为14.183埃以上且14.205埃以下。

[0083] 如果c轴长度设为14.185埃以上且14.200埃以下,更高的结晶性将使高容量化和热稳定性提高,基于此点,更优选。

[0084] [含W和Li的覆膜]

[0085] 一般,若正极活性物质的表面被异种化合物完全包覆,则由于锂离子的迁移(嵌入)大大受到限制,所以结果会抵消锂镍复合氧化物具有的高容量的优势。

[0086] 在图1中,以示意图表示了本发明的实施方式的正极活性物质在充电时的Li离子的迁移状态。在本发明中,在锂镍复合氧化物的一次粒子12的表面形成有覆膜13,该覆膜13含有钨(W)及锂(Li),厚度为1~200nm、优选为1~150nm、更优选为2~100nm,该覆膜13具有使锂离子传导性变高,促进锂离子迁移的效果。因此,通过使该微粒形成在一次粒子表面,从而在与电解液的界面上形成Li的传导路径P,由此降低正极活性物质的反应电阻(以下有时称为“正极电阻”)而使输出特性提高。

[0087] 即,由于降低了正极电阻而在电池内损失的电压减少,实际上施加于负荷侧的电压相对变高,因此能得到高输出。另外,因向负荷侧施加的电压变高而正极的锂的嵌入-脱嵌可充分进行,因此也提高了电池容量。进一步,因正极电阻的降低还使充放电时的活性物质的负荷降低,因此也能使循环特性提高。

[0088] 此处,在复合氧化物一次粒子12的表面被含有W和Li的化合物过厚地包覆的情况下,会引起比表面积的下陷,即便前述化合物具有高的锂离子传导性,但是与电解液的接触面积变小,由此容易导致充放电容量的下降、反应电阻的上升。另外,虽然因前述化合物的存在而反应电阻下降,但是前述化合物本身电子传导较低,因此成为电极的电子传导性下降、输出特性下降的情况。

[0089] 但是,通过以本发明的范围内的膜厚使前述化合物形成包覆,能够在不使电极表面过小或使电极本体的电阻明显上升的条件下有效提高锂离子传导,因此能够抑制充放电容量的下降并且使反应电阻降低。

[0090] 上述覆膜13,其覆膜厚度是1~200nm,若其覆膜厚度小于1nm,不具有足够的锂离子传导性。另外,若覆膜厚度超过200nm,则产生反应面积的下降、电极本体的电阻上升,得不到充分的降低反应电阻的效果。

[0091] 进一步,因为与电解液的接触发生在一次粒子12表面,所以重要的是在一次粒子12表面形成前述覆膜13。

[0092] 此处,本发明中的一次粒子表面包括:在二次粒子11外面露出一次粒子12的表面,以及与二次粒子11外部连接而电解液可浸透的二次粒子11的表面附近和内部空隙中露

出的一次粒子12的表面。进一步还包括,在一次粒子12之间的粒界因一次粒子12的不完全连结而处于电解液可浸透状态的地方。

[0093] 因此,通过在一次粒子12表面整体形成前述覆膜,从而能够进一步促进锂离子的迁移,使复合氧化物粒子的反应电阻更进一步降低。该覆膜13无需形成在可与电解液接触的一次粒子12的整个表面上,但是包覆的比例越高则越易得到进一步降低反应电阻的效果。

[0094] 进一步,对于在覆膜13和微粒混合存在的状态下在一次粒子12表面形成前述化合物的情况,也可得到高的电池性能的效果。

[0095] 为了得到更高的改善电池性能的效果,优选作为微粒形态的化合物以粒径1~200nm的微粒形态存在于锂金属复合氧化物的一次粒子表面。

[0096] 通过采用这样的形态,从而形成足够的与电解液的接触面积,能够有效提高锂离子传导,因此能够使充放电容量提高并且使反应电阻更有效地降低。若该粒径小于1nm,存在微细粒子不具有足够的锂离子传导度的情况。

[0097] 但是,若粒径超过200nm,则一次粒子表面的微粒的形成变得不均匀,有时得不到更高的降低反应电阻的效果。

[0098] 然而,并不需要以微粒形态存在的所有的微粒都以粒径1~200nm的微粒的形态存在,只要优选以形成在一次粒子表面的微粒的个数计有50%以上形成在1~200nm的粒径范围,根据与薄膜的覆膜形态之间的相互作用就可得到更高的改善电池性能的效果。

[0099] 对于上述一次粒子表面性状,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的截面元素映像(mapping)、基于透射电子显微镜的截面观察等来判断,针对本发明的非水系电解质二次电池用正极活性物质,确认了在由锂镍复合氧化物构成的一次粒子表面形成有含W和Li的覆膜。

[0100] 另一方面,对于在锂镍复合氧化物粒子间前述化合物形成得不均匀的情况,因为粒子间的锂离子的迁移变得不均匀,所以给特定的复合氧化物粒子造成负荷,容易导致循环特性的劣化、反应电阻的上升。因此,优选即使在锂镍复合酸化粒子间也均匀地形成前述化合物。

[0101] 本发明中的该化合物只要含有W和Li即可,优选W和Li是钨酸锂的形态,优选为从 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 、 Li_6WO_6 、 $\text{Li}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$ 、 $\text{Li}_9\text{W}_{19}\text{O}_{55}$ 、 $\text{Li}_3\text{W}_{10}\text{O}_{30}$ 、 $\text{Li}_{18}\text{W}_5\text{O}_{15}$ 或它们的水合物中选出的至少一种的形态。通过形成该钨酸锂,从而锂离子传导性进一步升高,降低反应电阻的效果变得更大。

[0102] 相对于复合氧化物粒子所含的Ni、Co和M原子数的合计,该化合物所含的钨的原子数优选设为0.1~3.0原子%,更优选设为0.1~1.0原子%、进一步优选设为0.1~0.6原子%。由此,能够兼顾高的充放电容量和输出特性。

[0103] 若钨量小于0.1原子%,前述化合物的形成就变得不充分而存在不能充分得到改善输出特性的效果的情形;若钨量超过3.0原子,则包覆膜厚过厚,比表面积下降,并且电极本体的电阻上升,因此得不到充分的降低反应电阻的效果。

[0104] 另外,对前述化合物所含的锂量没有特别限定,只要含有锂并形成前述化合物就可得到提高锂离子传导度的效果,优选设为形成钨酸锂所需的足够的量。

[0105] 在钨量设为0.1~3.0原子%的情况下,优选正极活性物质由下述通式(2)表示。

[0106] (化学式2)

[0107] 通式: $\text{Li}_b\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{W}_z\text{O}_{2+\alpha}$ (2)

[0108] (式中, M是从Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中选出的至少一种元素。b是满足 $0.95 < b \leq 1.10$ 的数值、x是满足 $0 < x \leq 0.15$ 的数值、y是满足 $0 < y \leq 0.07$ 的数值、x+y是满足 $x+y \leq 0.16$ 的数值、z是满足 $0.001 \leq z \leq 0.03$ 的数值、 α 是满足 $0 \leq \alpha \leq 0.2$ 的数值。)

[0109] 表示锂(Li)含量的b是 $0.95 \leq b \leq 1.10$ 。若b超过1.10,虽然在一次粒子表面形成的前述化合物会消耗锂,但是锂镍复合氧化物中的锂含量过多,有时Li会混入层状化合物中的金属层。另一方面,若b变成0.95以下,锂被前述化合物所消耗的结果使得有时Ni等金属元素容易混入层状化合物中的锂层。因此,为了使电池容量及输出特性提高,更优选为 $0.95 < b \leq 1.08$ 。表示钨(W)含量的z更优选为 $0.001 \leq z \leq 0.01$ 。

[0110] [平均粒径]

[0111] 本发明的正极活性物质由至此所示出的锂镍复合氧化物粒子构成,其复合氧化物粒子的平均粒径优选为 $5 \sim 30 \mu\text{m}$,更优选为 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ 、进一步优选为 $8 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

[0112] 当平均粒径小于 $5 \mu\text{m}$ 时,用作电池的正极活性物质时的正极的填充性下降,有时单位体积的电池容量会下降。另一方面,当平均粒径超过 $30 \mu\text{m}$ 时,正极活性物质与电池的电解液的接触面积减少,有时会产生电池容量、输出特性的下降。

[0113] 因此,对于本发明的正极活性物质,为了在保持电池容量、输出特性的同时进一步提高正极的填充性,前述复合氧化物粒子的平均粒径进一步优选设为 $8 \sim 20 \mu\text{m}$,特别优选设为 $8 \sim 17 \mu\text{m}$ 。

[0114] 本发明的正极活性物质由一次粒子和一次粒子凝集形成的二次粒子构成。通过采用上述粒子结构,从而使上述与电解液的接触不仅产生在一次粒子凝集形成的二次粒子的外表面,而且产生在二次粒子的表面附近以及内部的空隙、甚至是不完整的粒界。

[0115] 为了形成上述的与电解液的接触,本发明的复合氧化物粒子的平均粒径优选设为上述范围。在该平均粒径的范围内,能够以优异的状态兼顾与电解液的接触和填充性。

[0116] 另外,利用正极活性物质的BET法测定的比表面积优选为 $0.4 \sim 1.2 \text{m}^2/\text{g}$ 的范围,更优选为 $0.4 \sim 1.0 \text{m}^2/\text{g}$ 。

