



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105247711 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201480029878. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 06. 23

H01M 4/525(2006. 01)

H01M 4/505(2006. 01)

(30) 优先权数据

2013-148151 2013. 07. 17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 11. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/066519 2014. 06. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/008582 JA 2015. 01. 22

(71) 申请人 住友金属矿山株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 中山朋子 高木正德 森建作

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

代理人 李英艳 张永康

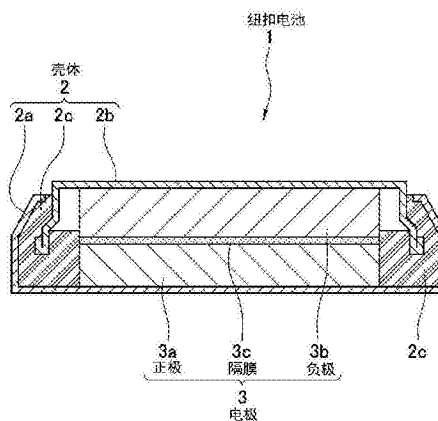
权利要求书2页 说明书22页 附图2页

(54) 发明名称

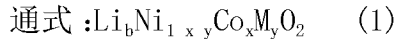
非水电解质二次电池用正极活性物质及其制造方法、以及使用了该非水电解质二次电池用正极活性物质的非水电解质二次电池

(57) 摘要

本发明的目的是提供一种能够兼顾高容量和高输出的非水电解质二次电池用正极活性物质。所述非水电解质二次电池用正极活性物质是由通式 :Li_bNi_{1-x-y}Co_xM_yO₂ (式中, M 表示选自 Al、Ti、Mn 和 W 中的至少一种元素, 而且, 0.95 ≤ b ≤ 1.03、0 < x ≤ 0.15、0 < y ≤ 0.07、x+y ≤ 0.16) 所示的锂镍复合氧化物组成, 该锂镍复合氧化物的特征是, 根据 X 射线衍射的特沃尔德分析所得到的 c 轴的长度为 14.185 埃以上。



1. 一种非水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组成,



在通式(1)中,M表示选自Al、Ti、Mn和W中的至少一种元素, $0.95 \leq b \leq 1.03$, $0 < x \leq 0.15$, $0 < y \leq 0.07$, $x+y \leq 0.16$,

所述锂镍复合氧化物根据X射线衍射的特沃尔德分析所得到的c轴的长度为14.185埃以上。

2. 如权利要求1所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,通过使用扫描电子显微镜进行截面观察测定的所述锂镍复合氧化物的孔隙率为0.5~4%。

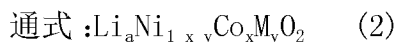
3. 如权利要求1或2所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,根据X射线衍射的特沃尔德分析所得到的3a位点处的锂占有率为97~99%,而且,3b位点处的除锂以外的金属的占有率为98.5~99.5%。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,根据BET法测定的比表面积为0.8~1.5m²/g。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,平均粒径为8~20μm。

6. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,包括下述工序(A)和工序(B),

(A) 制备锂镍复合氧化物的烧成粉末的工序,在该工序中,将镍复合氢氧化物、镍羟基复合氧化物或镍复合氧化物镍和锂化合物进行混合后,以使c轴的长度成为14.185埃以上的方式,在氧化性环境下,在700~780℃的温度范围进行烧成,从而制备由下述通式(2)表示的锂镍复合氧化物的烧成粉末,所述镍复合氢氧化物、镍羟基复合氧化物和镍复合氧化物镍含有钴且含有选自Al、Ti、Mn和W中的至少一种元素,



在通式(2)中,M表示选自Al、Ti、Mn和W中的至少一种元素,而且, $0.98 \leq a \leq 1.11$, $0 < x \leq 0.15$, $0 < y \leq 0.07$, $x+y \leq 0.16$;

(B) 调节锂镍复合氧化物粉末的工序,在该工序中,以使所述锂镍复合氧化物的烧成粉末的量相对于1L水达到700g~2000g的方式形成浆料,并在将该浆料温度保持在10~40℃温度的状态下,对锂镍复合氧化物的烧成粉末进行水洗处理,然后进行过滤、干燥,从而调节锂镍复合氧化物粉末。

7. 如权利要求6所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,所述镍复合氧化物是将镍复合氢氧化物和/或镍羟基复合氧化物在500~750℃温度下进行氧化焙烧而得到。

8. 如权利要求6所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,所述镍复合氢氧化物是通过在经加热的反应槽内的反应溶液中滴加金属化合物的水溶液和含有铵离子供体的水溶液进行配制而成,所述金属化合物的水溶液含有硫酸镍且含有钴以及含有选自Al、Ti、Mn和W中的至少一种元素,

而且,在调节所述镍复合氢氧化物的过程中,对所述反应溶液滴加碱金属氢氧化物的水溶液,以使该反应溶液保持碱性。

9. 如权利要求 8 所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法, 其中, 使用 pH 值以液温 25℃ 为基准计已调节为 11 ~ 13 的碱性水溶液对所述镍复合氢氧化物进行洗净。

10. 如权利要求 6 所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法, 其中, 所述镍羟基氧化物是通过对所述镍复合氢氧化物添加氧化剂而配制。

11. 如权利要求 6 ~ 10 中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法, 其中, 所述锂化合物是选自于由锂的氢氧化物、羟基氧化物、氧化物、碳酸盐、硝酸盐以及卤化物所组成的组中的至少一种。

12. 如权利要求 6 ~ 11 中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法, 其中, 在所述工序 (A) 中, 调节所述镍化合物和所述锂化合物的混合比, 以使所述锂化合物中的锂量相对于所述镍复合氧化物中所有金属元素的总量的摩尔比成为 0.98 ~ 1.11。

13. 如权利要求 6 ~ 12 中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法, 其中, 在所述工序 (B) 中, 将水洗处理时的水洗温度调节成 10 ~ 40℃。

14. 如权利要求 6 ~ 13 中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法, 其中, 在所述工序 (B) 中, 在不含有含碳化合物成分的气体环境下或真空环境下对水洗处理后的烧成粉末进行干燥。

15. 一种非水电解质二次电池, 其是使用权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质制成。

非水电解质二次电池用正极活性物质及其制造方法、以及 使用了该非水电解质二次电池用正极活性物质的非水电解 质二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种非水电解质二次电池用正极活性物质、该非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,以及使用了该非水电解质二次电池用正极活性物质的非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,随着便携式电话、笔记本电脑等小型电子设备的迅速发展,作为可进行充放电的电源,非水电解质二次电池的需求也在快速增加。作为非水电解质二次电池的正极活性物质,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和以锰酸锂 (LiMnO_2) 为代表的锂锰复合氧化物等得到了广泛的使用。

[0003] 然而,钴酸锂存在的问题是,由于储量较少,其价格高昂,而且,含有供应不稳定且价格变动较大的钴作为主要成分。因此,从成本的观点出发,含有价格相对便宜的镍或锰作为主要成分的锂镍复合氧化物或锂锰复合氧化物受到了关注。然而,对锰酸锂而言,虽然其在热稳定性方面比钴酸锂优越,但在充放电容量上,与其他材料相比则非常小,且表示寿命的充放电循环特性也非常短,因此,作为电池而言,其在实用上还存在许多尚待解决的问题。另一方面,由于镍酸锂表现出比钴酸锂更大的充放电容量,因此,人们期待将其作为能够制造价格低廉且能量密度高的电池的正极活性物质。

[0004] 对这种镍酸锂而言,通常通过混合锂化合物和氢氧化镍或羟基氧化镍等镍化合物并进行烧成来制造,其形状或者是一次粒子单分散而成的粉末,或者是作为一次粒子的集合体的具有空隙的二次粒子的粉末,但是,它们的缺陷是充电状态下的热稳定性都不如钴酸锂。即,纯的镍酸锂在热稳定性、充放电循环特性等方面存在问题,不能作为实用电池而使用。这是因为,充电状态下的晶体结构的稳定性比钴酸锂低。

[0005] 因此,为了寻求在充电时锂缺失状态下的晶体结构的稳定性,而且,为了得到具有良好的热稳定性和充放电循环特性的锂镍复合氧化物作为正极活性物质,通常将锂镍复合氧化物中的一部分镍用其他物质取代。例如,对一部分镍使用钴、锰、铁等过渡金属元素,铝、钒、锡等不同的元素进行取代(例如,参见专利文献1)。

[0006] 另外,作为使锂镍复合氧化物的热稳定性得以改善的方法,开发了将烧成后的镍酸锂进行水洗的技术(例如,专利文献2、3)。如果对烧成后的镍酸锂进行水洗,则在用于非水电解质二次电池的情况下,能够得到高容量且具有优越的热稳定性、高温环境下的保存特性的正极活性物质。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平5-242891号公报;

[0010] 专利文献2:日本特开2003-17054号公报;

[0011] 专利文献 3:日本特开 2007-273108 号公报。

发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 然而,在将锂镍复合氧化物中的一部分镍使用其他物质取代的情况下,若进行大量的元素取代(换言之,降低镍的比率的状态),虽然热稳定性变高,但是电池容量降低。

[0014] 另一方面,为防止电池容量降低而进行少量的元素取代(换言之,提高镍的比率的状态)的情况下,不能充分改善其热稳定性。

[0015] 而且,如果镍的比率变高,则存在的问题是,在烧成时容易发生阳离子混合占位(cationmixing),从而难以进行合成。

[0016] 因此,虽然开发了各种使用其他物质取代一部分镍的锂镍复合氧化物,但仍然不能完全符合非水电解质二次电池对于高容量化、高输出化的要求。

[0017] 同样地,即使采取对烧成后的镍酸锂进行水洗的方法,也不能完全符合非水电解质二次电池对于高容量化、高输出化的要求。

[0018] 如上所述,目前尚未得到由在用于非水电解质二次电池时能够完全符合高容量化、高输出化的要求的锂镍复合氧化物组成的正极活性物质,因此人们期待一种满足这种要求的锂镍复合氧化物。

[0019] 鉴于上述观点,本发明的目的在于提供一种非水电解质二次电池用正极活性物质,其能够兼顾高容量和高输出。

[0020] 另外,本发明的目的在于提供一种正极活性物质的制造方法,其即使在工业规模上也能够容易地制造上述正极活性物质。

[0021] 此外,本发明的目的在于提供一种非水电解质二次电池,其采用高容量、高输出且安全性高的上述正极活性物质。

[0022] 解决课题的方法

[0023] (非水电解质二次电池用正极活性物质)

