



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103348515 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 09

(21) 申请号 201280008161. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 02. 09

H01M 4/505(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 4/36(2006. 01)

2011-026273 2011. 02. 09 JP

H01M 4/525(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 08. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2012/053004 2012. 02. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02012/108513 JA 2012. 08. 16

(71) 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 角崎健太郎 曾海生

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 胡烨

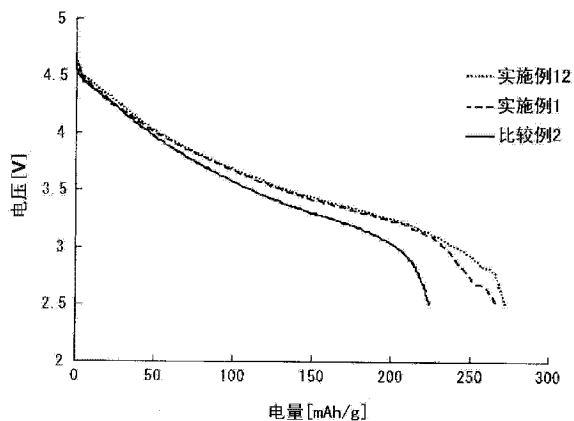
权利要求书2页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

锂离子二次电池用的正极活性物质的制造方法

(57) 摘要

本发明提供放电容量和循环特性优异、并且具有高耐久性的锂离子二次电池用的正极活性物质的制造方法、锂离子二次电池、以及锂离子二次电池用正极的制造方法。本发明通过如下方法制造一种锂离子二次电池用正极活性物质：使含锂复合氧化物与组合物(1){使不含Li元素、以Mn元素作为必需成分的化合物(1)溶解或分散在溶剂中而得的组合物}接触并进行加热，所述含锂复合氧化物含有Li元素和选自Ni、Co、Mn的至少一种过渡金属元素，其中，Li元素的摩尔量相对于该过渡金属元素的总摩尔量超过1.2倍。



1. 一种锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,使含锂复合氧化物与下述组合物(1)接触并进行加热,所述含锂复合氧化物含有Li元素和选自Ni、Co、Mn的至少一种过渡金属元素,其中,Li元素的摩尔量相对于该过渡金属元素的总摩尔量超过1.2倍;

组合物(1):使不含Li元素、以Mn元素作为必需成分的化合物(1)溶解或分散在溶剂中而得的组合物。

2. 如权利要求1所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述组合物(1)还含有包含Ni元素和/或Zr元素的化合物(2)。

3. 如权利要求1或2所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,在350~800℃下进行所述加热。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,相对于所述含锂复合氧化物中所含的过渡金属元素的量,所述化合物(1)中所含的金属元素的量以摩尔比计在0.002~0.05%的范围内。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,正极活性物质中所含的下述Mn复合氧化物的比例是使得Mn复合氧化物中的金属元素的摩尔量相对于含锂复合氧化物中的过渡金属元素的摩尔量成为0.001~0.10倍摩尔的比例;

Mn复合氧化物:通过含锂复合氧化物和组合物(1)的反应而生成的以Mn作为必需成分的复合氧化物。

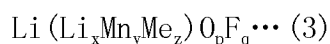
6. 如权利要求1~5中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述组合物(1)中的溶剂是水。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述组合物(1)的pH在3~12的范围内。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,在搅拌中的所述含锂复合氧化物中添加所述组合物(1),将所述含锂复合氧化物和所述组合物(1)混合,藉此进行所述含锂复合氧化物与所述组合物(1)的接触。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,用喷涂法将所述组合物(1)喷雾于所述含锂复合氧化物,藉此进行所述含锂复合氧化物与所述组合物(1)的接触。

10. 如权利要求1~9中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述含锂复合氧化物是以下述式(3)表示的化合物;



其中,Me是选自Co、Ni、Cr、Fe、Al、Ti、Zr、Mo、Nb、V和Mg的至少一种元素;此外, $0.09 < x < 0.3$, $y > 0$, $z > 0$, $0.4 \leq y/(y+z) \leq 0.8$, $x+y+z=1$, $1.2 < (1+x)/(y+z)$, $1.9 < p < 2.1$, $0 \leq q \leq 0.1$ 。

11. 如权利要求10所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,Me是Co和Ni。

12. 一种锂离子二次电池用正极的制造方法,其特征在于,通过权利要求1~11中任一项所述的制造方法来制造锂离子二次电池用正极活性物质,接着,在正极集电体上形成正

极活性物质层,该正极活性物质层包含所述锂离子二次电池用正极活性物质、导电材料和粘合剂。

13. 一种锂离子二次电池的制造方法,其特征在于,通过权利要求 12 所述的制造方法来制造锂离子二次电池用正极,用所述正极、负极和非水电解质来构成锂离子二次电池。

锂离子二次电池用的正极活性物质的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池用的正极活性物质的制造方法。此外,本发明涉及使用该正极活性物质的锂离子二次电池用正极及锂离子二次电池的制造方法。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池广泛用于便携式电话和笔记本电脑等便携式电子设备。作为锂离子二次电池用的正极活性物质,使用 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 等锂和过渡金属等的复合氧化物。