[0117] 通过具有上述的比表面积,从而与电解液的接触位于适当的范围,能够使电池容量、输出特性更高。但是,若比表面积小于 $0.4 \text{m}^2/\text{g}$,有时与电解液的接触变得过少;若超过 $1.2 \text{m}^2/\text{g}$,与电解液的接触变得过多,有时热稳定性会下降。

[0118] 本发明中的基于上述二次粒子的截面观察所测量的空隙率、即将含有钨和锂的微粒也算作空隙部的空隙率优选为 $0.5 \sim 4.0\%$,更优选为 $0.7 \sim 3.5\%$ 。

[0119] 如上所述,此处所言的空隙率是将空隙中存在的含有钨和锂的微粒也作为空隙部而算出的值。换言之,空隙部是在上述二次粒子的截面中通式(1)所表示的锂镍复合氧化物不存在的部分。

[0120] 通过设为上述空隙率,从而能够使电解液充分地浸透至二次粒子内部,能够使电池容量、输出特性更高。另一方面,当空隙率超过 4.0% 时,结晶性变得不足,有时反应电阻会变高。

[0121] 此处,空隙率能够通过用扫描型电子显微镜观察前述二次粒子的任意截面并进行图像解析而测定。

[0122] 例如,将多个二次粒子埋入树脂等并利用截面抛光机加工等制成可观察粒子截面的状态之后,利用图像解析软件(WinRoof 6.1.1等),以二次粒子中的空隙部为黑色、二次粒子轮廓内的致密部为白色,对任意的20个以上的二次粒子测定总粒子的合计面积,通过计算“黑部分/(黑部分+白部分)”的面积比,能够求出空隙率。

[0123] (2) 正极活性物质的制造方法

[0124] 下面,对本发明的非水系电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,按照每个工序进行详细说明。

[0125] 正极活性物质的制造方法,其特征在于,包含下述(A)~(D)的工序。

[0126] (A) 烧成工序

[0127] 烧成工序是在氧环境下等氧化性环境中、以700~780℃的温度范围对镍化合物和锂化合物混合成的锂混合物进行烧成来制备下面的通式(3)所表示的由一次粒子和前述一次粒子凝集形成的二次粒子构成的锂镍复合氧化物的烧成粉末的工序。

[0128] (化学式3)

[0129] 通式: $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (3)

[0130] (式中,M是从Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中选出的至少一种元素。a是满足 $0.98 \leq a \leq 1.11$ 的数值、x是满足 $0 < x \leq 0.15$ 的数值、y是满足 $0 < y \leq 0.07$ 的数值、x+y是满足 $x+y \leq 0.16$ 的数值。)

[0131] [镍化合物]

[0132] 烧成工序所用的镍化合物是含有镍和钴并且作为添加元素M含有从Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中选出的至少一种元素的化合物。

[0133] 作为镍化合物,例如,能够使用下述化合物中的任一者作为烧成工序中的原料镍化合物,所述化合物为镍复合氢氧化物、将前述镍复合氢氧化物在氧化剂作用下氧化而得到的镍羟基复合氧化物、以500~750℃的温度对前述镍羟基复合氧化物进行氧化焙烧而得到的镍复合氧化物、在500~750℃的温度下对前述镍复合氢氧化物进行氧化焙烧而得到的镍复合氧化物、在500~750℃的温度下对前述镍复合氢氧化物及前述镍羟基复合氧化物的混合物进行氧化焙烧而得到的镍复合氧化物。

[0134] 对用作该镍化合物的镍复合氢氧化物,没有特别限定。例如,能够使用通过共沉淀法、均匀沉淀法等晶析法得到的镍复合氢氧化物。

[0135] 以晶析法在各种条件下都可获得镍复合氢氧化物,对该晶析条件没有特别限定,但是优选在下面的条件下获得的镍复合氢氧化物。

[0136] 具体而言,优选为在加热至40~60℃温度的反应槽中滴入金属化合物的水溶液和含铵离子供体的水溶液而得到的镍复合氢氧化物,所述金属化合物的水溶液含有镍和钴并含有作为添加元素M的从Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中选出的至少一种元素。

[0137] 特别优选,视需要滴入碱金属氢氧化物的水溶液以使反应溶液保持为碱性、优选为以液温25℃为基准时的pH值保持在10~14而制备成的镍复合氢氧化物。

[0138] 需要说明的是,可以使添加元素M与镍及钴一起共沉淀,也可以由晶析得到氢氧化物之后用含添加元素M的金属化合物进行包覆、或含浸含有该金属化合物的水溶液,以此得到镍复合氢氧化物。

[0139] 由上述晶析法得到的镍复合氢氧化物是高堆积密度的粉末。

[0140] 进一步,对于上述高堆积密度的复合氢氧化物,因为其在烧成工序后的水洗处理后易于得到比表面积小的锂镍复合氧化物粒子,所以其是一种很合适作为非水系电解质二次电池用正极活性物质所使用的锂镍复合氧化物的原料的镍复合氢氧化物。

[0141] 若在反应溶液的温度超过60℃或者pH超过14的状态下进行镍氢氧化物的晶析,则液相中核生成的优先度升高,有时没有进行结晶成长而只能得到微细的粉末。另一方面,如果在温度小于40℃或者pH小于10的状态下进行镍复合氢氧化物的晶析,那么液相中核的发生较少,粒子的结晶成长优先发生,有时在得到的镍复合氢氧化物中会混入粗大粒子。另外,反应液中的金属离子的残存量变多,有时会产生组成偏移。

[0142] 若使用上述的产生粗大粒子混入或组成偏移的镍复合氢氧化物作为原料,得到的正极活性物质的电池性能会下降。

[0143] 因此,在烧成工序中在利用晶析法得到用作镍化合物的镍复合氢氧化物的情况下,优选在反应溶液维持在40~60℃且反应溶液以液温25℃为基准时的pH值维持在10~14的状态下进行晶析。

[0144] 在烧成工序中,作为镍化合物能够使用镍羟基复合氧化物。对获得镍羟基氧化物的方法,没有特别限定,优选在次氯酸钠、过氧化氢水溶液等氧化剂的作用下对镍复合氢氧化物进行氧化来制备。由该方法得到的镍羟基复合氧化物是高堆积密度的粉末。

[0145] 对于上述的高堆积密度的镍羟基复合氧化物,因为其在烧成工序后的水洗处理后易于得到比表面积小的锂镍复合氧化物粒子,所以其是一种很合适作为非水系电解质二次电池用正极活性物质所使用的锂镍复合氧化物的原料的镍羟基复合氧化物。

[0146] 另外,在烧成工序中,作为镍化合物能够使用镍复合氧化物。

[0147] 对获得镍复合氧化物的方法没有特别限定,优选在500~750℃的温度下、更优选在550~700℃的温度下,在氧化性环境中对上述镍复合氢氧化物或镍羟基复合氧化物进行氧化焙烧来获得。

[0148] 若使用如此地得到的镍复合氧化物,则对与锂化合物混合成的混合物进行烧成而获得锂镍复合氧化物时,能够使锂镍复合氧化物中的Li与Li以外的金属之间的组成比稳定。如此一来,能够有利于在将锂镍复合氧化物用作正极活性物质时实现高容量化及高输出化。

[0149] 此处,在对镍复合氢氧化物或镍羟基复合氧化物进行氧化焙烧时,在氧化焙烧温度小于500℃的情况下,有时镍复合氢氧化物等向氧化物的转变会变得不彻底。

[0150] 使用向氧化物转变得不彻底的镍复合氧化物而得到的锂镍复合氧化物,因难以使其组成稳定而烧成时容易发生组成的不均匀化。

[0151] 另外,若镍复合氢氧化物等残留在氧化焙烧后的镍复合氧化物中,烧成时会产生水蒸汽,阻碍锂化合物与镍复合氧化物的反应,有时会产生结晶性下降的问题。

[0152] 另一方面,若氧化焙烧温度超过750℃,得到的镍复合氧化物的结晶性变高,后续工序的烧成中的锂化合物与镍复合氧化物的反应性下降,因此最终得到的锂镍复合氧化物的结晶性会下降,有时c轴长度达不到14.183埃以上。

[0153] 另外,镍复合氧化物会急剧地发生粒子成长,导致形成粗大镍复合氧化物粒子,混合锂化合物并烧成而得到的锂镍复合氧化物的平均粒径有可能变得过大。

[0154] 因此,在氧化性环境中对镍复合氢氧化物或镍羟基复合氧化物进行氧化焙烧来获

得镍复合氧化物的情况下,优选为在500~750℃的温度下,更优选为在550~700℃的温度下进行氧化焙烧。

[0155] 另外,在氧化焙烧温度下的停留时间优选设为1~10小时,更优选设为2~6小时。若小于1小时,向氧化物的转化有时变得不彻底;若超过10小时,则镍复合氧化物的结晶性有时变得过高。