[0024] 第 1 发明的非水电解质二次电池用正极活性物质的特征在于,由通式 $\text{Li}_b\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (式中, M 表示选自 Al、Ti、Mn 和 W 中的至少一种元素,而且, $0.95 \leq b \leq 1.03$ 、 $0 < x \leq 0.15$ 、 $0 < y \leq 0.07$ 、 $x+y \leq 0.16$) 所示的锂镍复合氧化物组成,该锂镍复合氧化物根据 X 射线衍射的特沃尔德(Rietveld)分析所得到的 c 轴的长度为 14.185 埃以上。

[0025] 第 2 发明的非水电解质二次电池用正极活性物质的特征在于,在第 1 发明中,对上述锂镍复合氧化物而言,使用扫描电子显微镜通过截面观察所测定的孔隙率为 0.5 ~ 4%。

[0026] 第 3 发明的非水电解质二次电池用正极活性物质的特征在于,在第 1 或第 2 发明中,根据 X 射线衍射的特沃尔德分析所得到的 3a 位点处的锂的占有率为 97 ~ 99%,而且, 3b 位点处的除锂以外的金属的占有率为 98.5 ~ 99.5%。

[0027] 第 4 发明的非水电解质二次电池用正极活性物质的特征在于,在第 1、第 2 或第 3 发明中,通过 BET 法所测定的比表面积为 $0.8 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

[0028] 第 5 发明的非水电解质二次电池用正极活性物质的特征在于,在第 1 ~ 第 4 发明中的任一项中,平均粒径为 $8 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

[0029] (非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法)

[0030] 第6发明的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法的特征在于,包含下述(A)、(B)工序。

[0031] (A)制备锂镍复合氧化物的烧成粉末的工序,在该工序中,将含有钴以及选自Al、Ti、Mn和W中的至少一种元素以及0.1~0.4质量%的硫酸根的镍复合氢氧化物或镍羟基复合氧化物或镍复合氧化物镍和锂化合物进行混合后,在氧化性环境下,在700~780℃的温度范围内进行烧成,制备下述通式(2)表示的锂镍复合氧化物的烧成粉末。

[0032] 通式: $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (2)

[0033] (式中,M表示选自Al、Ti、Mn和W中的至少一种元素,而且, $0.98 \leq a \leq 1.11$ 、 $0 < x \leq 0.15$ 、 $0 < y \leq 0.07$ 、 $x+y \leq 0.16$)

[0034] (B)调节锂镍复合氧化物粉末的工序,在该工序中,以使所述锂镍复合氧化物的烧成粉末的量相对于1L水达到700g~2000g的方式形成浆料,并在将该浆料温度保持在10~40℃温度的状态下,对锂镍复合氧化物的烧成粉末进行水洗处理,然后进行过滤、干燥,从而调节锂镍复合氧化物粉末。

[0035] 第7发明的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法的特征在于,在第6发明中,所述镍复合氧化物是将镍复合氢氧化物和/或镍羟基复合氧化物在500~750℃温度下进行氧化焙烧而得到的。

[0036] 第8发明的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法的特征在于,在第6发明中,所述镍复合氢氧化物是通过在经过加热后的反应槽内的反应溶液中滴加金属化合物的水溶液和含有铵离子供体的水溶液而配制,所述金属化合物的水溶液含有硫酸镍且含有钴以及选自Al、Ti、Mn和W中的至少一种元素,而且,在调节所述镍复合氢氧化物的过程中,对所述反应溶液滴加碱金属氢氧化物的水溶液,以使该反应溶液保持碱性。

[0037] 第9发明的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法的特征在于,在第8发明中,使用pH值以液温25℃为基准计已调节为11~13的碱性水溶液对所述镍复合氢氧化物进行洗净。

[0038] 第10发明的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法的特征在于,在第6发明中,所述镍羟基氧化物是对所述镍复合氢氧化物添加氧化剂而配制。

[0039] 第11发明的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法的特征在于,在第6~第10发明中的任一项中,所述锂化合物是选自于由锂的氢氧化物、羟基氧化物(oxyhydroxide)、氧化物、碳酸盐、硝酸盐以及卤化物所组成的组中的至少一种。

[0040] 第12发明的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法的特征在于,在第6~第11发明中的任一项中,在所述工序(A)中,调节所述镍化合物和所述锂化合物的混合比,以使所述锂化合物中的锂量相对于所述镍复合氧化物中的所有金属元素总量的摩尔比达到0.98~1.11。

[0041] 第13发明的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法的特征在于,在第6~第12发明中的任一项中,在所述工序(B)中,将水洗处理时的水洗温度调节成10~40℃。

[0042] 第14发明的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法的特征在于,在第6~第13发明中任一项所述的(B)工序中,在不含有含碳化合物成分的气体环境下或真空

环境下对经水洗处理后的烧成粉末进行干燥。

[0043] (非水电解质二次电池用正极活性物质)

[0044] 第 15 发明的非水电解质二次电池的特征在于,其是使用第 1~第 5 发明中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质制成。

[0045] 发明效果

[0046] (非水电解质二次电池用正极活性物质)

[0047] 根据第 1 发明,在作为非水电解质二次电池的正极活性物质使用的情况下,能够实现高容量、高输出以及高安全性。

[0048] 根据第 2 发明,能够使电解液充分浸透至二次粒子内部的一次粒子表面,而且,能够进一步提高电池容量、输出特性。

[0049] 根据第 3 发明,锂镍复合氧化物不会发生阳离子混合占位,成为结晶性高的状态,能够得到高的充放电容量、输出特性。

[0050] 根据第 4 发明,能够在保持高电池容量、高输出特性的同时,进一步提高电池的安全性。

[0051] 根据第 5 发明,能够在保持高电池容量、高输出特性的同时,提高电池正极的填充性。

[0052] (非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法)

[0053] 根据第 6 发明,即使具有较高的镍比率,根据 X 射线衍射的特沃尔德分析所得到的 c 轴的长度也为 14.185 埃以上,从而能够制造孔隙率为 0.5~4%的锂镍复合氧化物。由此,在将锂镍复合氧化物作为正极活性物质使用的情况下,能够保持热稳定性,而且,由于锂离子的脱嵌变得容易,从而能够实现高容量化、高输出。

[0054] 根据第 7 发明,在制造锂镍复合氧化物时,能够使锂镍复合氧化物中的锂和除锂以外的金属的组成比稳定。因此,在将锂镍复合氧化物作为正极活性物质使用的情况下可实现高容量化和高输出。

[0055] 根据第 8 发明,由于形成堆积密度较高的粉末,因此在进行水洗处理后,制造比表面积较小的锂镍复合氧化物变得更容易。

[0056] 根据第 9 发明,可容易地调节镍复合氢氧化物中所含硫酸根的含量,从而能够容易地控制锂镍复合氧化物的结晶性、孔隙率。

[0057] 根据第 10 发明,由于成为堆积密度较高的粉末,因此在进行水洗处理后,制造比表面积较小的锂镍复合氧化物变得更容易。

[0058] 根据第 11 发明,由于烧成后没有杂质残留,因此在用作正极时,能够控制正极的电阻值较低。

[0059] 根据第 12 发明,由于能够使烧成粉末的结晶性提高,且能够抑制粒子表面的剩余锂化合物,因此,能够得到高容量且高输出的电池。

[0060] 根据第 13 发明,由于能够抑制水洗时的锂溶出,因此,能够兼顾高容量和高输出,以及较高的安全性。

[0061] 根据第 14 发明,由于能够充分降低锂镍复合氧化物的含水率,因此,在作为非水电解质二次电池的正极活性物质使用的情况下,能够抑制由于水分导致的气体产生。

[0062] (非水电解质二次电池)

[0063] 根据第 15 发明,由于使用第 1 ~ 第 4 发明中任一项的正极活性物质,因此能够在保持高容量且高安全性的同时,使循环特性提高。

附图说明

[0064] 图 1 是电池评价中使用的纽扣电池 1 的概略截面图。

[0065] 图 2 是阻抗评价的测定例和解析时使用的等效电路的概略说明图。

具体实施方式

[0066] 对本发明的非水电解质二次电池用正极活性物质而言,在其作为二次电池的正极活性物质使用的情况下,能够实现二次电池的高容量、高输出,以及高安全性。

[0067] 具体而言,对本发明的非水电解质二次电池用正极活性物质而言,即使具有较高的镍比率,也能够调节根据 X 射线衍射的特沃尔德分析所得到的 c 轴的长度,从而能够保持作为正极活性物质使用的情况下的热稳定性等,此外,通过控制锂镍复合氧化物粒子的孔隙率以提高锂离子脱嵌的容易性,由此,能够实现高容量化、高输出化。

[0068] 例如,在将本发明的非水电解质二次电池用正极活性物质作为 C2032 型纽扣电池的正极活性物质使用的情况下,能够制成可获得 205mAh/g 以上的高容量的同时,可获得高输出的非水电解质二次电池。即,本发明的正极活性物质作为非水电解质二次电池用正极活性物质是优越的。

[0069] 下面,针对本发明的非水电解质二次电池用正极活性物质进行详细说明。

[0070] (非水电解质二次电池用正极活性物质)

[0071] 本发明的非水电解质二次电池用正极活性物质(以下,简称为本发明的正极活性物质)是由下述通式(1)所示的锂镍复合氧化物组成的正极活性物质,其特征在于,X 射线衍射的特沃尔德分析所得到的 c 轴的长度为 14.185 埃以上,通过使用扫描电子显微镜进行截面观察所测定的孔隙率为 0.5 ~ 4%。

[0072] 通式: $\text{Li}_b\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (1)

[0073] (式中, M 表示选自 Al、Ti、Mn 和 W 中的至少一种元素,而且, $0.95 \leq b \leq 1.03$ 、 $0 < x \leq 0.15$ 、 $0 < y \leq 0.07$ 、 $x+y \leq 0.16$)

[0074] (Ni 含量)

[0075] 本发明的正极活性物质是六方晶系结构的锂镍复合氧化物,在上述通式中,表示镍(Ni)的含量的 $1-x-y$ 是在 0.84 以上。

[0076] 对本发明的正极活性物质中的镍的含量的上限没有特别限定。然而,镍的含量越多,在作为正极活性物质而使用的情况下可实现高容量化,但是,如果镍的含量变得过高,则不能获得充分的热稳定性,或者,在烧成时,阳离子混合占位的发生变得更容易。