[0003] 然而,近年来,作为便携式电子设备和车载用锂离子二次电池,要求小型化和轻量化,希望单位质量的放电容量或反复进行充放电循环后放电容量不会降低的特性(下面有时称为循环特性)进一步提高。

[0004] 专利文献 1 中记载了一种方法,该方法是将 Li 元素的摩尔量相对于过渡金属元素的总摩尔量为 0.9 ~ 1.1 倍摩尔的以下式 $\{\text{Li}_p\text{N}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{F}_a (0.9 \leq p \leq 1.1)\}$ 表示的含锂复合氧化物和含有锆的水溶液搅拌、混合,在氧气氛下在 450℃ 以上烧成,藉此得到表面层被氧化锆被覆的含锂复合氧化物。表面层被氧化锆被覆的含锂复合氧化物中,由于氧化锆使用在电化学上呈惰性的材料来形成被覆层,因此认为在表面的被覆材料的量多的情况下,初始容量降低。

[0005] 此外,专利文献 2 中记载,使由含有 Li 和 Ni、Mn、Co 的氧化物粒子构成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等前体材料与硝酸锰溶液接触,在 950℃ 下进行热处理,藉此将前体材料的表面用 Mn 浓度高的含有 Li 和 Ni、Mn、Co 的氧化物被覆。然而,专利文献 2 与上述专利文献 1 同样,也无法得到足够的放电容量。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1 :国际公开第 2007/102407 号

[0009] 专利文献 2 :日本专利第 4062169 号

发明内容

[0010] 发明所要解决的技术问题

[0011] 为了提高放电容量,作为锂离子二次电池用的正极活性物质,考虑使用含有 Li 元素和选自 Ni、Co、Mn 的至少一种过渡金属元素(其中, Li 元素的摩尔量相对于该过渡金属元素的总摩尔量超过 1.2 倍)的含锂复合氧化物(下面有时称为“富锂(Li-rich)类正极材料”)。

[0012] 然而,现有的富锂类正极材料中,正极材料中的过渡金属与通过高电压下的充电而分解的电解液接触,从而逐渐溶出,因此晶体结构不稳定,耐久性下降。因此,存在随着充放电的反复进行、充放电容量逐渐降低、循环特性劣化的问题。此外,现有的富锂类正极材料中,未被摄入晶体内的 Li 容易作为游离 Li 残留在正极材料表面。认为游离 Li 以 LiOH

或 Li_2CO_3 的形式存在,但游离 Li 如果较多,则存在电解液分解、循环特性劣化的问题。

[0013] 本发明提供放电容量和循环特性优异、并且具有高耐久性的锂离子二次电池用的正极活性物质的制造方法、锂离子二次电池用正极的制造方法、以及锂离子二次电池的制造方法。

[0014] 解决技术问题所采用的技术方案

[0015] 本发明将以下的构成作为技术内容。

[0016] [1] 一种锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,使含锂复合氧化物与下述组合物(1)接触并进行加热,所述含锂复合氧化物含有 Li 元素和选自 Ni、Co、Mn 的至少一种过渡金属元素,其中, Li 元素的摩尔量相对于该过渡金属元素的总摩尔量超过 1.2 倍;

[0017] 组合物(1):使不含 Li 元素、以 Mn 元素作为必需成分的化合物(1)溶解或分散在溶剂中而得的组合物。

[0018] [2] 上述[1]所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述组合物(1)还含有 Ni 元素和/或 Zr 元素。

[0019] [3] 上述[1]或[2]所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,在 $350 \sim 800^\circ\text{C}$ 下进行所述加热。

[0020] [4] 上述[1]~[3]中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,相对于所述含锂复合氧化物中所含的过渡金属元素的总量,所述化合物(1)中所含的金属元素的总量以摩尔比计在 $0.002 \sim 0.05\%$ 的范围内。

[0021] [5] 上述[1]~[4]中任一项所述的制造方法,其特征在于,正极活性物质中所含的下述 Mn 复合氧化物的比例是使得 Mn 复合氧化物中的金属元素的摩尔量相对于含锂复合氧化物中的过渡金属元素的摩尔量成为 $0.001 \sim 0.10$ 倍摩尔的比例;

[0022] Mn 复合氧化物:通过含锂复合氧化物和组合物(1)的反应而生成的以 Mn 作为必需成分的复合氧化物。

[0023] [6] 上述[1]~[5]中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述组合物(1)中的溶剂是水。

[0024] [7] 上述[1]~[6]中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述组合物(1)的 pH 在 $3 \sim 12$ 的范围内。

[0025] [8] 上述[1]~[7]中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,在搅拌中的所述含锂复合氧化物中添加所述组合物(1),将所述含锂复合氧化物和所述组合物(1)混合,藉此进行所述含锂复合氧化物与所述组合物(1)的接触。

[0026] [9] 上述[1]~[8]中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,用喷涂法将所述组合物(1)喷雾于所述含锂复合氧化物,藉此进行所述含锂复合氧化物与所述组合物(1)的接触。

[0027] [10][1]~[9]中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,所述含锂复合氧化物是以下述式(3)表示的化合物;

[0028] $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Me}_z)_0\text{F}_q \cdots (3)$