[0156] 氧化焙烧的环境只要是氧化性环境即可,若考虑操作性、成本的话,优选设为大气环境。

[0157] 用作镍化合物的镍复合氢氧化物,优选其硫酸根(SO_4)含量为0.1~0.4质量%,更优选为0.1~0.3质量%。由此,在后续工序的烧成中,容易控制锂镍复合氧化物的结晶性。

[0158] 即,通过将硫酸根的含量设为0.1~0.4质量%,能够容易控制c轴长度。另外,因为还能够使烧成时的因一次粒子的成长引起的二次粒子的收缩适度进行,所以也能够容易控制空隙率。

[0159] 但是,若硫酸根的含量小于0.1质量%,结晶化进行得过快,有时达不到14.183埃以上。另外,一次粒子成长而二次粒子的收缩变大,比表面积、空隙率变得过小。另一方面,若硫酸根的含量超过0.4质量%,则一次粒子的成长受到抑制,因此比表面积、空隙率变得过大。

[0160] 另外,由镍复合氢氧化物得到的镍羟基复合氧化物及镍复合氧化物,含有与镍复合氢氧化物所含有的硫酸根几乎同等量的硫酸根。

[0161] 因此,通过将镍复合氢氧化物的硫酸根(SO_4)的含量设为0.1~0.4质量%,从而在以由镍复合氢氧化物得到的镍羟基复合氧化物或镍复合氧化物作为原料而得到活性物质的情况下,也能得到相同的效果。

[0162] 上述镍复合氢氧化物优选为用晶析法的方法得到的镍复合氢氧化物,优选在该过程中用硫酸镍等的硫酸盐作为原料,通过在晶析后进行充分洗涤来获得硫酸根含量为0.1~0.4质量%的镍复合氢氧化物。

[0163] 进一步,优先使用以液温25℃为基准时的pH被调节成11~13的碱水溶液进行洗涤。若碱水溶液的pH小于11,有时不能使硫酸根的含量降至0.1~0.4质量%。即便碱水溶液的pH超过13,不仅不能使降低硫酸根的效果提高,反而存在碱水溶液中的阳离子作为杂质残留的隐患。

[0164] 所用的碱水溶液,优选为氢氧化钠等的碱金属氢氧化物、碳酸钠等碳酸盐的水溶液。用碱水溶液洗涤后,优选进行水洗。

[0165] [与锂化合物的混合]

[0166] 对与镍化合物混合的锂化合物没有特别限定,优选使用从锂的氢氧化物、羟基氧化物、氧化物、碳酸盐、硝酸盐和卤化物构成的群中选出的至少一种。

[0167] 在使用上述锂化合物的情况下,能够获得烧成后不残留杂质的优点。更优选使用与镍化合物的反应性良好的锂的氢氧化物。

[0168] 对镍化合物与锂化合物的混合比没有特别限定,烧成后的锂镍复合氧化物中的锂与锂以外的金属元素的组成基本保持着由镍化合物与锂化合物混合而得到的混合物中的组成。

[0169] 因此,优选相对于镍化合物中的镍和其他金属元素的合计量,将锂化合物中的锂

量调节成以摩尔比计为0.98~1.11。

[0170] 若前述摩尔比小于0.98,得到的烧成粉末的结晶性会严重劣化。另外,有时得到的烧成粉末中的锂含量会小于0.98。

[0171] 另一方面,若摩尔比超过1.11,烧成易于进行而容易使烧成过度,得到的烧成粉末的锂含量也有可能超过1.11。

[0172] 对于将镍化合物与锂化合物混合的装置或方法,只要是能够将两者均匀混合的装置或方法即可,没有特别限定。例如,能够使用V型捏合机等干式混合机或混合造粒装置等。

[0173] [烧成]

[0174] 在氧化性环境中在700~780℃的温度范围、优选为730~760℃的温度范围下,对镍化合物与锂化合物混合成的锂混合物进行烧成。

[0175] 如果在超过500℃的温度下烧成,虽然也会生成锂镍复合氧化物,但是若小于700℃的话因其结晶不够发达而存在结构上的不稳定。若将上述的锂镍复合氧化物用作正极活性物质,充放电中的相转移等容易导致正极活性物质的晶体结构被破坏。另外,一次粒子的成长也不充分,有时比表面积、空隙率变得过大。

[0176] 另一方面,如果以超过780℃的温度进行烧成,容易产生阳离子混排,锂镍复合氧化物的结晶内的层状结构崩塌,锂离子的插入、脱出有可能难以进行。另外,c轴长度也达不到14.183埃以上。

[0177] 而且,还会导致锂镍复合氧化物的结晶分解,有可能生成氧化镍等。进一步,复合氧化物粒子发生烧结,导致形成粗大的复合氧化物粒子,有时锂镍复合氧化物的平均粒径会变得过大。进一步,有时一次粒子成长而比表面积、空隙率变得过小。

[0178] 因此,要在烧成温度为700~780℃的温度范围、优选为730~760℃的温度范围下对锂混合物进行烧成,以使根据X线衍射的里德伯尔德解析得到的c轴长度成为14.183埃以上。

[0179] 另外,在烧成温度下的停留时间优选设为1~6小时,更优选设为2~4小时。若停留时间小于1小时,存在结晶化变得不充分而c轴长度达不到14.183埃以上的情形,若超过6小时,存在烧成过度进行发生阳离子混排的情形。

[0180] 特别是为了能够去除锂化合物中的结晶水等并进而在进行锂镍复合氧化物的结晶成长的温度区域使反应均匀,特别优选以在400~600℃的温度下1~5小时、继而在700~780℃的温度下3小时以上的两阶段式进行烧成。

[0181] 只要在氧化性环境中进行该烧成就能够合成锂镍复合氧化物,优选设为18~100容量%的氧和非活性气体的混合气体环境,更优选设为氧浓度90容量%以上的混合气体环境。

[0182] 只要在氧浓度18容量%以上即比大气环境更多的氧含量的环境中进行烧成,就能够提高锂化合物与镍化合物的反应性。

[0183] 为了进一步提升反应性而获得结晶性优异的锂镍复合氧化物,更优选设为氧浓度90容量%以上的混合气体环境,进一步优选设为氧环境(氧浓度100%)。

[0184] 对锂混合物进行烧成的装置、方法,没有特别限定。例如,可使用能调节成氧环境、已实施过除湿及除碳酸处理的干燥空气环境等的氧浓度18容量%以上的气体环境的电炉、窑、管状炉、推进式炉等烧成炉。

[0185] 如此地来制备由下述通式(4)表示的根据X线衍射的里德伯尔德解析得到的c轴长度为14.183埃以上的一次粒子和一次粒子凝集形成的二次粒子构成的锂镍复合氧化物的烧成粉末。

[0186] 在将由该烧成物得到的正极活性物质用于电池正极时,基于能够维持热稳定性等、进一步锂离子又容易脱嵌,从而能够实现高容量化、高输出化。

[0187] (化学式4)

[0188] 通式: $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2\cdots\cdots$ (4)

[0189] (式中,M是从Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Nb、Zr和Mo中选出的至少一种元素。a是满足 $0.98 \leq a \leq 1.11$ 的数值、x是满足 $0 < x \leq 0.15$ 的数值、y是满足 $0 < y \leq 0.07$ 的数值、x+y是满足 $x+y \leq 0.16$ 的数值。)

[0190] 此处,若表示烧成粉末的锂含量的a小于0.98,烧成粉末的结晶性会下降,并且在水洗工序后的锂镍复合氧化物中,锂和锂以外的金属的摩尔比将小于0.95,成为引起充放电循环时的电池容量大幅下降的重要起因。

[0191] 另一方面,若a超过1.11,则烧成粉末的表面会存在大量剩余的锂化合物,难以通过水洗将其去除。若使用剩余的锂化合物没有被充分去除的正极活性物质,不仅在电池充电时会产生大量气体,而且还因为是呈现出高pH的粉末,所以会与在电极制作时所使用的有机溶剂等材料发生反应而使浆料凝胶化,成为引起不适的重要起因。

[0192] 进一步,若a超过1.11,正极活性物质中的锂镍复合氧化物的锂含量会超过1.03,将得到的正极活性物质用作电池的正极活性物质时,会导致电池容量下降并且正极的内部电阻变大。

[0193] 作为获得锂镍复合氧化物的烧成粉末的方法,将对通过晶析法使锂以外的金属元素固溶或分散而成的镍化合物和锂化合物作为原料,对其混合进行烧成的情况进行了说明。

[0194] 但是,对获得前述烧成粉末的方法,没有特别限定。例如可举出对含有所需金属元素的水溶液全部混合而成的液体进行喷雾热分解处理的方法、以及利用球磨机等机械粉碎将所需金属元素的化合物完全粉碎混合后进行烧成的方法。但是,为了获得比表面积小又热稳定性良好的正极活性物质,优选通过上述的方法获得锂镍复合氧化物的烧成粉末。

[0195] (B) 水洗工序

[0196] 水洗工序是对烧成工序得到的锂镍复合氧化物的烧成粉末进行水洗处理的工序。

[0197] 具体而言,以使烧成粉末相对于水1L成为700g~2000g的方式形成浆料,进行水洗处理后,过滤,干燥,得到锂镍复合氧化物粉末(水洗粉末)。

[0198] 在水洗工序中,水洗处理中的水洗温度优选调节为10~40℃、更优选调节为10~30℃。

[0199] 通过如此地调节温度,能够去除锂镍复合氧化物的烧成粉末的表面存在的杂质,并且能够使表面存在的碳酸锂、氢氧化锂等残渣锂量相对总粉末成为0.10质量%以下。