[0077] 相反,如果镍的含量变少,则容量下降,如果变成小于 0.84,即使提高正极的填充性,也会发生无法充分获得单位电池容积的容量等问题。

[0078] 因此,在本发明的正极活性物质中,镍的含量优选设为 0.84 以上且 0.98 以下,更优选设为 0.845 以上且 0.950 以下,进一步优选设为 0.85 以上且 0.95 以下。

[0079] (Co 含量)

[0080] 本发明的正极活性物质含有钴(Co)。通过含有钴,能够改善正极活性物质的循环

特性。

[0081] 在本发明的正极活性物质中,通过增加钴的含量,能够改善正极活性物质的循环特性,然而,如果钴的含量高于 0.15,则难以实现正极活性物质的高容量化。

[0082] 因此,为了提高本发明的正极活性物质的循环特性的同时实现高容量化,将钴的含量(上述通式中的 x) 设为 $0 < x \leq 0.15$ 。

[0083] 另一方面,如果钴的含量过于少,即便含有钴也可能无法充分改善循环特性,因此,本发明的正极活性物质中的钴含量 x 更优选为 $0.03 \leq x \leq 0.15$,进一步优选为 $0.05 \leq x \leq 0.12$ 。

[0084] (添加元素的含量)

[0085] 对本发明的正极活性物质而言,为获得改善电池特性的效果,可使其含有除钴以外的其他元素。

[0086] 例如,作为添加元素(上述通式中的 M),如果添加选自 Al、Ti、Mn 和 W 中的至少一种添加元素,则可改善热稳定性等电池特性。

[0087] 对本发明的正极活性物质中的添加元素的添加量而言,如果添加元素的添加量(上述通式中的 y) 高于 0.07,则难以实现正极活性物质的高容量化。在不添加添加元素的情况下,不能获得改善电池特性的效果,因此,为了充分获得电池特性的改善效果,优选将添加元素的添加量设为 0.01 以上。

[0088] 因此,为了改善本发明的正极活性物质的电池特性的同时实现高容量化, $0 < y \leq 0.07$,更优选 $0.01 \leq y \leq 0.05$ 。

[0089] (锂含量)

[0090] 本发明的正极活性物质中的锂(Li)的含量(上述通式中的 b) 为 0.95 以上且 1.03 以下。

[0091] 如果锂的含量低于 0.95,则在层状化合物的锂层中混入 Ni 等金属元素,从而使锂的嵌入和脱嵌的性能降低,因此,电池容量降低,同时输出特性变差。另一方面,即使锂的含量超过 1.03,由于层状化合物的金属层中混入了锂,也会造成电池容量下降。

[0092] 因此,对本发明的正极活性物质中的锂的含量而言,为保持电池容量及输出特性, $0.95 \leq b \leq 1.03$,更优选 $0.95 \leq b \leq 1.01$ 。

[0093] (c 轴长度)

[0094] 此处,如上所述,在本发明的正极活性物质中,镍的含量为 0.84 以上,优选是 0.98 以下,具有非常高的镍含量。如上所述,如果镍的含量高,则会产生热稳定性降低等问题,因此,通常调节镍的含量使其低于 0.84(通常为 0.80 左右)。

[0095] 然而,在本发明的正极活性物质中,对晶体进行 X 射线衍射的特沃尔德分析,并将得到的 c 轴长度设为合适的长度,由此,能够获得如上所述的高的镍含量。

[0096] 即,在本发明的正极活性物质中,对其晶体进行 X 射线衍射的特沃尔德分析,并将得到的 c 轴长度(以下,简称为 c 轴长度) 设为 14.185 埃以上,由此,可获得高的镍含量。

[0097] 另外,在如本发明的正极活性物质这样的六方晶系的锂镍复合氧化物的情况下,c 轴长度对从晶体中嵌入和脱嵌锂的性能产生影响。通常情况下,通过 c 轴变长,锂层的层间距离增加,因此,从晶体中嵌入和脱嵌锂的性能增强,如果将这种锂镍复合氧化物用作正极活性物质,则可得到高容量且高输出的正极活性物质。

[0098] 另一方面,如果 c 轴长度变短,则从晶体中嵌入和脱嵌锂的性能降低,因此,在作为正极活性物质使用的情况下,锂镍复合氧化物的容量降低,输出也变低。另外,由阳离子混合占位导致结晶性降低,因此,循环特性、热稳定性也变差。例如,在 c 轴的长度低于 14.185 埃的情况下,从晶体中嵌入和脱嵌锂的性能降低,因此,会产生电池容量、输出特性的降低。

[0099] 如上所述,对本发明的正极活性物质而言,由于 c 轴长度达到 14.185 埃以上,因此从晶体中嵌入和脱嵌锂的性能增强,得到高容量且高输出的正极活性物质。

[0100] 即,对本发明的正极活性物质而言,c 轴长度达到 14.185 埃以上,因此,伴随镍含量的增加,能够实现高容量化,同时,由于增大了 c 轴长度,还能够实现高容量化和高输出化。

[0101] 此外,对 c 轴长度的上限没有特别限定,但是,优选其是 14.205 埃以下。即,在本发明的正极活性物质中,c 轴长度优选是 14.185 埃以上且 14.205 埃以下,更优选是 14.185 埃以上且 14.203 埃以下,如果将 c 轴长度设为 14.185 埃以上且 14.200 埃以下,则由于结晶性更高,使高容量化和热稳定性得以提高,根据这一观点是更加优选的。如果 c 轴长度过长,则结晶性降低,从而可能无法获得充分的电池特性。

[0102] (孔隙率)

[0103] 本发明的正极活性物质是由二次粒子构成,该二次粒子是通过锂镍复合氧化物的一次粒子凝集而构成的。使用扫描电子显微镜对该二次粒子进行截面观察,由此测定的孔隙率优选为 0.5 ~ 4%。通过采用凝集粒子结构,对于因与电解液接触所引起的锂的嵌入和脱嵌而言,由于其在一次粒子的表面产生,因此,不仅在由一次粒子凝集所构成的二次粒子的外表面、而且在二次粒子的表面附近和内部空隙、进而在不完整的晶界上其也有发生。在正极活性物质中,可能含有极少量的作为单独粒子的微细的一次粒子,但是,大部分则是由二次粒子构成,如果仅仅是二次粒成为所述凝集粒子结构时,则不能充分和电解液接触。因此,通过控制二次粒子的所述孔隙率,能够使电解液充分浸透至二次粒子内部的一次粒子表面,从而能够进一步提高电池容量、输出特性。

[0104] 当孔隙率低于 0.5% 时,可能无法通过充分与电解液接触而使电解液浸透二次粒子内部,另一方面,如果孔隙率大于 4%,则与电解液的接触变得过多,可能导致热稳定性下降。

[0105] 此处,能够使用扫描电子显微镜观察所述二次粒子的任意截面,并通过图像分析来测定孔隙率。

[0106] 例如,将多个二次粒子嵌入树脂等中,通过截面抛光器处理等设置成可对粒子截面进行观察的状态后,使用图像分析软件:WinRoof 6.1.1 等,对于任意 20 个以上的二次粒子,将二次粒子的孔隙部分设为黑色,将二次粒子轮廓内的致密部分设为白色,测定全部粒子的总面积,并通过计算 [黑色部分 / (黑色部分 + 白色部分)] 的面积比来求出孔隙率。

[0107] (位点占有率)

[0108] 对本发明的正极活性物质而言,根据 X 射线衍射的特沃尔德分析所得到的 3a 位点上的锂 (Li) 的占有率优选为 97 ~ 99%、3b 位点上的除锂以外的金属的占有率优选为 98.5 ~ 99.5%。

[0109] 通过将 3a 位点和 3b 位点的占有率设定在上述范围内,锂镍复合氧化物不会发生

阳离子混合占位, 结晶性达到较高状态, 从而获得高的充放电容量、输出特性。另一方面, 如果占有率超出上述范围, 则结晶性降低, 本来应由锂占有的 3a 位点上混入了大量除锂以外的金属, 而且, 所述金属对锂移动的妨碍或者混入在 3b 位点上的锂的失活的影响变得显著, 电池特性下降。

[0110] (比表面积)

[0111] 对本发明的正极活性物质而言, 根据 BET 法测定的比表面积优选是 $0.8 \sim 1.5 \text{m}^2/\text{g}$ 。由此, 可与电解液充分接触, 从而获得较高的充放电容量、输出特性。另一方面, 如果比表面积不足 $0.8 \text{m}^2/\text{g}$, 则不再能与电解液充分接触, 可能导致电池特性降低。另外, 如果比表面积超过 $1.5 \text{m}^2/\text{g}$, 则热稳定性可能下降。

[0112] (平均粒径)

[0113] 对本发明的正极活性物质而言, 其平均粒径优选是 $8 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

[0114] 如果平均粒径不足 $8 \mu\text{m}$, 则将其作为电池的正极活性物质使用时, 其在正极中的充填性下降, 从而可能使单位体积的电池容量下降。

[0115] 另一方面, 如果平均粒径大于 $20 \mu\text{m}$, 则正极活性物质和电池的电解液的接触面积减小, 可能产生电池容量、输出特性的降低。

[0116] 因此, 为使本发明的正极活性物质在保持电池容量、输出特性的同时, 提高其在正极中的填充性, 其平均粒径优选是 $8 \sim 20 \mu\text{m}$, 更优选是 $8 \sim 17 \mu\text{m}$ 。

[0117] (非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法)

[0118] 下面, 针对上述本发明的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法(以下, 称为本发明的制造方法)进行说明。

[0119] 本发明的正极活性物质的制造方法的特征在于, 其含有下述 (A) 烧成工序和 (B) 水洗工序。

[0120] (A) 烧成工序

[0121] 首先, 在烧成工序中, 将镍复合氢氧化物、镍羟基复合氧化物或镍复合氧化物镍(下面, 简称为镍化合物)和锂化合物混合的混合物在氧气环境下等氧化性环境下, 在 $700 \sim 780^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行烧成, 配制下述通式 (2) 所示的锂镍复合氧化物的烧成粉末。

[0122] 通式: $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (2)

[0123] (式中, M 表示选自 Al、Ti、Mn 和 W 中的至少一种元素, 而且, $0.98 \leq a \leq 1.11$ 、 $0 < x \leq 0.15$ 、 $0 < y \leq 0.07$ 、 $x+y \leq 0.16$)

[0124] (B) 水洗工序

[0125] 在水洗工序中, 对在 (A) 烧成工序中所烧成的锂镍复合氧化物的烧成粉末进行水洗处理。具体而言, 以使相对于 1L 水的烧成粉末为 $700\text{g} \sim 2000\text{g}$ 的方式形成浆料, 在 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 的温度进行水洗处理后, 经过过滤、干燥, 制备锂镍复合氧化物粉末(水洗粉末)。