[0029] 其中, Me 是选自 Co、Ni、Cr、Fe、Al、Ti、Zr、Mo、Nb、V 和 Mg 的至少一种元素;此外, $0.09 < x < 0.3$, $y > 0$, $z > 0$, $0.4 \leq y/(y+z) \leq 0.8$, $x+y+z=1$, $1.2 < (1+x)/(y+z)$, 1.9

$< p < 2.1, 0 \leq q \leq 0.1$ 。

[0030] [11][10] 所述的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法,其特征在于,Me 是 Co 和 Ni。

[0031] [12] 一种锂离子二次电池用正极的制造方法,其特征在于,通过上述 [1] ~ [11] 中任一项所述的制造方法来制造锂离子二次电池用正极活性物质,接着,在正极集电体上形成正极活性物质层,该正极活性物质层包含所述锂离子二次电池用正极活性物质、导电材料和粘合剂。

[0032] [13] 一种锂离子二次电池的制造方法,其特征在于,通过上述 [12] 所述的制造方法来制造锂离子二次电池用正极,用所述正极、负极和非水电解质来构成锂离子二次电池。

[0033] 发明的效果

[0034] 通过本发明的制造方法,可获得结构稳定且表面被在电化学上有活性的 Mn 复合化合物被覆的锂离子二次电池用的正极活性物质。

[0035] 使用通过本发明的制造方法得到的正极活性物质的锂离子二次电池用正极中,由于在正极活性物质的表面具有在电化学上有活性的 Mn 复合氧化物的被覆膜,因此锂离子二次电池的初始容量的降低得到抑制,可提高循环特性,实现高耐久性。

[0036] 附图的简单说明

[0037] 图 1 是对本发明的锂离子二次电池用的正极活性物质的制造方法的实施例进行说明的图,是表示对使用实施例 1、实施例 12 和比较例 2 中的正极活性物质的锂电池的电压和电量进行测定而得的放电曲线的图。

[0038] 实施发明的方式

[0039] 下面,对本发明进行详细说明。

[0040] < 正极活性物质的制造方法 >

[0041] 本发明的正极活性物质的制造方法通过如下方法进行制造:使含锂复合氧化物与下述组合物(1)接触并进行加热,所述含锂复合氧化物含有 Li 元素和选自 Ni、Co、Mn 的至少一种过渡金属元素,其中, Li 元素的摩尔量相对于该过渡金属元素的总摩尔量超过 1.2 倍。

[0042] 组合物(1):使不含 Li 元素、以 Mn 元素作为必需成分的化合物(1)溶解或分散在溶剂中而得的组合物。

[0043] (含锂复合氧化物)

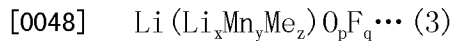
[0044] 本发明的含锂复合氧化物的 Li 元素的摩尔量相对于该过渡金属元素的总摩尔量超过 1.2 倍,即(Li 元素的摩尔量 / 过渡金属元素的总摩尔量) > 1.2。本发明中,如果 Li 元素的摩尔量相对于该过渡金属元素的总摩尔量超过 1.2 倍,则可提高单位质量的放电容量。藉此,在具有使用本发明的正极活性物质的正极的锂离子二次电池中,可提高活化后的单位质量的放电容量。

[0045] 为了进一步提高锂离子二次电池的单位质量的放电容量, Li 相对于过渡金属元素的总摩尔量的比例较好为 1.25 ~ 1.75 倍摩尔,更好为 1.25 ~ 1.65 倍摩尔。通过采用该比例,可进一步增大锂离子二次电池的单位质量的放电容量。

[0046] 含锂复合氧化物中的过渡金属元素是选自 Ni、Co、Mn 的至少一种,更好是以 Mn 元素作为必需成分,特别好是含有 Ni、Co、Mn 所有元素。作为过渡金属元素,也可以包含 Ni、

Co、Mn 和 Li 以外的金属元素（下面称为其它金属元素）。作为其它金属元素，可例举 Cr、Fe、Al、Ti、Zr、Mo、Nb、V 或 Mg 等。其它金属元素的比例在过渡金属元素的总量（1 摩尔）中较好为 0.001 ~ 0.50 摩尔，更好为 0.005 ~ 0.05 摩尔。

[0047] 作为含锂复合氧化物，优选以下式 (3) 表示的化合物。以下式 (3) 表示的化合物的表述以进行充放电和活化等处理之前的组成式表示。这里，活化是指从含锂复合氧化物中除去氧化锂 (Li₂O) 或者锂和氧化锂。作为活化方法，可例举以大于 4.4V 或 4.6V（以与 Li⁺/Li 的氧化还原电位的电位差表示的值）的电压进行充电的电化学活化法。此外，可例举通过进行使用硫酸、盐酸或硝酸等酸的化学反应而以化学方式实施的活化方法。



