



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112689918 A

(43) 申请公布日 2021.04.20

(21) 申请号 201980060161.0

(22) 申请日 2019.07.30

(30) 优先权数据

2018-172816 2018.09.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.03.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/029805 2019.07.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/054236 JA 2020.03.19

(71) 申请人 花王株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 赤木隆一 平石笃司

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 王永红

(51) Int.Cl.

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法

(57) 摘要

本发明在一个方式中,提供一种能够提高锂离子二次电池的电池特性的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法。本公开在一个方式中涉及一种锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,所述锂离子二次电池用正极活性物质由锂金属复合氧化物构成,所述制造方法包括下述工序(1)和(2)。(1)将分散剂(成分A)、选自镍、钴、锰和铝中的至少1种金属元素的盐(成分B)、碱(成分C)和水性介质混合,使包含选自镍、钴、锰和铝中的至少1种金属元素的金属氢氧化物以共沉淀物的形式析出的工序,所述分散剂(成分A)是包含源自(甲基)丙烯酸的结构单元和源自不饱和二元酸或其酸酐的结构单元的共聚物。(2)对包含工序(1)中得到的金属氢氧化物和锂化合物的混合物进行烧制,得到锂金属复合氧化物的工序。

1. 一种锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,所述锂离子二次电池用正极活性物质由锂金属复合氧化物构成,所述制造方法包括下述工序(1)和(2):

(1) 将分散剂即成分A、选自镍、钴、锰和铝中的至少1种金属元素的盐即成分B、碱即成分C和水性介质混合,使包含选自镍、钴、锰和铝中的至少1种金属元素的金属氢氧化物以共沉淀物的形式析出的工序,所述分散剂即成分A是包含源自(甲基)丙烯酸的结构单元a1和源自不饱和二元酸或其酸酐的结构单元a2的共聚物,

(2) 对包含锂化合物和工序(1)中得到的金属氢氧化物的混合物进行烧制,得到锂金属复合氧化物的工序。

2. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,成分A被铵或有机胺中和。

3. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,成分A的重均分子量为25000以上且60000以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的制造方法,其中,成分A中的结构单元a1与结构单元a2的摩尔比a1/a2为74/26~91/9。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的制造方法,其中,成分A的平均羧酸浓度以摩尔当量/kg计,为14.0摩尔当量/kg以上且16.0摩尔当量/kg以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的制造方法,其中,在成分A中,构成共聚物的全部结构单元中的结构单元a1和结构单元a2的合计量为90摩尔%以上。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的制造方法,其中,成分A的配合量为0.01质量%以上且5质量%以下。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的制造方法,其中,成分B的盐为选自硫酸盐、碳酸盐和硝酸盐中的1种以上。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的制造方法,其中,成分B的配合量为5.0质量%以上且30.0质量%以下。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的制造方法,其中,成分C为选自氨、氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的1种以上碱剂。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的制造方法,其中,成分C的配合量为4.0质量%以上且25.0质量%以下。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的制造方法,其中,工序(1)中得到的金属氢氧化物的体积平均粒径D50为1 μ m以上且20 μ m以下。

13. 根据权利要求1~12中任一项所述的制造方法,其中,工序(1)中得到的金属氢氧化物的比表面积为0.1m²/g以上且1.3m²/g以下。

14. 根据权利要求1~13中任一项所述的制造方法,其中,工序(1)中得到的金属氢氧化物的(D90-D10)/D50为0.8以下。

15. 根据权利要求1~14中任一项所述的制造方法,其中,在工序(2)的混合物中,锂化合物中所含的Li的摩尔量相对于金属氢氧化物中所含的Ni、Co、Mn和Al的合计摩尔量之比为0.90以上且1.10以下。

16. 一种锂离子二次电池用正极的制造方法,其包括下述工序(3)和(4):

(3) 将通过权利要求1~15中任一项所述的制造方法得到的锂离子二次电池用正极活性物质、导电材料和粘结剂混合而得到正极复合材料糊剂的工序,

(4) 在正极集电体涂覆正极复合材料糊剂的工序。

锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池与铅蓄电池、镍氢电池等相比,单位重量或体积的能量密度高,因此有助于搭载电子设备的小型化、轻量化。近年来,作为面向汽车的零排放的对策,混合动力汽车、电动汽车正在普及,锂离子二次电池的性能提升成为其燃油效率提高、行驶距离延长的重要的关键。

[0003] 作为锂离子二次电池的正极活性物质,广泛使用锂钴复合氧化物、锂镍复合氧化物等含锂复合氧化物。

[0004] 作为提高电池特性的方法之一,例如提出了控制成为正极活性物质的原料的金属氢氧化物粒子的粒子尺寸而使用具有高比表面积的正极活性物质。例如,在日本特开2011-219328号公报(专利文献1)中记载了通过将包含钴化合物的溶液与包含聚丙烯酸钠等丙烯酸系高分子分散剂和中和剂的溶液混合,能够得到粒子尺寸小、粒度分布窄的氢氧化钴粒子(该文献的第[0027]、[0037]段等)。

发明内容

[0005] 本公开在一个方式中涉及一种锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法(以下,也称为“本公开的制造方法”),所述锂离子二次电池用正极活性物质由锂金属复合氧化物构成,所述制造方法包括下述工序(1)和(2)。

[0006] (1) 将分散剂(成分A)、选自镍、钴、锰和铝中的至少1种金属元素的盐(成分B)、碱(成分C)和水性介质混合,使包含选自镍、钴、锰和铝中的至少1种金属元素的金属氢氧化物以共沉淀物的形式析出的工序,所述分散剂(成分A)是包含源自(甲基)丙烯酸的结构单元a1和源自不饱和二元酸或其酸酐的结构单元a2的共聚物。