[0126] 根据该本发明的制造方法, 能够制造上述本发明的非水电解质二次电池用正极活性物质。即, 能够制造即使具有高的镍比率, 由 X 射线衍射的特沃尔德分析得到的 c 轴长度也为 14.185 埃以上的锂镍复合氧化物。因此, 在将所制造的锂镍复合氧化物作为正极活性物质使用的情况下, 能够保持热稳定性, 而且, 由于锂离子的脱嵌变得容易, 因此, 能够实现高容量化、高输出化。

[0127] 下面,针对(A)烧成工序和(B)水洗工序进行详细说明。

[0128] (A)烧成工序

[0129] (A)烧成工序是将混合了镍化合物和锂化合物的混合物进行烧成,并制备上述通式(2)表示的锂镍复合氧化物的烧成粉末的工序。

[0130] (镍化合物)

[0131] (A)烧成工序中所使用的镍化合物是含有钴,以及含有选自Al、Ti、Mn和W中的至少一种元素,并优选含有0.1~0.4质量%的硫酸根的镍复合氢氧化物、镍羟基复合氧化物、或者镍复合氧化物镍。

[0132] (镍复合氢氧化物)

[0133] 对(A)烧成工序中使用的镍复合氢氧化物而言,只要含有上述添加元素,就没有特别限定。例如,能够使用通过结晶法、共沉淀法、均匀沉淀法等方法制造的镍复合氢氧化物。

[0134] 在结晶法中,能够在各种条件下制造镍复合氢氧化物,因此对镍复合氢氧化物的制造条件没有特别限定,但是,优选在下述条件下进行制造。

[0135] 具体而言,优选在经加热至40~60℃的反应槽中滴加金属化合物的水溶液和含有铵离子供体的水溶液来制造的镍复合氢氧化物,其中,所述金属化合物的水溶液含有硫酸镍且含有钴以及含有选自Al、Ti、Mn和W中的至少一种元素。

[0136] 特别地,优选根据需要滴加碱金属氢氧化物的水溶液,以使反应溶液保持在碱性状态,优选保持在pH值为10~14的状态而配制的镍复合氢氧化物。可以使镍与作为添加元素的元素共沉淀,但是,在通过结晶得到镍氢氧化物后,也能够通过使用含有作为添加元素的元素的金属化合物进行包覆,或者,通过浸渍含有所述金属化合物的水溶液以得到镍复合氢氧化物。

[0137] 根据上述结晶法制造的镍氢氧化物形成堆积密度高的粉末。因此,在水洗处理后,制造比表面积小的锂镍复合氧化物变得容易,因此,成为适合作为非水电解质二次电池用正极活性物质中使用的锂镍复合氧化物的原料的镍复合氢氧化物。

[0138] 如果在反应溶液的温度高于60℃,或者在pH值高于14的状态下将镍氢氧化物进行结晶,则在液体中,由于核生成的优先度升高,不进行结晶生长,仅得到微细的粉末。另一方面,如果在温度低于40℃,或pH值小于10的状态下将镍氢氧化物进行结晶,则在液体中,核的生成较少,且优先进行粒子的结晶生长。因此,所制造的镍氢氧化物中可能含有这样的镍氢氧化物:具有能在制作电极时产生凸凹的非常大的粒子,或者是反应液中的金属离子的残余量高且反应效率非常差。

[0139] 因此,在通过结晶法来制造作为用于(A)烧成工序中的镍化合物而使用的镍复合氢氧化物的情况下,优选将反应溶液保持在40~60℃,而且,将反应溶液保持在碱性状态,且优选保持在pH值是10~14的状态以制造镍复合氢氧化物。

[0140] (镍羟基氧化物)

[0141] 在(A)烧成工序中,作为镍化合物,也可以使用镍羟基氧化物。即,含有钴以及含有选自Al、Ti、Mn和W中的至少一种元素的镍羟基氧化物也能够作为镍化合物使用。

[0142] 对镍羟基氧化物的制造方法没有特别限定,但是,优选在上述镍氢氧化物中进一步添加次氯酸钠、过氧化氢水等氧化剂进行配制。根据该方法制造的镍羟基氧化物形成堆

积密度高的粉末,因此,在水洗处理后,制造比表面积小的锂镍复合氧化物变得容易。因此,适于作为非水电解质二次电池用正极活性物质中使用的锂镍复合氧化物的原料。

[0143] (镍复合氧化物)

[0144] (A) 在烧成工序中,作为镍化合物,也可使用镍复合氧化物。即,含有钴以及含有选自 Al、Ti、Mn 和 W 中的至少一种元素的镍复合氧化物也能够作为镍化合物使用。

[0145] 对制造镍复合氧化物的方法没有特别限定,但是,优选在氧化性环境下,在 500 ~ 750°C,更优选 550 ~ 700°C 的温度下,通过对上述镍复合氢氧化物、或者镍羟基复合氧化物进行氧化焙烧而进行制造。如果使用该方法中制造的镍复合氧化物,则在对混合有镍化合物和锂化合物的混合物进行烧成以制造锂镍复合氧化物时,可使锂镍复合氧化物中的锂和除锂以外的金属的组成比稳定。因此,在将锂镍复合氧化物作为正极活性物质而使用时,可获得的优点是:可实现高容量化和高输出化。

[0146] 此处,在对镍复合氢氧化物或镍羟基氧化物进行氧化焙烧时,在氧化焙烧温度低于 500°C 的情况下,镍复合氢氧化物等转化为氧化物的转化可能不完全。因此,对于使用未完全转化成氧化物的镍复合氧化物而得到的锂镍复合氧化物而言,难以使其品质稳定,在合成时容易产生组成上的不均匀。另外,在氧化焙烧后的镍复合氧化物中,如果残留有镍复合氢氧化物等,则可能会产生的问题是:在烧成时会生成水蒸气,从而使锂化合物和镍复合氧化物的反应受到阻碍,从而造成结晶性降低。

[0147] 另一方面,如果氧化焙烧温度超过 750°C,则得到的镍复合氧化物的结晶性变高,后工序的烧成中的锂化合物和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下降,c 轴长度可能无法达到 14.185 埃以上。另外,构成镍复合氧化物粒子的一次粒子迅速进行粒生长,从而形成粗糙的镍复合氧化物粒子,将锂化合物混合并进行烧成而得到的锂镍复合氧化物的平均粒径可能变得过大。

[0148] 因此,在氧化性环境下,对镍复合氢氧化物或镍羟基复合氧化物进行氧化焙烧以制造镍复合氧化物时,优选在 500 ~ 750°C 的温度,更优选在 550 ~ 700°C 的温度下进行氧化焙烧。

[0149] 另外,对于在氧化焙烧温度下的保持时间而言,优选将其设为 1 ~ 10 小时,更优选设为 2 ~ 6 小时。如果少于 1 小时,可能无法完全转化成氧化物,而如果超过 10 小时,则镍复合氧化物的结晶性可能变得过高。

[0150] 此外,对于氧化焙烧的环境而言,只要是氧化性环境即可,但是,如果考虑操作性、成本,则优选设为大气环境。

[0151] 对用作镍化合物的镍复合氢氧化物而言,硫酸根(SO₄)的含量优选是 0.1 ~ 0.4 质量%,更优选是 0.1 ~ 0.3 质量%。由此,在后工序的烧成中,控制锂镍复合氧化物的结晶性变得更容易。

[0152] 即,通过将硫酸根的含量设为 0.1 ~ 0.4 质量%,能够容易地控制 c 轴长度。另外,能够将烧成时由一次粒子的生长造成的二次粒子的收缩调节到适当程度,因此,能够容易地控制孔隙率。

[0153] 然而,如果硫酸根的含量低于 0.1 质量%,则烧成时的结晶化的进度变得过快,可能无法达到 14.185 埃以上。另外,由于一次粒子生长,二次粒子的收缩变大,从而导致孔隙率变得过小。另一方面,如果硫酸根的含量超过 0.4 质量%,则一次粒子的生长受到抑制,

因此,孔隙率变得过大。另外,由于结晶化受到抑制,因此电池特性降低。

[0154] 另外,由镍复合氢氧化物得到的镍羟基复合氧化物以及镍复合氧化物含有与镍复合氢氧化物所含的硫酸根大致等量的硫酸根。

[0155] 因此,通过将镍复合氢氧化物中的硫酸根(SO_4)的含量设为0.1~0.4质量%,在将由镍复合氢氧化物得到的镍羟基复合氧化物或者镍复合氧化物作为原料以获得活性物质的情况下,也能够取得同样效果。

[0156] 上述镍复合氢氧化物优选是通过结晶法得到的镍复合氢氧化物,但是,此时,使用硫酸镍等硫酸盐作为原料,并在结晶后进行多次水洗等以充分洗净,由此,能获得含有0.1~0.4质量%的硫酸根的镍复合氢氧化物。

[0157] 此外,优选使用pH值以液温25℃为基准计已调节成11~13的碱性水溶液来进行洗净。如果碱性水溶液的pH值低于11,可能无法将硫酸根的含量降低至0.1~0.4质量%。即使碱性水溶液的pH值大于13,不仅不会增强降低硫酸根的效果,而且碱性水溶液中的阳离子可能作为杂质残留。

[0158] 作为碱性水溶液,优选使用氢氧化钠等碱金属氢氧化物、碳酸钠等碳酸盐水溶液。例如,对碳酸钠水溶液而言,优选以液温25℃为基准计,将pH值设为11~12以进行洗净。使用碱性水溶液进行洗净后,优选进行水洗。

[0159] 如上所述,由于硫酸根对烧成时的结晶化有影响,因此,烧成时所用的镍化合物的硫酸根的含量达到上述范围即可。因此,可通过对镍羟基复合氧化物或者镍复合氧化物进行洗净,优选使用碱性水溶液进行洗净,来调节硫酸根的含量。

[0160] (锂化合物)

[0161] 对于与镍化合物相混合的锂化合物没有特别限定,但是,优选使用选自由锂的氢氧化物、羟基氧化物、氧化物、碳酸盐、硝酸盐和卤化物所组成的组中的至少一种。在使用了这种锂化合物的情况下,可获得的优点是在烧成后没有杂质残留。

[0162] (锂化合物的摩尔比)

