



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113767069 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 22

(21) 申请号 202080031005.4

(22) 申请日 2020.04.24

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113767069 A

(43) 申请公布日 2021.12.07

(30) 优先权数据  
2019-086217 2019.04.26 JP  
2019-086218 2019.04.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.10.25

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2020/017859 2020.04.24

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/218592 JA 2020.10.29

(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 山内充 伊藤泰 小向哲史

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 陈彦 郭玫

(51) Int.Cl.  
H01M 4/36 (2006.01)  
C01G 53/00 (2006.01)  
H01M 4/505 (2010.01)  
H01M 4/525 (2010.01)

(56) 对比文件  
JP 2017154916 A, 2017.09.07  
CN 101192668 A, 2008.06.04  
CN 105122517 A, 2015.12.02  
CN 105340112 A, 2016.02.17  
JP 2010192424 A, 2010.09.02  
JP 2015072800 A, 2015.04.16  
JP 2018022568 A, 2018.02.08  
US 2018190978 A1, 2018.07.05

审查员 彭湃

权利要求书3页 说明书26页 附图1页

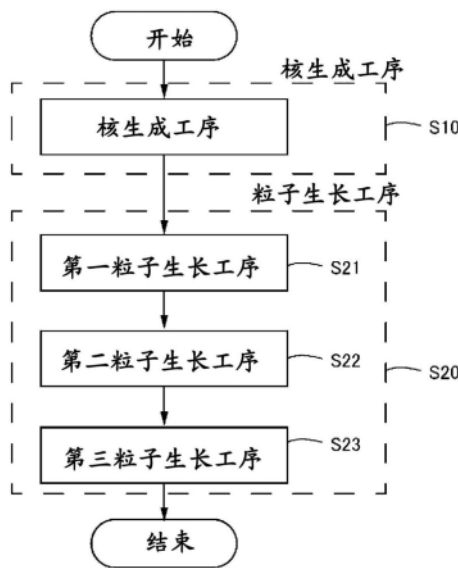
## (54) 发明名称

镍复合氢氧化物及其制造方法、锂离子二次电池用正极活性物质及其制造方法、锂离子二次电池

## (57) 摘要

本发明的目的在于提供作为正极电阻或循环特性优异的锂离子二次电池用正极活性物质的前体的镍复合氢氧化物。以Ni:Co:Mn:M=1-x1-y1-z1:x1:y1:z1 (其中,M为选自自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x1为0.15≤x1≤0.25,y1为0.15≤y1≤0.25,z1为0≤z1≤0.1)的原子比包含镍、钴、锰和元素M,从二次粒子的粒子表面朝向粒子内部具有富钴层或富锰层且在二次粒子的中央部与富钴层或富锰层之间具有层状的低密度层,富钴层或富锰层的厚度相对于二次粒子的直径为1%以上10%以下,并且低密度层的厚度相对于二次粒子的直径为1%以上

10%以下。



1. 一种镍复合氢氧化物,由多个一次粒子相互凝聚而成的二次粒子构成,其特征在于,以Ni:Co:Mn:M=1-x<sub>1</sub>-y<sub>1</sub>-z<sub>1</sub>:x<sub>1</sub>:y<sub>1</sub>:z<sub>1</sub>的原子比包含镍、钴、锰和元素M,其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>1</sub>为0.15≤x<sub>1</sub>≤0.25,y<sub>1</sub>为0.15≤y<sub>1</sub>≤0.25,z<sub>1</sub>为0≤z<sub>1</sub>≤0.1,

从所述二次粒子的粒子表面朝向粒子内部具有富钴层或富锰层且在所述二次粒子的中央部与所述富钴层或所述富锰层之间具有层状的低密度层,

所述富钴层以Ni:Co:Mn:M=1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>:x<sub>2</sub>:y<sub>2</sub>:z<sub>2</sub>的原子比包含镍、钴、锰和元素M,其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>2</sub>和y<sub>2</sub>满足x<sub>2</sub>=1和y<sub>2</sub>=0、或者满足x<sub>2</sub>/((1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>)+y<sub>2</sub>)≥1,z<sub>2</sub>处于0≤z<sub>2</sub>≤0.1的范围内,

所述富锰层以Ni:Co:Mn:M=1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>:x<sub>2</sub>:y<sub>2</sub>:z<sub>2</sub>的原子比包含镍、钴、锰和元素M,其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>2</sub>和y<sub>2</sub>满足x<sub>2</sub>=0和y<sub>2</sub>=1、或者满足y<sub>2</sub>/((1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>)+x<sub>2</sub>)≥1,z<sub>2</sub>处于0≤z<sub>2</sub>≤0.1的范围内,

所述富钴层或富锰层的厚度相对于所述二次粒子的直径为1%以上且小于10%,并且所述低密度层的厚度相对于所述二次粒子的直径为1%以上10%以下。

2. 根据权利要求1所述的镍复合氢氧化物,其特征在于,利用激光衍射散射法测定的粒度分布中,体积平均粒径M<sub>v</sub>为4μm以上10μm以下,

由累计90体积%直径D<sub>90</sub>和累计10体积%直径D<sub>10</sub>以及所述体积平均粒径M<sub>v</sub>算出的、表示粒径的偏差指数的[(D<sub>90</sub>-D<sub>10</sub>)/M<sub>v</sub>]为0.60以下。

3. 一种镍复合氢氧化物的制造方法,是由多个一次粒子相互凝聚而成的二次粒子构成的镍复合氢氧化物的制造方法,其特征在于,具有:

核生成工序,对于包含镍盐、钴盐和锰盐中的至少一种的第一混合水溶液,在氧浓度小于5容量%的非氧化性气氛中将以液温25℃为基准的pH值调整为12.5以上而进行核的生成;以及

粒子生长工序,对于含有在所述核生成工序中形成的核的浆料,将以液温25℃为基准的pH值调整为处于10.5以上12.5以下的范围、且低于所述核生成工序中的pH值而进行粒子生长,

所述粒子生长工序包括第一粒子生长工序、第二粒子生长工序以及第三粒子生长工序,在该第三粒子生长工序中使富钴层或富锰层从所述二次粒子的粒子表面朝向粒子内部形成,

在所述第一粒子生长工序中,在氧浓度小于5容量%的非氧化性气氛中,向所述核生成工序中得到的混合水溶液供给所述第一混合水溶液,形成粒子中央部,

在所述第二粒子生长工序中,将氧浓度切换到5容量%以上的氧化性气氛,向所述第一粒子生长工序中得到的混合水溶液供给所述第一混合水溶液,形成层状的低密度层,

在形成所述富钴层的所述第三粒子生长工序中,将氧浓度切换到小于5容量%的非氧化性气氛,向所述第二粒子生长工序中得到的混合水溶液供给以Ni:Co:Mn:M=1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>:x<sub>2</sub>:y<sub>2</sub>:z<sub>2</sub>的原子比包含镍、钴、锰和元素M的第二混合水溶液,形成富钴层,其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元

素,  $x_2$ 和 $y_2$ 满足 $x_2=1$ 和 $y_2=0$ 、或者满足 $x_2/((1-x_2-y_2-z_2)+y_2) \geq 1$ ,  $z_2$ 处于 $0 \leq z_2 \leq 0.1$ 的范围内, 或者

在形成所述富锰层的所述第三粒子生长工序中, 将氧浓度切换成小于5容量%的非氧化性气氛, 向所述第二粒子生长工序中得到的混合水溶液供给以 $Ni:Co:Mn:M=1-x_2-y_2-z_2:x_2:y_2:z_2$ 的原子比包含镍、钴、锰和元素M的第二混合水溶液, 形成富锰层, 其中, M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,  $x_2$ 和 $y_2$ 满足 $x_2=0$ 和 $y_2=1$ 、或者满足 $y_2/((1-x_2-y_2-z_2)+x_2) \geq 1$ ,  $z_2$ 处于 $0 \leq z_2 \leq 0.1$ 的范围内,

所述富钴层或富锰层的厚度相对于所述二次粒子的直径为1%以上且小于10%。

4. 根据权利要求3所述的镍复合氢氧化物的制造方法, 其特征在于, 在所述粒子生长工序中, 向所述浆料添加调整为5g/L以上20g/L以下的浓度的氨。

5. 一种锂离子二次电池用正极活性物质, 是由锂镍复合氧化物形成的锂离子二次电池用正极活性物质, 所述锂镍复合氧化物由多个一次粒子相互凝聚而成的二次粒子构成、且具有六方晶系的层状结构, 其特征在于,

所述锂镍复合氧化物以 $Li:Ni:Co:Mn:M=1+u:1-x_1-y_1-z_1:x_1:y_1:z_1$ 的原子比包含锂、镍、钴、锰和元素M, 其中,  $u$ 为 $-0.05 \leq u \leq 0.50$ , M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,  $x_1$ 为 $0.15 \leq x_1 \leq 0.25$ ,  $y_1$ 为 $0.15 \leq y_1 \leq 0.25$ ,  $z_1$ 为 $0 \leq z_1 \leq 0.1$ ,

从所述二次粒子的粒子表面朝向粒子内部具有富钴层或富锰层且在所述二次粒子的中央部与所述富钴层或所述富锰层之间具有层状的空隙层,

所述富钴层以 $Li:Ni:Co:Mn:M=1+u:1-x_2-y_2-z_2:x_2:y_2:z_2$ 的原子比包含锂、镍、钴、锰和元素M, 其中,  $u$ 为 $-0.05 \leq u \leq 0.50$ , M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,  $x_2$ 和 $y_2$ 满足 $x_2=1$ 和 $y_2=0$ 、或者满足 $x_2/((1-x_2-y_2-z_2)+y_2) \geq 1$ ,  $z_2$ 处于 $0 \leq z_2 \leq 0.1$ 的范围内,

所述富锰层以 $Li:Ni:Co:Mn:M=1+u:1-x_2-y_2-z_2:x_2:y_2:z_2$ 的原子比包含锂、镍、钴、锰和元素M, 其中,  $u$ 为 $-0.05 \leq u \leq 0.50$ , M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,  $x_2$ 和 $y_2$ 满足 $x_2=0$ 和 $y_2=1$ 、或者满足 $y_2/((1-x_2-y_2-z_2)+x_2) \geq 1$ ,  $z_2$ 处于 $0 \leq z_2 \leq 0.1$ 的范围内,

所述富钴层或所述富锰层的厚度相对于所述二次粒子的直径为1%以上且小于10%, 并且所述空隙层的厚度相对于所述二次粒子的直径为1%以上10%以下,

由基于X射线衍射测定得到的(003)面的峰算出的晶粒直径为100nm以上150nm以下。

6. 根据权利要求5所述的锂离子二次电池用正极活性物质, 其特征在于, 利用激光衍射散射法测定的粒度分布中, 体积平均粒径 $M_v$ 为4 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下,

由累计90体积%直径 $D_{90}$ 和累计10体积%直径 $D_{10}$ 以及所述体积平均粒径 $M_v$ 算出的、表示粒径的偏差指数的 $[(D_{90}-D_{10})/M_v]$ 为0.60以下。

7. 一种锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法, 是由锂镍复合氧化物构成的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法, 所述锂镍复合氧化物由多个一次粒子相互凝聚而成的二次粒子构成、且具有六方晶系的层状结构, 其特征在于, 具有:

锂混合工序, 将镍复合氢氧化物与锂化合物混合而形成锂混合物; 以及

烧成工序,将所述锂混合物在氧化性气氛中以800°C以上950°C以下的温度进行烧成,

所述镍复合氢氧化物以Ni:Co:Mn:M=1-x<sub>1</sub>-y<sub>1</sub>-z<sub>1</sub>:x<sub>1</sub>:y<sub>1</sub>:z<sub>1</sub>的原子比包含镍、钴、锰和元素M,其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>1</sub>为0.15≤x<sub>1</sub>≤0.25,y<sub>1</sub>为0.15≤y<sub>1</sub>≤0.25,z<sub>1</sub>为0≤z<sub>1</sub>≤0.1,

所述镍复合氢氧化物从所述二次粒子的粒子表面朝向粒子内部具有富钴层或富锰层且在所述二次粒子的中央部与所述富钴层或所述富锰层之间具有层状的低密度层,

所述富钴层以Ni:Co:Mn:M=1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>:x<sub>2</sub>:y<sub>2</sub>:z<sub>2</sub>的原子比包含镍、钴、锰和元素M,其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>2</sub>和y<sub>2</sub>满足x<sub>2</sub>=1和y<sub>2</sub>=0、或者满足x<sub>2</sub>/((1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>)+y<sub>2</sub>)≥1,z<sub>2</sub>处于0≤z<sub>2</sub>≤0.1的范围内,

所述富锰层以Ni:Co:Mn:M=1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>:x<sub>2</sub>:y<sub>2</sub>:z<sub>2</sub>的原子比包含镍、钴、锰和元素M,其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>2</sub>和y<sub>2</sub>满足x<sub>2</sub>=0和y<sub>2</sub>=1、或者满足y<sub>2</sub>/((1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>)+x<sub>2</sub>)≥1,z<sub>2</sub>处于0≤z<sub>2</sub>≤0.1的范围内,