[0049] 式 (3) 中，Me 是选自 Co、Ni、Cr、Fe、Al、Ti、Zr、Mo、Nb、V 和 Mg 的至少一种元素。

[0050] 式 (3) 中， $0.09 < x < 0.3$ ， $y > 0$ ， $z > 0$ ， $0.4 \leq y/(y+z) \leq 0.8$ ， $x+y+z=1$ ， $1.2 < (1+x)/(y+z)$ ， $1.9 < p < 2.1$ ， $0 \leq q \leq 0.1$ 。作为 Me，较好是选自 Co、Ni、Cr 的元素，更好是 Co 和 / 或 Ni，特别好是 Co 和 Ni。式 (3) 中，较好是 $0.1 < x < 0.25$ ，更好是 $0.11 < x < 0.22$ ，较好是 $0.5 \leq y/(y+z) \leq 0.8$ ，更好是 $0.55 \leq y/(y+z) \leq 0.75$ 。Me 是 Co 和 Ni 时，Co/Ni 的摩尔比较好为 0 ~ 1，更好为 0 ~ 0.5。

[0051] 作为含锂复合氧化物，优选 $\text{Li}(\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.26}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.52})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.56})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.53})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.55})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.16}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.59})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.49})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.14}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.55})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.18}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.18}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.60})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.56})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.22}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.23}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.57})\text{O}_2$ 。作为含锂复合氧化物，特别优选 $\text{Li}(\text{Li}_{0.16}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.59})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.49})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.14}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.55})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.18}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.18}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.60})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.56})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{0.20}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54})\text{O}_2$ 。

[0052] 本发明的含锂复合氧化物以式 (3) 表示时，表示 Li 元素相对于所述过渡金属元素的总摩尔量的比例的 $(1+x)/(y+z)$ 为 $1.2 < (1+x)/(y+z)$ ，较好为 $1.25 \leq (1+x)/(y+z) \leq 1.75$ ，更好为 $1.25 \leq (1+x)/(y+z) \leq 1.65$ 。如果该比例在上述范围内，则可增大单位质量的放电容量。

[0053] 含锂复合氧化物较好是粒子状，平均粒径 (D50) 较好为 3 ~ 30 μm，更好为 4 ~ 25 μm，特别好为 5 ~ 20 μm。本发明中，平均粒径 (D50) 是指以体积基准求出粒度分布并将总体积设为 100% 的累积曲线中、该累积曲线达到 50% 的点的粒径，即体积基准累积 50% 直径。粒度分布根据用激光散射粒度分布测定装置测得的频度分布和累积体积分布曲线求得。粒径的测定如下所述进行：通过超声波处理等使粉末充分分散在水介质中，测定粒度分布（例如使用堀场株式会社 (HORIBA 社) 制激光衍射 / 散射式粒径分布测定装置 Partica LA-950VII 等）。

[0054] 含锂复合氧化物的比表面积较好为 0.3 ~ 10 m²/g，特别好为 0.5 ~ 5 m²/g。该比表面积如果为 0.3 ~ 10 m²/g，则容量高，可形成致密的正极电极层。

[0055] 本发明的含锂复合氧化物较好是取层状岩盐型晶体结构（空间群 R-3m）。本发明的含锂复合氧化物因为 Li 元素相对于过渡金属元素的比例高，所以在 XRD (X 射线衍射) 测

定中,与层状 Li_2MnO_3 同样地在 $2\theta = 20 \sim 25^\circ$ 的范围内观察到峰。

[0056] 作为含锂复合氧化物的制造方法,可例举将通过共沉淀法得到的含锂复合氧化物的前体和锂化合物混合烧成的方法、水热合成法、溶胶凝胶法、干式混合法、离子交换法等。如果含锂复合氧化物中均匀地含有过渡金属元素,则放电容量提高,因此优选采用将通过共沉淀法得到的含锂复合氧化物的前体(共沉淀组合物)和锂化合物混合烧成的方法。

[0057] (组合物(1))

[0058] 本发明的组合物(1)是使不含 Li 元素、含有 Mn 元素、含有至少一种金属元素的化合物(1)溶解或分散在溶剂中而得的溶液或分散液。使本发明的组合物(1)与所述含锂复合氧化物接触并进行加热。其结果是,在含锂复合氧化物的表面,组合物(1)中所含的化合物(1)与含锂复合金属氧化物反应,从而得到表面形成有被覆膜的正极活性物质。形成表面的被覆膜的是 Mn 复合氧化物,较好是在电化学上有活性的 Mn 复合化合物。

[0059] 作为化合物(1),可例举含锰的酸盐或络合物。可例举例如硝酸锰、硫酸锰、氯化锰、乙酸锰、柠檬酸锰、马来酸锰、甲酸锰、乳酸锰、草酸锰等。

[0060] 作为化合物(1),由于容易因热而分解、在溶剂中的溶解性高,因此优选有机盐或有机络合物,特别优选乙酸锰、柠檬酸锰、马来酸锰或草酸锰。

[0061] 组合物(1)为分散液时,作为所述分散液中的化合物(1),优选碳酸锰、氢氧化锰、氧化锰等含锰粒子。

[0062] 含锰粒子也可以是含有 Li 和 Mn 以外的金属元素的复合碳酸盐、复合氢氧化物或复合氧化物。作为 Li 和 Mn 以外的金属元素,可例举选自 Zr、Ti、Al、Sn、Mg、Ba、Pb、Bi、Ta、Zn、Y、La、Sr、Ce、In、Ni 或 Co 的至少一种金属元素。特别是因为循环特性和倍率特性优异,所以优选 Zr、Ti、Al、Ni 或 Co。