[0007] (2) 对包含工序(1)中得到的金属氢氧化物和锂化合物的混合物进行烧制,得到锂金属复合氧化物的工序。

具体实施方式

[0008] 在以往的方法中,金属氢氧化物粒子的粒子尺寸的控制不充分。为了进一步提高电池特性,要求制造微粒和粗大粒子少、具有粒度分布更窄的粒径的金属氢氧化物粒子。

[0009] 本公开在一个或多个实施方式中提供一种能够提高锂离子二次电池的电池特性的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法及使用该正极活性物质的锂离子二次电池用正极的制造方法。

[0010] 本公开在一个方式中涉及一种锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,所述锂离子二次电池用正极活性物质由锂金属复合氧化物构成,所述制造方法包括下述工序(1)和(2)。

[0011] (1) 将分散剂(成分A)、选自镍、钴、锰和铝中的至少1种金属元素的盐(成分B)、碱(成分C)和水性介质混合,使包含选自镍、钴、锰和铝中的至少1种金属元素的金属氢氧化物以共沉淀物的形式析出的工序,所述分散剂(成分A)是包含源自(甲基)丙烯酸的结构单元a1和源自不饱和二元酸或其酸酐的结构单元a2的共聚物。

[0012] (2) 对包含工序(1)中得到的金属氢氧化物和锂化合物的混合物进行烧制,得到锂金属复合氧化物的工序。

[0013] 本公开在另一方式中涉及一种锂离子二次电池用正极的制造方法,其包括下述工序(3)和(4)。

[0014] (3) 将通过本公开的制造方法得到的锂离子二次电池用正极活性物质、导电材料和粘结剂混合而得到正极复合材料糊剂的工序。

[0015] (4) 在正极集电体涂覆正极复合材料糊剂的工序。

[0016] 根据本公开,在一个方式中,可以发挥如下效果,即,可以提供能够提高锂离子二次电池的电池特性的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法、或锂离子二次电池用正极的制造方法。

[0017] 表现出本公开的效果的机制的详细情况尚不明确,但推断如下。

[0018] 认为在本公开中,通过将分散剂(成分A)与选自镍、钴、锰和铝中的至少1种金属元素的盐(成分B)和碱(成分C)一起混合,所述分散剂(成分A)为包含源自(甲基)丙烯酸的结构单元和源自不饱和二元酸或其酸酐的结构单元的共聚物那样的羧酸浓度高的共聚物,从而与使用聚丙烯酸钠等羧酸浓度低的丙烯酸系聚合物作为分散剂的情况相比,金属氢氧化物的析出速度变慢,一次粒子的粒径统一,另外,抑制粒子间的凝聚,金属氢氧化物粒子中所含的粗大粒子减少,能够使金属氢氧化物粒子的粒度分布尖锐。如果使用这样的金属氢氧化物作为正极活性物质,则在充电-放电循环中发生正极活性物质的膨胀、收缩时,不作为活性物质发挥作用的粒子的产生减少,能够提高锂离子二次电池的电池特性。

[0019] 但是,这些为推断,本公开可以不限于这些机制来解释。

[0020] [工序(1)]

[0021] 工序(1)是将分散剂(成分A)、盐(成分B)、碱(成分C)和水性介质混合,使金属氢氧化物以共沉淀物的形式析出的工序。在工序(1)中,可以进一步混合后述的其他成分。需要说明的是,只要能够在将成分A、成分B、成分C、水性介质和根据需要的任意成分混合而得到的混合水溶液中使金属氢氧化物析出,则将成分A、成分B、成分C、水性介质和其他成分混合的顺序可以不特别限定。

[0022] 例如,作为工序(1)的一个实施方式,可以设为如下工序:在包含成分A的水溶液中同时或依次添加成分B和成分C,与其同时或其后进行搅拌,使金属氢氧化物析出。

[0023] 作为工序(1)的另一个实施方式,可以设为如下工序:在包含成分B的水溶液中同时或依次添加成分A和成分C,与其同时或其后进行搅拌,使金属氢氧化物析出。

[0024] 作为工序(1)的其他实施方式,可以设为如下工序:在包含成分A和成分B的水溶液中添加成分C,与其同时或其后进行搅拌,使金属氢氧化物析出。

[0025] <分散剂(成分A)>

[0026] 工序(1)中混合的分散剂(成分A)是包含源自(甲基)丙烯酸的结构单元a1和源自不饱和二元酸或其酸酐的结构单元a2的共聚物。结构单元a1、a2各自可以为1种,也可以为2

种以上的组合。另外,成分A可以使用1种或2种以上。

[0027] 作为(甲基)丙烯酸,在一个或多个实施方式中,可举出选自丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的盐中的至少1种,从提高电池特性的观点出发,优选丙烯酸或其盐。

[0028] 作为不饱和二元酸或其酸酐,在一个或多个实施方式中,可举出马来酸或其盐、富马酸或其盐、衣康酸或其盐和马来酸酐等。从提高电池特性的观点出发,优选选自马来酸或其盐、以及马来酸酐中的至少1种。

[0029] 作为上述盐,可举出选自铵盐、有机胺盐、碱金属盐、碱土金属盐中的至少1种。

[0030] 作为成分A的具体例,从缩窄金属氢氧化物粒子的粒度分布的观点和提高电池特性的观点出发,优选丙烯酸/马来酸共聚物或其盐。

[0031] 在一个或多个实施方式中,成分A可以包含其他结构单元。在一个或多个实施方式中,从缩窄金属氢氧化物粒子的粒度分布的观点和提高电池特性的观点出发,构成作为成分A的共聚物的全部结构单元中的结构单元a1和结构单元a2的合计量优选为90摩尔%以上,更优选为95摩尔%以上,进一步优选为100摩尔%。

[0032] 从共沉淀物的分散性的观点、缩窄金属氢氧化物粒子的粒度分布的观点和提高电池特性的观点出发,成分A中的结构单元a1与结构单元a2的摩尔比(a1/a2)优选为74/26~91/9,更优选为74/26~90/10,进一步优选为80/20~88/12,更进一步优选为82/18~88/12。

