

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102576872 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201080044678. X

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

(22) 申请日 2010. 10. 04

代理人 龙淳

(30) 优先权数据

2009-231841 2009. 10. 05 JP

(51) Int. Cl.

H01M 4/525(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 04. 05

H01M 4/36(2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/067370 2010. 10. 04

(87) PCT申请的公布数据

W02011/043296 JA 2011. 04. 14

(71) 申请人 日本化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 大石义英

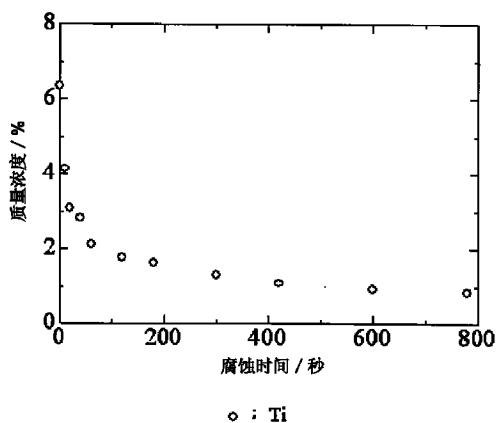
权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 1 页

(54) 发明名称

锂二次电池用正极活性物质、其制造方法及锂二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种锂二次电池正极活性物质，其在用作锂二次电池的正极活性物质时，能够得到一种锂二次电池，该锂二次电池特别是循环特性、速率特性优异，直流（DC）电阻低，可以抑制由伴随与非水电解液的反应的气体产生而引起的膨胀，另外，工业上能够有利地制造该正极活性物质。本发明的锂二次电池用正极活性物质，其特征在于，由含有 0.20 ~ 2.00 重量% Ti 原子的锂过渡金属复合氧化物构成，该锂过渡金属复合氧化物通过将锂化合物、钴化合物和二氧化钛混合，然后对所得的混合物进行烧制而生成，所述 Ti 原子具有从锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面沿深度方向存在的、且在颗粒表面达到最大的浓度梯度。



1. 一种锂二次电池用正极活性物质,其特征在于:

其由含有 0.20 ~ 2.00 重量% Ti 原子的锂过渡金属复合氧化物构成,该锂过渡金属复合氧化物通过将锂化合物、钴化合物和二氧化钛混合,然后对所得的混合物进行烧制而生成,所述 Ti 原子具有从锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面沿深度方向存在的、且在颗粒表面达到最大的浓度梯度。

2. 如权利要求 1 所述的锂二次电池用正极活性物质,其特征在于:

所述锂过渡金属复合氧化物中所含的 Ti 原子至少作为 Li_2TiO_3 存在。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的锂二次电池用正极活性物质,其特征在于:残存的 Li_2CO_3 为 0.10 重量%以下。

4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的锂二次电池用正极活性物质,其特征在于:

所述锂过渡金属复合氧化物的 C 轴的晶格常数为 14.055 ~ 14.070 埃的范围,微晶的大小在 (104) 面方向为 550 ~ 700 埃的范围。

5. 一种锂二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于:

在该方法中将锂化合物、钴化合物和二氧化钛混合,然后对所得的混合物进行烧制,制造含有 Ti 原子的锂过渡金属复合氧化物,其中,以锂原子相对于钴原子和钛原子的摩尔比 ($\text{Li}/(\text{Co}+\text{Ti})$) 为 0.90 以上,且 Ti 原子相对于 Co 原子的摩尔比 (Ti/Co) 为 0.005 ~ 0.030 的方式,混合锂化合物、钴化合物和二氧化钛,烧制所得的混合物。

6. 如权利要求 5 所述的锂二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于:

所述二氧化钛使用 BET 比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上的二氧化钛。

7. 如权利要求 5 或 6 所述的锂二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于:

所述烧制在 800°C 以上进行。

8. 一种锂二次电池,其特征在于:

其是使用权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的锂二次电池用正极活性物质而得到的。

锂二次电池用正极活性物质、其制造方法及锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂二次电池用正极活性物质、其制造方法及锂二次电池,该锂二次电池特别是循环特性、速率特性优异,直流(DC)电阻低,可以抑制由伴随与非水电解液的反应的气体产生而引起的膨胀。

背景技术

[0002] 近年来,伴随着家用电器中便携化、无线化的迅速发展,锂离子二次电池实际应用于膝上型的个人电脑、手机、摄像机等小型电子设备的电源。就该锂离子二次电池而言,在1980年由水岛等人报道了钴酸锂可有效用作锂离子二次电池的正极活性物质以来,对锂系复合氧化物的相关研究开发一直在活跃地进行,迄今为止已经提出了很多技术方案。

[0003] 但是,使用钴酸锂的锂二次电池中存在由钴原子的溶出等引起的循环特性的劣化的问题。

[0004] 另外,在下述专利文献1中提出了一种将锂钴系复合氧化物作为正极活性物质的锂二次电池,所述锂钴系复合氧化物在钴酸锂的颗粒表面的一部分作为Ti以2.0~4.0摩尔%的量包覆有氧化钛和/或钛酸锂。

[0005] 另外,在下述专利文献2中提出了将钴酸锂的颗粒表面中钛的存在比例为20%以上的锂钴系复合氧化物作为正极活性物质的锂二次电池。

[0006] 上述专利文献1~2的含有Ti原子的正极活性物质,仅在钴酸锂的颗粒表面以高浓度存在Ti原子,Ti原子难以存在到颗粒内部,另外,在使用该正极活性物质的锂二次电池中,难以得到循环特性、速率特性优异、直流(DC)电阻低、可抑制由伴随与非水电解液的反应的气体产生而引起的膨胀的锂二次电池。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2002-151078号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2005-123111号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 本发明是鉴于这样的背景技术而完成的,本发明的目的在于提供一种锂二次电池用正极活性物质及能够在工业上有利地制造该正极活性物质的锂二次电池正极活性物质的制造方法,所述锂二次电池用正极活性物质在用作锂二次电池的正极活性物质时,能够得到一种锂二次电池,其特别是循环特性、速率特性优异,而且直流(DC)电阻低,可抑制由伴随与非水电解液的反应的气体产生而引起的膨胀。本发明的目的还在于提供一种锂二次电池,其使用该正极活性物质,尤其是循环特性、速率特性优异,而且直流(DC)电阻低,可抑制由伴随与非水电解液的反应的气体产生而引起的膨胀。