[0063] 含锰粒子含有 Li 和 Mn 以外的金属元素时,含锰粒子中的 Mn 元素的比例相对于含锰粒子中的所有金属元素的总和较好为 25 ~ 99 摩尔%,更好为 33 ~ 95 摩尔%,特别好为 50 ~ 90 摩尔%。分散液中所含的化合物(1)的平均粒径较好为 1 ~ 100nm,更好为 2 ~ 50nm,特别好为 3 ~ 30nm。分散液中所含的化合物(1)的平均粒径是通过动态光散射法测得的平均粒径(D50)。

[0064] 本发明的组合物(1)可以含有不含 Li 和 Mn、含有 Li 和 Mn 以外的金属元素的化合物(以下也称为化合物(2))。

[0065] 作为 Li 和 Mn 以外的金属元素,可例举选自 Zr、Ti、Al、Sn、Mg、Ba、Pb、Bi、Ta、Zn、Y、La、Sr、Ce、In、Ni 或 Co 的至少一种金属元素。特别是因为循环特性和倍率特性优异,所以优选 Zr、Ti、Al、Ni 或 Co,最优选 Zr 和 / 或 Ni。

[0066] 作为含有 Ni 元素的化合物,可例举乙酸镍、柠檬酸镍、马来酸镍、甲酸镍、乳酸镍、草酸镍、六氨合镍、碳酸镍、氢氧化镍和氧化镍。

[0067] 作为含有 Zr 的化合物,可例举碳酸锆铵、卤化锆铵、乙酸锆、氢氧化锆、氧化锆。

[0068] 组合物(1)含有化合物(1)和化合物(2)时,Mn 元素的比例相对于所有金属元素的总和较好为 25 ~ 99 摩尔%,更好为 33 ~ 95 摩尔%,特别好为 50 ~ 90 摩尔%。

[0069] 可通过使含锂复合氧化物与组合物(1)接触并加热而生成的 Mn 复合氧化物是通过实现 Li 的进出而显现电容量的氧化物。作为在电化学上有活性的 Mn 复合氧化物,既可以是不含 Li 的氧化物,也可以含有 Li 的氧化物。为含有 Li 的氧化物时,可通过组合物(1)

中所含的 Mn 与含锂复合氧化物表面的游离 Li 或含锂复合氧化物中的 Li 反应而生成。

[0070] 另一方面,使用并非富锂类正极材料的含锂复合氧化物来实施本发明的制造方法时,含锂复合氧化物中的 Li 被被覆材料夺去,可能会导致初始容量的降低和循环特性的劣化。

[0071] 本发明中,通过使用富锂类正极材料作为含锂复合氧化物,有不易发生初始容量的降低和循环特性的劣化的优点。

[0072] 作为 Mn 复合氧化物,可例举例如具有空间群 $Fd\bar{3}m$ 的晶体结构的锰尖晶石。

[0073] 通过本发明的制造方法得到的正极活性物质在含锂复合氧化物的表面形成来源于所述化合物 (1) 的被覆膜。该被覆膜的结构稳定,且可由 Mn 复合氧化物构成。藉此,富锂类正极材料中的过渡金属元素、特别是 Mn 元素的溶出得到抑制,因此用于锂离子二次电池用正极,即使以高电压(特别是 4.5V 以上)进行充放电循环,也能抑制容量的降低,得到优异的循环特性。此外, Mn 复合氧化物在电池的充放电时显现容量,因此能抑制由被覆导致的初始容量的降低,得到高放电容量和循环特性。

[0074] 本发明的正极活性物质优选含锂复合氧化物的表面被在电化学上有活性的 Mn 复合氧化物被覆的粒子。作为该粒子,是指与含锂复合氧化物的中心相比含有 Mn 元素的氧化物更多地包含于表面的状态的粒子。正极活性物质中,所述 Mn 复合氧化物被覆着含锂复合氧化物的表面这一点例如可通过如下方法来确认:切割正极活性物质的粒子后,研磨截面,通过 X 射线显微分析法 (EPMA) 进行元素分布分析 (element mapping)。通过该评价方法可以确认,相对于含锂复合氧化物的中心(这里,中心是指不与含锂复合氧化物的表面接触的部分,较好是距表面的平均距离最长的部分), Mn 复合氧化物更多地存在于距表面 100nm 的范围内。

[0075] 正极活性物质表面的 Mn 复合氧化物的比例根据含锂复合粒子和化合物 (1) 的下料量算出。

[0076] 正极活性物质粒子中所含的 Mn 复合氧化物的比例是较好如下所述的比例:使得 Mn 复合氧化物中的金属元素量相对于含锂复合氧化物中的过渡金属元素的摩尔量达到 0.001 ~ 0.10 倍摩尔的比例,更好为 0.002 ~ 0.05 倍摩尔,特别好为 0.004 ~ 0.04 倍摩尔。