[0033] 在一个或多个实施方式中,分散剂(成分A)可以被铵(盐)或有机胺(盐)中和。作为用于中和的铵(盐)或有机胺(盐)的具体例,可举出选自氨水溶液、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三丁胺和四甲基氢氧化铵以及它们的盐中的至少1种。成分A的中和度没有特别限定,从共沉淀物的分散性的观点、缩窄金属氢氧化物粒子的粒度分布的观点和提高电池特性的观点出发,相对于成分A中所含的能够中和的官能团(例如羧基)100摩尔%,优选为50摩尔%~200摩尔%。中和度例如可以通过pH测定来算出。

[0034] 需要说明的是,此处使用的中和剂与成分C不同,不包括在成分C中。

[0035] 分散剂(成分A)的制造方法可以不特别限定,例如可通过使(甲基)丙烯酸与不饱和二元酸或其酸酐进行聚合反应而得到。聚合反应中可以使用公知的聚合引发剂、链转移剂等。作为聚合引发剂,例如可举出过氧化氢等。作为链转移剂,例如可举出过氧化氢、巯基乙醇、异丙醇、巯基丙酸、四氯化碳等。

[0036] 从缩窄金属氢氧化物粒子的粒度分布的观点和提高电池特性的观点出发,分散剂(成分A)的重均分子量优选为25000以上,更优选为30000以上,进一步优选为35000以上,并且,优选为60000以下,更优选为58000以下,进一步优选为56000以下,更进一步优选为50000以下,更进一步优选为45000以下。更具体而言,成分A的重均分子量优选为25000以上且60000以下,更优选为30000以上且58000以下,进一步优选为35000以上且56000以下,更进一步优选为35000以上且50000以下,更进一步优选35000以上且45000以下。成分A的重均分子量例如可以通过实施例记载的方法测定。

[0037] 从共沉淀物的分散性的观点、缩窄金属氢氧化物粒子的粒度分布的观点和提高电池特性的观点出发,分散剂(成分A)的分子中的平均羧酸浓度(摩尔当量/kg)优选为14.0摩尔当量/kg以上,更优选为14.1摩尔当量/kg以上,进一步优选为14.2摩尔当量/kg以上,另外,从相同的观点和分散剂的制造的观点出发,优选为16.0摩尔当量/kg以下,更优选为

15.5摩尔当量/kg以下,进一步优选为15.0摩尔当量/kg以下。更具体而言,成分A的分子中的平均羧酸浓度优选为14.0摩尔当量/kg以上且16.0摩尔当量/kg以下,更优选为14.0摩尔当量/kg以上且15.5摩尔当量/kg以下,进一步优选为14.1摩尔当量/kg以上且15.0摩尔当量/kg以下,更进一步优选14.2摩尔当量/kg以上且15.0摩尔当量/kg以下。

[0038] 分散剂(成分A)的分子中的平均羧酸浓度(摩尔当量/kg)可以根据分散剂的制造中使用的(甲基)丙烯酸和不饱和二元酸的量通过计算来求出。需要说明的是,在使用(甲基)丙烯酸的盐、不饱和二元酸的盐、不饱和二元酸的酸酐的情况下,换算成羧酸进行计算。

[0039] 在工序(1)中,从缩窄金属氢氧化物粒子的粒度分布的观点和提高电池特性的观点出发,分散剂(成分A)的配合量在将成分A、成分B、成分C、水性介质和其他成分混合而得到的混合水溶液中优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,并且,从防止因过量的分散剂的存在而导致金属元素的盐凝聚的观点出发,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%以下。更具体而言,成分A的配合量优选为0.01质量%以上且5质量%以下,更优选为0.05质量%以上且3质量%以下,进一步优选为0.1质量%以上且1质量%以下。在成分A为2种以上的组合的情况下,成分A的配合量为它们的合计配合量。另外,成分A的配合量是换算成酸的配合量。

[0040] <盐(成分B)>

[0041] 工序(1)中混合的盐(成分B)是包含选自镍(Ni)、钴(Co)、锰(Mn)和铝(Al)中的至少1种金属元素的盐。作为盐,可举出硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐、盐酸盐、乙酸盐等,从容易控制共沉淀物的粒径的观点出发,优选选自硫酸盐、碳酸盐和硝酸盐中的1种以上。

[0042] 从容易控制共沉淀物的粒径的观点出发,优选选自Ni、Co、Mn和Al中的至少1种的硫酸盐、碳酸盐和硫酸盐,更优选选自Ni、Co、Mn和Al中的至少1种的硫酸盐。成分B可以为1种,也可以为2种以上的组合。

[0043] 作为Ni的硫酸盐,例如可举出硫酸镍(II)无水物、硫酸镍(II)·六水合物、硫酸镍(II)·七水合物等。

[0044] 作为Co的硫酸盐,例如可举出硫酸钴(II)无水物、硫酸钴(II)一水合物、硫酸钴(II)·七水合物等。

[0045] 作为Mn的硫酸盐,例如可举出硫酸锰(II)无水物、硫酸锰(II)一水合物、硫酸锰(II)四水合物、硫酸锰(II)·五水合物、硫酸锰(II)·七水合物等。

[0046] 作为Al的硫酸盐,例如可举出硫酸铝(III)无水物、硫酸铝(III)·十六水合物等。

[0047] 作为盐(成分B)的一个实施方式,从提高电池特性的观点出发,优选包含Ni盐、Co盐和Al盐。即,工序(1)中得到的金属氢氧化物优选为包含Ni、Co和Al的3元系氢氧化物。

[0048] 从提高电池特性的观点出发,盐(成分B)中所含的Ni的比例相对于成分B中所含的Ni、Co、Mn和Al的合计摩尔量以摩尔比计优选为0.5~0.9,更优选为0.6~0.9,进一步优选为0.7~0.9。