[0200] 由此,在将得到的正极活性物质用于电池正极的情况下,能够抑制保持在高温时的气体产生,能够兼顾高容量及高输出和高的安全性。

[0201] 与此相对,在水洗温度小于10℃的情况下,有时不能充分洗涤烧成粉末,烧成粉末的表面附着的杂质未被去除而有许多残留。若杂质如此地残留在烧成粉末的表面,则得到

的正极活性物质的表面的电阻会上升,因此用于电池正极的情况下,正极的电阻值会上升。而且,正极活性物质的比表面积变得过小、与电解液的反应性下降,用于电池正极的情况下,难以达到高容量化、高输出化。

[0202] 进一步,复合氧化物粒子的表面存在的残渣锂量超过0.10质量%,在用作电池时成为容易在高温保存时引起气体发生的状态。

[0203] 另一方面,若水洗温度超过40℃,存在锂自烧成粉末的溶出量变多而在表面层会生成Li脱出后的氧化镍(NiO)、Li和H被取代的羟基氧化镍(NiOOH)的隐患。因为氧化镍(NiO)、羟基氧化镍(NiOOH)的任一者的电阻都较高,所以复合氧化物粒子表面的电阻上升并且锂镍复合氧化物的Li减少而容量下降。

[0204] 在上述水洗中,将水和烧成粉末混合而形成浆料,通过搅拌该浆料来洗涤烧成粉末。该过程中,将浆料中所包含的相对于1L的水的烧成粉末的量(g)调节至700~2000g、优选为700~1500g。

[0205] 即,虽然浆料浓度越浓则浆料中的烧成粉末量越多,但是若超过2000g/L,由于浆料的黏度升高而难以搅拌。而且,因为浆料的液体中的碱浓度变高,所以根据平衡关系,烧成粉末上附着的附着物的溶解速度变慢,并且即便发生了附着物从粉末的剥离也会再次附着,难以去除杂质。

[0206] 另一方面,若浆料浓度小于700g/L,由于过于稀薄,所以从各个粒子表面溶出至浆料中的锂的量会变多。特别是镍比率越高则锂的溶出量越多,表面的锂量越少。因此,还会发生从锂镍复合氧化物的结晶晶格中脱出锂的情况,结晶变得易于崩塌。

[0207] 因此,将得到的正极活性物质用于电池正极的情况下,电池容量会下降。

[0208] 对水洗烧成粉末的时间,没有特别限定,优选是5~60分钟左右。若水洗时间短,粉末表面的杂质未被充分去除,有时会残留。

[0209] 另一方面,即便水洗时间延长,也不能改善洗涤效果,生产性会下降。

[0210] 对用于形成浆料所使用的水,没有特别限定,在防止因杂质向正极活性物质附着而造成电池性能的下降的前提下,优选在电导率测定下为小于10μS/cm的水,更优选为1μS/cm以下的水。

[0211] 进一步,向水洗处理中或水洗处理后的烧成粉末添加含锂的钨化合物,使钨分散在前述锂镍复合氧化物的一次粒子表面。分散该钨的工序将在后述的钨分散工序详细说明,在水洗处理后使其干燥的情况下,优选以下述方式进行干燥。

[0212] 对干燥水洗后的锂镍复合氧化物烧成粉末的温度、方法没有特别限定,干燥温度优选为80~500℃,更优选为120~250℃。通过设为80℃以上,能够在短时间干燥水洗后的烧成粉末,抑制复合氧化物粒子在表面与内部之间产生锂浓度梯度,从而使电池性能进一步提高。

[0213] 另一方面,预计水洗后的烧成粉末的表面附近处于非常接近于其化学计量比的状态或若干锂脱出而接近于充电状态下的状态。因此,若是超过500℃的温度,有可能会使接近于充电状态的粉末的晶体结构崩塌,存在致使电特性下降的隐患。

[0214] 因此,为了降低水洗后的锂镍复合氧化物烧成粉末在物性及特性上产生不良的隐患,优选为80~500℃,若进一步考虑到生产性及热能成本的话更优选为120~250℃。

[0215] 需要说明的是,对于锂镍复合氧化物烧成粉末的干燥方法,优选使用能够控制为

不包含含碳及硫的化合物成分的气体环境或真空环境的干燥机,在规定的温度下干燥过滤后的粉末。

[0216] (C) 钨添加工序

[0217] 钨(W)添加工序是向水洗处理中或水洗处理后的烧成粉末加钨化合物并在将该烧成粉末的水分率控制为6.5~11.5质量%的状态下使W分散在一次粒子表面的工序。

[0218] 即,W的添加可以是向水洗处理中的浆料中添加、向水洗处理后干燥前的烧成粉末中添加、向水洗处理后已被干燥的烧成粉末中添加的任一种,通过控制水分率,能够提高W分散的均匀性并且抑制Li的溶出,从而使含W和Li的覆膜或含W和Li的覆膜与微粒形成在正极活性物质的一次粒子表面。

[0219] 烧成粉末的一次粒子表面分散的钨量,相对于该烧成粉末所含的Ni、Co及M的原子数的合计,优选为0.1~3.0原子%,更优选为0.1~1.0原子%。由此,使含W和Li的覆膜或含W和Li的覆膜与微粒更均匀地形成在正极活性物质的一次粒子表面,在用于电池正极时在与电解液的界面上形成Li的传导路径,能够降低活性物质的反应电阻而使输出特性进一步提高。

[0220] (C-1) 向水洗处理中的浆料中添加

[0221] 对于将W添加至水洗处理中的浆料的情况,以溶解有钨化合物的碱溶液(以下,将溶解有钨化合物的碱溶液称为碱溶液(W))形态、或以钨化合物形态的任一形态来添加W均可。

[0222] 在添加碱溶液(W)的情况下,只要钨化合物是能溶解于碱溶液的物质即可,优选使用氧化钨、钨酸锂、钨酸铵等相对于碱容易溶解的钨化合物。

[0223] 作为用于碱溶液(W)的碱,为了获得高的充放电容量,使用不含对正极活性物质有害的杂质的通常的碱溶液。

[0224] 能够使用没有杂质混入隐患的氨、氢氧化锂,基于不阻碍锂(Li)嵌入的观点,优选使用氢氧化锂。

[0225] 因为Li是自锂镍复合氧化物的烧成粉末溶出而被供给的,所以在碱溶液(W)中使用氢氧化锂时,只要是钨化合物可溶解的pH即可,通过在碱溶液(W)中使用氢氧化锂,从而能够供给要形成含W和Li的化合物所需的更足够量的Li。需要说明的是,即便是通过氢氧化锂进行pH调节的情况下,也能够辅助使用氨等。

[0226] 另一方面,在以钨化合物的形态添加的情况下,优选钨化合物是相对于碱具有可溶性的钨化合物,更优选为含锂的钨化合物,进一步优选为钨酸锂,特别优选为从 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 、 $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ 中选出的至少一种。

[0227] 因为锂镍复合氧化物的烧成粉末溶出了Li而使水洗时的浆料变成了碱性,所以相对于碱具有可溶性的钨化合物即使未完全溶解也会在浆料中分散成微细粒子而附着于锂镍复合氧化物的二次粒子的外表面。另外,一部分已溶解至浆料中的钨化合物,能够浸透至二次粒子的内部而使W分散于一次粒子表面。

[0228] 将W添加至浆料后,充分搅拌以使钨浸透至二次粒子的内部,以成为上述水分率范围的方式进行固液分离。

[0229] 固液分离后的残留水分所包含的钨量因为会成为分散于一次粒子表面的钨量,所以可预先通过预备试验等求出将会残留的水分,以调节添加至浆料的钨量。

[0230] (C-2) 向水洗处理后干燥前的烧成粉末中的添加

[0231] 能够在水洗处理后干燥前的烧成粉末中添加W, 此情况下, 能够以向上述水洗处理中的浆料中添加时所用的碱溶液(W)的形态、钨化合物的形态来添加。

[0232] 作为碱溶液(W)添加时, 优选以液温25℃为基准将其pH设为9~12。

[0233] 在pH小于9的情况下, 存在锂自烧成粉末的溶出量过多而电池性能劣化的隐患。另外, 若pH超过12, 存在残留于前述复合氧化物粒子的过剩的碱变得过多而电池性能劣化的隐患。

[0234] 另外, 优选, 将残留于固液分离后的烧成粉末的水分包含在内而使碱溶液(W)的钨浓度为0.05~2mol/L。此时, 以成为上述水分率的范围和所要添加的钨量的方式调节钨浓度。

[0235] 若小于0.05mol/L, 由于需要大量的钨浓度低的混合的碱溶液, 与烧成粉末混合时会使其浆料化。因为会形成浆料化, 所以导致烧成粉末的层状晶格所包含的Li溶出, 进而会导致电池性能下降, 因此不优选。另一方面, 若钨浓度超过2mol/L, 碱溶液较少而有时不能使钨均匀地分散在上述一次粒子表面。