[0077] 本发明的正极活性物质中,被覆含锂复合氧化物的表面的 Mn 复合氧化物的形状可使用 SEM(扫描型电子显微镜)、TEM(透射型电子显微镜)等电子显微镜来确认。Mn 复合氧化物的形状可以是粒子状、膜状、块状等。Mn 复合氧化物为粒子状时, Mn 复合氧化物的平均粒径较好为 1 ~ 100nm,更好为 2 ~ 50nm,特别好为 3 ~ 30nm。Mn 复合氧化物的平均粒径是用 SEM、TEM 等电子显微镜观察到的、覆盖含锂复合氧化物的表面的粒子的粒径的平均值。

[0078] Mn 复合氧化物较好是以在含锂复合氧化物的表面上覆盖至少一部分表面的状态存在。

[0079] 本发明的正极活性物质由于使用锂比例高的含锂复合氧化物,因此放电容量大。此外,本发明的正极活性物质由含锂复合氧化物的表面被 Mn 复合氧化物被覆的粒子构成,因此即使在增加被覆量来抑制来自含锂复合氧化物的溶出物的情况下,锂离子二次电池的初始容量也不会降低。此外,即使在以高电压(特别是 4.5V 以上)进行充放电循环的情况

下,也能抑制容量的降低,得到优异的循环特性和高耐久性。

[0080] 本发明的正极活性物质的制造方法中,使所述含锂复合氧化物与所述组合物(1)接触并进行加热。

[0081] 作为组合物(1)中所用的溶剂,从化合物(1)本身或成为微粒的化合物(1)的稳定性和反应性的观点来看,优选使用含水溶剂,更优选水和水溶性醇及/或多元醇的混合溶剂,特别优选水。作为水溶性醇,可例举例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇。作为多元醇,可例举例如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、丁二醇、甘油。作为溶剂中所含的水溶性醇和多元醇的总含量,相对于各溶剂的总量(溶剂总量)较好为0~90质量%,更好为0~30质量%。溶剂只有水的情况下,在安全方面、环境方面、操作性、成本方面优异,因此特别优选。

[0082] 组合物(1)还可以含有pH调整剂。作为pH调整剂,较好是在加热时挥发或分解的pH调整剂。具体而言,较好是乙酸、柠檬酸、乳酸、甲酸、马来酸、草酸等有机酸或氨。

[0083] 作为组合物(1)的pH,较好为3~12,更好为3.5~12,特别好为4~10。如果pH在上述范围内,则使含锂复合氧化物与组合物(1)接触时Li元素从含锂复合氧化物中的溶出少,且pH调整剂等杂质少,因此容易获得良好的电池特性。

[0084] 制备组合物(1)时,较好是根据需要一边加温一边进行。加温温度较好为40℃~80℃,特别好为50℃~70℃。通过加温,含金属化合物在溶剂中的溶解容易进行,能稳定地溶解。

[0085] 从需要在后续工序中通过加热除去溶剂的观点来看,组合物(1)中的化合物(1)的浓度较好是高浓度。然而,该浓度如果过高,则粘度升高,形成正极活性物质的其它元素源与组合物(1)的均匀混合性可能会下降。化合物(1)的浓度以金属元素换算较好为0.5~24质量%,特别好为2~16质量%。

[0086] 作为含锂复合氧化物与组合物(1)的接触方法,例如可采用喷涂法、浸渍法,特别好是通过喷涂法将组合物(1)喷雾于含锂复合氧化物的方法。浸渍法中,由于在接触后需要通过过滤或蒸发来除去溶剂,因此工艺繁琐。喷涂法的工艺简便,并且可使在电化学上有活性的Mn复合氧化物均匀地附着于含锂复合氧化物的表面。

[0087] 与含锂复合氧化物接触的组合物(1)的量相对于含锂复合氧化物共计较好为1~50质量%,更好为2~40质量%,特别好为3~30质量%。如果组合物(1)的量在上述范围内,则容易使组合物(1)均匀地附着于含锂复合氧化物的表面,并且将组合物(1)喷涂于含锂复合氧化物时,含锂复合氧化物不会结块,容易搅拌。

[0088] 另外,本发明的制造方法中,较好是在搅拌下的含锂复合氧化物中添加组合物(1),将含锂复合氧化物和组合物(1)混合,藉此使组合物(1)与含锂复合氧化物接触。作为搅拌装置,可使用鼓式混合机或固一气低剪切力搅拌机。通过一边搅拌混合一边使组合物(1)与含锂复合氧化物接触,可更均匀地获得含锂复合氧化物的表面被在电化学上有活性的Mn复合氧化物被覆的正极活性物质。

[0089] 本发明中,所述化合物(2)未必要包含在所述组合物(1)中,也可以作为使化合物(2)溶解或分散在溶剂中而得的组合物(2)来使用。

[0090] 组合物(2)中的化合物(2)的浓度以金属元素换算较好为0.5~24质量%,特别好为2~16质量%。

[0091] 与含锂复合氧化物接触的组合物(2)的量相对于含锂复合氧化物共计较好为1~50质量%,更好为2~40质量%,特别好为3~30质量%。

[0092] 本发明的锂离子二次电池用正极活性物质的制造方法中,使含锂复合氧化物与组合物(1)接触并进行加热。在通过加热而获得目标正极活性物质的同时,也能除去水和有机成分等挥发性的杂质。