[0049] 在工序(1)中,从粒度分布的控制和生产性的观点出发,盐(成分B)的配合量在将成分A、成分B、成分C、水性介质和其他成分混合而得到的混合水溶液中优选为5.0质量%以上,更优选为8.0质量%以上,进一步优选为10.0质量%以上,并且,优选为30.0质量%以下,更优选为20.0质量%以下,进一步优选为17.5质量%以下。更具体而言,成分B的配合量优选为5.0质量%以上且30.0质量%以下,更优选为8.0质量%以上且20.0质量%以下,进

一步优选为10.0质量%以上且17.5质量%以下。在成分B为2种以上的组合的情况下,成分B的配合量是指它们的合计配合量。

[0050] 在工序(1)中,从共沉淀物的分散性的观点、缩窄金属氢氧化物粒子的粒度分布的观点和提高电池特性的观点出发,将成分A、成分B、成分C、水性介质和其他成分混合而得到的混合水溶液中的分散剂(成分A)与盐(成分B)的质量比(A/B)优选为0.1/100以上,更优选为0.5/100以上,进一步优选为1.0/100以上,并且,优选为5.0/100以下,更优选为4.0/100以下,进一步优选2.0/100以下。更具体而言,质量比A/B优选为0.1/100以上且5.0/100以下,更优选为0.5/100以上且4.0/100以下,进一步优选1.0/100以上且2.0/100以下。

[0051] <碱(成分C)>

[0052] 作为在工序(1)中混合的碱(成分C),例如可举出氨、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等。成分C可以单独使用1种,也可以并用2种以上。成分C的配合量考虑到成分A的配合量、将各成分混合而得到的混合水溶液的pH等适当设定即可。具体而言,从容易控制共沉淀物的粒径的观点出发,成分C的配合量优选为4.0质量%以上,更优选为6.0质量%以上,进一步优选为7.0质量%以上,从相同的观点出发,优选为25.0质量%以下,更优选为16.0质量%以下,进一步优选为12.0质量%以下。更具体而言,成分C的配合量优选为4.0质量%以上且25.0质量%以下,更优选为6.0质量%以上且16.0质量%以下,进一步优选为6.0质量%以上且12.0质量%以下。

[0053] <水性介质>

[0054] 作为在工序(1)中混合的水性介质,例如可举出离子交换水、蒸馏水、超纯水等水。

[0055] <其他成分>

[0056] 作为在工序(1)中可以混合的其他成分,可举出成分A的中和剂、除成分B以外的盐、pH调节剂等。作为成分A的中和剂,例如可举出氨水。

[0057] 在工序(1)中,从容易使共沉淀物析出的观点出发,将成分A、成分B、成分C、水性介质和根据需要的任意成分混合而得到的混合水溶液的温度优选为5~90℃,更优选为20℃~80℃,进一步优选为25℃~70℃,更进一步优选30℃~65℃。

[0058] 在一个或多个实施方式中,工序(1)可以进一步包括对析出的金属氢氧化物进行过滤清洗的工序和对清洗后的金属氢氧化物进行干燥的工序。

[0059] 作为过滤方法,例如可举出加压过滤、减压过滤、旋转过滤、离心分离、压滤、错流过滤等。

[0060] 作为清洗方法,从除去金属氢氧化物中所含的杂质的观点出发,例如用水,优选离子交换水进行清洗。

[0061] 作为干燥条件,例如,干燥温度可以设为30℃~100℃,干燥时间可以设为1小时~30小时。

[0062] 从提高电池特性的观点出发,工序(1)中得到的金属氢氧化物的比表面积优选为0.05m²/g以上,更优选为0.1m²/g以上,进一步优选为0.2m²/g以上,并且,优选为1.5m²/g以下,更优选为1.3m²/g以下,进一步优选为1.0m²/g以下,更进一步优选为0.8m²/g以下。更具体而言,金属氢氧化物的比表面积优选为0.05m²/g以上且1.5m²/g以下,更优选为0.1m²/g以上且1.3m²/g以下,进一步优选为0.1m²/g以上且1.0m²/g以下,更进一步优选为0.2m²/g以上且0.8m²/g以下。在本公开中,金属氢氧化物的比表面积可以使用BET法进行测定,具体而

言,可以使用实施例中进行记载的方法进行测定。

[0063] 从提高电池特性的观点出发,工序(1)中得到的金属氢氧化物的体积平均粒径(D50)优选为1 μ m以上,更优选为5 μ m以上,进一步优选为8 μ m以上,并且,优选为20 μ m以下,更优选为15 μ m以下,进一步优选为11 μ m以下。更具体而言,金属氢氧化物的体积平均粒径(D50)优选为1 μ m以上且20 μ m以下,进一步优选为5 μ m以上且15 μ m以下,更进一步优选为8 μ m以上且11 μ m以下。在本公开中,体积平均粒径(D50)是通过激光衍射散射法测定的体积平均粒径,是指在将以体积基准求出的粒度分布的总体积设为100%的累积体积分布曲线中,累积体积成为50%的点的粒径。体积平均粒径(D50)可以使用激光衍射/散射式粒径分布测定装置进行测定,具体而言,可以利用实施例中进行记载的方法进行测定。

[0064] 从提高电池特性的观点出发,工序(1)中得到的金属氢氧化物通过激光衍射散射法测定的粒度分布优选窄(尖锐)。即,金属氢氧化物粒子在通过激光衍射散射法测定的粒度分布中,将从粒径小的一侧起体积累积相当于10%的粒径设为D10,将从粒径小的一侧起体积累积相当于50%的粒径设为D50,将从粒径小的一侧起体积累积相当于90%的粒径设为D90时,通过式:(D90-D10)/D50算出的值优选为1以下,更优选为0.9以下,进一步优选为0.8以下。