[0013] 用于解决课题的方法

[0014] 本发明的发明者在所述的实际情况反复进行了深入研究,结果发现在通过将锂化合物、钴化合物和二氧化钛混合,然后对所得的混合物进行烧制而生成的以特定的范围含有 Ti 原子的锂过渡金属复合氧化物中,将所含的 Ti 原子从颗粒表面沿深度方向具有特有的浓度分布的锂过渡金属复合氧化物用作正极活性物质的锂二次电池,特别是循环特性、速率特性优异,而且直流 (DC) 电阻低,可抑制由伴随与非水电解液的反应的气体产生而引起的膨胀等电池性能优异,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明要提供的第一发明是一种锂二次电池用正极活性物质,其特征在于,其由含有 0.20 ~ 2.00 重量% Ti 原子的锂过渡金属复合氧化物构成,该锂过渡金属复合氧化物通过将锂化合物、钴化合物和二氧化钛混合,然后对所得的混合物进行烧制而生成,所述 Ti 原子具有从锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面沿深度方向存在的、且在颗粒表面达到最大的浓度梯度。

[0016] 另外,本发明要提供的第二发明是一种锂二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,在该方法中将锂化合物、钴化合物和二氧化钛混合,然后对所得的混合物进行烧制,制造含有 Ti 原子的锂过渡金属复合氧化物,其中,以锂原子相对于钴原子和钛原子的摩尔比 ($\text{Li}/(\text{Co}+\text{Ti})$) 为 0.90 以上且 Ti 原子相对于 Co 原子的摩尔比 (Ti/Co) 为 0.005 ~ 0.030 的方式,混合锂化合物、钴化合物和二氧化钛,烧制所得的混合物。

[0017] 另外,本发明要提供的第三发明是一种锂二次电池,其特征在于,其是使用上述第一发明的锂二次电池用正极活性物质而得到的。

[0018] 发明的效果

[0019] 本发明的正极活性物质在用作锂二次电池的正极活性物质时,能够得到特别是循环特性、速率特性优异、直流 (DC) 电阻低、可抑制由伴随与非水电解液的反应的气体产生而引起的膨胀的锂二次电池。

[0020] 另外,根据本发明的锂二次电池正极活性物质的制造方法,能够以工业上有利的方法制造该锂二次电池正极活性物质。

附图说明

[0021] 图 1 是表示实施例 2 中得到的锂过渡金属氧化物在深度方向的钛原子的量的图。

具体实施方式

[0022] 下面,对本发明基于其优选的实施方式进行说明。

[0023] 本发明涉及的锂二次电池正极活性物质(以下,有时简称为“正极活性物质”)基本上由含有 Ti 原子的锂过渡金属复合氧化物构成,该锂过渡金属复合氧化物通过将锂化合物、钴化合物和二氧化钛混合,然后对所得的混合物进行烧制而生成。

[0024] 本发明涉及的锂二次电池用正极活性物质,其特征在于,其为含有 0.20 ~ 2.00 重量% Ti 原子的锂过渡金属复合氧化物。

[0025] 在本发明中,将 Ti 原子的含量设为上述范围的理由是因为:Ti 原子的含量低于 0.20 重量%时,Ti 原子仅存在于锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面,在内部的存在不足,因此虽然直流 (DC) 电阻改善,但存在速率特性的改善效果小的倾向,另一方面,超过 2.00 重量%时,不能得到充分的放电容量,另外有时 Ti 原子在锂过渡金属复合氧化物颗粒之外

单独作为 Li_2TiO_3 颗粒存在。此外,在本发明中, Ti 原子的含量为 0.40 ~ 1.20 重量%时,因为 Ti 原子具有从锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面沿深度方向存在的、且在颗粒表面达到最大的浓度梯度,除此之外, Ti 原子还充分地存在于颗粒内部,从而能够使直流 (DC) 电阻、速率特性等特性进一步提高,所以特别优选。

[0026] 现有的许多含有 Ti 原子的锂过渡金属复合氧化物为 Ti 原子均匀地存在于颗粒内部或 Ti 原子存在于颗粒表面的任一种。相对于此,本发明的锂二次电池用正极活性物质在颗粒内部和颗粒表面的两者存在 Ti 原子。而且,本发明的锂二次电池正极活性物质在 Ti 原子从颗粒表面至颗粒内部的浓度分布状态中具有 1 个特征。即, Ti 原子具有从锂过渡金属复合氧化物的颗粒内部的颗粒表面沿深度方向存在的、且在颗粒表面达到最大的浓度梯度。

[0027] 在本发明中,具有“Ti 原子从锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面沿深度方向存在的、且在颗粒表面达到最大的浓度梯度”是指: Ti 原子的存在能够用 X 射线光电子分光 (XPS) 分析至少在深度方向 50nm 为止确认其存在,可以说具有从该深度方向 50nm 到颗粒表面的、在颗粒表面达到最大浓度的浓度梯度。因此,在本发明中,浓度梯度可以为具有规则性的浓度梯度,也可以为没有规则性的浓度梯度。另外,深度方向 50nm 处的 Ti 原子浓度与在颗粒表面达到最大的 Ti 原子浓度的浓度差优选为 2 倍以上。

[0028] 该 Ti 原子的浓度梯度能够通过将锂过渡金属复合氧化物的颗粒剖面用 X 射线光电子分光 (XPS) 分析及场发射电子探针显微分析仪 (FE-EMPA) 进行分析来确认。

[0029] 在本发明中,锂过渡金属复合氧化物的 Ti 原子至少作为 Li_2TiO_3 存在也是本发明的 1 个特征。

[0030] 该 Li_2TiO_3 的存在能够由下述方法来确认,即,对该锂过渡金属复合氧化物,使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线作为射线源进行 X 射线衍射 (XRD) 分析时,在 $2\theta = 20.5^\circ$ 处存在 Li_2TiO_3 的衍射峰。根据本发明的发明者们推测:在该锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面以高浓度存在的 Ti 原子为 Li_2TiO_3 。