[0236] 另外, 碱溶液(W)优选是水溶液。

[0237] 为了使W分散在一次粒子的整个表面, 需要使其浸透至二次粒子内部空隙以及不完整的粒界面处, 若使用挥发性高的醇等溶剂, 在碱溶液浸透至二次粒子内部空隙之前, 会存在因溶剂蒸发而未充分浸透的情形。

[0238] 另一方面, 在以钨化合物的形态添加的情况下, 能够借助残留于锂镍复合氧化物的水分和从固液分离后的烧成粉末溶出的Li来使W分散在一次粒子表面。

[0239] 在为了使钨在烧成粉末的分散较均匀而进行混合时, 能够使用通常的混合机。例如只要使用摆动式混合机、罗杰混合机(lodyga mixer)、朱丽叶混合机(Julia mixer)、V型捏合机等以不破坏锂镍复合氧化物的形貌骨架的程度充分混合即可。由此, 不管是以碱溶液(W)的形态还是以钨化合物的形态, 都能够使W均匀地分布在锂镍复合氧化物的一次粒子表面。

[0240] (C-3) 向水洗处理后已干燥过的烧成粉末中的添加

[0241] 能够与干燥前的添加同样地使用碱溶液(W)进行干燥后的钨的添加。该过程中, 优选将碱溶液(W)的钨浓度设为0.05~2mol/L, 优选在50℃以下的温度对固液分离后的烧成粉末添加碱溶液(W)。若设为超过50℃的温度, 则会存在因碱溶液的干燥较快而未充分浸透至二次粒子的空隙及粒界面处的隐患。

[0242] 另外, 若干燥较快, 则不能达到预期的Li自烧成粉末的溶出, 特别是在碱溶液(W)不含Li的情况下, 有时表面形成的覆膜不含Li。

[0243] 在干燥后添加W的情况下, 因为不存在因固液分离造成W含量减少, 添加的W的全部的量分散、附着在烧成粉末的一次粒子表面, 所以添加的W量只要是一次粒子表面形成覆膜所必需的量即可。

[0244] 对于上述任一种的添加方法, 经过固液分离、后述的热处理后的粉碎, 在该复合氧化物粒子的表面上形成的覆膜中的钨含量有时会比所添加的钨量少, 但是只要预计该减少量来添加W即可。减少量能够借助预备试验等容易地求出, 只要固定添加条件, 就能够添加稳定的W量。

[0245] (D) 热处理工序

[0246] 热处理工序是通过对在一次粒子表面已分散有W的锂镍复合氧化物进行热处理从而在锂镍复合氧化物的一次粒子表面形成含W和Li的覆膜的工序。由此,由在钨添加工序所供给的W和Li形成含W和Li的覆膜,可得到在锂镍复合氧化物的一次粒子表面具有含W和Li的覆膜的非水系电解质二次电池用正极活性物质。需要说明的是,在添加至水洗处理中的浆料中或水洗处理后干燥前的烧成粉末中的情况下,能够用热处理工序替代干燥。

[0247] 对该热处理方法没有特别限定,为了防止用作非水系电解质二次电池用正极活性物质时的电气特性的劣化,优选在氧环境或真空环境中在100~600℃的温度下进行热处理。

[0248] 若热处理温度小于100℃,存在水分的蒸发不充分、覆膜未充分形成的情况。另一方面,若热处理温度超过600℃,由于锂镍复合氧化物的一次粒子会发生烧结并且一部分的W固溶进入锂镍复合氧化物的层状结构,所有有时电池的充放电容量下降。

[0249] 为了抑制上述的电池充放电容量的下降,热处理温度更优选设为550℃以下,进一步优选设为500℃以下。

[0250] 为了避免与环境中的水分或碳酸的反应,热处理时的环境优选为氧环境等的氧化性环境或者真空环境。

[0251] 对热处理时间没有特别限定,为了使复合氧化物粒子中的水分充分蒸发而形成覆膜,优选为5~15小时。

[0252] 对干燥后的复合氧化物粒子的水分率没有特别限定,优选为0.2质量%以下,更优选为0.1质量%以下。

[0253] 若粉末的水分率超过0.2质量%,则会吸收大气中的含碳、硫的气体成分而在表面生成锂化合物。需要说明的是,上述水分率的测定值是在气化温度300℃的条件下通过卡尔-费休水分计测定时的测定值。

[0254] 当热处理后复合氧化物粒子产生凝集时,以不破坏二次粒子的形貌骨架的程度进行粉碎,制作由平均粒径为5~30μm的复合氧化物粒子构成的正极活性物质。

[0255] (3) 非水系电解质二次电池

[0256] 本发明的非水系电解质二次电池因为使用由至此为止所示的锂镍复合氧化物构成的正极活性物质、特别是使用由上述制造方法所得到的锂镍复合氧化物作为正极活性物质来制作正极并使用该正极制作而成的电池,所以是高容量、高输出又安全性高的电池。

[0257] 以下,说明本发明的非水系电解质二次电池的结构。

[0258] 本发明的非水系电解质二次电池(以下,简单称为二次电池),正极材料使用了本发明的非水系电解质二次电池用正极活性物质(以下,简单称为正极活性物质),除此以外,具有与一般的非水系电解质二次电池实质上等同的结构。

[0259] 具体而言,本发明的二次电池具有的结构包括:壳体、收纳于该壳体内的正极、负极、非水系电解液及间隔体。

[0260] 更具体而言,经由间隔体使正极和负极层叠作为电极体,使得到的电极体含浸非水系电解液,在正极的正极集电体与连接外部的正极端子之间,以及负极的负极集电体与连接外部的负极端子之间,分别用集电用引线等连结,并密封至壳体内,以此形成本发明的二次电池。

[0261] 需要说明的是,本发明的二次电池的结构不限于上述实例,另外,其外形能够采用筒形、层叠形等各种形状。

[0262] (正极)

[0263] 首先,对作为本发明的二次电池的特征的正极进行说明。

[0264] 正极是片状部件,能够通过将含有本发明的正极活性物质的正极复合剂涂布在例如铝箔制的集电体的表面并干燥来形成正极,对正极的制作方法没有特别限定。例如,能够通过使包含正极活性物质粒子和粘结剂的正极复合剂负载于带状的正极芯材(正极集电体)从而制作正极。

[0265] 需要说明的是,可对正极作适当处理来配合所使用的电池。例如,进行根据目标电池形成适当的尺寸的剪裁处理、为了提高电极密度而利用辊压机等进行的加压压缩处理等。

[0266] (正极复合剂)

[0267] 能够在混合粉末状的本发明的正极活性物质、导电材料以及粘结剂而形成的正极剂中,添加溶剂并混炼来形成正极复合剂。

[0268] 以下,对正极活性物质以外的构成正极复合剂的材料进行说明。

[0269] [粘结剂]

[0270] 作为正极复合剂的粘结剂可以使用任一种热塑性树脂或热固化性树脂,优选热塑性树脂。

[0271] 所使用的热塑性树脂可举出:例如,聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、苯乙烯丁二烯橡胶、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯-氯三氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、偏氟乙烯-五氟丙烯共聚物、丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等。

[0272] 上述树脂可以单独使用,也可以二种以上组合使用。另外,它们也可以是利用 Na^+ 离子等而成的交联体。

[0273] [导电材料]

[0274] 作为正极复合剂的导电材料,只要是在电池内化学稳定的电子传导性材料即可,没有特别限定。例如,能够使用天然石墨(鳞片状石墨等)、人造石墨等石墨类、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯炭黑、热裂炭黑等炭黑类、碳纤维、金属纤维等导电性纤维类、铝等金属粉末类、氧化锌、钛酸钾等导电性晶须类、氧化钛等导电性金属氧化物、聚亚苯基衍生物等有机导电性材料、氟化碳等。它们可以单独使用,也可以二种以上组合使用。

[0275] 需要说明的是,对在正极复合剂中添加的导电材料的量,没有特别限定;相对于正极复合剂所含的正极活性物质粒子,优选为0.5~50质量%,更优选为0.5~30质量%、进一步优选为0.5~15质量%。

[0276] [溶剂]

[0277] 溶剂用于溶解粘结剂使正极活性物质、导电材料等分散在粘结剂中。对该溶剂没有特别限定,例如,能够使用N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂。

[0278] [正极芯材]

[0279] 正极芯材(正极集电体)只要是在电池内化学稳定的电子导体即可,没有特别限定。例如,能够使用由铝、不锈钢、镍、钛、碳、导电性树脂等构成的箔或片,这些当中更优选铝箔、铝合金箔等。

[0280] 此处,也能够箔或片的表面附加碳或钛的层或形成氧化物层。另外,也能够箔或片的表面附加凹凸,也能够使用网、冲孔板、板条体、多孔质物、发泡体、纤维群成型体等。

[0281] 对正极芯材的厚度也没有特别限定,例如,优选1~500 μm 。

[0282] [正极以外的构成要素]