所述富钴层或所述富锰层的厚度相对于所述二次粒子的直径为1%以上且小于10%,并且所述低密度层的厚度相对于所述二次粒子的直径为1%以上10%以下。

8.一种锂离子二次电池,其特征在于,至少具备包含权利要求5或6所述的锂离子二次电池用正极活性物质的正极。

## 镍复合氢氧化物及其制造方法、锂离子二次电池用正极活性物质及其制造方法、锂离子二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及作为锂离子二次电池用正极活性物质的前体的镍复合氢氧化物及其制造方法、将该镍复合氢氧化物作为原料的二次电池用正极活性物质及其制造方法和将锂离子二次电池用正极活性物质用作正极材料的锂离子二次电池。本申请以在日本于2019年4月26日提出的日本专利申请号特愿2019-086217以及在日本于2019年4月26日提出的日本专利申请号特愿2019-086218为基础主张优先权,将该申请通过参照而援引至本申请。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着手机、笔记本型个人电脑等便携设备的普及,强烈希望开发具有高能量密度的小型且轻量的二次电池。作为这样的二次电池,有将锂、锂合金、金属氧化物或碳用作负极的锂离子二次电池。

[0003] 锂离子二次电池的正极材料中,使用锂复合氧化物作为正极活性物质。锂钴复合氧化物的合成比较容易,并且将锂钴复合氧化物用于正极材料的锂离子二次电池中,可获得4V级的高电压,因此期待作为用于使具有高能量密度的二次电池实用化的材料。关于锂钴复合氧化物,已经进行了用于在二次电池中实现优异的初始容量特性、循环特性的研究开发,且已经获得了各种成果。

[0004] 但是,锂钴复合氧化物使用稀有且高价的钴化合物作为原料,因此成为正极材料和二次电池的成本提高的原因。使用锂钴复合氧化物的锂离子二次电池的每容量的单价为镍氢电池的约4倍,因此可应用的用途非常受限。因此,从实现便携设备的进一步轻量化和小型化的观点出发,需要降低正极活性物质的成本而能够制造更便宜的锂离子二次电池。

[0005] 作为可代替锂钴复合氧化物的正极活性物质,例如,可以举出锂镍复合氧化物( $\text{LiNiO}_2$ )、锂镍钴锰复合氧化物( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )等。锂镍复合氧化物显示出与锂钴复合氧化物同样的高电压,并且显示出比锂钴复合氧化物低的电势,电解液的氧化带来的问题不易成为问题,因此期待作为能够实现二次电池的高容量的正极活性物质。

[0006] 例如,专利文献1中,提出了具备具有实验式: $\text{Li}_x\text{M}'_z\text{Ni}_{1-y}\text{M}''_y\text{O}_2$ 的核、且具有钴/镍比大于上述核的被覆的组成物,其安全性和循环效率优异。

[0007] 此外,专利文献2中,提出了通过在外壳中具有富锰层从而减小活性物质的碱度且抑制制成电极时的凝胶化。

[0008] 此外,专利文献2和3中,提出了作为非水系电解质二次电池用正极活性物质的前体的镍锰复合氢氧化物粒子、镍钴锰复合氢氧化物粒子,其为高容量且能够实现高输出。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特表2004-533104号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2012-256435号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2011-116580号公报

## 发明内容

[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 但是,专利文献1中,没有关于正极电阻的记载,而且也没有对于组成倾斜量的记载。专利文献2中,在外壳的富锰层与中心层之间没有导入空隙而无法充分抑制烧成时的元素扩散,要求进一步提高循环特性。进而,作为二次电池的正极,要求正极电阻低、且高于以往水平的输出特性,或者作为二次电池的正极,要求以高于以往水平来提高循环特性。

[0016] 因此,鉴于上述那样的问题,本发明的目的在于,提供作为正极电阻优异的锂离子二次电池用正极活性物质的前体的镍复合氢氧化物以提高输出特性,或者提供防止富锰层的元素扩散、作为循环特性优异的锂离子二次电池用正极活性物质的前体的镍复合氢氧化物。此外,目的在于,提供以高生产率且容易地制造上述镍复合氢氧化物的方法。此外,目的在于,提供正极电阻优异的锂离子二次电池用正极活性物质及其制造方法和锂离子二次电池。

[0017] 用于解决课题的方法

[0018] 本发明的一方式的镍复合氢氧化物的特征在于,其是由多个一次粒子相互凝聚而成的二次粒子构成的镍复合氢氧化物,以 $Ni:Co:Mn:M=1-x_1-y_1-z_1:x_1:y_1:z_1$ (其中,M为选自Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素, $x_1$ 为 $0.15 \leq x_1 \leq 0.25$ , $y_1$ 为 $0.15 \leq y_1 \leq 0.25$ , $z_1$ 为 $0 \leq z_1 \leq 0.1$ )的原子比包含镍、钴、锰和元素M,从前述二次粒子的粒子表面朝向粒子内部具有富钴层或富锰层且在前述二次粒子的中央部与前述富钴层或前述富锰层之间具有层状的低密度层,前述富钴层以 $Ni:Co:Mn:M=1-x_2-y_2-z_2:x_2:y_2:z_2$ (其中,M为选自Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素, $x_2$ 和 $y_2$ 满足 $x_2=1$ 和 $y_2=0$ 、或者满足 $x_2/((1-x_2-y_2-z_2)+y_2) \geq 1$ , $z_2$ 处于 $0 \leq z_2 \leq 0.1$ 的范围内)的原子比包含镍、钴、锰和元素M,前述富锰层以 $Ni:Co:Mn:M=1-x_2-y_2-z_2:x_2:y_2:z_2$ (其中,M为选自Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素, $x_2$ 和 $y_2$ 满足 $x_2=0$ 和 $y_2=1$ 、或者满足 $y_2/((1-x_2-y_2-z_2)+x_2) \geq 1$ , $z_2$ 处于 $0 \leq z_2 \leq 0.1$ 的范围内。)的原子比包含镍、钴、锰和元素M,前述富钴层或富锰层的厚度相对于前述二次粒子的直径为1%以上10%以下,并且前述低密度层的厚度相对于前述二次粒子的直径为1%以上10%以下。

[0019] 如此,能够提供作为正极电阻或循环特性优异的锂离子二次电池用正极活性物质的前体的镍复合氢氧化物。

[0020] 此时,利用激光衍射散射法测定的粒度分布中,体积平均粒径( $M_v$ )为 $4\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下,由累计90体积%直径( $D_{90}$ )和累计10体积%直径( $D_{10}$ )以及前述体积平均粒径( $M_v$ )算出的、表示粒径的偏差指数的 $[(D_{90}-D_{10})/M_v]$ 可以设为0.60以下。

[0021] 如此,能够获得偏差小的高的输出特性或优异的循环特性。

[0022] 此时,本发明的一方式中,是一种由多个一次粒子相互凝聚而成的二次粒子构成的镍复合氢氧化物的制造方法,其特征在于,具有:核生成工序,对于包含镍盐、钴盐和锰盐中的至少一种的第一混合水溶液,在氧浓度小于5容量%的非氧化性气氛中将以液温 $25^\circ C$ 为基准的pH值调整为12.5以上而进行核的生成;以及粒子生长工序,对于含有在前述核生成工序中形成的核的浆料,将以液温 $25^\circ C$ 为基准的pH值调整为处于10.5以上12.5以下的范围、且低于前述核生成工序中的pH值而进行粒子生长,前述粒子生长工序包括第一粒子生

长工序、第二粒子生长工序以及第三粒子生长工序,在该第三粒子生长工序中使富钴层或富锰层从前述二次粒子的粒子表面朝向粒子内部形成,在前述第一粒子生长工序中,在氧浓度小于5容量%的非氧化性气氛中,向前述核生成工序中得到的混合水溶液供给前述第一混合水溶液,形成粒子中央部,在前述第二粒子生长工序中,将氧浓度切换到5容量%以上的氧化性气氛,向前述第一粒子生长工序中得到的混合水溶液供给前述第一混合水溶液,形成层状的低密度层,在形成前述富钴层的前述第三粒子生长工序中,将氧浓度切换到小于5容量%的非氧化性气氛,向前述第二粒子生长工序中得到的混合水溶液供给以Ni:Co:Mn:M=1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>:x<sub>2</sub>:y<sub>2</sub>:z<sub>2</sub>(其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>2</sub>和y<sub>2</sub>满足x<sub>2</sub>=1和y<sub>2</sub>=0、或者满足x<sub>2</sub>/((1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>)+y<sub>2</sub>)≥1,z<sub>2</sub>处于0≤z<sub>2</sub>≤0.1的范围内)的原子比包含镍、钴、锰和元素M的第二混合水溶液,形成富钴层,或者在形成前述富锰层的前述第三粒子生长工序中,将氧浓度切换到小于5容量%的非氧化性气氛,向前述第二粒子生长工序中得到的混合水溶液供给以Ni:Co:Mn:M=1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>:x<sub>2</sub>:y<sub>2</sub>:z<sub>2</sub>(其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>2</sub>和y<sub>2</sub>满足x<sub>2</sub>=0和y<sub>2</sub>=1、或者满足y<sub>2</sub>/((1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>)+x<sub>2</sub>)≥1,z<sub>2</sub>处于0≤z<sub>2</sub>≤0.1的范围内)的原子比包含镍、钴、锰和元素M的第二混合水溶液,形成富锰层。

[0023] 如此,能够提供能以高生产率且容易地制造作为正极电阻或循环特性优异的锂离子二次电池用正极活性物质的前体的镍复合氢氧化物的制造方法。

[0024] 此时,本发明的一方式中,在前述粒子生长工序中,可以向前述浆料添加调整为5g/L以上20g/L以下的浓度的氨。

[0025] 如此,由于氨起到络合剂的作用,因此能够将金属离子的溶解度保持固定而使一次粒子均匀化,防止镍复合氢氧化物的粒径的偏差。此外,能够防止镍复合氢氧化物的组成的偏离。

[0026] 此时,本发明的一方式中,是一种由锂镍复合氧化物构成的锂离子二次电池用正极活性物质,所述锂镍复合氧化物由多个一次粒子相互凝聚而成的二次粒子构成、且具有六方晶系的层状结构,其特征在于,前述锂镍复合氧化物以Li:Ni:Co:Mn:M=1+u:1-x<sub>1</sub>-y<sub>1</sub>-z<sub>1</sub>:x<sub>1</sub>:y<sub>1</sub>:z<sub>1</sub>(其中,u为-0.05≤u≤0.50,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>1</sub>为0.15≤x<sub>1</sub>≤0.25,y<sub>1</sub>为0.15≤y<sub>1</sub>≤0.25,z<sub>1</sub>为0≤z<sub>1</sub>≤0.1)的原子比包含锂、镍、钴、锰和元素M,从前述二次粒子的粒子表面朝向粒子内部具有富钴层或富锰层且在前述二次粒子的中央部与前述富钴层或前述富锰层之间具有层状的空隙层,前述富钴层以Li:Ni:Co:Mn:M=1+u:1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>:x<sub>2</sub>:y<sub>2</sub>:z<sub>2</sub>(其中,u为-0.05≤u≤0.50,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>2</sub>和y<sub>2</sub>满足x<sub>2</sub>=1和y<sub>2</sub>=0、或者满足x<sub>2</sub>/((1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>)+y<sub>2</sub>)≥1,z<sub>2</sub>处于0≤z<sub>2</sub>≤0.1的范围内)的原子比包含锂、镍、钴、锰和元素M,前述富锰层以Li:Ni:Co:Mn:M=1+u:1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>:x<sub>2</sub>:y<sub>2</sub>:z<sub>2</sub>(其中,u为-0.05≤u≤0.50,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>2</sub>和y<sub>2</sub>满足x<sub>2</sub>=0和y<sub>2</sub>=1、或者满足y<sub>2</sub>/((1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>)+x<sub>2</sub>)≥1,z<sub>2</sub>处于0≤z<sub>2</sub>≤0.1的范围内)的原子比包含锂、镍、钴、锰和元素M,前述富钴层或前述富锰层的厚度相对于前述二次粒子的直径为1%以上10%以下,并且前述空隙层的厚度相对于前述二次粒子的直径为1%以上10%以

下,由基于X射线衍射测定得到的(003)面的峰算出的晶粒直径为100nm以上150nm以下。

[0027] 如此,能够提供正极电阻或循环特性优异的锂离子二次电池用正极活性物质。

[0028] 此时,本发明的一方式中,由激光衍射散射法测定的粒度分布中,体积平均粒径(Mv)为4 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下,由累计90体积%直径(D90)和累计10体积%直径(D10)以及前述体积平均粒径(Mv)算出的、表示粒径的偏差指数的[(D90-D10)/Mv]可以设为0.60以下。