[0093] 所述加热较好是在含氧气氛下进行。加热温度较好为350~800℃,更好为350~650℃,特别好为350~500℃。如果加热温度在350℃以上,则有化合物(1)容易反应的优点。而且,因为残留水分等挥发性的杂质少,所以有循环特性提高的优点。如果加热温度在上述范围内,则可防止通过含锂复合氧化物和化合物(1)的反应而生成的Mn复合氧化物进一步与锂或含锂复合氧化物之间发生反应,可使Mn复合氧化物高效地被覆在含锂复合氧化物的表面,循环特性提高。加热温度如果过高,则含锂复合氧化物的表面积减少,初始容量降低,因此加热温度的上限较好为800℃。

[0094] 加热时间较好为0.1~24小时,更好为0.5~18小时,特别好为1~12小时。通过使加热时间在上述范围内,可高效地在含锂复合氧化物的表面被覆Mn复合氧化物。

[0095] 加热时的压力无特别限定,较好是常压或加压,特别好是常压。

[0096] <锂离子二次电池用正极的制造方法>

[0097] 本发明的锂离子二次电池用正极是在正极集电体上形成正极活性物质层而成,该正极活性物质层包含所述正极活性物质、导电材料和粘合剂。锂离子二次电池用正极例如可通过如下方法来制造:使本发明的正极活性物质、导电材料和粘合剂溶解于溶剂,或者使其分散于分散介质,又或者将其与溶剂混炼,藉此制备浆料或混炼物,通过涂布等使制成的浆料或混炼物承载于正极集电体。作为正极集电体,例如可使用铝箔、不锈钢箔等金属箔。

[0098] 作为导电材料,可例举乙炔黑、石墨、科琴黑等炭黑等。

[0099] 作为粘合剂,可例举聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯等氟树脂,聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃,苯乙烯-丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶等具有不饱和键的聚合物及其共聚物,丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸共聚物等丙烯酸类聚合物及其共聚物等。

[0100] <锂离子二次电池的制造方法>

[0101] 本发明的锂离子二次电池包括正极、负极和非水电解质,活化前的正极是所述锂离子二次电池用正极。

[0102] 负极是在负极集电体上形成含有负极活性物质的负极活性物质层而成。例如可通过如下方法来制造:通过将负极活性物质与有机溶剂混炼来制备浆料,将制成的浆料涂布于负极集电体,干燥,加压。

[0103] 作为负极集电体,例如可使用镍箔、铜箔等金属箔。

[0104] 作为负极活性物质,是能包藏、释放锂离子的材料,例如可使用金属锂、锂合金、锂化合物、碳材料、以元素周期表14或15族的金属为主体的氧化物、碳化合物、碳化硅化合物、氧化硅化合物、硫化钛、碳化硼化合物等。

[0105] 作为锂合金和锂化合物,可使用由锂和能与锂形成合金或化合物的金属构成的锂合金或锂化合物。

[0106] 作为碳材料,例如可使用非石墨化碳、人造石墨、天然石墨、热解碳类、沥青焦炭、针状焦炭、石油焦炭等焦炭类、石墨类、玻璃碳类、将酚醛树脂或呋喃树脂等在合适的温度

下烧成使其碳化而得的有机高分子化合物烧成体、碳纤维、活性炭、炭黑类等。

[0107] 作为元素周期表 14 族的金属,例如为硅或锡,最好是硅。此外,如果是能以较低的电位包藏、释放锂离子的材料,则也可同样地使用例如氧化铁、氧化钆、氧化钼、氧化钨、氧化钛、氧化锡等氧化物及其它氮化物等。

[0108] 作为非水电解质,较好是使用使电解质盐溶解于非水溶剂而得的非水电解液。

[0109] 作为非水电解液,可使用将有机溶剂和电解质适当组合调制而成的非水电解液。作为有机溶剂,只要是该种电池中使用的有机溶剂,就可以使用任一种。例如可使用碳酸异丙烯酯、碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、 γ -丁内酯、二乙醚、环丁砜、甲基环丁砜、乙腈、乙酸酯、丁酸酯、丙酸酯等。特别是从电压稳定性的观点来看,较好是使用碳酸异丙烯酯等环状碳酸酯类,碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等链状碳酸酯类。该有机溶剂既可以单独使用一种,也可以两种以上混合使用。

[0110] 此外,作为非水电解质,也可以使用含有电解质盐的固体电解质、高分子电解质、使电解质混合或溶解于高分子化合物等而得的固体状或凝胶状电解质等。

[0111] 作为固体电解质,只要是具有锂离子传导性的材料即可,例如也可使用无机固体电解质和高分子固体电解质中的任一种。

[0112] 作为无机固体电解质,可使用氯化锂、碘化锂等。

[0113] 作为高分子固体电解质,可使用电解质盐和溶解该电解质盐的高分子化合物。作为该高分子化合物,可单独使用、共聚在分子中使用、或者混合使用聚(环氧乙烷)或其交联体等醚类高分子、聚(甲基丙烯酸)酯类、丙烯酸酯类等。

[0114] 作为凝胶状电解质的基质,只要吸收所述非水电解液而凝胶化即可,可使用各种高分子。作为凝胶状电解质中使用的高分子材料,例如可使用聚(偏氟乙烯)、聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物等氟类高分子等。作为凝胶状电解质中使用的高分子材料,例如可使用聚丙烯腈或聚丙烯腈的共聚物。作为凝胶状电解质中使用的高分子材料,例如可使用聚环氧乙烷或聚环氧乙烷的共聚物、其交联体等醚类高分子。作为共聚单体,可例举例如聚环氧丙烷、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯等。