[0031] 而且,在本发明的锂二次电池用正极活性物质中,锂过渡金属复合氧化物中所含的 Ti 原子对纯的 LiCoO_2 的晶体结构产生影响。即,纯的 LiCoO_2 的 C 轴的晶格常数为 14.050 ~ 14.055 埃,与此相对,在本发明的锂二次电池用正极活性物质中, C 轴的晶格常数为 14.055 ~ 14.070 埃,优选为 14.060 ~ 14.065 埃,大于纯的 LiCoO_2 的 C 轴的晶格常数。而且,在本发明的锂二次电池用正极活性物质中,纯的 LiCoO_2 的微晶的大小在 (104) 面方向为 700 ~ 750 埃,与此相对,在本发明的锂二次电池用正极活性物质中,微晶的大小在 (104) 面方向为 550 ~ 700 埃,优选为 550 ~ 650 埃,与纯的 LiCoO_2 相比,微晶的大小在 (104) 面方向减小。

[0032] 本发明的发明者们推测该情况是存在于锂过渡金属复合氧化物的颗粒内部的 Ti 原子产生的影响。

[0033] 而且,本发明的锂二次电池用正极活性物质除具有上述特性之外,当所含的 Li_2CO_3 为 0.10 重量%以下、优选为 0.05 重量%以下时,从伴随与非水电解液的反应的气体产生而引起的膨胀的抑制效果进一步升高的观点考虑,故而优选。

[0034] 在本发明的锂二次电池用正极活性物质中,就其它优选的各项物性而言,当利用激光衍射、散射法求出的平均粒径为 1 ~ 30 μm 、优选为 3 ~ 25 μm 的范围时,从可以形成

均匀厚度的涂膜的观点考虑,故而优选。另外,当 BET 比表面积为 $0.05 \sim 2.00\text{m}^2/\text{g}$ 、优选为 $0.10 \sim 0.80\text{m}^2/\text{g}$ 的范围时,从抑制伴随与非水电解液的反应的气体产生而引起的膨胀的观点和安全性的观点考虑,故而优选。

[0035] 具有上述各项物性的本发明的锂二次电池用正极活性物质能够通过如下方法来制造,即,将锂化合物、钴化合物和二氧化钛混合,然后对所得的混合物进行烧制,制造含有 Ti 原子的锂过渡金属复合氧化物,在该方法中,以锂原子相对于钴原子和钛原子的摩尔比 ($\text{Li}/(\text{Co}+\text{Ti})$) 为 0.90 以上且 Ti 原子相对于 Co 原子的摩尔比 (Ti/Co) 为 $0.005 \sim 0.030$ 的方式,进行混合,对所得的混合物进行烧制。

[0036] 作为上述原料的锂化合物,可列举例如:锂的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐及有机酸盐等,其中,优选工业上廉价的碳酸锂。另外,当该锂化合物的平均粒径为 $0.1 \sim 200\ \mu\text{m}$ 、优选为 $2 \sim 50\ \mu\text{m}$ 时,反应性良好,因此特别优选。

[0037] 作为上述原料的钴化合物,可列举:钴氧化物、羟基氢氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐及有机酸盐等,其中,氧化钴在工业上容易得到且廉价,因此优选。另外,当钴化合物的平均粒径为 $0.5 \sim 30.0\ \mu\text{m}$ 、优选为 $2.0 \sim 25.0\ \mu\text{m}$ 时,反应性良好,因此特别优选。

[0038] 上述原料的二氧化钛通常在工业上利用氯法或硫酸法来制造,但在本发明中,可以用硫酸法制造,也可以用氯法制造,能够没有特别限制地使用。

[0039] 在本发明中,从与原料的钴化合物的反应性良好的观点考虑,优选使用 BET 比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上、优选为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特别优选为 $5 \sim 50\text{m}^2/\text{g}$ 的范围的二氧化钛。使用 BET 比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上的二氧化钛的理由是因为当 BET 比表面积小于 $1\text{m}^2/\text{g}$ 时,与原料的钴化合物的反应性不足,所以 Ti 原子在锂过渡金属复合氧化物的内部的存在倾向于变得不足。另外,该二氧化钛当利用激光衍射、散射法求出的平均粒径为 $5\ \mu\text{m}$ 以下、优选为 $0.1 \sim 2\ \mu\text{m}$ 时,因为与原料的钴化合物的反应性良好,所以特别优选。

[0040] 二氧化钛的晶体结构大致区分为锐钛矿型和金红石型,在本发明中均能够使用,但在反应性良好方面,特别优选使用锐钛矿型的含量为 70 重量%以上的二氧化钛。

[0041] 另外,就上述原料的锂化合物、钴化合物和二氧化钛而言,为了制造高纯度锂过渡金属复合氧化物,优选杂质含量尽可能少的物质,但根据制造履历等,尤其在钴化合物和二氧化钛中,有时必然含有高浓度的硫酸根。此时,优选以所得的锂过渡金属复合氧化物中所含的硫酸根作为 SO_4 为 0.3 重量%以下的方式,适当选定并使用各原料。

[0042] 就反应操作而言,首先,将上述原料的锂化合物、钴化合物和二氧化钛以规定量进行混合。混合可以为干式或湿式的任一种方法,但由于制造容易,所以优选干式。干式混合的情况下,优选使用使原料均匀地混合的混和机等。

[0043] 就上述的原料的锂化合物、钴化合物和二氧化钛的配合比例而言,锂原子相对于钴原子和钛原子的摩尔比 ($\text{Li}/(\text{Co}+\text{Ti})$) 为 0.90 以上。其理由是因为,锂原子相对于钴原子和钛原子的摩尔比 ($\text{Li}/(\text{Co}+\text{Ti})$) 低于 0.90 时,放电容量倾向于显著减少。在本发明中,特别是锂原子相对于钴原子和钛原子的摩尔比 ($\text{Li}/(\text{Co}+\text{Ti})$) 为 $0.98 \sim 1.10$ 时,因为可以得到稳定的放电容量,所以特别优选。另外, Ti 原子相对于 Co 原子的摩尔比 (Ti/Co) 为 $0.005 \sim 0.030$ 。其理由是因为, Ti 原子相对于 Co 原子的摩尔比 (Ti/Co) 低于 0.005 时, Ti 原子仅存在于锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面,在内部的存在不足,因此虽然直流 (DC) 电阻改善,但存在速率特性的改善效果小的倾向,另一方面,当其超过 0.030 时,不能得到