[0029] 如此,能够得到偏差小的高的输出特性或优异的循环特性。

[0030] 此时,本发明的一方式中,是一种由锂镍复合氧化物构成的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,所述锂镍复合氧化物由多个一次粒子相互凝聚而成的二次粒子构成、且具有六方晶系的层状结构,其特征在于,具有:锂混合工序,将镍复合氢氧化物与锂化合物混合而形成锂混合物;以及烧成工序,将前述锂混合物在氧化性气氛中以800 $^{\circ}$ C以上950 $^{\circ}$ C以下的温度进行烧成,前述镍复合氢氧化物以Ni:Co:Mn:M=1-x<sub>1</sub>-y<sub>1</sub>-z<sub>1</sub>:x<sub>1</sub>:y<sub>1</sub>:z<sub>1</sub>(其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>1</sub>为0.15 $\leq$ x<sub>1</sub> $\leq$ 0.25,y<sub>1</sub>为0.15 $\leq$ y<sub>1</sub> $\leq$ 0.25,z<sub>1</sub>为0 $\leq$ z<sub>1</sub> $\leq$ 0.1)的原子比包含镍、钴、锰和元素M,前述镍复合氢氧化物从前述二次粒子的粒子表面朝向粒子内部具有富钴层或富锰层且在前述二次粒子的中央部与前述富钴层或前述富锰层之间具有层状的低密度层,前述富钴层以Ni:Co:Mn:M=1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>:x<sub>2</sub>:y<sub>2</sub>:z<sub>2</sub>(其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>2</sub>和y<sub>2</sub>满足x<sub>2</sub>=1和y<sub>2</sub>=0、或者满足x<sub>2</sub>/((1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>)+y<sub>2</sub>) $\geq$ 1,z<sub>2</sub>处于0 $\leq$ z<sub>2</sub> $\leq$ 0.1的范围内)的原子比包含镍、钴、锰和元素M,前述富锰层以Ni:Co:Mn:M=1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>:x<sub>2</sub>:y<sub>2</sub>:z<sub>2</sub>(其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>2</sub>和y<sub>2</sub>满足x<sub>2</sub>=0和y<sub>2</sub>=1、或者满足y<sub>2</sub>/((1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>)+x<sub>2</sub>) $\geq$ 1,z<sub>2</sub>处于0 $\leq$ z<sub>2</sub> $\leq$ 0.1的范围内。)的原子比包含镍、钴、锰和元素M,前述富钴层或前述富锰层的厚度相对于前述二次粒子的直径为1%以上10%以下,并且前述低密度层的厚度相对于前述二次粒子的直径为1%以上10%以下。

[0031] 如此,能够提供正极电阻或循环特性优异的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法。

[0032] 本发明的一方式中,可以制成以具备包含上述锂离子二次电池用正极活性物质的正极为特征的锂离子二次电池。

[0033] 如此,能够提供具备包含正极电阻或循环特性优异的锂离子二次电池用正极活性物质的正极的锂离子二次电池。

[0034] 发明效果

[0035] 根据本发明,能够提供作为正极电阻或循环特性优异的锂离子二次电池用正极活性物质的前体的镍复合氢氧化物。此外,能够提供以高生产率且容易地制造上述镍复合氢氧化物的方法。此外,能够提供正极电阻或循环特性优异的锂离子二次电池用正极活性物质及其制造方法和锂离子二次电池。

## 附图说明

[0036] 图1是示出本发明的一实施方式的镍复合氢氧化物的制造方法的概况的工序图。

[0037] 图2是示出本发明的一实施方式的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法的



概况的工序图。

### 具体实施方式

[0038] 为了解决上述课题,本发明人等对正极电阻优异的锂离子二次电池用正极活性物质进行了深入研究,结果得到了以下见解:通过使正极活性物质形成倾斜组成而使表面附近的钴含量多于内部,并且在粒子中央部与富钴层之间导入层状的空隙层,从而正极电阻优异。此外,对循环特性优异的锂离子二次电池用正极活性物质进行了深入研究,结果得到以下见解:通过使正极活性物质形成倾斜组成而使表面附近的锰含量多于内部,并且在粒子中央部与富锰层之间导入层状的空隙层,从而循环特性会优异。进一步,得到了在组成不同的层之间导入空隙层,从而可抑制烧成时的粒子内部的组成扩散,能够不限定烧成温度的条件而获得具有倾斜组成的正极活性物质这样的见解,从而完成了本发明。以下,对于本发明的优选实施方式进行说明。

[0039] 需说明的是,以下说明的本实施方式不会不合理地限定权利要求的范围中所记载的本发明的内容,可以在不脱离本发明的主旨的范围内变更。此外,本实施方式中说明的全部构成并非是作为本发明的解决方法所必不可少的。按照下述顺序来说明本发明的一实施方式的镍复合氢氧化物等。

[0040] 1. 镍复合氢氧化物

[0041] 2. 镍复合氢氧化物的制造方法

[0042] 3. 锂离子二次电池用正极活性物质

[0043] 4. 锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法

[0044] 5. 锂离子二次电池

[0045] <1. 镍复合氢氧化物>

[0046] 本发明的一实施方式的镍复合氢氧化物由多个一次粒子相互凝聚而成的二次粒子构成,从二次粒子的粒子表面朝向粒子内部具有富钴层以及在二次粒子的中央部与富钴层之间具有层状的低密度层。此外,本发明的一实施方式的镍复合氢氧化物由多个一次粒子相互凝聚而成的二次粒子构成,从二次粒子的粒子表面朝向粒子内部具有富锰层以及在二次粒子的中央部与富锰层之间具有层状的低密度层。以下详细说明。

[0047] (组成)

[0048] 镍复合氢氧化物的组成(二次粒子整体)中,将镍、钴、锰和元素M以Ni:Co:Mn:M= $1-x_1-y_1-z_1:x_1:y_1:z_1$ (其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素, $x_1$ 为 $0.15 \leq x_1 \leq 0.25$ , $y_1$ 为 $0.15 \leq y_1 \leq 0.25$ , $z_1$ 为 $0 \leq z_1 \leq 0.1$ )的原子比来表示。此外,可以设为 $0.3 \leq x_1+y_1+z_1 \leq 0.5$ 。

[0049] 镍含量由 $1-x_1-y_1-z_1$ 表示,其范围为 $0.50 \leq 1-x_1-y_1-z_1 \leq 0.70$ 。在具有层状岩盐型结构的结晶结构,且镍含量为上述范围的情况下,最终得到的锂金属复合氧化物在用于二次电池时能够实现高的电池容量。

[0050] 上述通式中,表示钴含量的 $x_1$ 为 $0.15 \leq x_1 \leq 0.25$ 。在钴含量为上述范围的情况下,最终得到的锂金属复合氧化物具有高的结晶结构稳定性,循环特性更优异。

[0051] 上述通式中,表示锰含量的 $y_1$ 为 $0.15 \leq y_1 \leq 0.25$ 。在锰含量为上述范围的情况下,最终得到的锂金属复合氧化物能够获得高的热稳定性。

[0052] 需说明的是,只要不影响本发明的效果,则本发明的一实施方式的镍复合氢氧化物也可以包含镍、钴、锰以外的添加元素M。例如,可以包含镍、钴、锰以外的过渡金属元素、第2族元素、第13族元素。 $M(z_1)$ 为 $0 \leq z_1 \leq 0.1$ 。

[0053] 镍复合氢氧化物的粒子内部的组成分布强烈地影响到使用其得到的正极活性物质的粒子内部的组成分布。特别是,如后述那样,在烧成工序中,通过控制其条件,能够将镍复合氢氧化物的粒子内部的组成分布和粒度分布维持到正极活性物质。因此,重要的是,以镍复合氢氧化物的粒子内部的组成分布与正极活性物质的粒子内部的组成分布成为同样的方式进行控制。通过如此控制,能够使镍复合氢氧化物的富钴层或富锰层在正极活性物质中也得到维持。

[0054] 镍复合氢氧化物如后述那样与锂化合物混合后(锂混合工序S30),进行烧成(烧成工序S40),从而形成正极活性物质。镍复合氢氧化物的组成分布被继承至正极活性物质。因此,镍复合氢氧化物整体的组成分布可以设为与想要得到的正极活性物质的锂以外的金属的组成分布同样。以下,对富钴层和富锰层进行说明。

[0055] (富钴层)

[0056] 本发明的一实施方式的镍复合氢氧化物从二次粒子的粒子表面朝向粒子内部具有富钴层。富钴层的组成中以 $Ni:Co:Mn:M=1-x_2-y_2-z_2:x_2:y_2:z_2$ (其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素和第13族元素组成的组中的至少一种元素, $x_2$ 和 $y_2$ 满足 $x_2=1$ 和 $y_2=0$ 、或者满足 $x_2/((1-x_2-y_2-z_2)+y_2) \geq 1$ , $z_2$ 处于 $0 \leq z_2 \leq 0.1$ 的范围内)的原子比包含镍、钴、锰和元素M。其中, $x_2$ 处于 $0.5 \leq x_2 \leq 1$ 的范围。

[0057] 富钴层例如可以包含Ni、Mn中的至少一种作为Co以外的金属。该情况下,富钴层的Co的含量为Ni和Mn的合计(摩尔)的1倍以上。此外,富钴层例如可以单独包含Co作为金属,其组成可以为 $Co(OH)_2$ 。该情况下, $y_2=0$ , $x_2=1$ 。需说明的是,富钴层的组成例如可以通过扫描型电子显微镜的截面观察中的能量分散型X射线分析(EDX)的定量分析来求出。此外,富钴层的组成例如可以通过控制后述的粒子生长工序(S20)中的第二混合水溶液的金属组成而调制至期望的范围。另外,只要不影响本发明的效果,则富钴层中也可以包含镍、钴、锰以外的添加元素M。例如,可以包含镍、钴、锰以外的过渡金属元素、第2族元素、第13族元素。 $M(z_2)$ 为 $0 \leq z_2 \leq 0.1$ 。

[0058] 此外,富钴层的厚度 $t$ 相对于上述二次粒子的直径 $d$ 为1%以上10%以下。需说明的是,富钴层的厚度 $t$ 可以通过利用EDX的组成绘制(mapping)、线分析来求出。此外,二次粒子的直径 $d$ 可以通过使用扫描型电子显微镜的二次粒子的截面观察来求出。富钴层的厚度、二次粒子的直径 $d$ 有时在二次粒子间变动,因此优选测定多个二次粒子并作为平均值来求出,例如,可以由测定随机选择的30个二次粒子时的平均值来求出。

[0059] (富锰层)

[0060] 本发明的一实施方式的镍复合氢氧化物从二次粒子的粒子表面朝向粒子内部具有富锰层。富锰层的组成中以 $Ni:Co:Mn:M=1-x_2-y_2-z_2:x_2:y_2:z_2$ (其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素, $x_2$ 和 $y_2$ 满足 $x_2=0$ 和 $y_2=1$ 、或者满足 $y_2/((1-x_2-y_2-z_2)+x_2) \geq 1$ , $z_2$ 处于 $0 \leq z_2 \leq 0.1$ 的范围内)的原子比包含镍、钴、锰和元素M。其中, $y_2$ 处于 $0.5 \leq y_2 \leq 1$ 的范围。

[0061] 富锰层例如可以包含Ni、Co中的至少一种作为Mn以外的金属。该情况下,富锰层的

Mn的含量为Ni和Co的合计(摩尔)的1倍以上。此外,富锰层例如可以单独包含Mn作为金属,其组成可以为 $Mn(OH)_2$ 。该情况下, $x_2=0, y_2=1$ 。需说明的是,富锰层的组成例如可以通过扫描型电子显微镜的截面观察中的能量分散型X射线分析(EDX)的定量分析来求出。此外,富锰层的组成例如可以通过控制后述的粒子生长工序(S20)中的第二混合水溶液的金属组成而调制至期望的范围。另外,只要不影响本发明的效果,则富锰层中也可以包含镍、钴、锰以外的添加元素M。例如,可以包含镍、钴、锰以外的过渡金属元素、第2族元素、第13族元素。 $M(z_2)$ 为 $0 \leq z_2 \leq 0.1$ 。

[0062] 此外,富锰层的厚度 $t$ 相对于上述二次粒子的直径 $d$ 为1%以上10%以下。需说明的是,富锰层的厚度 $t$ 可以通过利用EDX的组成绘制、线分析来求出。此外,二次粒子的直径 $d$ 可以通过使用扫描型电子显微镜的二次粒子的截面观察来求出。富锰层的厚度、二次粒子的直径 $d$ 有时在二次粒子间变动,因此优选测定多个二次粒子并作为平均值来求出,例如,可以由测定随机选择的30个二次粒子时的平均值来求出。

[0063] (低密度层)

[0064] 本发明的一实施方式的镍复合氢氧化物在二次粒子的中央部与上述富钴层或富锰层之间具有层状的低密度层。关于镍复合氢氧化物的粒子内部的结构,通过在粒子中央部与富钴层或富锰层之间导入层状的低密度层,从而可抑制烧成时的粒子内部的组成扩散,能够不限定烧成温度而维持粒子内部的组成分布。

[0065] 此外,低密度层的厚度 $s$ 相对于上述二次粒子的直径 $d$ 为1%以上10%以下。在低密度层小于1%的情况下,在之后的烧成工序中,不会形成空隙层,因组成扩散而不会形成富钴层或富锰层。此外,如果大于10%,则最终得到的正极活性物质的粒子密度、填充性大大下降。需说明的是,低密度层的厚度 $s$ 可以通过使用扫描型电子显微镜的二次粒子的截面观察来求出。低密度层的厚度 $s$ 、二次粒子的直径 $d$ 有时会在二次粒子间变动,因此优选测定多个二次粒子并作为平均值来求出,例如,可以由测定随机选择的30个二次粒子时的平均值来求出。

[0066] 镍复合氢氧化物的粒子内部的组成以及结构会影响正极活性物质的粒子内部的组成以及结构。因此,通过将富钴层的组成以及具有层状的低密度层的结构设为上述范围,从而使得在所得的正极活性物质中,也形成包含锂的富钴层,在用于电池的正极时显示出低的正极电阻。此外,通过将富锰层的组成以及具有层状的低密度层的结构设为上述范围,从而使得在所得的正极活性物质中,也形成包含锂的富锰层,在用于电池的正极时显示出优异的循环特性。

[0067] (平均粒径、粒度分布)