[0163] 对于镍化合物和锂化合物的混合比没有特别限定,但是,烧成后的锂镍复合氧化物中的锂和除锂以外的金属元素的组成大致保持了将镍化合物和锂化合物经过混合得到的混合物中的组成。因此,优选进行调节以使相对于镍化合物中的镍和其他金属元素的总量,锂化合物中的锂量的摩尔比达到0.98~1.11。

[0164] 在摩尔比低于0.98时,得到的烧成粉末的结晶性变得非常差。而且,在(B)水洗工序后的锂镍复合氧化物中,锂与除锂以外的金属的摩尔比可能低于0.95,成为造成充放电循环时的电池容量大幅度下降的原因。

[0165] 另一方面,如果摩尔比高于1.11,则烧成变得更容易进行,从而容易发生烧成,得到的烧成粉末的摩尔比也有可能超过1.11。而且,在得到的烧成粉末的表面上存在大量的剩余锂化合物,很难通过水洗将其去除。因此,如果使用得到的烧成粉末作为正极活性物质,则不仅在电池充电时会产生大量气体,而且,由于粉末显示出较高的pH值,在制作电池时,会与使用的有机溶剂等材料发生反应,从而浆料发生凝胶化反应,这也成为引发故障的因素。此外,水洗后的锂镍复合氧化物中的摩尔比有可能高于1.03,在使用这种锂镍复合氧化物作为电池的正极活性物质时,可能会出现电池容量降低的同时,正极的内部电阻变大。

[0166] 因此,优选调节镍化合物和锂化合物的混合比,以使相对于镍化合物中的镍和其

他金属元素的总量,锂化合物中的锂量的摩尔比达到 0.98 ~ 1.11。

[0167] (烧成)

[0168] 混合有镍化合物和锂化合物的混合物在氧化性环境下,在 700 ~ 780℃ 的温度范围,优选是 730 ~ 760℃ 的温度范围内进行烧成。

[0169] 如果在超过 500℃ 的温度下进行烧成,虽然可生成锂镍复合氧化物,但是,在低于 700℃ 温度时,其晶体未生长,结构上不稳定。因此,如果将这种锂镍复合氧化物作为正极活性物质使用,则由于充放电造成的相变等原因,正极活性物质的晶体结构容易遭到破坏。

[0170] 另一方面,如果在高于 780℃ 的温度下进行烧成,则阳离子的混合变得容易发生,而且,锂镍复合氧化物晶体内的层状结构坍塌,锂离子的嵌入、脱嵌可能变得困难。另外,c 轴长度不会达到 14.185 埃以上。而且,锂镍复合氧化物的晶体可能分解,从而生成氧化镍等。此外,锂镍复合氧化物粒子发生烧结,可能形成粗糙的锂镍复合氧化物粒子,而且,锂镍复合氧化物的平均粒径变得过大。

[0171] 因此,优选在氧化性环境下,在烧成温度为 700 ~ 780℃ 的温度范围内,优选在 730 ~ 760℃ 的温度范围内,将混合了镍化合物和锂化合物的混合物进行烧成。另外,对于烧成温度下的保持时间,优选设为 1 ~ 6 小时,更优选设为 2 ~ 4 小时。当保持时间少于 1 小时,结晶化可能变得不充分,如果多于 6 小时,则烧成进行过度,可能发生阳离子混合占位。

[0172] 特别地,为了能够去除锂化合物中的结晶水等,而且,为了能够在使锂镍复合氧化物可进行晶体生长的温度范围内均匀反应,特别优选在两个阶段进行烧成:在 400 ~ 600℃ 的温度进行 1 ~ 5 小时烧成、随后在 700 ~ 780℃ 的温度进行 3 小时以上的烧成。

[0173] 对于上述烧成而言,只要是在氧化性环境下进行即可,但是,优选 18 ~ 100 容量% 的氧气和非活性气体的混合气体环境,更优选是氧浓度为 90 容量% 以上的混合气体环境。

[0174] 在氧浓度为 18 容量% 以上的环境下,即,在氧含量高于大气环境的环境下进行烧成,可合成锂镍复合氧化物。

[0175] 特别地,为了提高锂化合物和镍化合物的反应性,从而获得结晶性优越的锂镍复合氧化物,更优选氧浓度为 90 容量% 以上的混合气体环境,进一步优选氧气环境(即,氧浓度为 100%)。

[0176] 此外,在烧成前,将镍化合物和锂化合物进行混合,但是,对于将两者进行混合的装置、方法而言,只要是能够将两者均匀混合即可,没有特别限定。例如,能够使用 V 型混合机等干式混合机或者混合造粒装置等。

[0177] 另外,对混合了镍化合物和锂化合物的混合物进行烧成的装置、方法没有特别限定。例如,能够使用可调节成氧环境、经除湿和除碳酸处理的干燥空气环境等氧浓度为 18 容量% 以上的气体环境的电炉、焙炉、管式炉、推杆炉等烧成炉。

[0178] (B) 水洗工序

[0179] 在水洗工序中,对在 (A) 烧成工序中烧成的锂镍复合氧化物的烧成粉末进行水洗处理。具体而言,以使相对于 1L 水的烧成粉末为 700g ~ 2000g 的方式形成浆料,在水洗处理后,通过过滤、干燥,调节锂镍复合氧化物粉末(水洗粉末)。

[0180] (浆料浓度)

[0181] 在上述水洗中,将水和锂镍复合氧化物烧成粉末进行混合以形成浆料,并通过搅

拌该浆料,将锂镍复合氧化物烧成粉末洗净。此时,将浆料中所含的相对于 1L 水的锂镍复合氧化物烧成粉末的量 (g) 调节为 700 ~ 2000g,优选为 700 ~ 1500g。

[0182] 即,浆料浓度越大,浆料中的锂镍复合氧化物烧成粉末的量也越多,但是,如果超过 2000g/L,则由于浆料的粘度变高,搅拌变得困难。而且,由于浆料液体中的碱浓度变高,根据平衡关系,附着于粉末上的附着物的溶解速度变得缓慢,因此,即使附着物从粉末上发生剥离,将已剥离的附着物与粉末分离也变得更难。

[0183] 另一方面,当浆料浓度低于 700g/L 时,由于过于稀薄,从各个粒子表面溶出到液体中的锂的量变多。特别地,镍比率越高,锂的溶出量越多,在表面的锂的量变少。因此,会使锂从锂镍复合氧化物的晶格中脱离,并且晶体变得容易坍塌。因此,在使用锂镍复合氧化物粒子作为正极活性物质的情况下,电池容量降低。

[0184] 因此,如果从工业的观点出发考虑生产率,则在设备的能力、操作性的方面,在进行水洗时,将浆料浓度调节成 700 ~ 2000g/L,优选调节成 700 ~ 1500g/L。

[0185] (水温)

[0186] 在水洗工序中,水洗处理中的水洗温度(即,浆料温度)优选调节为 10 ~ 40℃。如果调节成这样的温度,则能够去除存在于锂镍复合氧化物粒子表面的杂质,同时,能够将存在于锂镍复合氧化物粒子表面的锂的量调节成相对于粒子全体的 0.10 质量%以下。由此,在将锂镍复合氧化物粒子作为正极活性物质使用的情况下,能够在高温保持时抑制气体的生成,因此,能够兼顾高容量、高输出和较高的安全性。

[0187] 与此相对,当水洗温度低于 10℃时,可能无法充分地洗净锂镍复合氧化物粒子,而且,可能无法去除附着于锂镍复合氧化物粒子的表面的杂质,从而造成多数残留。如果这种杂质残留在锂镍复合氧化物粒子的表面,则锂镍复合氧化物粒子的表面电阻会增大,因此,使用锂镍复合氧化物作为电池正极活性物质时,正极的电阻值会增大。而且,锂镍复合氧化物粒子的比表面积可能变得过小。而如果比表面积变得过小,则与电解液的反应性降低。因此,在将锂镍复合氧化物作为电池的正极活性物质使用的情况下,难以达到高容量化、高输出化。此外,该杂质中还可能含有碳酸锂和氢氧化锂,此时,存在于锂镍复合氧化物粒子表面的锂的量超过 0.10 质量%,在高温保存时容易生成气体。

[0188] 另一方面,如果水洗温度高于 40℃,从锂镍复合氧化物粒子溶出锂的量变多,在表面层中可能生成锂缺失的氧化镍 (NiO)、锂和氢被取代的羟基氧化镍 (NiOOH)。无论是氧化镍 (NiO) 还是羟基氧化镍 (NiOOH),都会由于电阻较高而造成锂镍复合氧化物粒子表面的电阻升高,同时,锂镍复合氧化物粒子中的锂减少,从而容量降低。

[0189] 因此,在将锂镍复合氧化物粒子作为正极活性物质使用的情况下,在兼顾高容量和高输出,以及高安全性方面,抑制由季节变化造成的水温变动,优选将水洗处理中的水洗温度调节成 10 ~ 40℃,更优选调节成 10 ~ 30℃。

[0190] (水洗时间)

[0191] 此外,对锂镍复合氧化物烧成粉末进行水洗的时间没有特别限定,但是,优选设为 10 ~ 60 分钟左右。如果水洗时间短,则不能充分去除粒子表面的杂质、锂化合物,可能有残留。另一方面,即使延长水洗时间,洗净效果也不会改善,而且生产率下降。

[0192] (浆料形成用水)

[0193] 对于用于形成浆料的水没有特别限定。但是,在防止由于附着于正极活性物质上

的杂质所造成的电池性能下降的方面,通过测定电导率,优选电导率低于 $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的水,更优选电导率为 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下的水。

[0194] (干燥温度)

[0195] 对于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,但是,干燥温度优选是 $80 \sim 500^\circ\text{C}$,更优选是 $120 \sim 250^\circ\text{C}$ 。

[0196] 将温度设定为 80°C 以上的原因是为了将水洗后的锂镍复合氧化物烧成粉末迅速干燥,并且防止在锂镍复合氧化物烧成粒子的表面和内部之间产生锂浓度梯度。

[0197] 另一方面,在水洗后的锂镍复合氧化物烧成粉末的表面附近,可预测其达到非常接近化学计量比的状态,或者,由于少量锂脱嵌从而接近充电状态。因此,在高于 500°C 的温度下,接近充电状态的粉末的晶体结构坍塌,而以此为契机,可能引起电气特性的下降。

[0198] 因此,为减少对水洗后的锂镍复合氧化物烧成粉末的物性和特性的担忧,干燥温度优选是 $80 \sim 500^\circ\text{C}$,此外,如果还考虑生产率和热能成本,则更优选 $120 \sim 250^\circ\text{C}$ 。