充分的放电容量,另外,有时 Ti 原子单独作为 Li_2TiO_3 颗粒存在。在本发明中,特别是 Ti 原子相对于 Co 原子的摩尔比 (Ti/Co) 为 0.010 ~ 0.020 时,因为 Ti 原子具有从锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面沿深度方向存在的、且在颗粒表面达到最大的浓度梯度,除此之外, Ti 原子还在颗粒内部中充分地存在,由此可以改善直流 (DC) 电阻和速率特性的两者,所以特别优选。

[0044] 接着,将上述原料均匀混合得到的混合物进行烧制。在本发明中,上述烧制优选在 800℃ 以上进行。其理由是因为烧制温度低于 800℃ 时,原料的钴化合物和二氧化钛的反应性不足,从而 Ti 原子在锂过渡金属复合氧化物的内部的存在不足,造成速率特性的改善效果小的倾向。在本发明中,烧制特别为 900℃ 以上、更优选为 1000 ~ 1100℃ 的范围时,从反应顺利进行的观点考虑,故而优选,该反应中 Ti 原子具有从锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面沿深度方向存在的、且在颗粒表面达到最大的浓度梯度的倾向明确。

[0045] 烧制气氛为大气中或氧气中。此外为了使 Li_2TiO_3 积极地生成,在反应时优选使空气、氧气等积极地循环。另外,这些烧制能够根据需要多次进行,为了使粉体特性均匀,可以暂时进行烧制之后,进行粉碎,进一步进行烧制。烧制后,适当冷却,根据需要进行粉碎、分级,得到含有 Ti 原子的锂过渡金属复合氧化物,将其设定为本发明的锂二次电池正极活性物质。

[0046] 另外,根据需要进行粉碎,在烧制得到的含有 Ti 原子的锂过渡金属复合氧化物脆且为结合的块状物的情况等时适当进行,该锂过渡金属复合氧化物的颗粒自身具有特定的平均粒径、BET 比表面积。即,所得的含有 Ti 原子的锂过渡金属复合氧化物的平均粒径为 1 ~ 30 μm , 优选为 3 ~ 25 μm , BET 比表面积为 0.05 ~ 2.00 m^2/g , 优选为 0.10 ~ 0.80 m^2/g 。

[0047] 另外,本发明中作为锂二次电池正极活性物质的该锂过渡金属复合氧化物具有上述粉体特性,除此之外,含有 Ti 原子 0.20 ~ 2.00 重量%, 优选含有 Ti 原子 0.40 ~ 1.20 重量%, 该 Ti 原子具有从锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面沿深度方向存在的、且在颗粒表面达到最大的浓度梯度。

[0048] 而且,根据本发明的优选的实施方式,存在于锂过渡金属复合氧化物的 Ti 原子至少在颗粒的表面作为 Li_2TiO_3 存在,除此之外,该锂过渡金属复合氧化物的 C 轴的晶格常数为 14.055 ~ 14.070 埃、优选为 14.060 ~ 14.065 埃的范围,微晶的大小在 (104) 面方向为 550 ~ 700 埃、优选为 550 ~ 650 埃的范围, Ti 原子也存在于颗粒内部。而且,该锂过渡金属复合氧化物残存的 Li_2CO_3 优选为 0.10 重量% 以下,更优选为 0.05 重量% 以下。

[0049] 本发明的锂二次电池使用上述锂二次电池正极活性物质,由正极、负极、隔板及含有锂盐的非水电解质构成。正极例如是在正极集电体上将正极合剂进行涂布干燥等而形成的,正极合剂包括正极活性物质、导电剂、粘合剂、及根据需要添加的填料等。本发明的锂二次电池在正极上均匀地涂布有作为正极活性物质的含有上述 Ti 原子的锂复合物。因此,本发明的锂二次电池尤其不易产生直流 (DC) 电阻降低、负荷特性和循环特性的降低。

[0050] 正极合剂中所含的正极活性物质的含量为 70 ~ 100 重量%, 优选为 90 ~ 98 重量%。

[0051] 作为正极集电体,只要是在所构成的电池中不会引起化学变化的导电体,就没有特别限制,可列举例如:不锈钢、镍、铝、钛、烧制碳、以及用碳、镍、钛、银对铝或不锈钢的表面进行表面处理而形成的集电体等。这些材料可以在表面进行氧化后使用,也可以通过表

面处理在集电体表面施加凹凸再使用。另外,作为集电体的形态,可列举例如:箔片(foil)状、膜状、片状、网状、带穿孔的形状、板条体、多孔体、发泡体、纤维束、无纺布的成形体等。集电体的厚度没有特别限制,优选为 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 。

[0052] 作为导电剂,只要是在所构成的电池中不会引起化学变化的电子传导材料,就没有特别限定。可列举例如:天然石墨及人工石墨等石墨,炭黑、乙炔黑、科琴黑(Ketjen black)、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑(lamp black)、热炭黑等炭黑类,碳纤维或金属纤维等导电性纤维类,氟化碳、铝、镍粉等金属粉末类,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或聚亚苯基衍生物等导电性材料,作为天然石墨,可列举例如:鳞状石墨、鳞片状石墨及土状石墨等。这些导电剂可以使用1种或组合使用2种以上。导电剂的配合比率在正极合剂中为 $1 \sim 50$ 重量%,优选为 $2 \sim 30$ 重量%。

[0053] 作为粘合剂,可列举例如:淀粉、聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、再生纤维素、二乙酸纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、四氟乙烯-聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)、磺化EPDM、苯乙烯丁二烯橡胶、氟橡胶、四氟乙烯-六氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、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、聚氯三氟乙烯、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、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-丙烯酸共聚物或其(Na^+)离子交联体、乙烯-甲基丙烯酸共聚物或其(Na^+)离子交联体、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物或其(Na^+)离子交联体、乙烷-甲基丙烯酸甲酯共聚物或其(Na^+)离子交联体、聚环氧乙烷等多糖类、热塑性树脂、具有橡胶弹性的聚合物等,这些物质可以使用1种或组合使用2种以上。此外,当使用如多糖类那样的含有与锂反应的官能团的化合物时,优选添加例如异氰酸酯基那样的化合物而使该官能团失活。粘合剂的配合比率在正极合剂中为 $1 \sim 50$ 重量%,优选为 $5 \sim 15$ 重量%。