[0068] 镍复合氢氧化物在利用激光衍射散射法测定的粒度分布中,体积平均粒径( $M_v$ )优选为 $4\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下。在镍复合氢氧化物的体积平均粒径为上述范围的情况下,能够将所得的正极活性物质的体积平均粒径控制在 $4\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下的范围,使用该正极活性物质的电池能够获得优异的输出特性、循环特性。

[0069] 镍复合氢氧化物在利用激光衍射散射法测定的粒度分布中,由累计90体积%直径( $D_{90}$ )和累计10体积%直径( $D_{10}$ )以及体积平均粒径( $M_v$ )算出的、表示粒径的偏差指数的 $[(D_{90}-D_{10})/M_v]$ 优选为0.60以下。在镍复合氢氧化物的偏差指数为上述范围的情况下,微粒子、粗大粒子的混入少,能够提高所得正极活性物质的循环特性、输出特性。正极活性物

质的粒度分布会强烈地受到镍复合氢氧化物的影响,因此在镍复合氢氧化物的偏差指数大于0.60、粒度分布为宽的状态的情况下,有时在正极活性物质中也会存在微粒子或粗大粒子。由于完全抑制粒径的偏差是困难的,因此现实中的偏差指数的下限为0.30以上的程度。

[0070] 上述 $[(D90-D10)/Mv]$ 中,D10的含义是,将各粒径中的粒子数从粒径小的一侧累计且其累计体积达到全部粒子的合计体积的10%时的粒径。此外,D90的含义同样是,将粒子数累计且其累计体积达到全部粒子的合计体积的90%时的粒径。体积平均粒径Mv、D90以及D10可以使用激光衍射散射式粒度分析仪来测定。

[0071] <2. 镍复合氢氧化物的制造方法>

[0072] 本发明的一实施方式的镍复合氢氧化物的制造方法中,将含有镍盐、钴盐、锰盐的水溶液与中和剂和络合剂一边搅拌一边供给于反应容器,通过晶析反应而制造镍复合氢氧化物。镍复合氢氧化物的制造方法包括2个阶段的晶析工序。即,具有生成生长成二次粒子的核的核生成工序S10以及使核生成工序中得到的核进行生长的粒子生长工序S20。

[0073] 进一步,粒子生长工序S20包括:第一粒子生长工序S21,向含有核生成工序S10中形成的核的浆料中供给第一混合水溶液而进行粒子生长;第二粒子生长工序S22,在第一粒子生长工序S21之后将气氛切换成氧浓度为5容量%以上的氧化性气氛而进行粒子生长;以及第三粒子生长工序S23,将气氛切换成氧浓度小于5容量%的非氧化性气氛且供给包含与富钴层中或富锰层中的Ni、Co和Mn的摩尔比同样的摩尔比的金属盐的第二混合水溶液而进行粒子生长。即,在第三粒子生长工序中,从二次粒子的粒子表面朝向粒子内部形成富钴层或富锰层。

[0074] 需说明的是,关于这样包括2个阶段的批量晶析工序的镍复合氢氧化物的制造方法,例如,已在专利文献2、专利文献3等中公开,对于详细的条件,可以参照这些文献对条件进行适宜调整。镍复合氧化物的制造方法通过包含2个阶段的晶析工序,从而能够获得具有粒度分布窄且均匀的粒径的复合氢氧化物。另外,以下的说明是镍复合氢氧化物的制造方法的一例,不限于该方法。

[0075] (核生成工序S10)

[0076] 首先,在核生成工序S10中,通过对于包含镍盐、钴盐和锰盐中的至少一种的第一混合水溶液,在氧浓度小于5容量%的非氧化性气氛中将以液温25℃为基准的pH值调整为12.5以上,从而在所形成的核生成用水溶液中优先发生核的生成。需说明的是,在添加镍、钴、锰以外的元素的情况下,优选在上述混合水溶液中加入添加元素的盐。

[0077] 核生成工序S10中,对于核生成用水溶液的pH值,按照以液温25℃为基准成为12.5以上、优选成为12.5以上14.0以下、更优选成为12.5以上13.5以下的范围的方式进行控制。在将核生成用水溶液的pH值控制在上述范围的情况下,能够充分生成核。在以液温25℃为基准的pH值小于12.5的情况下,虽然会生成核但核本身变大,因此在之后的粒子生长工序S20中无法获得一次粒子凝聚而成的二次粒子。另一方面,pH值越高,则越会得到微小的晶核,但在大于14.0的情况下,可能产生以下等问题:反应液凝胶化而晶析变得困难,或者构成镍复合氢氧化物的二次粒子的板状一次粒子变得过小。

[0078] pH可以通过添加作为中和剂的无机碱溶液来控制。无机碱溶液没有特别限定,例如,可以使用氢氧化钠、氢氧化钾等一般的碱金属氢氧化物水溶液。可以将碱金属氢氧化物直接添加于混合水溶液中,但从pH控制的容易性考虑,优选以水溶液的形式添加。该情况

下,碱金属氢氧化物水溶液的浓度优选为12.5质量%以上30质量%以下,更优选为20质量%以上25质量%以下。在碱金属氢氧化物水溶液的浓度低的情况下,有时浆料浓度会降低而生产率变差,因此优选提高浓度,具体而言,优选将碱金属氢氧化物的浓度设为20质量%以上。另一方面,如果碱金属氢氧化物的浓度大于30质量%,则有时添加位置的pH局部变高,产生微粒子。

[0079] 核生成工序S10中,例如,准备预先在无机碱水溶液中加入水而将pH值调整至12.5以上的反应前水溶液,将该反应前水溶液在反应槽内一边搅拌一边供给包含镍盐、钴盐和锰盐的第一混合水溶液,并且添加氢氧化钠等无机碱水溶液(中和剂),从而形成pH值维持在上述范围的核生成用水溶液,进行核的生成。如此在维持核生成用水溶液的pH值的同时供给混合水溶液的方法能够严格进行pH值的控制,易于进行核的生成,从而优选。需说明的是,核生成用水溶液中,可以与无机碱水溶液(中和剂)一起添加氨水溶液(络合剂)。核生成用水溶液中的铵离子的浓度例如优选为3g/L以上25g/L以下。

[0080] 核生成工序S10中所使用的第一混合水溶液包含镍盐、钴盐、锰盐。作为它们的金属盐,可以使用硫酸盐、硝酸盐和氯化物等,从成本、杂质以及废液处理的观点出发,优选使用硫酸盐。需说明的是,在添加镍、钴、锰以外的元素的情况下,优选在上述混合水溶液中加入添加元素的盐。

[0081] 第一混合水溶液的浓度以各金属盐的合计计优选设为1.0mol/L~2.2mol/L,更优选设为1.5mol/L~2.0mol/L。如果第一混合水溶液的浓度低,则所添加的第一混合水溶液的量变多,无法高效地进行核生成。此外,如果第一混合水溶液的浓度高,则会接近常温下的饱和浓度,因此存在结晶再析出而堵塞设备的配管等危险。

[0082] 对于第一混合水溶液的组成,可考虑富钴层或富锰层的组成而使最终得到的镍复合氢氧化物的组成成为期望的组成的方式适宜确定。

[0083] 核生成工序S10中的核生成用水溶液的温度优选分别保持在40℃以上70℃以下。在温度为上述范围的情况下,能够使镍复合氢氧化物的粒径生长至目标范围。

[0084] (粒子生长工序S20)

[0085] 接着,在粒子生长工序S20中,在核生成工序S10结束之后,对于含有在核生成工序S10中形成的核的浆料(粒子生长用浆料),将以液温25℃为基准的pH值调整为处于10.5以上12.5以下的范围、且低于核生成工序S10中的pH值。

[0086] 粒子生长用浆料的pH值以液温25℃为基准被控制为处于10.5以上12.5以下、优选处于11.0以上12.0以下的范围、且低于核生成工序S10中的pH。在将粒子生长用浆料的pH值控制在上述范围的情况下,能够仅优先引起核生成工序S10中生成的核的生长和凝聚,抑制新的核形成,能够将所得的镍复合氢氧化物制成均质且粒度分布的范围窄、形状得到控制的镍复合氢氧化物。在以液温25℃为基准的pH值小于10.5的情况下,所得的镍复合氢氧化物中所含的杂质、例如金属盐所含的阴离子构成元素等变多。此外,在pH值大于pH12.5的情况下,在粒子生长工序中会生成新的核,粒度分布也会变差。此外,从更加明确分离核生成工序S10与粒子生长工序S20这样的观点出发,优选将粒子生长用浆料的pH值控制得比核生成工序中的pH低0.5以上,更优选控制得低1.0以上。

[0087] 粒子生长工序S20中的粒子生长用浆料的温度优选分别保持在40℃以上70℃以下。在温度为上述范围的情况下,能够使镍复合氢氧化物的粒径生长至目标范围。在小于40

℃时,混合水溶液中的金属盐的溶解度低且盐浓度低,因此在粒子生长工序S20中核生成会多且微小的粒子变多,有时粒度分布变差。此外,如果混合水溶液的温度大于70℃,则氨的挥发多,镍氨络合物浓度不稳定。

[0088] 需说明的是,向粒子生长用浆料中,优选添加氨作为络合剂。此时的粒子生长用浆料中的氨浓度优选控制在5g/L以上20g/L以下。氨作为络合剂而发挥作用,因此在氨浓度小于5g/L的情况下,有时无法将金属离子的溶解度保持固定,由核发展成的一次粒子变得不均匀,成为镍复合氢氧化物的粒径的幅度产生偏差的原因。在氨浓度大于20g/L的情况下,有时金属离子的溶解度变得过大,粒子生长用浆料中残存的金属离子量增加,引起组成的偏离等。此外,如果氨浓度发生变动,则金属离子的溶解度发生变动,不会形成均匀的镍复合氢氧化物,因此优选保持为固定的值。例如,对于氨浓度的变动,优选将相对于设定浓度增加或减少的幅度设为5g/L左右而保持在期望的浓度。

[0089] 氨的添加通过铵离子供体来进行,但铵离子供体没有特别限定,例如,可以使用氨、硫酸铵、氯化铵、碳酸铵、氟化铵等。

[0090] 粒子生长工序S20可根据气氛、所添加的混合水溶液的组合而分为以下3个阶段。

[0091] (第一粒子生长工序S21)

[0092] 第一粒子生长工序S21相当于形成镍复合氢氧化物的粒子中央部的工序。第一粒子生长工序S21中,在氧浓度小于5容量%的非氧化性气氛中向含有核的浆料中供给第一混合水溶液。通过使氧浓度小于5容量%,从而能够抑制不必要的氧化而获得高密度的粒子中央部。关于第一混合水溶液,已在上述核生成工序S10中进行了说明,因此在这里省略。需说明的是,核生成工序S10中所使用的第一混合溶液与第一粒子生长工序S21中所使用的第一混合溶液只要能够将最终得到的镍复合氢氧化物的组成控制成期望的组成,则也可以变更。但是,从工序的简化的观点出发,优选为相同组成。

[0093] (第二粒子生长工序S22)

[0094] 第二粒子生长工序S22相当于形成镍复合氢氧化物的低密度层的工序。第二粒子生长工序S22是从第一粒子生长工序S21将气氛切换成氧浓度为5容量%以上的氧化性气氛并使第一混合水溶液晶析来进行。由此,能够在镍复合氢氧化物中导入层状的低密度层。

[0095] 切换的时机根据低密度层的厚度进行调整即可,例如,优选在以从晶析开始至晶析结束为止供给的所有的混合水溶液(包括第一以及第二混合水溶液)中的镍、钴、锰和M的合计计,投入12.5原子%以上80原子%以下后切换成氧化性气氛,更优选为50原子%以上70原子%以下。切换成氧化性气氛后优选以镍、钴、锰和M的合计计投入2.5原子%以上10原子%以下。此外,如果混合水溶液的浓度和供给速度为固定,则可以根据晶析时间来进行切换。即,在经过了晶析开始至晶析结束为止的晶析时间的12.5%~80%的时间点切换气氛,在氧化性气氛下保持2.5%~10%的时间即可。由此可在期望的位置形成期望的厚度的低密度层。

[0096] (第三粒子生长工序S23)

[0097] 第三粒子生长工序S23相当于形成镍复合氢氧化物的富钴层或富锰层的工序。第三粒子生长工序S23是从第二粒子生长工序S22将气氛切换成氧浓度小于5容量%的非氧化性气氛并使将所供给的混合水溶液切换成第二混合溶液来进行。第二混合溶液包含较多的钴或锰,因此形成富钴层或富锰层。

[0098] 形成富钴层的第三粒子生长工序S23中所使用的第二混合水溶液至少包含钴盐,也可以包含镍盐、锰盐。作为金属盐,可以使用硫酸盐、硝酸盐以及氯化物等,从成本、杂质以及废液处理的观点出发,优选使用硫酸盐。形成富锰层的第三粒子生长工序S23中所使用的第二混合水溶液至少包含锰盐,也可以包含镍盐、钴盐。作为金属盐,可以使用硫酸盐、硝酸盐以及氯化物等,从成本、杂质以及废液处理的观点出发,优选使用硫酸盐。需说明的是,在添加镍、钴、锰以外的元素的情况下,优选在上述混合水溶液中加入添加元素的盐。