[0199] 此外,对于锂镍复合氧化物烧成粉末的干燥方法而言,优选:使用可控制为不含有含碳和硫的化合物成分的气体环境下或真空环境下的干燥机在规定的温度下对过滤后的粉末进行干燥。在这种情况下,能够充分降低锂镍复合氧化物的含水率,因此,在将其用作非水电解质二次电池的正极活性物质的情况下,可获得的优势是:能够抑制由于水分所引起的气体的生成。

[0200] (干燥后的粉末的含水率)

[0201] 对于干燥后的锂镍复合氧化物烧成粉末的含水率没有特别限定,但是,优选 0.2 重量%以下,更优选 0.1 重量%以下。这是因为,如果粉末的含水率超过 0.2 重量%,则会吸收大气中的含碳、硫的气体成分,使表面生成锂化合物。

[0202] 此外,上述含水率的测定值是,在气化温度为 300°C 的条件下使用卡尔·费歇尔水分测定仪进行测定时的测定值。

[0203] (其他)

[0204] 此外,在上述例中,作为得到水洗前的锂镍复合氧化物烧成粉末的方法,说明了:将通过结晶法使除锂以外的金属元素固溶或分散的镍化合物和锂化合物作为原料,将它们混合并烧成的情况。但是,对于获得锂镍复合氧化物烧成粉末的方法并没有特别限定。例如,可以举出,将混合了全部含有所期望的金属元素的水溶液的液体进行喷雾热解处理的方法,以及,通过球磨机等机械研磨,将所期望的金属元素化合物全部研磨混合后进行烧成的方法。然而,为了制造水洗处理后比表面积小且热稳定性良好的锂镍复合氧化物,优选使用通过上述方法制造的锂镍复合氧化物。

[0205] (非水电解质二次电池)

[0206] 本发明的非水电解质二次电池使用一种正极而制成,该正极是由上述锂镍复合氧化物组成的正极活性物质来制作,特别是使用根据上述制造方法制成的锂镍复合氧化物作为正极活性物质来制作。而且,本发明的非水电解质二次电池使用这种正极,因此,其具有高容量、高输出,而且安全性较高。

[0207] 下面,对本发明的非水电解质二次电池的结构进行说明。

[0208] 本发明的非水电解质二次电池(以下,简称为本发明的二次电池)除了在正极材料中使用本发明的非水电解质二次电池用正极活性物质(以下,简称为本发明的正极活性

物质)以外,具有和常用的非水电解质二次电池实质相同的结构。

[0209] 具体而言,本发明的二次电池具有壳体 and 该壳体内容纳的正极、负极、非水电解液以及隔膜的结构。更详细而言,通过隔膜使正极和负极层叠而形成电极体,并使非水电解液浸渍所得到的电极体,然后使用集电用引线等分别连接正极的正极集电体和接通外部的正极端子之间,以及,负极的负极集电体和接通外部的负极端子之间,密封在壳体中,从而制作完成本发明的二次电池。

[0210] 此外,本发明的二次电池的结构并不受到上述例子的限定,而且,其外形也能够采用筒形、层叠形等各种形状。

[0211] (正极)

[0212] 首先,针对作为本发明的二次电池的特征的正极进行说明。

[0213] 正极是片状的部件,其能够通过将含有本发明的正极活性物质的正极混合剂涂布在如铝箔制的集电体的表面,并进行干燥来形成,但是,对于正极的制作方法,没有特别限定。例如,也可通过使含有正极活性物质粒子和粘合剂的正极混合剂,负载于带状的正极芯材(正极集电体)以制作正极。

[0214] 此外,可根据所使用的电池对正极进行适当处理。例如,根据目标电池以形成合适大小的剪裁处理,或者,为提高电极密度,使用辊压机等进行的加压压缩处理等。

[0215] (正极混合剂)

[0216] 正极混合剂能够通过通过在正极剂中添加溶剂并进行混炼而形成,所述正极剂是将粉末状的本发明的正极活性物质、导电材料和粘合剂进行混合而形成的。

[0217] 下面,针对除了正极活性物质以外的构成正极混合剂的材料进行说明。

[0218] (粘合剂)

[0219] 作为所述正极混合剂的粘合剂,可使用热塑性树脂或热固性树脂中任意一种,但是,优选使用热塑性树脂。作为所述热塑性树脂,例如,可举出聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(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)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚物、丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-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。它们可以单独使用,也可以组合两种以上进行使用。另外,它们也可以是由钠(Na^+)离子等形成的交联体。

[0220] (导电材料)

[0221] 作为正极混合剂的导电材料,只要是在电池内部为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、炉黑、灯黑、热炭黑等炭黑类;碳纤维、金属纤维等导电纤维类;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,也可以组合两种以上使用。

[0222] 此外,对于在正极混合剂中添加的导电材料的量,没有特别限定,但是,优选相对于正极混合剂中所含的正极活性物质粒子为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%。

[0223] (溶剂)

[0224] 溶剂是指,将粘合剂溶解,并使正极活性物质、导电材料等分散于粘合剂中的物质。对该溶剂没有特别限定,但是,例如,能够使用 N—甲基—2—吡咯烷酮等有机溶剂。

[0225] (正极芯材)

[0226] 作为正极芯材(正极集电体),只要其是在电池内为化学稳定的电子导体即可,没有特别的限定。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,其中,更优选铝箔、铝合金箔等。此时,也能够对箔或片的表面施加碳或钛层,或者形成氧化物层。另外,也能够对箔或片的表面赋予凹凸结构,也能够使用网、冲孔板、板条、多孔体、泡沫、纤维组成形体等。

[0227] 对正极芯材的厚度也没有特别限定,但是,例如,优选 1 ~ 500 μm 。

[0228] (正极以外的成分)

[0229] 下面,针对本发明的非水电解质二次电池的成分中的除正极以外的成分进行说明。

[0230] 此外,本发明的非水电解质二次电池的特征在于,其使用上述正极活性物质,对其他成分而言,能够根据其用途和所需性能进行适当选择,并不受到下述限定。

[0231] (负极)

[0232] 作为负极,只要能够对锂进行充放电即可,没有特别限定。例如,能够使用:使含有负极活性物质和粘合剂,并作为任意成分含有导电材料、增粘剂的负极混合剂,负载于负极芯材而得到的负极。这种负极能够采用与正极相同的方法进行制作。

[0233] 作为负极活性物质,只要是能够对锂进行电化学充放电的材料即可。例如,能够使用石墨化合物、非石墨化碳材料、锂合金等。对该锂合金没有特别限定,但是,优选含有选自由硅、锡、铝、锌和镁所组成的组中的至少一种元素的合金。

[0234] 另外,对负极活性物质的平均粒径没有特别限定,例如,优选是 1 ~ 30 μm 。

[0235] (粘合剂)

[0236] 作为负极混合剂的粘合剂,可使用热塑性树脂或热固性树脂中任意一种,但是,优选使用热塑性树脂。对于该热塑性树脂没有特别限定,例如,可举出聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(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)、偏二氟乙烯—六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯—三氟氯乙烯共聚物、乙烯—四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、偏二氟乙烯—五氟丙烯共聚物、丙烯—四氟乙烯共聚物、乙烯—三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)、偏二氟乙烯—六氟丙烯—四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯—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。它们可以单独使用,也可以组合两种以上进行使用。另外,它们也可以是由钠(Na^+)离子等组成的交联体。

[0237] (导电材料)

[0238] 作为负极混合剂的导电材料,只要是在电池内部为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、炉黑、灯黑、热炭黑等炭黑类;碳纤维、金属纤维等导电纤维类;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，也可以组合两种以上使用。

[0239] 对于该导电材料的添加量，没有特别限定，但是，相对于负极混合剂中所含的负极活性物质粒子，优选 1 ~ 30 重量%，更优选 1 ~ 10 重量%。

[0240] （负极芯材）

[0241] 作为负极芯材（负极集电体），只要是在电池内为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、导电性树脂等组成的箔或片，而且，优选铜和铜合金。能够对箔或片的表面施加碳、钛、镍等的层，或者形成氧化物层。另外，也能够对箔或片的表面赋予凸凹结构，且能够使用网、冲孔板、板条板、多孔体、泡沫、纤维组成形体等。

[0242] 对于负极芯材的厚度，没有特别限定，但是，例如，优选 1 ~ 500 μm 。

[0243] （非水电解液）

[0244] 作为非水电解液，优选溶解有锂盐的非水溶剂。对该非水溶剂没有特别限定，但是，能够举出碳酸乙烯酯（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、乙酸甲酯、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；二甲亚砜、1,3-二氧杂环戊烷、甲酰胺、乙酰胺、二甲基甲酰胺、二氧杂环戊烷、乙腈、丙腈、硝基甲烷，乙基单甘醇二甲醚、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧杂环戊烷衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、3-甲基-2-噁唑烷酮、碳酸亚丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物、乙醚、1,3-丙磺酸内酯、苯甲醚、二甲基亚砜、N-甲基-2-吡咯烷酮等。它们可以单独使用，也可以组合两种以上使用。

[0245] 特别优选使用环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合溶剂，或者，环状碳酸酯、链状碳酸酯和脂肪族羧酸酯的混合溶剂。

[0246] （锂盐）

[0247] 作为溶解于非水电解液中的锂盐，例如，可举出 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、酰亚胺锂盐。它们可单独使用，也可以组合两种以上使用。此外，优选至少使用 LiPF_6 。

[0248] 另外，对于非水溶剂中的锂盐浓度，没有特别限定，但是，优选 0.2 ~ 2mol/L，更优选 0.5 ~ 1.5mol/L。

[0249] （其他添加剂）

[0250] 出于改良电池的充放电特性的目的，除添加锂盐以外，也可在非水电解液中添加各种添加剂。对于添加剂没有特别的限定，但是，例如，能够举出亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正甘醇二甲醚、吡啶、六磷酸三酰胺，硝基苯衍生物，冠醚类，季铵盐，乙二醇二烷基醚等。

[0251] （隔膜）

[0252] 另外，使微细的隔膜插入正极和负极之间。对该隔膜没有特别限定，但是，优选其

是具有较大的离子渗透性和规定的机械强度且绝缘的微多孔薄膜。特别地,微多孔薄膜优选具有在一定温度以上可闭孔从而使电阻升高的功能。

[0253] 对微多孔薄膜的材质没有特别限定,但是,能够使用耐有机溶剂性优越,而且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的片材、无纺布、织布等。