[0054] 填料是在正极合剂中抑制正极的体积膨胀等的物质,可以根据需要添加。作为填料,只要是在所构成的电池中不会引起化学变化的纤维状材料都能够可以,可使用例如聚丙烯、聚乙烯等烯烃系聚合物,玻璃、碳等纤维。填料的添加量没有特别限定,优选在正极合剂中为 $0 \sim 30$ 重量%。

[0055] 负极是通过在负极集电体上涂布负极材料进行干燥等而形成的。作为负极集电体,只要是在所构成的电池中不会引起化学变化的导电体,就没有特别限制,可列举例如:不锈钢、镍、铜、钛、铝、烧制碳、用碳、镍、钛、银对铜或不锈钢的表面进行表面处理之后形成的集电体,以及铝-镉合金等。另外,这些材料可以在表面进行氧化后而使用,也可以通过表面处理在集电体表面施加凹凸再使用。另外,作为集电体的形态,可列举例如:箔片状、膜状、片状、网状、带穿孔的物质、板条体、多孔体、发泡体、纤维束、无纺布的成形体等。集电体的厚度没有特别限制,优选为 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 。

[0056] 作为负极材料,没有特别限制,可列举例如:碳质材料、金属复合氧化物、锂金属、锂合金、硅系合金、锡系合金、金属氧化物、导电性高分子、硫属化合物、Li-Co-Ni系材料、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等。作为碳质材料,可列举例如:难以石墨化的碳材料、石墨系碳材料等。作为金属复合氧化物,可列举例如 $\text{Sn}_p(\text{M}^1)_{1-p}(\text{M}^2)_q\text{O}_r$ (式中, M^1 表示选自Mn、Fe、Pb及Ge中的1种以上的元素, M^2 表示选自Al、B、P、Si、周期表第1族、第2族、第3族及卤素元素中的1种以上

的元素, $0 < p \leq 1, 1 \leq q \leq 3, 1 \leq r \leq 8$ 。)、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$) 等化合物。作为金属氧化物,可列举: GeO 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 Bi_2O_5 等。作为导电性高分子,可列举: 聚乙炔、聚苯 (poly-p-phenylene) 等。

[0057] 作为隔板,可使用具有较大离子透过度、具有规定的机械强度的绝缘性的薄膜。从耐有机溶剂性和疏水性方面考虑,可使用由聚丙烯等烯烃系聚合物或玻璃纤维或聚乙烯等制成的片材或无纺布。作为隔板的孔径,只要为一般作为电池有用的范围即可,例如为 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 。作为隔板的厚度,只要为一般的电池用的范围即可,例如为 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 。此外,在使用聚合物等固体电解质作为后述的电解质的情况下,固体电解质可以兼用作隔板。

[0058] 含有锂盐的非水电解质是含有非水电解质和锂盐的物质。作为非水电解质,可使用非水电解液、有机固体电解质、无机固体电解质。作为非水电解液,可列举例如 N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲亚砜、1,3-二氧戊环、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、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、3-甲基-2-噁唑烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、碳酸丙烯酯衍生物、四氢呋喃衍生物、二乙醚、1,3-丙磺酸内酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯等非质子性有机溶剂的 1 种或混合 2 种以上的溶剂。

[0059] 作为有机固体电解质,可列举例如: 聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物或含有聚环氧乙烷衍生物的聚合物、聚环氧丙烷衍生物或含有聚环氧丙烷衍生物的聚合物、磷酸酯聚合物、聚磷腈、聚氮丙啶、聚乙烯硫醚、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯、聚六氟丙烯等含有离子性解离基团的聚合物,以及含有离子性解离基团的聚合物和上述非水电解液的混合物等。

[0060] 作为无机固体电解质,可以使用 Li 的氮化物、卤化物、含氧酸盐、硫化物等,可列举例如: Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 P_2S_5 、 Li_2S 或 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3\text{-X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3\text{-X}$ (式中, X 选自 LiI 、 B_2S_3 或 Al_2S_3 中的至少 1 种以上) 等。

[0061] 而且,在无机固体电解质为非晶质(玻璃)的情况下,可以在无机固体电解质中含有磷酸锂 (Li_3PO_4)、氧化锂 (Li_2O)、硫酸锂 (Li_2SO_4)、氧化磷 (P_2O_5)、硼酸锂 (Li_3BO_3) 等含氧化合物, $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ (x 为 $0 < x < 4$)、 $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ (x 为 $0 < x < 4$)、 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ (x 为 $0 < x < 4$)、 $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ (x 为 $0 < x < 3$) 等含氮化合物。通过添加这些含氧化合物或含氮化合物,能够扩大所形成的非晶质骨架的间隙,减少锂离子移动的障碍,进一步提高离子导电性。

[0062] 作为锂盐,可使用溶解于上述非水电解质的锂盐,可列举例如: LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼烷锂、低级脂肪族羧酸锂、四苯基硼酸锂、酰亚胺类等的 1 种或混合 2 种以上的盐。

[0063] 另外,以改善放电特性、充电特性、阻燃性的目的,在非水电解质中还添加以下所示的化合物。可列举例如: 吡啶、三乙基磷 (triethyl phosphate)、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正甘醇二甲醚 (n-glyme)、六磷酸三酰胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代噁

唑烷酮和 N,N- 取代咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、聚乙二醇、吡咯、2- 甲氧基乙醇、三氯化铝、导电性聚合物电极活性物质的单体、三亚乙基膦酰胺、三烷基膦、吗啉、具有羰基的芳基化合物、六甲基磷酰三胺和 4- 烷基吗啉、双环叔胺、油、磷盐及三级铊盐、磷腈、碳酸酯等。另外,为了使电解液具有不燃性,可以在电解液中含有含卤素的溶剂,例如四氯化碳、三氟乙烯。另外,为了能具有适于高温保存性,在电解液中还可含有二氧化碳。

[0064] 本发明的锂二次电池为电池性能、尤其是循环特性优异的锂二次电池,电池的形状可以为钮扣状、片状、圆柱状、四边形、硬币型等任一种形状。

[0065] 本发明的锂二次电池的用途没有特别限定,可列举例如:笔记本电脑、膝上型个人电脑、小型文字处理器、手机、无线对讲机、便携 CD 播放器、收音机、液晶电视机、备用电源、电动剃须刀、存储卡、摄像机等电子设备,汽车、电动车、游戏机等家用电子设备。