[0099] 形成富钴层的第三粒子生长工序S23中所使用的第二混合水溶液的组成中,以Ni:Co:Mn:M=1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>:x<sub>2</sub>:y<sub>2</sub>:z<sub>2</sub>(其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>2</sub>和y<sub>2</sub>满足x<sub>2</sub>=1和y<sub>2</sub>=0、或者满足x<sub>2</sub>/((1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>)+y<sub>2</sub>)≥1,z<sub>2</sub>处于0≤z<sub>2</sub>≤0.1的范围内)的原子比包含镍、钴、锰和元素M。第三粒子生长工序S23中形成的富钴层的组成会继承至最终得到的正极活性物质的富钴层的组成,因此按照最终得到的正极活性物质的富钴层的组成来确定第二混合水溶液的组成。

[0100] 形成富锰层的第三粒子生长工序S23中所使用的第二混合水溶液的组成中,以Ni:Co:Mn:M=1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>:x<sub>2</sub>:y<sub>2</sub>:z<sub>2</sub>(其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>2</sub>和y<sub>2</sub>满足x<sub>2</sub>=0和y<sub>2</sub>=1、或者满足y<sub>2</sub>/((1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>)+x<sub>2</sub>)≥1,z<sub>2</sub>处于0≤z<sub>2</sub>≤0.1的范围内。)的原子比包含镍、钴、锰和元素M。第三粒子生长工序中形成的富锰层的组成会继承至最终得到的正极活性物质的富锰层的组成,因此按照最终得到的正极活性物质的富锰层的组成来确定第二混合水溶液的组成。

[0101] 关于在形成富钴层或富锰层的第三粒子生长工序S23中所使用的第二混合水溶液的浓度,以各金属盐的合计计优选设为1.0mol/L~2.2mol/L,更优选设为1.5mol/L~2.0mol/L。如果第二混合水溶液的浓度低,则所添加的第二混合水溶液的量变多,无法高效地进行粒子生长。此外,如果第二混合水溶液的浓度高,则会接近于常温下的饱和浓度,因此存在结晶再析出而堵塞设备的配管等危险。

[0102] 根据以上内容,根据本发明的一实施方式的镍复合氢氧化物的制造方法,能够获得一种镍复合氢氧化物,其特征在于,以Ni:Co:Mn:M=1-x<sub>1</sub>-y<sub>1</sub>-z<sub>1</sub>:x<sub>1</sub>:y<sub>1</sub>:z<sub>1</sub>(通式: Ni<sub>1-x<sub>1</sub>-y<sub>1</sub>-z<sub>1</sub></sub>Co<sub>x<sub>1</sub></sub>Mn<sub>y<sub>1</sub></sub>M<sub>z<sub>1</sub></sub>(OH)<sub>2+α<sub>1</sub></sub>) (其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>1</sub>满足0.15≤x<sub>1</sub>≤0.25,y<sub>1</sub>满足0.15≤y<sub>1</sub>≤0.25,z<sub>1</sub>满足0≤z<sub>1</sub>≤0.1,α<sub>1</sub>为-0.2≤α<sub>1</sub>≤0.2)的原子比包含镍、钴、锰和元素M,从上述二次粒子的粒子表面朝向粒子内部具有富钴层或富锰层、并且在上述二次粒子的中央部与上述富钴层或富锰层之间具有层状的低密度层,上述富钴层以Ni:Co:Mn:M=1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>:x<sub>2</sub>:y<sub>2</sub>:z<sub>2</sub>(通式: Ni<sub>1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub></sub>Co<sub>x<sub>2</sub></sub>Mn<sub>y<sub>2</sub></sub>M<sub>z<sub>2</sub></sub>(OH)<sub>2+α<sub>2</sub></sub>) (其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>2</sub>和y<sub>2</sub>满足x<sub>2</sub>=1和y<sub>2</sub>=0、或者满足x<sub>2</sub>/((1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>)+y<sub>2</sub>)≥1,z<sub>2</sub>处于0≤z<sub>2</sub>≤0.1、α<sub>2</sub>处于-0.2≤α<sub>2</sub>≤0.2的范围内)的原子比包含镍、钴、锰和元素M,此外,富锰层以Ni:Co:Mn:M=1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>:x<sub>2</sub>:y<sub>2</sub>:z<sub>2</sub>(通式: Ni<sub>1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub></sub>Co<sub>x<sub>2</sub></sub>Mn<sub>y<sub>2</sub></sub>M<sub>z<sub>2</sub></sub>(OH)<sub>2+α<sub>2</sub></sub>) (其中,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>2</sub>和y<sub>2</sub>满足x<sub>2</sub>=0和y<sub>2</sub>=1、或者满足y<sub>2</sub>/((1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>)+x<sub>2</sub>)≥1,z<sub>2</sub>处于0≤z<sub>2</sub>≤0.1、α<sub>2</sub>处于-0.2≤α<sub>2</sub>≤0.2的范围内。)的原子比包含镍、钴、锰和元素M,并且上述富钴层或富锰层的厚度相对于上述二次粒子的直径为1%以上10%以下,且上述低密度层的厚度相对于上述二次粒子的直径为1%以上10%以下。

[0103] <3. 锂离子二次电池用正极活性物质>

[0104] 本发明的一实施方式的锂离子二次电池用正极活性物质从二次粒子的粒子表面朝向粒子内部具有富钴层或富锰层,并且在二次粒子的中央部与富钴层或富锰层之间具有层状的空隙层。本发明的一实施方式的锂离子二次电池用正极活性物质如下制造:将在上述的富钴层或富锰层与粒子中央部之间具有层状的低密度层的镍复合氢氧化物和锂化合物混合,以特定条件进行烧成,从而表层部维持富钴层或富锰层,且低密度层被粒子中央部吸收而成为空隙层,在该状态下使锂在二次粒子内部分散。锂离子二次电池用正极活性物质具有包含锂的富钴层,并且如后述那样获得结晶性高的粒子,从而能够得到更低的正极电阻。此外,锂离子二次电池用正极活性物质具有包含锂的富锰层,并且如后述那样获得结晶性高的粒子,从而能够得到更高的耐久性。

[0105] 本发明的一实施方式的锂离子二次电池用正极活性物质由锂镍复合氧化物构成,所述锂镍复合氧化物由多个一次粒子相互凝聚而成的二次粒子构成、且具有六方晶系的层状结构。此外,锂镍复合氧化物以 $\text{Li:Ni:Co:Mn:M}=1+u:1-x_1-y_1-z_1:x_1:y_1:z_1$ (其中, $u$ 为 $-0.05 \leq u \leq 0.50$ , $M$ 为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素, $x_1$ 为 $0.15 \leq x_1 \leq 0.25$ , $y_1$ 为 $0.15 \leq y_1 \leq 0.25$ , $z_1$ 为 $0 \leq z_1 \leq 0.1$ )的原子比包含锂、镍、钴、锰和元素M。

[0106] 表示锂的过剩量的 $u$ 为 $-0.05$ 以上 $0.50$ 以下,优选设为 $-0.05$ 以上 $0.20$ 以下。在 $u$ 小于 $-0.05$ 的情况下,使用所得正极活性物质的锂离子二次电池中的正极的反应电阻变大,二次电池的输出变低。另一方面,在 $u$ 大于 $0.50$ 的情况下,使用该正极活性物质的二次电池的初始放电容量降低,同时正极的反应电阻也会增加。从高容量化的观点出发,更优选将 $u$ 设为 $-0.02$ 以上 $0.10$ 以下。需说明的是,正极活性物质的组成可以利用ICP发光分析法来求出。

[0107] 上述锂离子二次电池用正极活性物质中的富钴层以 $\text{Li:Ni:Co:Mn:M}=1+u:1-x_2-y_2-z_2:x_2:y_2:z_2$ (其中, $u$ 为 $-0.05 \leq u \leq 0.50$ , $M$ 为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素, $x_2$ 和 $y_2$ 满足 $x_2=1$ 和 $y_2=0$ 、或者满足 $x_2/((1-x_2-y_2-z_2)+y_2) \geq 1$ , $z_2$ 处于 $0 \leq z_2 \leq 0.1$ 的范围内)的原子比包含锂、镍、钴、锰和元素M。另外, $x_2$ 为 $0.5 \leq x_2 \leq 1$ 。

[0108] 上述锂离子二次电池用正极活性物质中的富钴层不含镍和锰( $x_2=1, y_2=0$ )、或者相对于镍和锰的钴比 $[x_2/((1-x_2-y_2-z_2)+y_2)]$ 为1以上。

[0109] 上述锂离子二次电池用正极活性物质中的富锰层以 $\text{Li:Ni:Co:Mn:M}=1+u:1-x_2-y_2-z_2:x_2:y_2:z_2$ (其中, $u$ 为 $-0.05 \leq u \leq 0.50$ , $M$ 为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素, $x_2$ 和 $y_2$ 满足 $x_2=0$ 和 $y_2=1$ 、或者满足 $y_2/((1-x_2-y_2-z_2)+x_2) \geq 1$ , $z_2$ 处于 $0 \leq z_2 \leq 0.1$ 的范围内)的原子比包含锂、镍、钴、锰和元素M。另外, $y_2$ 为 $0.5 \leq y_2 \leq 1$ 。

[0110] 上述锂离子二次电池用正极活性物质中的富锰层不含镍和钴( $x_2=0, y_2=1$ )、或者相对于镍和钴的锰比 $[y_2/((1-x_2-y_2-z_2)+x_2)]$ 为1以上。

[0111] 上述锂离子二次电池用正极活性物质中的富钴层或富锰层的厚度相对于二次粒子的直径为1%以上10%以下。由此,能够提高电池输出或循环特性。如果富钴层或富锰层的厚度小于1%,则受到粒子内部的组成的影响而无法充分获得输出特性或循环特性的提高。另一方面,如果厚度大于10%,则二次粒子整体的组成变成富钴或富锰,电池容量下降,



或者富锰层的锰组成比 $y_2$ 变得小于0.5,无法获得充分的循环特性改善的效果。此外,正极活性物质中的富钴层或富锰层的厚度可以通过利用EDX的组成绘制、线分析来求出。此外,二次粒子的直径可以通过使用扫描型电子显微镜进行二次粒子的观察来求出。富钴层的厚度、二次粒子的直径有时在二次粒子间变动,因此优选测定多个二次粒子并作为平均值来求出(参照上述的镍复合氢氧化物的记载)。另外,富钴层或富锰层的组成例如可以通过扫描型电子显微镜的截面观察中的能量分散型X射线分析(EDX)的定量分析来求出,可以通过相对于镍和锰的合计的钴比(钴比=钴的组成比/(镍的组成比+锰的组成比))成为1以上来判断富钴层。此外,可以通过相对于镍和钴的合计的锰比(锰比=锰的组成比/(镍的组成比+钴的组成比))成为1以上来判断富锰层。

[0112] 上述锂离子二次电池用正极活性物质中的层状的空隙层的厚度相对于二次粒子的直径为1%以上10%以下。由此,即使在用于获得结晶性高的粒子的烧成温度下也能够抑制粒子内部的组成扩散,能够在正极活性物质粒子表面维持富钴层或富锰层,输出特性或循环特性得以提高。如果空隙层的厚度小于1%,则组成扩散的抑制变得不充分,无法充分获得输出特性或循环特性的提高。另一方面,如果空隙层的厚度大于10%,则二次粒子的粒子密度、填充性大幅降低。

[0113] 上述锂离子二次电池用正极活性物质的由基于X射线衍射测定得到的(003)面的峰算出的晶粒直径为100nm以上150nm以下。由此,能够兼顾高的电池容量和优异的耐久性。在小于100nm时,结晶性不充分的可能性高,不易获得高的输出特性。此外,在大于150nm的情况下,可看到由过烧成导致的各种电池特性的恶化。

[0114] 上述锂离子二次电池用正极活性物质在利用激光衍射散射法测定的粒度分布中优选体积平均粒径(Mv)为4 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下。由此,能够获得高的输出特性。

[0115] 上述锂离子二次电池用正极活性物质的由累计90体积%直径(D90)和累计10体积%直径(D10)以及上述体积平均粒径(Mv)算出的、表示粒径的偏差指数的[(D90-D10)/Mv]优选为0.60以下。由此,能够减少微粒子、粗大粒子的混入,进而获得偏差小的高的输出特性。需说明的是,体积平均粒径(Mv)、D90和D10可以与镍复合氢氧化物同样地求出。

[0116] <4. 锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法>

[0117] 本发明的一实施方式的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法具有将镍复合氢氧化物和锂化合物混合而形成锂混合物的锂混合工序S30以及将上述锂混合物在氧化性气氛中以800 $^{\circ}$ C以上950 $^{\circ}$ C以下的温度进行烧成的烧成工序S40。以下对各个工序进行说明。

[0118] (锂混合工序S30)

[0119] 锂混合工序S30中,将上述镍复合氢氧化物与锂化合物混合,形成锂混合物。作为锂化合物,没有特别限定,可以使用公知的锂化合物,例如,从获取容易这样的观点出发,优选使用氢氧化锂、硝酸锂、碳酸锂、或者它们的混合物。它们中,作为锂化合物,从操作的容易性、品质的稳定性的观点出发,更优选使用氢氧化锂或碳酸锂。

[0120] 关于镍复合氢氧化物和锂化合物,锂混合物中的锂以外的金属的原子数、即锂的原子数(Li)与镍、钴和添加元素的原子数的和(Me)之比(Li/Me)为0.95~1.50,优选为0.95~1.20,更优选为0.98~1.10。即,在烧成工序前后Li/Me不发生变化,因此在该锂混合工序S30中混合的Li/Me成为正极活性物质中的Li/Me,因而以锂混合物中的Li/Me与获得的正极