[0065] 在本公开中,通过式(D90-D10)/D50算出的值表示粒径的偏差。如果该数值超过1,则表示为粒度分布宽的状态,存在微粒或粗大粒子,如果该数值为1以下,则表示为粒度分布窄的状态(尖锐),微粒、粗大粒子的混入少。粒径D10和D90可以使用激光衍射/散射式粒径分布测定装置进行测定,具体而言,可以利用实施例中进行记载的方法进行测定。

[0066] [工序(2):烧制]

[0067] 工序(2)是对包含工序(1)中得到的金属氢氧化物和锂化合物的混合物进行烧制,得到锂金属复合氧化物的工序。

[0068] 作为工序(2)中使用的锂化合物,可举出氢氧化锂、碳酸锂等。

[0069] 在工序(2)的混合物中,从化合物的稳定性的观点出发,锂化合物中所含的Li的摩尔量相对于金属氢氧化物中所含的Ni、Co、Mn和Al的合计摩尔量之比(混合比)优选为0.80以上,更优选为0.90以上,进一步优选为0.95以上,另外,优选为1.20以下,更优选为1.10以下,进一步优选为1.05以下。更具体而言,锂化合物中所含的Li的摩尔量相对于金属氢氧化物中所含的Ni、Co、Mn和Al的合计摩尔量之比(混合比)优选为0.80以上且1.20以下,更优选为0.90以上且1.10以下,进一步优选为0.95以上且1.05以下。

[0070] 作为工序(2)的烧制条件,从促进晶化反应的观点出发,烧制温度优选为650 $^{\circ}$ C~1000 $^{\circ}$ C,更优选为700 $^{\circ}$ C~950 $^{\circ}$ C,进一步优选为750 $^{\circ}$ C~900 $^{\circ}$ C。从晶化反应的完成和生产性的观点出发,烧制时间优选为3小时~20小时,更优选为5小时~15小时,进一步优选为6小时~12小时。

[0071] 作为工序(2)中得到的锂金属复合氧化物(正极活性物质),例如可举出式(I)所示的化合物。

[0072] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{M}_e\text{O}_{2+a} \cdots$ (I)

[0073] 式(I)中,a、b、c、d、e、 α 满足 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq e \leq 1$ 、 $b+c+d+e=1$ 、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ 。从提高电池特性的观点出发,b优选 $0.5 \leq b \leq 0.9$,更优选 $0.6 \leq b \leq 0.9$,进一步优选 $0.7 \leq b \leq 0.9$ 以下。

[0074] 式(I)中,M为选自F、P、Mg、Ca、Ba、Sr、Al、Cr、Fe、Ti、Zr、Y、Nb、Mo、Ta、W、Ce和La中的至少1种。从提高锂离子二次电池的放电容量的观点出发,M优选为选自F、Mg、Al、Cr、Fe、Ti和Zr中的1种以上,更优选Al。

[0075] 作为工序(2)中得到的锂金属复合氧化物(正极活性物质)的具体例,例如可举出 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 等。

[0076] [锂离子电池用正极]

[0077] 本公开在另一方式中涉及一种锂离子二次电池用正极,其包含正极集电体和在上述正极集电体上形成的复合材料层,上述复合材料层包含通过本公开的制造方法制造的正极活性物质、和粘结剂。上述复合材料层可以根据需要含有导电材料、增稠剂等任意成分。

[0078] 作为正极集电体,例如可举出铜箔、铝箔、不锈钢箔等金属箔。

[0079] 粘结剂发挥将活性物质连结到集电体的表面的作用。作为粘结剂,可以使用公知的粘结剂,具体而言,可举出聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、聚合物粒子等。

[0080] 导电材料用于有效地进行充放电反应,提高导电性。作为导电材料,例如可举出乙炔黑、科琴黑、石墨等碳材料。

[0081] 作为增稠剂,例如可举出增粘多糖类、海藻酸、羧甲基纤维素、淀粉、聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮等。

[0082] 本公开的正极例如可以通过在正极集电体上涂布包含由本公开的制造方法得到的正极活性物质、导电材料和粘结剂的混合物后,进行干燥而得到。

[0083] 因此,本公开在另一方式中涉及一种锂离子二次电池用正极的制造方法,其包括下述工序(3)和(4)。

[0084] (3)将通过本公开的制造方法得到的锂离子二次电池用正极活性物质、导电材料和粘结剂混合而得到正极复合材料糊剂的工序。

[0085] (4)在正极集电体涂覆正极复合材料糊剂的工序。

[0086] [锂离子二次电池]

[0087] 本公开在一个方式中涉及一种锂离子二次电池,其包含本公开的正极。作为本公开的锂离子二次电池的一个实施方式,可举出具有本公开的正极、负极、电解液和间隔件的锂离子二次电池。负极、电解液和间隔件可以不特别限定,可以使用公知的负极、电解液和间隔件。

[0088] 关于上述实施方式,本发明进一步公开以下的实施方式。

[0089] <1>一种锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,所述包含锂离子二次电池用正极活性物质由锂金属复合氧化物构成,所述制造方法包括下述工序(1)和(2)。

[0090] (1)将分散剂(成分A)、选自镍、钴、锰和铝中的至少1种金属元素的盐(成分B)、碱(成分C)和水性介质混合,使包含选自镍、钴、锰和铝中的至少1种金属元素的金属氢氧化物以共沉淀物的形式析出的工序,所述分散剂(成分A)是包含源自(甲基)丙烯酸的结构单元a1和源自不饱和二元酸或其酸酐的结构单元a2的共聚物。

[0091] (2)对包含工序(1)中得到的金属氢氧化物和锂化合物的混合物进行烧制,得到锂金属复合氧化物的工序。

[0092] <2>根据<1>所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其包括下述工序(1)和(2)。