[0066] 实施例

[0067] 以下,通过实施例对本发明更详细地进行说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0068] < 二氧化钛试样 >

[0069] 二氧化钛 (TiO₂) 使用具有下述各项物性的二氧化钛,其中,平均粒径利用激光衍射、散射法求出。

[0070] [表 1]

	结晶型	BET 比表面积 (m ² /g)	平均粒径 (μm)
[0071]	锐钛矿 金红石化率: 28%	20.0	0.3

[0072] 注) 昭和电工株式会社制;商品名 F1

[0073] { 实施例 1 ~ 4 }

[0074] 以表 2 所示的 Co 原子和 Li 原子的摩尔比,称量四氧化三钴 (平均粒径 5 μm)、碳酸锂 (平均粒径 7 μm),再以表 2 所示的摩尔比,将表 1 所示的上述二氧化钛以干式使用家庭用混合器充分地混合 60 秒,得到原料混合物。接着,将所得的原料混合物用氧化铝制的钵在表 2 所示的温度和时间下在大气中边使大气循环,边进行烧制。烧制结束后,将该烧制物进行粉碎、分级,得到含有 Ti 原子的锂过渡金属复合氧化物。

[0075] { 比较例 1 }

[0076] 以表 2 所示的 Co 原子和 Li 原子的摩尔比,称量四氧化三钴 (平均粒径 5 μm)、碳酸锂 (平均粒径 7 μm),以干式使用家庭用混合器充分地混合 60 秒,得到原料混合物。接着,将所得的原料混合物用氧化铝制的钵在表 2 所示的温度和时间下在大气中进行烧制。烧制结束后,将该烧制物进行粉碎、分级,得到锂过渡金属复合氧化物。

[0077] { 比较例 2 ~ 4 }

[0078] 以表 2 所示的 Co 原子和 Li 原子的摩尔比,称量四氧化三钴 (平均粒径 5 μm)、碳酸锂 (平均粒径 7 μm),再将表 1 所示的上述二氧化钛以表 2 所示的摩尔比,以干式使用家庭用混合器充分地混合 60 秒,得到原料混合物。接着,将所得的原料混合物用氧化铝制的钵在表 2 所示的温度和时间下在大气中边使大气循环,边进行烧制。烧制结束后,将该烧制物进行粉碎、分级,得到含有 Ti 原子的锂过渡金属复合氧化物。

[0079] [表 2]

	原料混合物的各原料的摩尔比				烧制温度 (°C)
	Li 原子	Co 原子	Ti 原子	Li/(Co+Ti)	
实施例 1	1.005	1.000	0.005	1.000	1000
实施例 2	1.010	1.000	0.010	1.000	1000
实施例 3	1.020	1.000	0.020	1.000	1000
实施例 4	1.029	1.000	0.030	0.999	1000
比较例 1	1.000	1.000	—	1.000	900
比较例 2	1.001	1.000	0.001	1.000	900
比较例 3	1.002	1.000	0.003	0.999	1000
比较例 4	1.048	1.000	0.050	0.999	1000

[0081] < 锂过渡金属复合氧化物的物性评价 >

[0082] 对在实施例及比较例中得到的锂过渡金属复合氧化物, 求出 Ti 原子含量、 LiCO_3 含量、平均粒径、BET 比表面积、Ti 原子的分布状态、 Li_2TiO_3 存在的有无、C 轴的晶格常数及 (104) 面方向的微晶的大小。另外, 将其结果示于表 4。

[0083] (1) Ti 原子含量

[0084] Ti 含量为用酸溶解试样、将该溶解液利用 ICP 进行测定而求出的值。

[0085] (2) LiCO_3 含量

[0086] 在烧杯中量取试样 5g、纯水 100g, 使用磁力搅拌器使其分散 5 分钟。接着, 过滤该分散液, 将该滤液 30ml 用自动滴定装置 (型号 COMTITE-2500) 用 0.1N-HCl 滴定, 算出残留 Li_2CO_3 。

[0087] (3) 平均粒径

[0088] 平均粒径利用激光衍射、散射法进行测定。

[0089] (4) Ti 原子的分布状态

[0090] 对在实施例 2 中得到的锂过渡金属复合氧化物颗粒, 利用 X 射线光电子分光 (XPS) 分析, 将表面用氩逐渐腐蚀, 在深度方向上测定 Ti 峰。将其结果示于表 3 及图 1。将 Co 原子、O 原子、C 原子、Li 原子的深度方向的浓度分布一并记于表 3。

[0091] 其中, X 射线光电子分光分析的条件如下所述。

[0092] 腐蚀速率: 7.7nm/min (由 Ar 的表面腐蚀)

[0093] 腐蚀时间: 10sec × 2 次, 20sec × 2 次, 1min × 2 次, 2min × 2 次, 3min × 2 次

[0094] [表 3]

时间 (秒)	质量浓度 (%)					深度方向 (nm)
	C o 2p	O 1s	T i 2p	C 1s	L i 1s	
0	44.59	34.75	6.34	8.33	5.99	0
10	57.26	33.06	4.12	0.63	4.92	1
20	62.72	29.44	3.06	0.39	4.39	3
40	64.97	28.04	2.79	0.3	3.91	5
[0095] 60	67.43	26.63	2.11	0.07	3.76	8
120	59.38	25.3	1.75	0	3.56	15
180	70.68	24.34	1.62	0	3.36	23
300	70.94	24.44	1.29	0	3.33	39
420	71.38	24.19	1.08	0	3.36	54
600	71.69	24.28	0.92	0	3.11	77
780	71.39	24.34	0.83	0	3.15	100

[0096] 由表 3 及图 1 的结果得知:Ti 原子具有从锂过渡金属复合氧化物的颗粒内部到颗粒表面存在的、且在颗粒表面达到最大浓度的浓度梯度。

[0097] 另外,将在实施例 2 中得到的锂过渡金属氧化物颗粒进行切割,将颗粒剖面用场发射电子探针显微分析仪 (FE-EPMA) (装置名:JXA8500F 日本电子测定条件:加速电压 15kV、倍率 3000、照射电流 4.861e-08A) 对 Ti 原子进行映像 (mapping) 分析。从 FE-EPMA 的映像分析的结果能够确认:Ti 原子存在于颗粒内部及颗粒表面,尤其以高浓度存在于颗粒表面。