活性物质中的Li/Me成为相同的方式进行混合。

[0121] 此外,混合中,可以使用一般的混合机,可以使用摆动式混合机、罗迪格(Lodige)混合机、Julia混合机、V式掺混机等,只要以不破坏镍复合氢氧化物的骨架的程度充分混合即可。

[0122] (烧成工序S40)

[0123] 烧成工序S40中,将锂混合物在氧化性气氛中以800℃以上950℃以下的温度进行烧成。烧成优选在氧化性气氛中以800℃以上950℃以下进行。在烧成温度小于800℃时,无法获得高的结晶性,在用于电池的情况下不能得到高的输出特性。另一方面,如果大于950℃,则由于过烧而引起各种过渡金属向锂位进入的阳离子混排,各种电池特性发生恶化。此外,烧成时间没有特别限定,优选为1小时以上24小时以内程度。

[0124] 另外,从使镍复合氢氧化物或镍复合氧化物与锂化合物的反应均匀地进行的观点出发,优选将升温速度设为1℃/min~5℃/min而升温至上述温度。进一步,通过在锂化合物的熔点附近的温度保持1小时以上10小时以下的程度,能够使反应更均匀地进行。

[0125] 根据以上内容,利用本发明的一实施方式的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,能够获得一种锂离子二次电池用正极活性物质,其特征在于,以Li:Ni:Co:Mn:M=1+u:1-x<sub>1</sub>-y<sub>1</sub>-z<sub>1</sub>:x<sub>1</sub>:y<sub>1</sub>:z<sub>1</sub>(通式:Li<sub>1+u</sub>Ni<sub>1-x<sub>1</sub>-y<sub>1</sub>-z<sub>1</sub></sub>Co<sub>x<sub>1</sub></sub>Mn<sub>y<sub>1</sub></sub>M<sub>z<sub>1</sub></sub>O<sub>2+β<sub>1</sub></sub>) (其中,u为-0.05≤u≤0.50,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>1</sub>为0.15≤x<sub>1</sub>≤0.25,y<sub>1</sub>为0.15≤y<sub>1</sub>≤0.25,z<sub>1</sub>为0≤z<sub>1</sub>≤0.1,β<sub>1</sub>为-0.2≤β<sub>1</sub>≤0.2)的原子比包含锂、镍、钴、锰和元素M,从上述二次粒子的粒子表面朝向粒子内部具有富钴层或富锰层,且在上述二次粒子的中央部与上述富钴层或上述富锰层之间具有层状的空隙层,上述富钴层以Li:Ni:Co:Mn:M=1+u:1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>:x<sub>2</sub>:y<sub>2</sub>:z<sub>2</sub>(通式:Li<sub>1+u</sub>Ni<sub>1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub></sub>Co<sub>x<sub>2</sub></sub>Mn<sub>y<sub>2</sub></sub>M<sub>z<sub>2</sub></sub>O<sub>2+β<sub>2</sub></sub>) (其中,u为-0.05≤u≤0.50,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>2</sub>和y<sub>2</sub>满足x<sub>2</sub>=1和y<sub>2</sub>=0、或者满足x<sub>2</sub>/((1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>)+y<sub>2</sub>)≥1,z<sub>2</sub>处于0≤z<sub>2</sub>≤0.1、β<sub>2</sub>处于-0.2≤β<sub>2</sub>≤0.2的范围内)的原子比包含锂、镍、钴、锰和元素M,上述富锰层以Li:Ni:Co:Mn:M=1+u:1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>:x<sub>2</sub>:y<sub>2</sub>:z<sub>2</sub>(通式:Li<sub>1+u</sub>Ni<sub>1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub></sub>Co<sub>x<sub>2</sub></sub>Mn<sub>y<sub>2</sub></sub>M<sub>z<sub>2</sub></sub>O<sub>2+β<sub>2</sub></sub>) (其中,u为-0.05≤u≤0.50,M为选自由Ni、Co、Mn以外的过渡金属元素、第2族元素以及第13族元素组成的组中的至少一种元素,x<sub>2</sub>和y<sub>2</sub>满足x<sub>2</sub>=0和y<sub>2</sub>=1、或者满足y<sub>2</sub>/((1-x<sub>2</sub>-y<sub>2</sub>-z<sub>2</sub>)+x<sub>2</sub>)≥1,z<sub>2</sub>处于0≤z<sub>2</sub>≤0.1、β<sub>2</sub>处于-0.2≤β<sub>2</sub>≤0.2的范围内。)的原子比包含锂、镍、钴、锰和元素M,并且上述富钴层或上述富锰层的厚度相对于上述二次粒子的直径为1%以上10%以下,且上述空隙层的厚度相对于上述二次粒子的直径为1%以上10%以下。

[0126] <5. 锂离子二次电池>

[0127] 本发明的一实施方式的锂离子二次电池的特征在于,具备包含锂离子二次电池用正极活性物质的正极。此外,上述锂离子二次电池可以由与一般的锂离子二次电池同样的构成要素构成,例如,包含正极、负极和非水系电解液。需说明的是,以下说明的实施方式只不过是例示,本实施方式的锂离子二次电池可以以本说明书中记载的实施方式为基础,基于本领域技术人员知识以实施了各种变更、改良的形态来实施。此外,本实施方式的锂离子二次电池不特别限定其用途。

[0128] (a) 正极

[0129] 使用上文描述的锂离子二次电池用正极活性物质,例如如下制作锂离子二次电池的正极。首先,将粉末状的正极活性物质、导电材料、粘结剂混合,进而根据需要添加活性炭、以粘度调节等为目的的溶剂,将它们混炼而制作正极合材糊。关于正极合材糊中的各成分的混合比,例如在将除溶剂以外的正极合材的固体成分的总质量设为100质量份时,与一般的锂离子二次电池的正极同样,优选将正极活性物质的含量设为60~95质量份,将导电材料的含量设为1~20质量份,将粘结剂的含量设为1~20质量份。

[0130] 将所得的正极合材糊例如涂布于铝箔制的集电体的表面,干燥而使溶剂飞散。根据需要,有时也利用辊压机等进行加压以提高电极密度。如此,能够制作片状的正极。片状的正极可以根据作为目标的电池以合适的大小进行裁断等,供于电池的制作。但是,正极的制作方法不限于例示,也可以利用其他方法。

[0131] 作为正极的导电材料,例如,可以使用石墨(天然石墨、人造石墨、膨胀石墨等)、乙炔黑、科琴黑(注册商标)等炭黑系材料等。

[0132] 粘结剂起到将活性物质粒子连结的作用,例如,可以使用聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、氟橡胶、乙烯丙烯二烯橡胶、苯乙烯丁二烯、纤维素系树脂、聚丙烯酸等。

[0133] 需说明的是,根据需要,在正极合材中添加使正极活性物质、导电材料、活性炭分散且溶解粘结剂的溶剂。作为溶剂,具体可以使用N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂。此外,正极合材中可以添加活性炭以使双电层容量增加。

[0134] (b) 负极

[0135] 作为负极,使用如下形成的负极,即:在金属锂、锂合金等或能够吸藏和脱离锂离子的负极活性物质中混合粘结剂,加入适当的溶剂而制成糊状的负极合材,将该负极合材涂布于铜等金属箔集电体的表面,进行干燥,根据需要进行压缩以提高电极密度,从而形成负极。

[0136] 作为负极活性物质,例如,可以使用天然石墨、人造石墨、酚醛树脂等有机化合物烧成体、焦炭等碳物质的粉状体。该情况下,作为负极粘结剂,与正极同样,可以使用PVDF等含氟树脂等,作为使这些活性物质和粘结剂分散的溶剂,可以使用N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂。

[0137] (c) 隔膜

[0138] 在正极与负极之间,夹着隔膜进行配置。隔膜将正极与负极分离,保持电解质,例如,可以使用聚乙烯、聚丙烯等薄的膜,且具有大量微小的孔的膜。

[0139] (d) 非水系电解质

[0140] 作为非水系电解质,可以使用非水电解液。非水系电解液例如可以使用将作为支持盐的锂盐溶解于有机溶剂而成的溶液。此外,作为非水系电解液,可以使用在离子液体中溶解锂盐而成的溶液。需说明的是,离子液体是指,由锂离子以外的阳离子和阴离子构成且在常温下也显示液体状的盐。

[0141] 作为有机溶剂,可以单独使用选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯和碳酸亚丙酯等环状碳酸酯、以及碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二丙酯等链状碳酸酯、以及四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃和二甲氧基乙烷等醚化合物、甲基乙基砜、丁烷磺酸内酯等硫化合物、磷酸三乙酯、磷酸三辛酯等磷化合物等中的一种,也可以混合使用两种以上。

[0142] 作为支持盐,可以使用 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 以及它们的复合盐等。进一步,非水系电解液也可以包含自由基捕获剂、表面活性剂以及阻燃剂等。

[0143] 此外,作为非水系电解质,可以使用固态电解质。固态电解质具有可耐高电压的性质。作为固态电解质,可以举出无机固态电解质、有机固态电解质。

[0144] 作为无机固态电解质,可以使用氧化物系固态电解质、硫化物系固态电解质等。

[0145] 作为氧化物系固态电解质,没有特别限定,只要含有氧(O)且具有锂离子传导性和电子绝缘性即可使用。作为氧化物系固态电解质,例如,可以举出磷酸锂( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{N}_x$ 、 $\text{LiBO}_2\text{N}_x$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ - $\text{Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ )、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 2/3$ )、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等。

[0146] 作为硫化物系固态电解质,没有特别限定,只要含有硫(S)且具有锂离子传导性和电子绝缘性即可使用。作为硫化物系固态电解质,例如,可以举出 $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}$ - $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}$ - $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}$ - $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ - $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ - $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiPO}_4$ - $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{SiS}$ 、 $\text{LiI}$ - $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$ - $\text{P}_2\text{S}_5$ 等。

[0147] 另外,作为无机固体系电解质,也可以使用上述以外的物质,例如,可以使用 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ - $\text{LiI}$ - $\text{LiOH}$ 等。

[0148] 作为有机固态电解质,只要是显示离子传导性的高分子化合物,就没有特别限定,例如,可以使用聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、它们的共聚物等。此外,有机固态电解质也可以包含支持盐(锂盐)。

[0149] (e) 电池的形状、构成

[0150] 本发明的一实施方式的锂离子二次电池例如由如上所述的正极、负极、隔膜和非水系电解液构成。此外,锂离子二次电池的形状没有特别限定,可以制成圆筒型、层叠型等各种各样的形状。无论采用何种形状,均使正极和负极隔着隔膜层叠而形成电极体,使非水系电解液含浸于所得的电极体,使用集电用引线将正极集电体与通向外部的正极端子之间以及负极集电体与通向外部的负极端子之间进行连接,并密封于电池盒,从而完成锂离子二次电池。

[0151] 本发明的一实施方式的锂离子二次电池具备由上述正极活性物质构成的正极,从而具有低正极电阻或优异的循环特性。

[0152] 实施例

[0153] 以下,通过实施例和比较例来进一步详细说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限定。需说明的是,镍复合氢氧化物以及锂离子二次电池用正极活性物质的制造条件将在各实施例和比较例中进行说明,首先说明所得的镍复合氢氧化物以及锂离子二次电池用正极活性物质的体积平均粒径和粒度分布测定、组成、SEM和EDX分析、电池的制造、正极电阻。

[0154] (体积平均粒径和粒度分布测定)

[0155] 对于体积平均粒径和粒度分布测定,利用激光衍射式粒度分布计(日机装株式会社制,商品名:MICROTRAC)来进行测定,振实密度利用振荡比重测定器(株式会社藏持科学器械制作所制,KRS-409)来测定。

[0156] (组成)

[0157] 粒子整体的组成使用ICP发光分光分析装置(株式会社岛津制作所岛津制作所制, ICPE-9000)来确认。

[0158] (SEM和EDX分析)

[0159] 对于粒子的结构,将镍复合氢氧化物粉末或锂镍复合氧化物粉末埋入树脂中,通过聚焦离子束加工来使其处于能够观察该粒子的截面的状态,利用扫描型电子显微镜(株式会社日立高新技术制,商品名:S-4700)进行观察。

[0160] 对于镍复合氢氧化物粉末或锂镍复合氧化物粉末中的富钴层或富锰层的组成分析,利用能量分散X射线分光装置(EDX;日本电子株式会社制,商品名:JED2300)来进行分析。EDX检测器的解析度为137eV,测定条件设为:管电压20kV、管电流20 $\mu$ A、倍率5000倍、WD15mm、处理时间4、计数400万以上。

[0161] (电池的制造)

[0162] 对于所得的锂离子二次电池用正极活性物质的评价,通过如下进行电池的制作、评价来进行。将锂离子二次电池用正极活性物质52.5mg、乙炔黑15mg以及聚四氟乙烯树脂(PTFE)7.5mg混合,以100MPa的压力加压成型为直径11mm、厚度100 $\mu$ m而制作正极PE(评价用电极)。将该制作的正极在真空干燥机中以120 $^{\circ}$ C干燥12小时。然后,使用该正极,在将露点管理在-80 $^{\circ}$ C的Ar气氛的手套箱内制作2032型的纽扣型电池。

[0163] 作为负极,使用冲压成直径14mm的圆盘状的在铜箔上涂布有平均粒径20 $\mu$ m左右的石墨粉末和聚偏二氟乙烯的负极片,作为电解液,使用将1M的LiPF<sub>6</sub>作为支持电解质的碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)为3:7的混合液(富山药品工业株式会社制)。作为隔膜,使用膜厚25 $\mu$ m的聚乙烯多孔膜。此外,纽扣型电池具有垫片和波形垫圈,由正极罐和负极罐组装成纽扣状的电池。表示所制造的纽扣型电池的性能的正极电阻(输出特性)和循环特性如下评价。