[0093] (1) 将分散剂(成分A)、选自镍、钴、锰和铝中的至少1种金属元素的盐(成分B)、碱(成分C)和水性介质混合,使包含选自镍、钴、锰和铝中的至少1种金属元素的金属氢氧化物以共沉淀物的形式析出的工序,所述分散剂(成分A)是包含源自(甲基)丙烯酸的结构单元a1和源自选自马来酸、富马酸、衣康酸和马来酸酐中的1种以上的结构单元a2、构成共聚物的全部结构单元中的结构单元a1和结构单元a2的合计量为90摩尔%以上、重均分子量为25000以上且60000以下、平均羧酸浓度为14.0摩尔当量/kg以上且16.0摩尔当量/kg以下的共聚物。

[0094] (2) 对包含工序(1)中得到的金属氢氧化物和锂化合物的混合物进行烧制,得到锂金属复合氧化物的工序。

[0095] <3>根据<1>或<2>中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其包括下述工序(1)和(2)。

[0096] (1) 将0.01质量%以上且5质量%以下的分散剂(成分A)、5.0质量%以上且30.0质量%以下的选自镍、钴、锰和铝中的至少1种的选自硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐中的1种以上(成分B)、4.0质量%以上且25.0质量%以下的选自氨、氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的1种以上碱剂(成分C)、以及水性介质在5℃以上且90℃以下混合,使包含选自镍、钴、锰和铝中的至少1种金属元素、体积平均粒径(D50)为1μm以上且20μm以下、比表面积为0.1m²/g以上且1.3m²/g以下的金属氢氧化物以共沉淀物的形式析出的工序,所述分散剂(成分A)是包含源自(甲基)丙烯酸的结构单元a1和源自选自马来酸、富马酸、衣康酸和马来酸酐中的1种以上的结构单元a2、构成共聚物的全部结构单元中的结构单元a1和结构单元a2的合计量为90摩尔%以上、重均分子量为25000以上且60000以下、平均羧酸浓度为14.0摩尔当量/kg以上且16.0摩尔当量/kg以下的共聚物。

[0097] (2) 对包含工序(1)中得到的金属氢氧化物和锂化合物、锂化合物中所含的Li的摩尔量相对于金属氢氧化物中所含的Ni、Co、Mn和Al的合计摩尔量之比为0.80以上且1.20以下的混合物进行烧制,得到锂金属复合氧化物的工序。

[0098] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其包括下述工序(1)和(2)。

[0099] (1) 将0.1质量%以上且1质量%以下的分散剂(成分A)、5.0质量%以上且30.0质量%以下的选自镍、钴、锰和铝中的至少1种的选自硫酸盐、碳酸盐、硝酸盐中的1种以上(成分B)、4.0质量%以上且25.0质量%以下的选自氨、氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾中的1种以上碱剂(成分C)、以及水性介质在20℃以上且80℃以下混合,使包含选自镍、钴、锰和铝中的至少1种金属元素、体积平均粒径(D50)为5μm以上且15μm以下、(D90-D10)/D50为0.8以下、比表面积为0.1m²/g以上且1.0m²/g以下的金属氢氧化物以共沉淀物的形式析出的工序,所述分散剂(成分A)是包含源自(甲基)丙烯酸的结构单元a1和源自选自马来酸、富马酸、衣康酸和马来酸酐中的1种以上的结构单元a2、结构单元a1与结构单元a2的摩尔比为74/26~91/9、构成共聚物的全部结构单元中的结构单元a1和结构单元a2的合计量为90摩尔%以上、重均分子量为30000以上且58000以下、平均羧酸浓度为14.1摩尔当量/kg以上且15.0摩尔当量/kg以下的共聚物。

[0100] (2) 对包含工序(1)中得到的金属氢氧化物和锂化合物、锂化合物中所含的Li的摩尔量相对于金属氢氧化物中所含的Ni、Co、Mn和Al的合计摩尔量之比为0.90以上且1.10以

下的混合物进行烧制,得到锂金属复合氧化物的工序。

[0101] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,成分B的配合量为8.0质量%以上且20.0质量%以下,成分C的配合量为6.0质量%以上且16.0质量%以下。

[0102] <6>根据上述<1>~<5>中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,工序(2)中得到的锂金属复合氧化物(正极活性物质)为式(I)所示的化合物。

[0103] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{M}_e\text{O}_{2+a} \cdots$ (I)

[0104] (式(I)中,a、b、c、d、e、 α 满足 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq e \leq 1$ 、 $b+c+d+e=1$ 、 $-0.2 \leq \alpha \leq 0.2$ 。)

[0105] <7>一种锂离子二次电池用正极的制造方法,其包括下述工序(3)和(4)。

[0106] (3)将通过上述<1>~<6>中任一项所述的制造方法得到的锂离子二次电池用正极活性物质、导电材料和粘结剂混合而得到正极复合材料糊剂的工序。

[0107] (4)在正极集电体涂覆正极复合材料糊剂的工序。

[0108] 实施例

[0109] 以下,通过实施例来说明本公开,但本公开不限于此。

[0110] 1.分散剂(成分A)的制备

[0111] [分散剂A1]

[0112] 在具备搅拌器、温度计、回流冷凝管、氮导入管、滴液漏斗的反应容器中投入马来酸酐78.5g和离子交换水80.0g,加热至55℃后,滴加28质量%的氨水溶液33.9g,制成马来酸铵盐水溶液。此时的马来酸/氨=100/70(摩尔比)。

[0113] 接下来,在氮气流下加热至100℃后,一边维持该温度,一边分别从另外的滴液漏斗用3.5小时滴加80质量%丙烯酸水溶液360.5g和35质量%过氧化氢水溶液209.9g,进行聚合反应。滴加结束后,在100℃下熟化10小时,完成聚合反应。

[0114] 反应结束后,进行冷却,一边保持约40℃一边以pH成为6~8的方式用28质量%氨水溶液中和后,追加离子交换水直至丙烯酸-马来酸共聚物成为40质量%,得到丙烯酸-马来酸共聚物[丙烯酸/马来酸=83/17(摩尔比)]的铵盐(分散剂A1)(中和度100摩尔%)。分散剂A1的重均分子量为40000,平均羧酸浓度为14.7摩尔当量/kg。