[0283] 接着,对本发明的非水系电解质二次电池的构成要素中的正极以外的构成要素作说明。

[0284] 需要说明的是,本发明的非水系电解质二次电池具有的特征点在于使用上述正极活性物质,而其他的构成要素能够根据其用途以及要求的性能来适当选择,不限于后述的示例。

[0285] [负极]

[0286] 作为负极,只要能够使锂充放电即可,没有特别限定。例如,能够使用将含负极活性物质和粘结剂并且含作为任意成分的导电材料、增粘剂的负极复合剂负载于负极芯材而成的负极。能够以与正极相同的方法来制作上述的负极。

[0287] 负极活性物质只要是能使锂电化学式充放电的材料即可。例如,能够使用石墨类、不易石墨化的碳材料、锂合金等。另外,也能够将这些混合使用。

[0288] 对该锂合金没有特别限定,优选为含有从硅、锡、铝、锌和镁组成的群中选出的至少一种元素的合金。

[0289] 另外,对负极活性物质的平均粒径没有特别限定,例如,优选1~30 μm 。

[0290] [粘结剂]

[0291] 作为负极复合剂的粘结剂,可以使用热塑性树脂或热固化性树脂的任一种,优选热塑性树脂。

[0292] 对该热塑性树脂没有特别限定,可举出例如,聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、苯乙烯丁二烯橡胶、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯-氯三氟乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、偏氟乙烯-五氟丙烯共聚物、丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等。

[0293] 它们可以单独使用,也可以二种以上组合使用。另外,它们也可以是利用 Na^+ 离子等而成的交联体。

[0294] [导电材料]

[0295] 负极复合剂的导电材料只要是在电池内化学稳定的电子传导性材料即可,没有特别限定。能够使用例如,天然石墨(鳞片状石墨等)、人造石墨等石墨类、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯炭黑、热裂炭黑等炭黑类、碳纤维、金属纤维等导电性纤维类、铜、镍等金属粉末类、聚亚苯基衍生物等有机导电性材料等。它们可以单独使用,也可以二种以上组

合使用。

[0296] 对该导电材料的添加量没有特别限定,相对于负极复合剂所含的负极活性物质粒子,优选为1~30质量%,更优选为1~10质量%。

[0297] [负极芯材]

[0298] 负极芯材(负极集电体)只要是在电池内化学稳定的电子导体即可,没有特别限定。例如,能够使用由不锈钢、镍、铜、钛、碳、导电性树脂等构成的箔或片,优选铜以及铜合金。

[0299] 也能够在该箔或片的表面附加碳、钛、镍等的层或形成氧化物层。另外,也能够在该箔或片的表面附加凹凸,也能够使用网、冲孔板、板条体、多孔质物、发泡体、纤维群成型体等。

[0300] 对负极芯材的厚度没有特别限定,例如,优选1~500 μm 。

[0301] [非水系电解液]

[0302] 作为非水系电解液,优选溶解了锂盐的非水溶剂。

[0303] 对所使用的非水溶剂没有特别限定,能够列举:碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯(BC)、碳酸亚乙烯酯(VC)等环状碳酸酯类、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二丙酯(DPC)等链状碳酸酯类、甲酸甲酯、醋酸甲酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等脂肪族羧酸酯类、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯等内酯类、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷(DEE)、乙氧基甲氧基乙烷(EME)等链状醚类、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等环状醚类、二甲基亚砷、1,3-二氧戊环、甲酰胺、乙酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、丙基腈、硝基甲烷、乙二醇二乙醚(Ethyl monoglyme)、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、3-甲基-2-恶唑烷酮、碳酸丙烯酯衍生物、四氢呋喃衍生物、乙醚、1,3-丙烷磺内酯、苯甲醚、二甲基亚砷、N-甲基-2-吡咯烷酮等。它们可以单独使用,也可以二种以上组合使用。

[0304] 特别优选使用环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合溶剂,或环状碳酸酯和链状碳酸酯及脂肪族羧酸酯的混合溶剂。

[0305] [锂盐]

[0306] 作为溶解于非水系电解液的锂盐,能够举出:例如, LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低级脂肪族羧酸锂、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、氯硼烷锂、四苯硼酸锂、锂酰亚胺盐等。它们可以单独使用,也可以二种以上组合使用。需要说明的是,优选至少使用 LiPF_6 。

[0307] 另外,对非水溶剂中的锂盐浓度没有特别限定,优选为0.2~2mol/L,更优选为0.5~1.5mol/L。

[0308] [其它添加剂]

[0309] 以改善电池的充放电特性为目的,也可以非水系电解液中添加锂盐以外的各种添加剂。

[0310] 对该添加剂没有特别限定,例如能够举出,亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环状醚、乙二胺、正甘醇二甲醚(n-glyme)、吡啶、六甲基磷酸三酰胺、硝基苯衍生物、冠醚类、季铵盐、乙二醇二烷基醚等。

[0311] [间隔体]

[0312] 另外,在正极与负极之间,介入有微细的间隔体。

[0313] 对该间隔体没有特别限定,优选具有大的离子透度和规定的机械强度且是绝缘性的微多孔性薄膜。特别优选微多孔性薄膜具有在一定温度以上可闭塞孔而使电阻上升的功能。

[0314] 对微多孔性薄膜的材质没有特别限定,例如,能够使用耐有机溶剂性优异的具有疏水性的聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃。另外,也能够使用由玻璃纤维等制作成的片、无纺布、纺布等。

[0315] 在间隔体是微多孔性薄膜的情况下,对形成在间隔体上的孔的孔径没有特别限定,例如,优选 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 。对间隔体的孔隙率也没有特别限定,一般优选 $30\sim 80\%$ 。另外,对间隔体的厚度也没有特别限定,一般优选 $10\sim 300\mu\text{m}$ 。

[0316] 进一步,间隔体可以使用与正极及负极分体设置的间隔体,也能够使用将由非水系电解液及支撑其的聚合物材料构成的聚合物电解质与正极或负极一体化而成的间隔体。

[0317] 该聚合物材料只要是能够支撑非水系电解液的材料即可,没有特别限定,优选偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物。

[0318] 实施例

[0319] 以下,通过本发明的实施例及比较例更详细地说明本发明,但是本发明不受这些实施例的任何限定。

[0320] 需要说明的是,在实施例以及比较例中,锂镍复合氧化物的金属分析方法以及c轴长度采用下面的方法。

[0321] (1) 金属分析:通过ICP发光分析法进行。

[0322] (2) c轴长度测定:XRD衍射装置(帕纳科公司(パナリティカル社)制:X'Pert PRO)

[0323] [电池性能评价用二次电池的制作方法]

[0324] 在作为正极活性物质采用了本发明的锂镍复合氧化物而成的非水系电解质二次电池的电池性能的评价中,使用了图2所示的2032型硬币型电池(以下,称为硬币型电池1)。

[0325] 如图2所示,硬币型电池1由壳体2和收纳于该壳体2内的电极3构成。

[0326] 壳体2构成为,具有中空且一端开口的正极罐2a和配置在该正极罐2a的开口部的负极罐2b,并且在将负极罐2b配置在正极罐2a的开口部时,形成有在负极罐2b与正极罐2a之间收纳电极3的空间。

[0327] 电极3由正极(评价用电极)3a、间隔体3c及负极(锂金属负极)3b构成,按该顺序排布层叠而成,正极3a以与正极罐2a的内面接触方式被收纳于壳体2,负极3b以与负极罐2b的内面接触的方式被收纳于壳体2。

[0328] 此外,壳体2具有密封垫2c,通过该密封垫2c来固定正极罐2a与负极罐2b之间的相对移动以便使其保持非接触状态。另外,密封垫2c具有密封正极罐2a与负极罐2b之间的间隙而将壳体2内与外部之间隔离成气密液密性的功能。

[0329] 通过下述的制造方法制作了上述的硬币型电池1。

[0330] 首先,在正极活性物质粉末90重量份中混入乙炔黑5重量份及聚偏氟乙烯5重量份,加入n-甲基吡咯烷酮使其膏化。

[0331] 将制作成的该膏涂布在厚度 $20\mu\text{m}$ 的铝箔上。需要说明的是,以干燥后的正极活性物质的重量成为 $0.05\text{g}/\text{cm}^2$ 的方式来涂布该膏。

[0332] 然后,对涂布了膏的铝箔在120℃进行真空干燥,其后,冲压成直径1cm的圆板状而制成了正极3a。

[0333] 使用该正极3a、负极3b、间隔体3c及电解液,在露点管控在-80℃的处于Ar环境下的手套箱内制作了上述硬币型电池1。

[0334] 需要说明的是,负极3b使用冲压成直径15mm的圆板状的锂金属。

[0335] 间隔体3c使用膜厚20μm的聚乙烯多孔膜。

[0336] 电解液使用以1M的LiClO₄作为支持盐的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的等量混合溶液(日本宇部兴产公司制)。

[0337] 使用所制作的硬币型电池评价了电池性能。

[0338] 关于电池性能,测定了初期放电容量及正极反应电阻。

[0339] 用下面的方法测定了初期放电容量。

[0340] 首先,从制成硬币型电池1开始起放置24小时左右。

[0341] 待开路电压0CV(Open Circuit Voltage)稳定后,将相对于正极的电流密度设为0.1mA/cm²,充电至截止电压4.3V,停止1小时后,使其放电至截止电压3.0V。然后,将放电至截止电压3.0V时的容量作为初期放电容量。