[0164] (正极电阻)

[0165] 使用以充电电位4.1V充电的2032型纽扣电池,利用交流阻抗法来测定电阻值。测定中,如果使用频率响应分析仪和恒电位恒电流仪(Solartron制),利用交流阻抗法进行测定,则可获得奈奎斯特图。由于奈奎斯特图作为示出溶液电阻、负极电阻和容量、以及正极电阻和容量的特性曲线之和来表示,因此使用等效电路进行拟合计算,算出正极电阻的值。

[0166] (循环特性)

[0167] 此外,使用上述2032型纽扣电池,以2C的速率CC充电至4.1V、休息10分钟后、以相同速率CC放电至3.0V、休息10分钟,将这样的充放电循环重复500循环,测定相对于初始放电容量的、第500次的放电容量,从而算出500循环的容量维持率。

[0168] 以下,说明具有富钴层或富锰层的镍复合氢氧化物以及锂离子二次电池用正极活性物质中的各实施例和比较例的制造条件。

[0169] 关于具有富钴层的镍复合氢氧化物以及锂离子二次电池用正极活性物质的各实施例和比较例

[0170] (实施例1)

[0171] 作为第一混合水溶液(原料溶液),准备硫酸镍(镍浓度:84.0g/L)与硫酸锰(锰浓度:31.0g/L)的复合溶液,作为第二混合水溶液(原料溶液),准备硫酸镍(镍浓度:38.0g/L)

与硫酸钴(钴浓度:79.0g/L)的复合溶液。

[0172] 在反应槽(60L)内,加入25L的纯水并在氮气气氛中(反应槽内的氧浓度为2容量%以下)搅拌,并且将槽内温度设定为42℃,向其中加入适量25质量%氢氧化钠水溶液和25质量%氨水,从而将槽内的液体的pH值以液温25℃为基准调节为12.8,将液体中的氨浓度调节为10g/L,制成反应前水溶液。向其中,以130ml/分钟的速度加入第一混合水溶液,同时以固定速度加入25质量%氨水和25质量%氢氧化钠水溶液,在将pH值控制在12.8(核生成pH)的同时进行2分30秒晶析(核生成工序S10)。

[0173] 然后,仅暂停25质量%氢氧化钠水溶液的供给直至pH值以液温25℃为基准达到11.6(核生长pH),在pH值达到11.6后,再次开始25质量%氢氧化钠水溶液的供给,将pH值控制在11.6不变的状态下,以非氧化性气氛晶析2.2小时(第一粒子生长工序S21),切换成氧化性气氛继续进行0.2小时晶析(第二粒子生长工序S22)后,切换成非氧化性气氛且将第一混合溶液(原料溶液)切换成第二混合水溶液而继续进行1.0小时晶析(第三粒子生长工序S23),并结束。晶析结束后,将生成物进行水洗、过滤、干燥,得到包含富钴层的镍钴锰复合氢氧化物粒子。

[0174] 利用发光分光分析装置测定所得镍钴锰复合氢氧化物粒子整体的组成,确认到Ni:Co:Mn=60:20:20。此外,关于富钴层的组成,利用EDX确认到Ni:Co:Mn=33:67:0。

[0175] 此外,利用SEM观察包含富钴层的镍钴锰复合氢氧化物粒子的截面,测定低密度层和富钴层的厚度。将结果示于表1。

[0176] 接着,使用摆动式混合机装置(Willy A.Bachofen(WAB)公司制TURBULA T2C型),将所得的包含富钴层的镍钴锰复合氢氧化物粒子与按照Li/Me=1.04的方式称量的碳酸锂进行充分混合,得到锂混合物。将该锂混合物在空气(氧:21容量%)气流中以880℃保持10小时进行烧成,之后粉碎而得到包含富钴层的锂镍钴锰复合氧化物粒子。

[0177] 利用发光分光分析装置测定所得的包含富钴层的锂镍钴锰复合氧化物粒子整体的组成,确认到Li:Ni:Co:Mn=104:60:20:20。此外,关于富钴层的组成,利用EDX确认到Li:Ni:Co:Mn=104:33:67:0。

[0178] 此外,利用SEM观察包含富钴层的锂镍钴锰复合氧化物粒子的截面,测定空隙层和富钴层的厚度。此外,按照如上所述制作电池,测定正极电阻。将评价结果示于表2。

[0179] (实施例2)

[0180] 将第一混合水溶液(原料溶液)设为硫酸镍(镍浓度:97.3g/L)和硫酸锰(锰浓度:18.3g/L),将第二混合水溶液(原料溶液)设为硫酸镍(镍浓度:29.3g/L)、硫酸钴(钴浓度:58.9g/L)和硫酸锰(锰浓度:27.5g/L),将第三粒子生长工序设为1.6小时,除此以外,与实施例1同样地操作,得到包含富钴层的镍钴锰复合氢氧化物粒子。除了使用该包含富钴层的镍钴锰复合氢氧化物粒子以外,与实施例1同样地操作,得到包含富钴层的锂镍钴锰复合氧化物粒子。将评价结果示于表1和表2。

[0181] (实施例3)

[0182] 将烧成温度设为830℃,除此以外,与实施例1同样地操作,得到包含富钴层的锂镍钴锰复合氧化物粒子。将评价结果示于表2。

[0183] (实施例4)

[0184] 将烧成温度设为930℃,除此以外,与实施例1同样地操作,得到包含富钴层的锂镍

钴锰复合氧化物粒子。将评价结果示于表2。

[0185] (比较例1)

[0186] 作为所使用的原料溶液,仅使用硫酸镍(镍浓度:70.4g/L)、硫酸钴(钴浓度:23.6g/L)和硫酸锰(锰浓度:22.0g/L)的复合溶液,不使用第二混合水溶液,在氮气气氛中进行2.5分钟核生成工序,在氮气气氛中进行4小时第一、第二以及第三粒子生长工序。除此以外,与实施例1同样地操作,得到镍钴锰复合氢氧化物粒子。除了使用该镍钴锰复合氢氧化物粒子以外,与实施例1同样地操作,得到锂镍钴锰复合氧化物粒子。将评价结果示于表1和表2。

[0187] (比较例2)

[0188] 在氮气气氛中进行第二粒子生长工序,除此以外,与实施例1同样地操作,得到正极活性物质并进行评价。将评价结果示于表1和表2。

[0189] (比较例3)

[0190] 作为第一混合水溶液(原料溶液),准备硫酸镍(镍浓度:75.6g/L)、硫酸钴(钴浓度:15.7g/L)和硫酸锰(锰浓度:24.5g/L)的复合溶液,以非氧化性气氛进行2.5分钟核生成工序以及3.4小时原料溶液切换前的粒子生长工序,切换成氧化性气氛继续进行0.2小时晶析后,切换成非氧化性气氛且将硫酸镍(镍浓度:23.5g/L)和硫酸钴(钴浓度:94.3g/L)设为第二混合水溶液(复合溶液)进行0.4小时晶析,除此以外,与实施例1同样地操作,得到包含富钴层的镍钴锰复合氢氧化物粒子。除了使用该包含富钴层的镍钴锰复合氢氧化物粒子以外,与实施例1同样地操作,得到包含富钴层的锂镍钴锰复合氧化物粒子。将评价结果示于表1和表2。

[0191] (比较例4)

[0192] 作为第一混合水溶液(原料溶液),准备硫酸镍(镍浓度:87.6g/L)和硫酸锰(锰浓度:27.3g/L)的复合溶液,以非氧化性气氛进行2.5分钟核生成工序以及1.4小时原料溶液切换前的粒子生长工序,切换成氧化性气氛继续进行0.2小时晶析后,切换成非氧化性气氛且将硫酸镍(镍浓度:58.4g/L)、硫酸钴(钴浓度:38.7g/L)和硫酸锰(浓度:18.6g/L)的复合溶液作为第二混合水溶液(原料溶液)进行2.4小时晶析,除此以外,与实施例1同样地操作,得到包含富钴层的镍钴锰复合氢氧化物粒子。除了使用该镍钴锰复合氢氧化物粒子以外,与实施例1同样地操作,得到包含富钴层的锂镍钴锰复合氧化物粒子。将评价结果示于表1和表2。

[0193] [表1]

[0194]

	镍氢氧化物粒子(二次粒子)			低密度层		富钴层			
	平均粒径 (Mv)	(D90-D10) /Mv	金属比(Ni:Co:Mn)	厚度		厚度		金属比(Ni:Co:Mn)	
	$\mu\text{m}$			$\mu\text{m}$	%	$\mu\text{m}$	%	Co	
实施例 1	5.4	0.56	60:20:20	0.24	4.4	0.41	7.6	33:67:0	0.67
实施例 2	5.6	0.53	60:20:20	0.26	4.6	0.52	9.3	25:50:25	0.50
实施例 3	5.4	0.56	60:20:20	0.24	4.4	0.41	7.6	33:67:0	0.67
实施例 4	5.4	0.56	60:20:20	0.24	4.4	0.41	7.6	33:67:0	0.67
比较例 1	5.5	0.50	60:20:20	0	0	0	0	-	-
比较例 2	5.3	0.50	60:20:20	0	0	0.41	7.7	33:67:0	0.67
比较例 3	5.1	0.52	60:20:20	0.16	3.1	0.04	0.8	20:80:0	0.80
比较例 4	5.2	0.53	60:20:20	0.33	6.3	0.69	13.3	50:33:17	0.33

[0195]

[表2]



[0196]

制造条件	正极活性物质											电池评价			
	二次粒子				空隙				富钴层			晶粒直径 nm	正极电阻 Ω		
	烧成温度 °C	平均粒径 (Mv) μm	(D90-D10) /Mv	金属比 (Li: Ni: Co: Mn)	厚度		厚度		厚度 μm	厚度 %	金属比 (Li: Ni: Co: Mn)				
					μm	%	μm	%							
实施例 1	880	5.2	0.52	104:60:20:20	0.22	4.2	0.33	6.3	0.22	4.2	0.33	6.3	104:33:67:0	120	0.84
实施例 2	880	5.3	0.56	104:60:20:20	0.24	4.5	0.46	8.7	0.24	4.5	0.46	8.7	104:25:50:25	118	0.95
实施例 3	830	5.2	0.52	104:60:20:20	0.22	4.2	0.36	6.9	0.22	4.2	0.36	6.9	104:33:67:0	108	0.90
实施例 4	930	5.1	0.48	104:60:20:20	0.22	4.3	0.31	6.1	0.22	4.3	0.31	6.1	104:33:67:0	139	0.79
比较例 1	880	5.1	0.49	104:60:20:20	0	0	0	0	0	0	0	0	-	123	1.18
比较例 2	880	5.0	0.49	104:60:20:20	0	0	0	0	0	0	0	0	-	121	1.00
比较例 3	880	5.0	0.51	104:60:20:20	0.13	2.6	0.04	0.8	0.13	2.6	0.04	0.8	104:20:80:0	119	0.98
比较例 4	880	5.0	0.49	104:60:20:20	0.30	6.0	0.55	11.0	0.30	6.0	0.55	11.0	104:50:33:17	124	1.32

[0197] 关于具有富锰层的镍复合氢氧化物和锂离子二次电池用正极活性物质的各实施例和比较例

[0198] (实施例5)

[0199] 作为第一混合水溶液(原料溶液),准备硫酸镍(镍浓度:78.3g/L)、硫酸钴(钴浓度:39.1g/L)和硫酸锰(锰浓度:0.3g/L)的复合溶液,作为第二混合水溶液(原料溶液),准备硫酸镍(镍浓度:58.7g/L)和硫酸锰(锰浓度:55.0g/L)的复合溶液。各混合水溶液的金属浓度为2mol/L。

[0200] 在反应槽(60L)内,加入25L的纯水并在氮气气氛中(反应槽内的氧浓度为2容量%以下)搅拌,并且将槽内温度设定为42℃,向其中加入适量25质量%氢氧化钠水溶液和25质量%氨水,从而将槽内的液体的pH值以液温25℃为基准调节为12.8,将液体中的氨浓度调节为10g/L,制成反应前水溶液。向其中,以130ml/分钟的速度加入第一混合水溶液,同时以固定速度加入25质量%氨水和25质量%氢氧化钠水溶液,在将pH值控制在12.8(核生成pH)的同时进行2分30秒晶析(核生成工序S10)。

[0201] 然后,仅暂停25质量%氢氧化钠水溶液的供给直至pH值以液温25℃为基准达到11.6(核生长pH),在pH值达到11.6后,再次开始25质量%氢氧化钠水溶液的供给,将pH值控制在11.6不变的状态下,以非氧化性气氛晶析2.2小时(第一粒子生长工序S21),切换成氧化性气氛(大气气氛)继续进行0.2小时晶析(第二粒子生长工序S22)后,切换成非氧化性气氛且将第一混合溶液(原料溶液)切换成第二混合水溶液而继续进行1.6小时晶析(第三粒子生长工序S23),并结束。晶析结束后,将生成物进行水洗、过滤、干燥,得到包含富锰层的镍钴锰复合氢氧化物粒子。

[0202] 利用发光分光分析装置测定所得镍钴锰复合氢氧化物粒子整体的组成,确认到Ni:Co:Mn=60:20:20。此外,关于富锰层的组成,利用EDX确认到Ni:Co:Mn=50:0:50。