[0115] [分散剂A2和A3]

[0116] 以分散剂A2的丙烯酸/马来酸的摩尔比成为80/20,分散剂A3的丙烯酸/马来酸的摩尔比成为91/9的方式适当改变马来酸酐的量、80质量%丙烯酸水溶液的量、35质量%过氧化氢水溶液的量,除此以外,与分散剂A1同样地操作,制备分散剂A2和A3。分散剂A2的重均分子量为39000,平均羧酸浓度为14.8摩尔当量/kg,分散剂A3的重均分子量为33000,平均羧酸浓度为14.3摩尔当量/kg。

[0117] [分散剂A4]

[0118] 在反应容器中不添加马来酸酐,投入离子交换水80.0g,加热至55℃后,加入28质量%氨水溶液33.9g,除此以外,与分散剂A1同样地操作,制备分散剂A4。分散剂A4的重均分子量为26000,平均羧酸浓度为13.9摩尔当量/kg。

[0119] <分散剂的重均分子量的测定>

[0120] 通过GPC(凝胶渗透色谱法),在下述条件下测定分散剂的重均分子量。将结果示于表1。

[0121] 柱:TSK PWXL+G4000PWXL+G2500PWXL(均为东曹株式会社制)

[0122] 柱温:40℃

[0123] 检测器:RI

[0124] 洗脱液:0.2mol/L磷酸缓冲液/乙腈(9/1)

[0125] 流速:1.0mL/min

[0126] 注入量:0.1mL

[0127] 标准:聚乙二醇

[0128] 2.金属氢氧化物粒子的制备

[0129] [实施例1]

[0130] 将分散剂A1(重均分子量40000,浓度40质量%)7.5g与浓度25质量%的氨水149.6g(氨2.2摩尔)混合,制备成分A水溶液。此处使用的氨水为中和剂,不是成分C。

[0131] 作为成分B,将124.6g的硫酸镍 NiSO_4 (换算成镍为0.81摩尔)、35.6g的硫酸钴 CoSO_4 (换算成钴为0.23摩尔)和19.7g的硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (换算成铝为0.12摩尔)以及698g的离子交换水混合,制备成分B水溶液。

[0132] 将固体的氢氧化钠溶解于水中,制备氢氧化钠水溶液(氢氧化钠浓度25质量%)588.8g(氢氧化钠3.68摩尔)作为成分C水溶液。

[0133] 然后,一边使用高速搅拌装置搅拌成分B水溶液,一边向其中添加成分A水溶液,添加成分C水溶液。确认到在所得到的混合水溶液(温度65℃)中产生了共沉淀物后,继续搅拌30分钟。

[0134] 接下来,使用减压过滤器过滤共沉淀物,用水清洗后,在80℃下干燥10小时,得到实施例1的金属氢氧化物粒子(比表面积 $0.3\text{m}^2/\text{g}$)。

[0135] [实施例2]

[0136] 除了使用分散剂A2(重均分子量39000,浓度40质量%)代替分散剂A1以外,与实施例1同样地操作,得到实施例2的金属氢氧化物粒子(比表面积 $0.3\text{m}^2/\text{g}$)。

[0137] [实施例3]

[0138] 除了使用分散剂A3(重均分子量33000,浓度40质量%)代替分散剂A1以外,与实施例1同样地操作,得到实施例3的金属氢氧化物粒子(比表面积 $0.3\text{m}^2/\text{g}$)。

[0139] [比较例1]

[0140] 除了不添加分散剂A1以外,与实施例1同样地操作,得到比较例1的金属氢氧化物粒子(比表面积 $0.2\text{m}^2/\text{g}$)。

[0141] [比较例2]

[0142] 除了使用分散剂A4(重均分子量26000,浓度40质量%)代替分散剂A1以外,与实施例1同样地操作,得到比较例2的金属氢氧化物粒子(比表面积 $0.2\text{m}^2/\text{g}$)。

[0143] <金属氢氧化物粒子的粒径的测定>

[0144] 使用基于动态光散射法的粒度分布测定装置(堀场制作所激光衍射/散射式粒度分布测定装置LA-920)测定金属氢氧化物粒子的粒度分布。测定在室温(25℃)下实施。在测定的粒度分布中,得到从粒径小的一侧起体积累积相当于10%的粒径(D10)、从粒径小的一

侧起体积累积相当于50%的粒径(D50, 体积平均粒径)、从粒径小的一侧起体积累积相当于90%的粒径(D90)。将结果示于表1。

[0145] 另外,各自算出(D90-D10)/D50,将结果示于表1。(D90-D10)/D50的值越小表示粒度分布越尖锐,值越大表示粒度分布越宽。

[0146] <金属氢氧化物粒子的比表面积测定>

[0147] 使用比表面积测定装置(Micromeritics公司制,FlowSorb III2310),通过氮吸附法进行测定。

[0148] 3. 正极活性物质的制备

[0149] 将由干燥后的金属氢氧化物粒子(实施例1~3和比较例1~2)130g和氢氧化锂一水合物58.8g构成的混合物用亨舍尔混合机一边施加剪切力一边进行混合,得到粉体混合物。将粉体混合物在马弗炉中以900℃进行10小时的烧制,得到正极活性物质(锂金属复合氧化物: $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$)。将烧制后的粉末轻轻破碎后,供于电池用评价。

[0150] 4. 粘结剂的制备

[0151] 首先,将MMA(甲基丙烯酸甲酯,和光纯药工业制)74g、EA(丙烯酸乙酯,和光纯药工业制)120g、AA(丙烯酸,和光纯药工业制)6g和离子交换水340g加入到内容量1L的玻璃制4口可分离式烧瓶中,在氮气氛下搅拌一定时间(0.5小时)。然后,将烧瓶内的反应溶液升温至70℃附近后,将在离子交换水10g中溶解了APS(过硫酸铵)1g的聚合引发剂溶液添加到烧瓶内,将烧瓶内的反应溶液在70~75℃附近保持6小时,由此进行聚合、熟化,得到聚合物粒子分散体。其后,将烧瓶内的聚合物粒子分散体冷却至室温(25℃),加入1N的NaOH水溶液29.14g进行中和后,使用200目的滤布除去凝聚物,浓缩至浓度成为40质量%左右,得到作为粘结剂的聚合物粒子分散体。