[0254] 在隔膜为微多孔薄膜的情况下,对隔膜上所形成的孔的孔径没有特别限定,但是,例如,优选 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 。对隔膜的孔隙率也没有特别限定,通常优选 $30 \sim 80\%$ 。此外,对隔膜的厚度也没有特别限定,通常情况下,优选 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 。

[0255] 另外,对隔膜而言,可以使用与正极和负极分开的单独个体,也可以使非水电解液和对其进行保持的由聚合物材料构成的聚合物电解质与正极或者负极进行一体化,并作为隔膜来使用。作为该聚合物材料,只要是能够保持非水电解液的聚合物材料即可,没有特别限定,但是,优选偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。

[0256] 【实施例】

[0257] 下面,根据本发明的实施例和比较例,进一步详细说明本发明,但是,本发明并不受这些实施例的任何限定。

[0258] 此外,关于实施例和比较例,锂镍复合氧化物的金属的分析方法和 c 轴长度可使用下述方法。

[0259] (1) 金属的分析:使用 ICP 发射光谱法进行分析。

[0260] (2) c 轴长度测定: XRD 衍射仪 (X'Pert PRO, 帕纳科 (パナリテイカル) 公司制:)

[0261] (3) 粒子结构的确认和孔隙率测定:

[0262] 将正极活性物质嵌入树脂中,通过截面抛光器处理等设置成可观察粒子截面的状态,使用扫描电子显微镜 (株式会社日立高新技术制, S-4700) 在倍率 5000 倍下进行观察。使用图像分析软件: WinRoof 6.1.1 处理得到的图像,对于任意 20 个以上的二次粒子,将二次粒子中的孔隙部分设为黑色,将二次粒子轮廓内的致密部分设为白色,测定全部粒子的总面积,并通过计算 [黑色部分 / (黑色部分 + 白色部分)] 的面积比来求出孔隙率。

[0263] (4) 比表面积:使用比表面积测定装置 (Multi soap (マルチソープ) 16, 汤浅离子 (ユアサイオニクス Yuasa Ionics) 公司制), 根据基于氮吸附进行的 BET 单点法来测定。

[0264] (5) 电池特性的评价:

[0265] (电池性能评价用二次电池的制作方法)

[0266] 在采用本发明的锂镍复合氧化物作为正极活性物质的非水电解质二次电池的电池性能的评价中,使用了图 1 所示的 2032 型纽扣电池 (以下,称为纽扣电池 1)。

[0267] 如图 1 所示,纽扣电池 1 是由壳体 2, 和该壳体 2 中容纳的电极 3 所组成。

[0268] 壳体 2 具有中空且一端开口的正极罐 2a 以及在该正极罐 2a 的开口部分配置的负极罐 2b, 当将负极罐 2b 配置在正极罐 2a 的开口部分时,在负极罐 2b 和正极罐 2a 之间形成可容纳电极 3 的空间。

[0269] 电极 3 由正极 (评价用电极) 3a、隔膜 3c 和负极 (锂金属负极) 3b 构成,且以该顺序排列的方式进行层叠,而且以使正极 3a 与正极罐 2a 的内表面接触并使负极 3b 与负极罐 2b 的内表面接触的方式收纳于壳体 2 中。

[0270] 此外,壳体 2 具有垫片 2c, 通过该垫片 2c 使正极罐 2a 和负极罐 2b 之间的相对活

动得到固定以保持它们之间的非接触状态。另外,垫片 2c 还具有对正极罐 2a 与负极罐 2b 之间的间隙进行密封从而以气密、液密的方式隔断壳体 2 内部与外部之间的功能。

[0271] 如上所述的纽扣电池 1 是通过下述方式制作。

[0272] 首先,在 90 重量份的正极活性物质粉末中混合 5 重量份的乙炔黑和 5 重量份的聚偏二氟乙烯,并加入 N-甲基吡咯烷酮制成膏状物。将该膏状物涂布于厚度为 20 μm 的铝箔上。此外,以使干燥后的正极活性物质的重量达到 0.05g/cm² 的方式来涂布膏状物。

[0273] 随后,在 120°C 温度下对涂布有膏状物的铝箔进行真空干燥,随后,冲压成直径为 1cm 的圆板状以制成正极 3a。

[0274] 使用该正极 3a、负极 3b、隔膜 3c 以及电解液,在露点被控制在 -80°C 的氩环境的手套箱中制备了上述纽扣电池 1。

[0275] 此外,对于负极 3b,使用了冲压成直径为 15mm 的圆板状的锂金属。

[0276] 对于隔膜 3c,使用了膜厚为 20 μm 的聚乙烯多孔膜。

[0277] 对于电解液,使用了以 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 (宇部兴产社制)。

[0278] 使用通过如上所述的方法制造的纽扣电池,进行电池特性的评价。对电池特性而言,测定了初始放电容量和正极反应电阻。

[0279] 初始放电容量可使用下述方法进行测定。

[0280] 首先,将纽扣电池 1 从制备完成后起放置 24 小时左右。在开路电压 OCV (Open Circuit Voltage) 稳定后,将相对于正极的电流密度设为 0.1mA/cm²,并充电至截止电压 4.3V,停止 1 小时后,放电至截止电压为 3.0V。而且,将放电至截止电压为 3.0V 时的容量设为初始放电容量。

[0281] 正极反应电阻可通过下述方法计算。

[0282] 首先,以 4.1V 的充电电位对纽扣电池进行充电,当使用频率响应分析仪以及恒电位仪 (1255B, 输力强 (Solartron) 公司制造) 通过交流阻抗法进行测定时,可得到图 2 所示的奈奎斯特图。该奈奎斯特图是以示出溶液电阻、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的方式进行表示的,因此,基于该奈奎斯特图并使用等效电路进行拟合计算,求出了正极反应电阻的值。此外,将实施例 1 设定为 1.00,将相对于实施例 1 的相对值设定为正极电阻的评价值。

[0283] (实施例 1)

[0284] 首先,采用公知的结晶法,使用 20 质量%的氢氧化钠溶液,将反应槽内的反应溶液维持在以液温 25°C 为基准计的 pH 值为 13.0 的状态,在反应溶液中添加硫酸镍和硫酸钴的混合水溶液、铝酸钠水溶液、25 质量%的氨水,并通过溢出的方式进行回收。此外,使用以液温 25°C 为基准计的 pH 值为 12.5 的 45g/L 的氢氧化钠水溶液来进行洗净,随后,进行水洗并使其干燥,由此,得到镍复合氢氧化物 (中和结晶法)。

[0285] 该镍复合氢氧化物是由球状的二次粒子所构成,该二次粒子是由多个 1 μm 以下的一次粒子通过聚集而形成的,根据 ICP 法进行分析,确认了其 Ni :Co :Al 的摩尔比为 85 :12 :3 的镍复合氢氧化物。

[0286] 使用激光衍射散射法对该镍复合氢氧化物进行测定,体积基准的平均粒径 MV 为 15 μm 。另外,使用 ICP 发射光谱法对硫进行定量分析,硫全部发生氧化而变成硫酸根 (SO₄),

通过乘以系数来求出,其结果是硫酸根的含量为 0.28 质量%。将镍复合氢氧化物的硫酸根含量示于表 1 中。

[0287] 在大气环境中,在 600℃ 温度下将该镍复合氢氧化物进行焙烧制成镍复合氧化物后,以使 Ni :Co :Al :Li 以摩尔比成为 0.85 :0.12 :0.03 :1.03 的方式,称量镍复合氧化物和氢氧化锂一水合物(和光纯药制)并混合,得到锂混合物。

[0288] 使用电炉在氧气环境中,在 500℃ 温度下对得到的锂混合物进行 3 小时预烧后,并在 750℃ 温度下保持 3 小时,从升温开始至保持结束为止,进行历时 20 小时的主烧成(本烧成)。随后,在炉内冷却至室温,并进行粉碎处理,得到由一次粒子凝集而成的球状烧成粉末。

[0289] 而且,在得到的烧成粉末中加入 20℃ 的纯水以形成相对于 1L 水含有 1000g 烧成粉末的浆料,搅拌该浆料 50 分钟并进行水洗。

[0290] 随后,使用加热至 150℃ 的真空干燥机,将通过过滤而取出的粉末静置 10 小时,得到锂镍复合氧化物。得到的锂镍复合氧化物的平均粒径 MV 为 15 μm,其与原料中的镍复合氢氧化物的平均粒径相同。

[0291] 对于得到的锂镍复合氧化物,分析其组成,并测定 c 轴长度。另外,根据 X 射线衍射的特沃尔德分析得到的 3a 位点处的锂(Li)的占有率为 98.8%,3b 位点处的除锂以外的金属的占有率为 99.3%。

[0292] 另外,根据上述方法,使用得到的锂镍复合氧化物粉末来制作纽扣电池。另外,对所制作的纽扣电池测定其初始放电容量和正极反应电阻。

[0293] 将结果分别示于表 2 中。

[0294] (实施例 2)

[0295] 作为镍复合氢氧化物,进行结晶以使镍、钴和铝的摩尔比成为 90 :7 :3,除此以外,与实施例 1 同样地进行操作而得到正极活性物质,并对其进行评价。

[0296] 将结果分别示于表 1 和表 2 中。

[0297] (实施例 3)

[0298] 作为镍复合氢氧化物,进行结晶以使镍、钴和铝的摩尔比成为 94 :3 :3,除此以外,与实施例 1 同样地进行操作而得到正极活性物质,并对其进行评价。

[0299] 将结果分别示于表 1 和表 2 中。

[0300] (实施例 4)

[0301] 作为镍复合氢氧化物,进行结晶以使镍、钴和铝的摩尔比成为 90 :7 :3,并且,通过溢出的方式进行回收,在随后的洗净中,使用以液温 25℃ 为基准计的 pH 值为 11.0 的 10g/L 的碳酸钠水溶液,除此以外,与实施例 1 同样地进行操作而得到正极活性物质,并对其进行评价。

[0302] 将结果分别示于表 1 和表 2 中。

[0303] (实施例 5)

[0304] 作为镍复合氢氧化物,进行结晶以使镍、钴和铝的摩尔比成为 90 :7 :3,并且,通过溢出的方式进行回收,随后仅进行一次水洗作为洗净操作,除此以外,与实施例 1 同样地进行操作而得到正极活性物质,并对其进行评价。

[0305] 将结果分别示于表 1 和表 2 中。

[0306] (比较例 1)