[0098] 另外,对实施例 1、3、4 及比较例 2~4 也同样地进行 FE-EPMA 分析,能够确认:Ti 原子存在于颗粒内部及颗粒表面,尤其是以高浓度存在于颗粒表面。

[0099] 因此,能够确认:在本发明的锂过渡金属复合氧化物中,该 Ti 原子具有从锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面沿深度方向存在的、且在颗粒表面达到最大的浓度梯度。

[0100] (5) Li_2TiO_3 的存在的确认

[0101] 对锂过渡金属复合氧化物试样,使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线作为射线源进行 X 衍射 (XRD) 分析,由此确认 $2\theta = 20.5^\circ$ 的 Li_2TiO_3 的衍射峰的存在有无。

[0102] 其结果,在实施例 1~4 及比较例 2~4 中,能够确认 Li_2TiO_3 的衍射峰。

[0103] (6) C 轴的晶格常数及 (104) 面方向的微晶的大小

[0104] 就晶格常数而言,对锂过渡金属复合氧化物试样,使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线作为射线源,利用 X 射线衍射 (XRD) 分析得到衍射图案,使用该衍射图案进行 Rietveld 分析,由此将晶格常数、结构参数进行精密化而求得。Rietveld 分析是使用 X 射线衍射图案,为了提取其中所含的信息,通过拟合 (fitting) 实际测得的衍射图案与从晶体结构模型预测的衍射图案而进行与晶体结构相关的参数的精密化的方法。

[0105] 微晶的大小通过算出衍射角 (2θ) 45° 的 (104) 面的 X 射线衍射峰的半峰宽,由下述 (式 1) 的 Scherrer 式求出。

[0106] 微晶的大小 D (埃) = $K\lambda / (\beta \cos \theta)$ (1)

[0107] K : Scherrer 常数 (0.9)

[0108] λ : 使用 X 射线管球的波长 ($\text{CuK}\alpha = 1.5405$ 埃)

- [0109] β :微晶的大小引起的衍射线的扩展宽度 (radian)
 [0110] θ :衍射角 $2\theta/2$ (degree)
 [0111] [表 4]

[0112]

	Ti 原子含量 (重量%)	平均粒径 (μm)	BET比表面积 (m^2/g)	C轴晶格常数 (\AA)	(104)面微晶的大小 (\AA)	Li_2CO_3 含量 (重量%)	Li_2TiO_3 的有无
实施例 1	0.222	4.8	0.58	14.059	675	0.03	有
实施例 2	0.463	4.7	0.59	14.063	625	0.02	有
实施例 3	1.017	4.3	0.65	14.067	574	0.02	有
实施例 4	1.495	4.5	0.67	14.067	574	0.01	有
比较例 1	0.000	4.0	0.56	14.055	724	0.07	无
比较例 2	0.005	4.1	0.56	14.056	712	0.05	有
比较例 3	0.009	4.3	0.57	14.057	699	0.05	有
比较例 4	2.481	4.6	0.68	14.065	598	0.03	有

[0113] < 电池性能试验 >

[0114] (1) 锂二次电池的制作 ;

[0115] 将在实施例 1 ~ 4 及比较例 1 ~ 4 中得到的锂过渡金属复合氧化物 91 重量%、石墨粉末 6 重量%、聚偏氟乙烯 3 重量%混合,制成正极剂,使其分散于 N-甲基-2-吡咯烷酮中,制备混炼浆料。将该混炼浆料涂布于铝箔后进行干燥、加压,冲压成直径 15mm 的圆盘,得到正极板。

[0116] 使用该正极板,使用隔板、负极、正极、集电板、安装支架、外部端子、电解液等各部件,制作硬币型锂二次电池。其中,负极使用金属锂箔,电解液使用在碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯的 1 : 1 混炼液 1 升中溶解有 1 摩尔 LiPF_6 的溶液。

[0117] (2) 电池的性能评价

[0118] 使制得的硬币型锂二次电池在室温下在下述条件下工作,对下述电池性能进行评价。将其结果示于表 5。

[0119] < 循环特性的评价 >

[0120] 进行如下充放电:首先,以 0.5C 用 2 小时进行充电至 4.4V,进一步进行在 4.4V 保持电压 3 小时的恒定电流-恒定电压充电(CCCV 充电);然后,用以下所示的规定的电流量进行恒定电流放电(CC 放电)至 2.7V,将以上操作设定为 1 个循环,测定每 1 循环中的放电容量。将该循环重复 20 个循环,由第 1 循环(1st)和第 20 循环(20th)的各自的放电容量利用下述式(2)算出容量维持率。此外,将第 1 循环的放电容量设定为初期放电容量。

[0121] 容量维持率(%)

[0122]
$$= (\text{第 20 循环的放电容量} / \text{第 1 循环的放电容量}) \times 100 \dots (2)$$

[0123] < 速率特性的评价 >

[0124] 进行如下充放电:首先,以 0.5C 用 2 小时进行充电至 4.3V,进一步进行以 4.3V 保持电压 3 小时的恒定电流-恒定电压充电(CCCV 充电);然后,用以下所示的规定的电流量,进行恒定电流放电(CC 放电)的充放电至 2.7V,将以上操作设定为 1 个循环,测定每 1 循环的放电容量。

[0125] 对于各循环的放电电流量,1 ~ 3 循环设定为 0.2C,4 ~ 6 循环设定为 0.5C,7 ~ 9 循环设定为 1.0C,10 ~ 12 循环设定为 2.0C,将第 3 循环的放电容量设定为 0.2C 时的放电容量,将第 6 循环的放电容量设定为 0.5C 时的放电容量,将第 9 循环的放电容量设定为 1.0C 时的放电容量,将第 12 循环的放电容量设定为 2.0C 时的放电容量。另外,将第 3 循环的平均工作电压设定为 0.2C 时的平均工作电压,将第 6 循环的平均工作电压设定为 0.5C 时的平均工作电压,将第 9 循环的平均工作电压设定为 1.0C 时的平均工作电压,将第 12 循环的平均工作电压设定为 2.0C 时的平均工作电压。