[0342] 接着,用下面的方法算出正极反应电阻。

[0343] 首先,将各实施例的硬币型电池充电至充电电位4.1V,使用频率响应分析仪以及恒电位仪(potential-galvanostat)(输力强公司(ソーラトロン社)制,1255B)通过交流阻抗法测定电阻。将测得的构件与频率的关系制成图表,得到了图3所示的尼奎斯特图。

[0344] 该尼奎斯特图是以代表溶液电阻、负极电阻及其容量、以及正极电阻及其容量的特性曲线之和表示的,因此使用基于该尼奎斯特图的等价电路进行拟合计算来算出了正极反应电阻的值。

[0345] (实施例1)

[0346] 首先,将反应槽内的温度设为49.5℃,并用20质量%氢氧化钠溶液使反应槽内的反应溶液以液温25℃为基准保持在pH13.0,同时向反应溶液中添加硫酸镍与硫酸钴的混合水溶液、铝酸钠水溶液、25质量%氨水,以溢流方式进行回收。进一步用液温25℃基准的pH为12.5的45g/L氢氧化钠水溶液进行洗涤后,水洗,干燥,从而获得了镍复合氢氧化物(中和晶析法)。

[0347] 确认了该镍复合氢氧化物由1μm以下的复数个一次粒子集合而成的球状的二次粒子构成,并由ICP法分析确认了其是Ni:Co:Al的摩尔比为94:3:3的镍复合氢氧化物。

[0348] 通过激光衍射散射法测定的该镍复合氢氧化物的体积基准平均粒径MV是13μm。

[0349] 另外,利用ICP发光法定量分析硫,通过将硫完全氧化成为硫酸根(SO₄)并乘以系数来求出硫,结果硫酸根含量是0.28质量%。镍复合氢氧化物的硫酸根含量表示于表1。

[0350] 接着,在大气环境下以600℃的温度氧化焙烧该镍复合氢氧化物制成镍复合氧化物之后,称量并混合镍复合氧化物和氢氧化锂1水合物,并使其摩尔比为Ni:Co:Al:Li=0.94:0.03:0.03:1.025,得到了锂混合物。

[0351] 用电炉在氧环境下在500℃的温度对得到的锂混合物进行3小时预烧成后,在745℃停留3小时,从升温开始直至停留结束设为20小时进行了烧成。其后,在炉内冷却至室温,

进行破碎处理,得到了要添加钨化合物的烧成粉末(以下,称为母材)。

[0352] 利用ICP法对得到的母材进行分析,结果确认了Ni:Co:Al:Li的摩尔比是0.94:0.03:0.03:1.024。

[0353] 接着,向得到的母材中添加20℃的纯水,制成相对于1L的水而包含了750g母材的浆料,将该浆料搅拌20分钟之后,将其通入压滤机,进行脱水制成了母材滤饼。

[0354] 向该母材中添加钨,其方法是,将含有钨化合物的碱溶液(W)通入压滤机中的脱水后的母材滤饼,再次脱水使W分散至母材的一次粒子表面。

[0355] 此处,钨化合物的添加量根据要通入的碱溶液(W)的钨浓度和脱水后的母材滤饼的水分率来确定。即,脱水后的水分中所包含的钨量也被当作添加量。

[0356] 在本实施例中,向30g的氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶解至纯水1L中而成的水溶液中添加78.5g的氧化钨(WO_3),使用由此而成的钨浓度0.34mol/L的碱溶液(W)。

[0357] 脱水后的母材滤饼水分率是8.2%。

[0358] 使用加温至190℃的真空干燥机,对经得到的碱溶液(W)浸润后的锂镍复合氧化物进行10小时、静置干燥。

[0359] 最后通过孔尺寸38 μm 的筛进行破碎,得到了在一次粒子表面具有含W和Li的覆膜的正极活性物质。

[0360] 通过ICP法对得到的正极活性物质的组成进行分析,结果确认了组成是Ni:Co:Al:Li的摩尔比为0.94:0.03:0.03:0.99、相对于Ni、Co和Al的原子数的合计钨含量为0.28原子%。

[0361] 另外,通过BET法对得到的正极活性物质测定所得的比表面积是0.93 m^2/g 。

[0362] 将得到的正极活性物质制成通过扫描透射电子显微镜(STEM)可对其进行截面观察的状态之后,通过STEM观察一次粒子表面附近,结果确认了在一次粒子表面形成了由厚度2~115nm的含锂和钨的化合物的覆膜构成的包覆,该化合物是钨酸锂。另外,将该正极活性物质埋入树脂进行截面抛光机加工,通过倍率设为5000倍的SEM进行截面观察,根据该观察求出的二次粒子的空隙率是2.1%。

[0363] [电池评价]

[0364] 对得到的正极活性物质的电池性能进行了评价。需要说明的是,正极电阻是将以实施例1作为1.00的相对值来作为评价值。

[0365] 以下,针对实施例2~7以及比较例1~4,仅示出相对上述实施例1改变的物质、条件。另外,实施例1~7以及比较例1~4的放电容量以及正极电阻的评价值示于表1。

[0366] (实施例2)

[0367] 通入碱溶液(W),脱水后的滤饼水分率为11.0%,除此以外,与实施例1同样地实施而得到正极活性物质,并对其进行了评价。其结果示于表1。

[0368] (实施例3)

[0369] 对镍复合氢氧化物进行晶析并使Ni:Co:Al的摩尔比成为91:6:3,除此以外,与实施例1同样地实施而得到正极活性物质,并对其进行了评价。其结果示于表1。

[0370] (实施例4)

[0371] 对镍复合氢氧化物进行晶析并使Ni:Co:Al的摩尔比成为88:9:3,以及将烧成温度从745℃改变至760℃,除此以外,与实施例1同样地实施而得到正极活性物质,并对其进行

了评价。其结果示于表1。

[0372] (实施例5)

[0373] 对镍复合氢氧化物进行晶析并使Ni:Co:Al的摩尔比成为91:6:3,将用于通过溢流回收后的洗涤的氢氧化钠水溶液改变为液温25℃基准的pH为11.0的10g/L碳酸钠水溶液,除此以外,与实施例1同样地实施而得到正极活性物质,并对其进行了评价。其结果示于表1。

[0374] (实施例6)

[0375] 对镍复合氢氧化物进行晶析并使Ni:Co:Al的摩尔比成为88:9:3,将用于通过溢流回收后的洗涤的氢氧化钠水溶液改变为液温25℃基准的pH为13.5的65g/L氢氧化钠水溶液,除此以外,与实施例1同样地实施而得到正极活性物质,并对其进行了评价。其结果示于表1。

[0376] (实施例7)

[0377] 将用于通过溢流回收后的洗涤的氢氧化钠水溶液改变为液温25℃基准的pH为10.5的10g/L氢氧化钠水溶液,除此以外,与实施例1同样地实施而得到正极活性物质,并对其进行了评价。其结果示于表1。

[0378] (比较例1)

[0379] 对镍复合氢氧化物进行晶析并使Ni:Co:Al的摩尔比成为82:15:3,以及将烧成温度从745℃改变至760℃,除此以外,与实施例1同样地实施而得到正极活性物质,并对其进行了评价。其结果示于表1。

[0380] (比较例2)

[0381] 对镍复合氢氧化物进行晶析并使Ni:Co:Al的摩尔比成为91:6:3,并且未使含钨化合物的碱溶液(W)通入压滤机,除此以外,与实施例1同样地实施而得到正极活性物质,并对其进行了评价。其结果示于表1。

[0382] (比较例3)

[0383] 未使含钨化合物的碱溶液(W)通入压滤机,除此以外,与实施例1同样地实施而得到正极活性物质,并对其进行了评价。其结果示于表1。

[0384] (比较例4)

[0385] 对镍复合氢氧化物进行晶析并使Ni:Co:Al的摩尔比成为88:9:3,将烧成温度从745℃改变至790℃,除此以外,与实施例1同样地实施而得到正极活性物质,并对其进行了评价。其结果示于表1。

[0386] 表1

[0387]

	组成 [Ni:Co:Al 摩尔比]	硫酸 根 含量 [wt%]	烧成 温度 [°C]	W量 [mol%]	水洗 后 Li/M	c轴长 [Å]	比表 面积 [m ² /g]	空隙 率 [%]	放电 容量 [mAh/g]	正极 电阻
实施例1	94:3:3	0.28	745	0.28	0.99	14.199	0.93	2.1	223	1.00
实施例2	94:3:3	0.28	745	0.52	0.99	14.199	0.75	0.8	218	1.04
实施例3	91:6:3	0.26	745	0.28	0.99	14.195	0.95	2.2	216	1.07
实施例4	88:9:3	0.26	760	0.28	0.98	14.191	0.96	2.2	213	1.07
实施例5	91:6:3	0.12	745	0.26	0.99	14.193	0.45	0.5	215	1.03
实施例6	88:9:3	0.06	745	0.25	0.99	14.183	0.32	0.3	213	1.14
实施例7	94:3:3	0.51	745	0.29	0.99	14.205	1.24	5.3	215	1.15
比较例1	82:15:3	0.27	760	0.28	0.99	14.183	0.97	2.8	201	1.25
比较例2	91:6:3	0.26	745	—	0.99	14.195	1.05	3.3	210	1.96
比较例3	94:3:3	0.28	745	—	0.98	14.199	1.08	3.5	211	1.70
比较例4	88:9:3	0.26	790	0.25	0.98	14.182	0.31	0.1	199	1.33