[0203] 此外,利用SEM观察包含富锰层的镍钴锰复合氢氧化物粒子的截面,测定低密度层和富锰层的厚度。将结果示于表3。

[0204] 接着,使用摆动式混合机装置(Willy A. Bachofen (WAB)公司制TURBULA T2C型),将所得的包含富锰层的镍钴锰复合氢氧化物粒子与按照Li/Me=1.04的方式称量的碳酸锂进行充分混合,得到锂混合物。将该锂混合物在空气(氧:21容量%)气流中以880℃保持10小时进行烧成,之后粉碎而得到包含富锰层的锂镍钴锰复合氧化物粒子。

[0205] 利用发光分光分析装置测定所得的包含富锰层的锂镍钴锰复合氧化物粒子整体的组成,确认到Li:Ni:Co:Mn=104:60:20:20。此外,关于富锰层的组成,利用EDX确认到Li:Ni:Co:Mn=104:50:0:50。

[0206] 此外,利用SEM观察包含富锰层的锂镍钴锰复合氧化物粒子的截面,测定空隙层和富锰层的厚度。此外,按照如上所述制作电池,进行循环特性的评价。将评价结果示于表4。

[0207] (实施例6)

[0208] 将第一混合水溶液(原料溶液)设为硫酸镍(镍浓度:79.5g/L)、硫酸钴(钴浓度:36.4g/L)和硫酸锰(锰浓度:1.5g/L),将第二混合水溶液(原料溶液)设为硫酸镍(镍浓度:23.5g/L)、硫酸钴(钴浓度:17.7g/L)和硫酸锰(锰浓度:71.5g/L),除此以外,与实施例5同样地操作,得到包含富锰层的镍钴锰复合氢氧化物粒子。除了使用该包含富锰层的镍钴锰复合氢氧化物粒子以外,与实施例5同样地操作,得到包含富锰层的锂镍钴锰复合氧化物粒子。将评价结果示于表3和表4。

[0209] (实施例7)

[0210] 将烧成温度设为830℃,除此以外,与实施例5同样地操作,得到包含富锰层的锂镍

钴锰复合氧化物粒子。将评价结果示于表4。

[0211] (实施例8)

[0212] 将烧成温度设为930℃,除此以外,与实施例5同样地操作,得到包含富锰层的锂镍钴锰复合氧化物粒子。将评价结果示于表4。

[0213] (比较例5)

[0214] 作为所使用的原料溶液,仅使用硫酸镍(镍浓度:70.4g/L)、硫酸钴(钴浓度:23.6g/L)和硫酸锰(锰浓度:22.0g/L)的复合溶液,不使用第二混合水溶液,在氮气气氛中进行2.5分钟核生成工序,在氮气气氛中进行4小时第一、第二以及第三粒子生长工序。除此以外,与实施例5同样地操作,得到镍钴锰复合氢氧化物粒子。除了使用该镍钴锰复合氢氧化物粒子以外,与实施例5同样地操作,得到锂镍钴锰复合氧化物粒子。将评价结果示于表3和表4。

[0215] (比较例6)

[0216] 在氮气气氛中进行第二粒子生长工序,除此以外,与实施例5同样地操作,得到正极活性物质并进行评价。将评价结果示于表3和表4。

[0217] (比较例7)

[0218] 作为第一混合水溶液(原料溶液),准备硫酸镍(镍浓度:75.5g/L)、硫酸钴(钴浓度:26.2g/L)和硫酸锰(锰浓度:14.7g/L)的复合溶液,以非氧化性气氛进行核生成工序以及3.4小时原料溶液切换前的粒子生长工序,切换成氧化性气氛继续进行0.2小时晶析后,切换成非氧化性气氛且将硫酸镍(镍浓度:23.5g/L)和硫酸锰(锰浓度:87.9g/L)设为第二混合水溶液(复合溶液)进行0.4小时晶析,除此以外,与实施例5同样地操作,得到包含富锰层的镍钴锰复合氢氧化物粒子。除了使用该包含富锰层的镍钴锰复合氢氧化物粒子以外,与实施例5同样地操作,得到包含富锰层的锂镍钴锰复合氧化物粒子。将评价结果示于表3和表4。

[0219] (比较例8)

[0220] 作为第一混合水溶液(原料溶液),准备硫酸镍(镍浓度:87.6g/L)、硫酸钴(钴浓度:29.3g/L)和硫酸锰(锰浓度:0.6g/L)的复合溶液,以非氧化性气氛进行核生成工序以及1.4小时原料溶液切换前的粒子生长工序,切换成氧化性气氛继续进行0.2小时晶析后,切换成非氧化性气氛且将硫酸镍(镍浓度:58.7g/L)、硫酸钴(钴浓度:19.7g/L)和硫酸锰(锰浓度:33.6g/L)的复合溶液设为第二混合水溶液(原料溶液)进行2.4小时晶析,除此以外,与实施例5同样地操作,得到包含富锰层的镍钴锰复合氢氧化物粒子。除了使用该包含富锰层的镍钴锰复合氢氧化物粒子以外,与实施例5同样地操作,得到包含富锰层的锂镍钴锰复合氧化物粒子。将评价结果示于表3和表4。

[0221] [表3]

[0222]

	镍氢氧化物粒子(二次粒子)				低密度层		富锰层			
	平均粒径 (Mv) μ m	(D90-D10) /Mv	金属比(Ni:Co:Mn)		厚度		厚度		金属比(Ni:Co:Mn)	Mn
			μ m	%	μ m	%	μ m	%		
实施例 5	5.5	0.57	60:20:20	0.25	4.5	0.44	8.0	50:0:50	0.50	
实施例 6	5.8	0.55	50:25:25	0.27	4.7	0.56	9.6	20:15:65	0.65	
实施例 7	5.5	0.57	60:20:20	0.25	4.5	0.44	8.0	50:0:50	0.50	
实施例 8	5.5	0.57	60:20:20	0.25	4.5	0.44	8.0	50:0:50	0.50	
比较例 5	5.4	0.51	60:20:20	0	0	0	0	-	-	
比较例 6	5.4	0.49	60:20:20	0	0	0.44	8.1	50:0:50	0.50	
比较例 7	5.5	0.54	60:20:20	0.15	2.7	0.05	0.9	20:0:80	0.80	
比较例 8	5.5	0.55	60:20:20	0.34	6.2	0.70	12.7	50:17:33	0.33	

[0223] [表4]

[0224]

制造条件	正极活性物质											电池评价
	二次粒子			空隙			富锰层			晶粒直径		
	平均粒径 (Mv) μm	(D90-D10) /Mv	金属比 (Li: Ni: Co: Mn)	厚度		厚度		厚度		金属比 (Li: Ni: Co: Mn)	nm	
				μm	%	μm	%	μm	%			
实施例 5	880	°C	5.2	0.52	104:60:20:20	0.21	4.0	0.36	6.9	104:50:0:50	121	92.3
实施例 6	880	°C	5.3	0.56	104:50:25:25	0.23	4.3	0.48	9.1	104:20:15:65	116	91.6
实施例 7	830	°C	5.2	0.52	104:60:20:20	0.21	4.0	0.36	6.9	104:50:0:50	110	92.6
实施例 8	930	°C	5.1	0.48	104:60:20:20	0.21	4.1	0.35	6.9	104:50:0:50	145	91.0
比较例 5	880	°C	5.1	0.49	104:60:20:20	0	0	0	0	-	123	88.3
比较例 6	880	°C	5.0	0.49	104:60:20:20	0	0	0	0	-	120	88.9
比较例 7	880	°C	5.0	0.51	104:60:20:20	0.13	2.6	0.04	0.8	104:20:0:80	122	89.2
比较例 8	880	°C	5.0	0.49	104:60:20:20	0.28	5.6	0.59	11.8	104:50:17:33	118	89.7

[0225] 关于包含富钴层的镍复合氢氧化物和锂离子二次电池用正极活性物质的的各实施例和比较例

[0226] (评价)

[0227] 可知实施例1~4由于具有富钴层且在粒子内部具有层状的空隙层,因而正极电阻变低,得到了高的输出特性。另一方面,可知比较例1没有富钴层,此外比较例2中由于因烧成引起的粒子内部的组成扩散而导致富钴层消失,因此正极电阻变高,没能够得到高的输出特性。可知比较例3虽然具有富钴层,但低密度层和空隙层的厚度相对于二次粒子直径小于1%,因此正极电阻变高,输出特性改善效果小。可知比较例4虽然具有富钴层,但富钴层的厚度相对于二次粒子直径大于10%,因此正极电阻变高,输出特性改善效果小。

[0228] 关于包含富锰层的镍复合氢氧化物和锂离子二次电池用正极活性物质的各实施例和比较例

[0229] (评价)

[0230] 可知实施例5~8由于具有富锰层且在粒子内部具有层状的空隙层,因而循环特性变高,得到了高的耐久性。另一方面,可知比较例5没有富锰层,此外比较例6中由于因烧成引起的粒子内部的组成扩散而导致富锰层消失,因此没能够得到高的耐久性。可知比较例7虽然具有富锰层,但低密度层和空隙层的厚度相对于二次粒子直径小于1%,因此耐久性改善效果小。可知比较例8虽然具有富锰层,但富锰层的厚度相对于二次粒子直径大于10%,因此循环特性的改善效果小。

[0231] 基于以上内容,根据本发明,能够提供作为正极电阻或循环特性优异的锂离子二次电池用正极活性物质的前体的镍复合氢氧化物。此外,能够提供以高生产率且容易地制造该镍复合氢氧化物的方法。此外,能够提供正极电阻或循环特性优异的锂离子二次电池用正极活性物质及其制造方法和锂离子二次电池。

[0232] 需说明的是,如上对本发明的各实施方式和各实施例进行了详细说明,但本领域技术人员可以容易理解,能够进行不实质脱离本发明的新内容和效果的多种变形。因此,这样的变形例均包含在本发明的范围内。

[0233] 例如,在说明书或附图中,至少一次与更加广义或同义的不同用语一起记载的用语在说明书或附图的任何地方均可以被该不同用语替换。此外,镍复合氢氧化物、镍复合氢氧化物的制造方法、锂离子二次电池用正极活性物质、锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法以及锂离子二次电池的构成、动作也均不限于本发明的各实施方式和各实施例中的说明,可以进行各种各样的变形实施。

[0234] 符号说明

[0235] S10:核生成工序、S20:粒子生长工序、S21:第一粒子生长工序、S22:第二粒子生长工序、S23:第三粒子生长工序、S30:锂混合工序、S40:烧成工序。

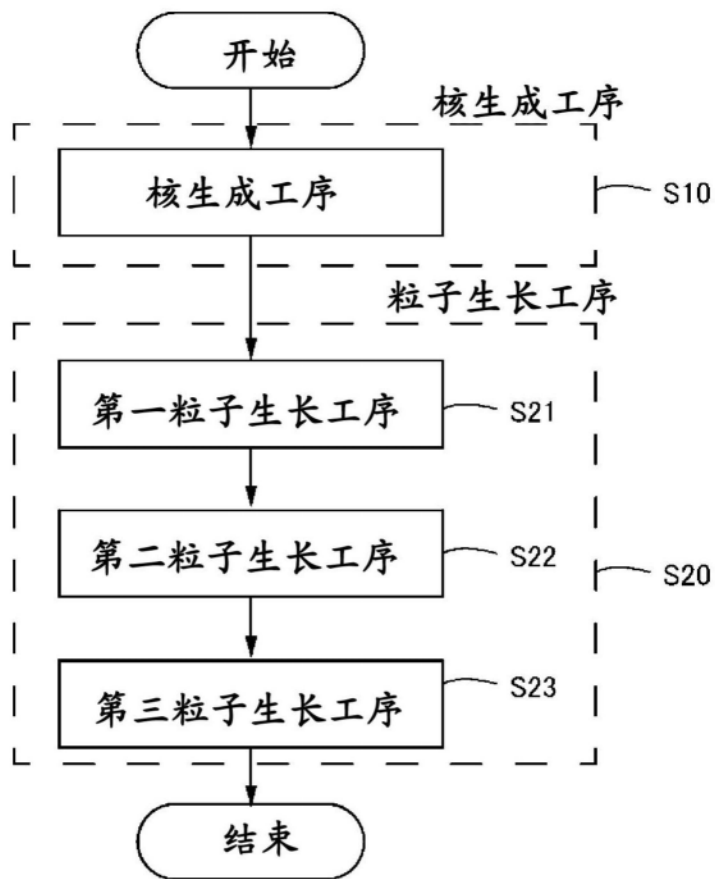


图1

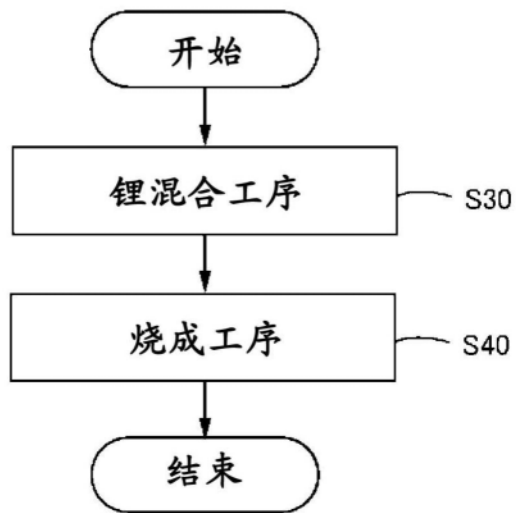


图2