[0126] < 直流(DC)电阻的评价 >

[0127] 首先,以 0.5C 用 2 小时进行充电至 4.3V,进一步进行以 4.3V 保持电压 3 小时的恒定电流-恒定电压充电(CCCV 充电)。然后,将在 25°C 的恒温槽内以 0.2C 放电时的电流值设定为 $I_{0.2C}$,放电开始 0 秒和 6 秒的电位差设定为 $\Delta V_{0.2C}$,将以 0.5C 放电时的电流值设定为 $I_{0.5C}$,放电开始 0 秒和 6 秒的电位差设定为 $\Delta V_{0.5C}$,将以 1.0C 放电时的电流值设定为 $I_{1.0C}$,放电开始 0 秒和 6 秒的电位差设定为 $\Delta V_{1.0C}$ 。将 x 轴作为电流值、y 轴作为电位差进行绘图,将用最小二乘法得到的直线的斜率设定为 25°C 的直流(DC)电阻。另外,将在 -10°C 的

恒温槽内以 0.2C 放电时的电流值设定为 $I_{0.2C}$, 放电开始 0 秒和 6 秒的电位差设定为 $\Delta V_{0.2C}$, 将以 0.5C 放电时的电流值设定为 $I_{0.5C}$, 放电开始 0 秒和 6 秒的电位差设定为 $\Delta V_{0.5C}$, 将以 1.0C 放电时的电流值设定为 $I_{1.0C}$, 放电开始 0 秒和 6 秒的电位差设定为 $\Delta V_{1.0C}$ 。将 x 轴作为电流值、y 轴作为电位差进行绘图, 将用最小二乘法得到的直线的斜率设定为 -10°C 的直流 (DC) 电阻。

[0128] < 在保存试验前后的膨胀 >

[0129] 以 0.5C 用 2 小时进行充电至 4.5V, 进一步进行以 4.5V 保持电压 3 小时的恒定电流 - 恒定电压充电 (CCCV 充电)。然后, 将用测微仪测得的硬币型锂二次电池的厚度设定为 D_0 , 将该硬币型锂二次电池在 60°C 的恒温槽内保存 150 小时之后用测微仪测得的硬币型锂二次电池的厚度设定为 D_{150} 。膨胀量由以下的式 (3) 算出。

[0130] 膨胀 (mm) = $D_{150} - D_0$. . . (3)

[0131] [表 5]

[0132]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
循环	1 s t	170.3	171.9	165.7	174.3	168.6	167.8	156.8
	20 t h	162.0	163.0	156.9	162.8	155.9	156.2	144.0
	容量维持率 (%)							
速率	0.2C	155.1	154.1	152.6	158.9	153.8	156.5	143.7
	0.5C	153.5	152.3	151.0	156.5	150.6	153.9	140.8
	1.0C	152.4	151.5	149.2	152.5	146.4	151.6	138.4
	2.0C	150.1	148.9	147.2	145.0	137.5	147.2	134.7
平均工作电压 (V)	0.2C	3.82	3.83	3.83	3.82	3.81	3.82	3.80
	0.5C	3.80	3.83	3.85	3.77	3.81	3.83	3.79
	1.0C	3.81	3.82	3.86	3.68	3.74	3.81	3.78
	2.0C	3.80	3.82	3.82	3.55	3.63	3.74	3.74
DCR R (Ω)	25°C	26.4	22.0	23.8	31.8	20.6	21.4	24.3
	-10°C	143.2	103.9	122.6	211.1	112.5	124.8	117.0
在保存试验前后的膨胀 (mm)		0.002	0.001	0.002	0.007	0.002	0.002	0.012

[0133] 注) 表中的“1st”表示第 1 循环,“20th”表示第 20 循环。

[0134] 工业上的可利用性

[0135] 本发明的正极活性物质在用作锂二次电池的正极活性物质时,能够得到一种锂二

次电池,该锂二次电池特别是循环特性、速率特性优异,直流(DC)电阻低,可抑制伴随与非水电解液的反应的气体产生而引起的膨胀。

[0136] 另外,根据本发明的锂二次电池正极活性物质的制造方法,能够用工业上有利的方法制造该锂二次电池正极活性物质。

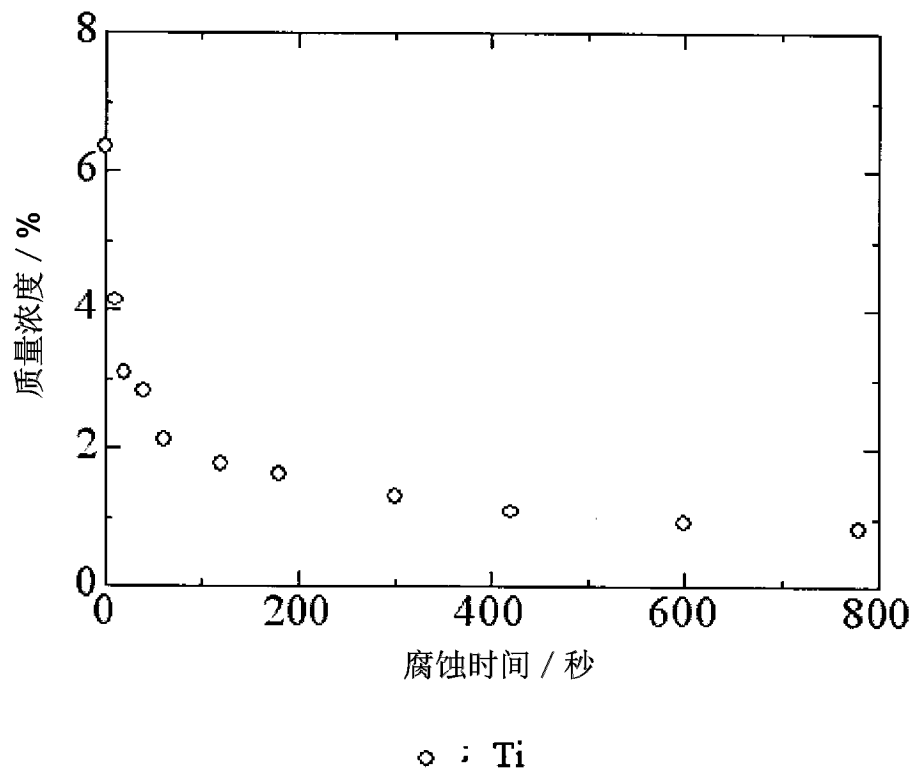


图 1