[0388] [评价]

[0389] 从表1可知,实施例1~7的正极活性物质,因为是依照本发明而制造的,所以与比较例1~4相比其放电容量高、正极电阻又低,成为高容量且高输出的非水系电解质二次电池用正极活性物质。

[0390] 工业上利用的可能性

[0391] 本发明的非水系电解质二次电池,因为由其能得到高容量又安全性高的非水系电解质二次电池,所以特别适合作为在小型便携式电子设备(笔记本型个人计算机、便携式电话终端等)中利用的可充放电的二次电池。

[0392] 符号说明

[0393] 1 硬币型电池;

[0394] 2 壳体;

[0395] 2a 正极罐;

[0396] 2b 负极罐;

[0397] 2c 密封垫;

[0398] 3 电极;

[0399] 3a 正极;

[0400] 3b 负极;

[0401] 3c 间隔体;

[0402] 11 二次粒子;

[0403] 12 一次粒子;

[0404] 13 覆膜;

[0405] P 传导路径。

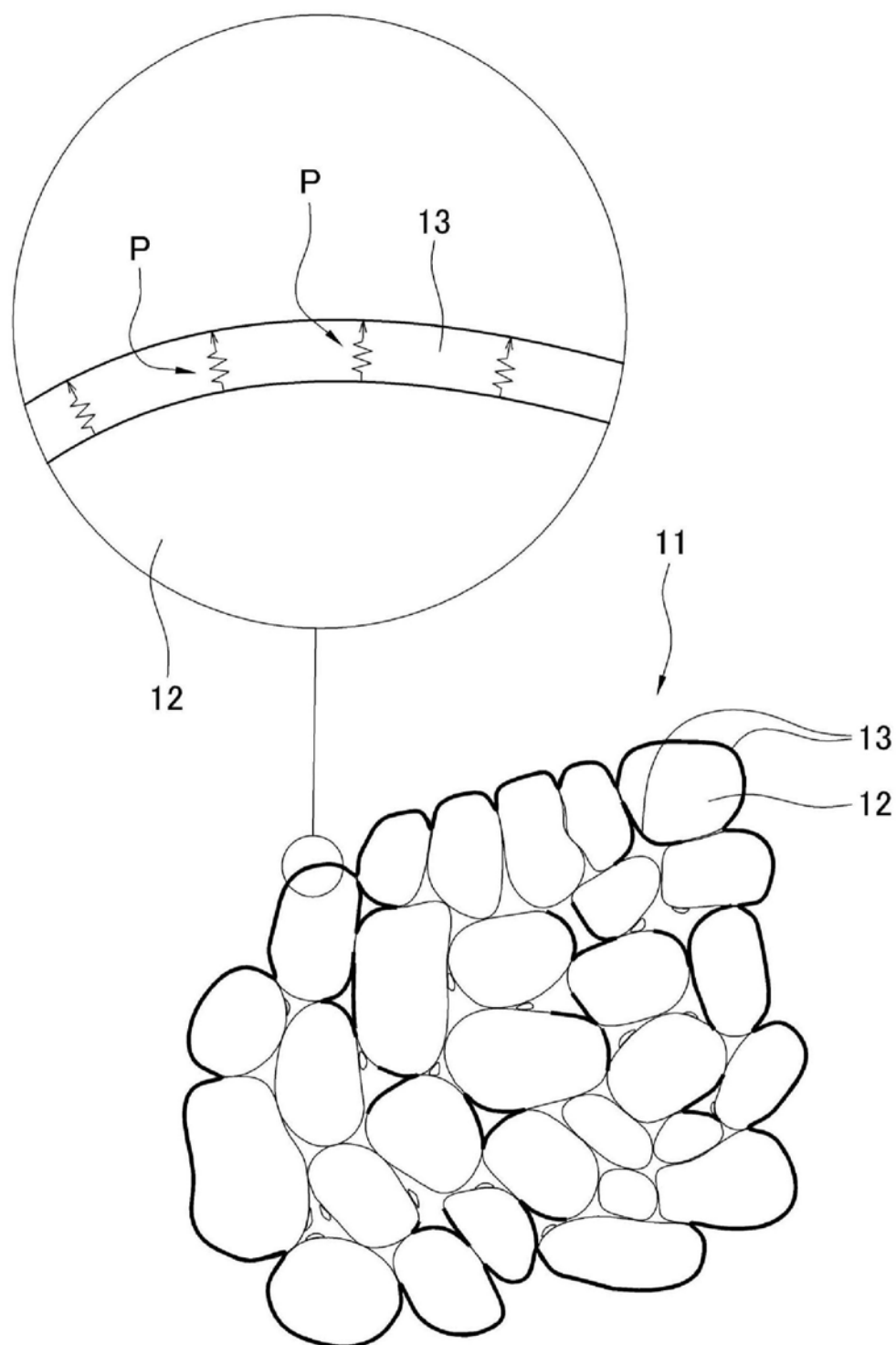


图1

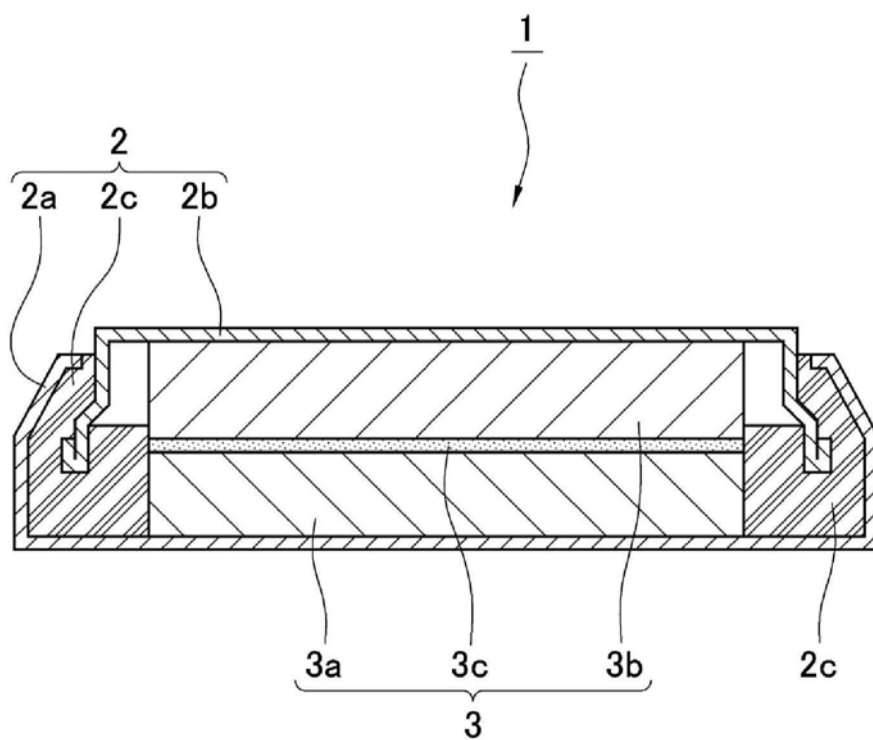


图2

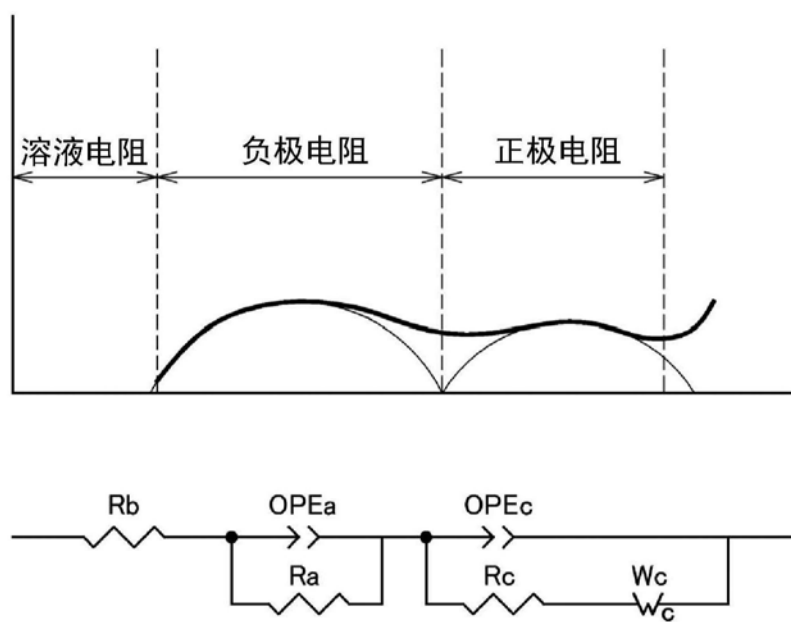


图3