[0152] 5. 锂离子二次电池用正极的制作

[0153] 将导电材料(乙炔黑,DENKA公司制,“Li-100”)0.33g、1.5质量%的增稠剂(羧甲基纤维素钠,和光纯药公司制)水溶液4.4g和正极活性物质(使用实施例1~3和比较例1~2的金属氢氧化物粒子制备的锂金属复合氧化物)10.23g混合,制备浆料[1]。

[0154] 接下来,将浆料[1]、1.5质量%的羧甲基纤维素钠(和光纯药公司制)2.93g和水1.52g混合,制备浆料[2]。

[0155] 接下来,将浆料[2]与所制备的粘结剂(聚合物粒子分散体)0.83g(换算成固体成分)混合,制备正极复合材料糊剂。正极复合材料糊剂中的各成分的含量(换算成固体成分)为:粘结剂3质量%、正极活性物质93质量%、导电材料3质量%、增稠剂1质量%。各成分的混合使用“脱泡练太郎(ARV-310)”。

[0156] 接下来,在厚度10μm的不锈钢箔(AS ONE制)上以正极容量密度成为1.0mAh/cm²的方式涂覆正极复合材料糊剂,使用真空干燥器在100℃下干燥12小时,制作在集电体上形成有复合材料层正极(实施例1~3和比较例1~2)。

[0157] 6. 纽扣电池的制作

[0158] 将实施例1~3和比较例1~2的正极分别冲切压制直径13mm。然后,在压制后的各正极上配置直径19mm的间隔件[宝泉制]、作为负极的直径15mm且厚度0.5mm的纽扣状的金属锂箔,制作2032型纽扣电池。电解液使用1M的LiPF₆,EC/DEC(体积比)=3/7。

[0159] 7. 电池评价

[0160] 通过以下的充放电试验评价实施例1~3和比较例1~2的充放电特性。

[0161] [充放电试验]

[0162] 使用所制作的纽扣电池,在30℃的环境下进行充放电试验。充电设为以0.1C(第4次循环以后为0.5C)恒流充电至4.2V后,恒压充电10分钟。放电设为以0.1C(第4次循环以后为0.5C)恒流放电至3.0V。将该充放电反复进行50次循环。通过下述式求出容量维持率,按照下述基准进行评价。将结果示于表1。

[0163] 容量维持率(%) = (第50次循环的放电容量) / (第1次循环的放电容量)

[0164] <评价基准>

[0165] A:容量维持率超过95%且为100%以下

[0166] B:容量维持率超过90%且为95%以下

[0167] C:容量维持率超过85%且为90%以下

[0168] D:容量维持率为85%以下

[0169] [表1]

[0170]

表 1				实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
工序 (1)	成分 B 水溶液	硫酸镍 NiSO ₄	含量(g)	124.6	124.6	124.6	124.6	124.6
		硫酸钴 CoSO ₄	含量(g)	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6
		硫酸铝 Al ₂ (SO ₄) ₃	含量(g)	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
		离子交换水	含量(g)	698	698	698	698	698
	成分 A 水溶液	分散剂 A1 (丙烯酸 / 马来酸 摩尔比 83/17、 重均分子量 40000、平均羧酸浓度 14.7 摩尔当量 /kg) (40 质量%)	含量(g)	7.5	0	0	0	0
		分散剂 A2 (丙烯酸 / 马来酸 摩尔比 80/20、 重均分子量 39000、平均羧酸浓度 14.8 摩尔当量 /kg) (40 质量%)	含量(g)	0	7.5	0	0	0
		分散剂 A3 (丙烯酸 / 马来酸 摩尔比 91/9、 重均分子量 33000、平均羧酸浓度 14.3 摩尔当量 /kg) (40 质量%)	含量(g)	0	0	7.5	0	0
		分散剂 A4 (丙烯酸 / 马来酸 摩尔比 100/0、 重均分子量 26000、平均羧酸浓度 13.9 摩尔当量 /kg) (40 质量%)	含量(g)	0	0	0	0	7.5
		氨水 (25 质量%)	含量(g)	149.6	149.6	149.6	149.6	149.6
	成分 C 水溶液	氢氧化钠 (25 质量%)	含量(g)	588.8	588.8	588.8	588.8	588.8
	金属氢氧化物 粒子	粒径 D10 (μm)		5	6	6	6	6
		粒径 D50 (μm)		10	12	12	20	18
		粒径 D90 (μm)		12	15	15	30	28
		(D90 - D10) / D50		0.70	0.75	0.75	1.20	1.22
电池评价	容量维持率		A	B	B	D	C	

[0171] 根据表1的结果可知,实施例1~3的金属氢氧化物粒子具有粒度分布尖锐的粒径。另外,可知实施例1~3的金属氢氧化物粒子的D90的值小,与比较例1~2相比粗大粒子少。

[0172] 另一方面,可知比较例1~2的金属氢氧化物粒子具有粒度分布范围宽(broad)的粒径。另外,可知比较例1~2的金属氢氧化物粒子的D10、D90的值大,微粒和粗大粒子均含

有得较多。

[0173] 并且,可知使用了利用实施例1~3的金属氢氧化物粒子制造的正极活性物质的电池与使用了利用比较例1~2的金属氢氧化物粒子制造的正极活性物质的电池相比,容量维持率高,电池特性提高。

[0174] 产业上的可利用性

[0175] 通过本公开的制造方法得到的正极活性物质作为锂离子二次电池的正极活性物质是有用的。