[0307] 作为镍复合氢氧化物,进行结晶以使镍、钴和铝的摩尔比达到 82 :15 :3,除此以外,与实施例 1 同样地进行操作而得到正极活性物质,并对其进行评价。

[0308] 将结果分别示于表 1 和表 2 中。

[0309] (比较例 2)

[0310] 作为镍复合氢氧化物,进行结晶以使镍、钴和铝的摩尔比成为 90 :7 :3,并且,通过溢出的方式进行回收,在随后的洗净中,使用以液温 25℃为基准计的 pH 值为 13.5 的 65g/L 的氢氧化钠水溶液,除此以外,与实施例 1 同样地进行操作而得到正极活性物质,并对其进行评价。

[0311] 将结果分别示于表 1 和表 2 中。

[0312] (评价)

[0313] 如表 1 所示,在实施例 1 ~ 5 中,使用本发明的制造方法制造了锂镍复合氧化物,因此,能够将 c 轴长度设为 14.185 埃以上,而且,能够确认达成较高的电池容量和较低的正极电阻(较高的输出特性)。特别地,在实施例 1 ~ 4 中,由于孔隙率达到 0.5 ~ 4%,因此结晶化可充分进行,能够确认达成了更高的电池容量和更低正极电阻(更高的输出特性)。

[0314] 另一方面,在比较例 1 中,镍的含量较少,且 c 轴长度也小于 14.185 埃,因此,与实施例相比,电池容量小且正极电阻变高。

[0315] 另外,在比较例 2 中,镍氢氧化物的硫酸根的含量较低,结晶化过度进行,因此, c 轴长度也小于 14.185 埃,而且孔隙率较高,与实施例相比,电池容量小且正极电阻变高。

[0316] 根据上述结果能够确认,如果使用本发明的制造方法来制造锂镍复合氧化物,并将该锂镍复合氧化物用作正极活性物质来制造非水电解质二次电池时,能够制造初始放电容量高的电池。

[0317] 表 1

[0318]

	碱洗净 (pH)	硫酸根含量 (wt%)	烧成温度 (℃)	水洗条件	
				水温 (℃)	浆料浓度 (g/L)
实施例 1	12.5	0.28	750	20	1000
实施例 2	12.5	0.26	750	20	1000
实施例 3	12.5	0.28	750	20	1000
实施例 4	11.0	0.12	750	20	1000
实施例 5	—	0.84	750	20	1000
比较例 1	12.5	0.27	750	20	1000
比较例 2	13.5	0.08	750	20	1000

[0319] 表 2

[0320]

	组成 (Ni:Co:Al 摩尔比)	Li/M	平均粒径 (μm)	c 轴长 (\AA)	孔隙率 (%)	比表面积 (m^2/g)	放电容量 (mAh/g)	正极电阻
实施例 1	85:12:3	0.96	15	14.185	3.4	1.25	208	1.00
实施例 2	90:7:3	0.95	15	14.190	3.4	1.20	210	0.95
实施例 3	94:3:3	0.96	14	14.200	3.2	1.15	211	0.91
实施例 4	90:7:3	0.96	15	14.191	0.8	0.91	209	0.98
实施例 5	90:7:3	0.94	15	14.205	0.68	1.61	201	1.15

[0321]

比较例 1	82:15:3	0.97	15	14.180	3.8	1.43	200	1.25
比较例 2	90:7:3	0.97	15	14.183	0.31	0.70	193	1.16

[0322] 工业实用性

[0323] 本发明能够获得高容量且安全性高的非水电解质二次电池,因此,特别适合作为在小型便携式电子设备(笔记本个人电脑、便携式电话终端等)中使用的可进行充放电的二次电池。

[0324] 附图标记的说明

[0325] 1 纽扣电池

[0326] 2 壳体

[0327] 2a 正极罐

[0328] 2b 负极罐

[0329] 2c 垫片

[0330] 3 电极

[0331] 3a 正极

[0332] 3b 负极

[0333] 3c 隔膜

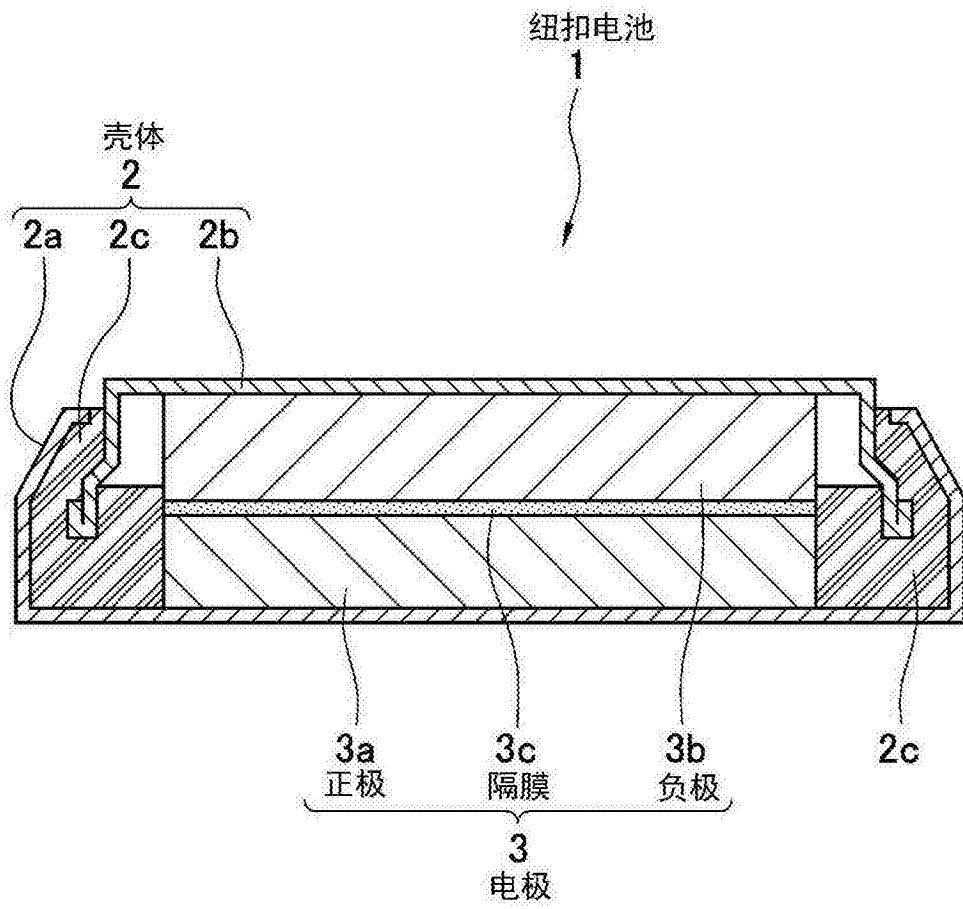


图 1

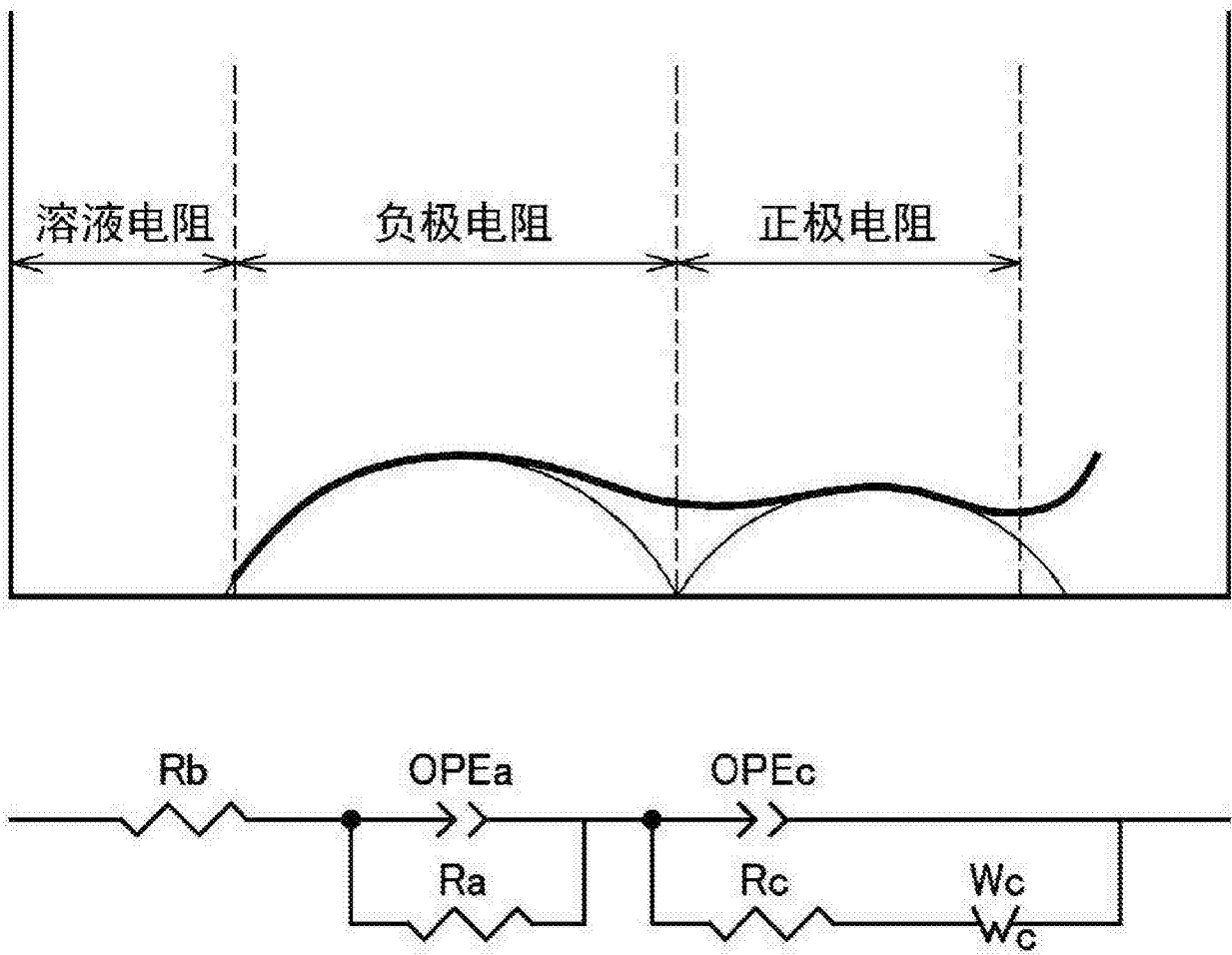


图 2