[0115] 从对氧化还原反应的稳定性的观点来看,上述高分子中特别好是使用氟类高分子。

[0116] 作为电解质盐,只要是该种电池中使用的电解质盐,就可以使用任一种。作为电解质盐,例如可使用 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等。

[0117] 本发明的锂离子二次电池的形状可根据用途适当选择硬币型、片状(膜状)、折叠状、卷绕型有底圆筒型、纽扣型等形状。

[0118] 通过本发明的锂离子二次电池用的正极活性物质制造方法,可获得结构稳定且表面被在电化学上有活性的 Mn 复合化合物被覆的锂离子二次电池用的正极活性物质。

[0119] 通过用该正极活性物质构成锂离子二次电池用正极,可以在不降低锂离子二次电池的初始容量的情况下提高循环特性,并且可实现高耐久性。

实施例

[0120] 下面通过实施例进行本发明的更详细的说明,但本发明不仅限于这些实施例。

[0121] <含锂复合氧化物的合成>

[0122] 在硫酸镍(II)六水合物(140.6g)、硫酸钴(II)七水合物(131.4g)、硫酸锰(II)五水合物(482.2g)中添加蒸馏水(1245.9g),使其均匀地溶解,制成原料溶液。在硫酸铵(79.2g)中添加蒸馏水(320.8g),使其均匀地溶解,制成氨源溶液。在硫酸铵(79.2g)中添加蒸馏水(1920.8g),使其均匀地溶解,制成母液。在氢氧化钠(400g)中添加蒸馏水(600g),使其均匀地溶解,制成pH调整液。

[0123] 将母液加入2L的带挡板的玻璃制反应槽,用覆套式电阻加热器加热至50℃,添加pH调整液,使pH达到11.0。一边用锚型搅拌叶片搅拌反应槽内的溶液,一边以5.0g/分钟的速度添加原料溶液,以1.0g/分钟的速度添加氨源溶液,使镍、钴、锰的复合氢氧化物析出。在添加原料溶液的过程中,添加pH调整液,以使反应槽内的pH保持在11.0。此外,为了使析出的氢氧化物不氧化,以0.5L/分钟的流量向反应槽内通入氮气。此外,为了使反应槽内的液量不超过2L,连续地进行液体的抽出。

[0124] 为了从所得的镍、钴、锰的复合氢氧化物中去除杂质离子,反复进行加压过滤和蒸馏水中的分散来进行洗涤。在滤液的电导率达到 $25\mu\text{S}/\text{cm}$ 时结束洗涤,于120℃干燥15小时,制成前体。

[0125] 通过ICP(高频电感耦合等离子体)测定前体的镍、钴、锰的含量,结果分别为11.6质量%、10.5质量%、42.3质量%(以摩尔比计为镍:钴:锰=0.172:0.156:0.672)。

[0126] 将该前体(20g)和锂含量为26.9mol/kg的碳酸锂12.6g混合,在含氧气氛下于800℃烧成12小时,得到实施例的含锂复合氧化物。所得实施例的含锂复合氧化物的组成为 $\text{Li}_{1.2}(\text{Ni}_{0.172}\text{Co}_{0.156}\text{Mn}_{0.672})_{0.8}\text{O}_2$ 。实施例的含锂复合氧化物的平均粒径D50为5.3 μm ,用BET(Brunauer, Emmett, Teller)法测得的比表面积为4.4 m^2/g 。

[0127] (实施例1)〈含锂复合氧化物上的锰的被覆〉

[0128] 在乙酸锰4水合物(化学式: $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、分子量:245.09)7.2g中添加蒸馏水17.8g,调制成pH7.0的Mn溶液(组合物(1))。

[0129] 接着,相对于搅拌中的实施例的含锂复合氧化物15g,喷雾添加调制的Mn水溶液3.6g,使实施例的含锂复合氧化物与Mn水溶液一边混合一边接触。接着,将所得混合物在含氧气氛下于600℃加热3小时,得到实施例1的正极活性物质,该正极活性物质由含Mn元素的氧化物更多地存在于含锂复合氧化物的表面的粒子构成。

[0130] 正极活性物质中,用所述Mn水溶液被覆的锰相对于本实施例的含锂复合氧化物的过渡金属元素镍、钴、锰的总量以摩尔比(被覆量)计为{(被覆的Mn的摩尔数)/(施加前的含锂复合氧化物的Ni、Co、Mn的总摩尔数)}=0.03。

[0131] 然后,将所得正极活性物质的粉末的截面用树脂包埋,用氧化铈微粒研磨后,通过EPMA(X射线显微分析)对正极活性物质的粒子截面进行Mn元素分布分析,结果与粒子内部相比,在粒子外表面能检出更多的Mn。

[0132] (实施例2~实施例5)〈含锂复合氧化物上的锰的被覆〉

[0133] 除了将含锂复合氧化物的表面上的锰的被覆条件设定为下表1所示的条件以外,通过与上述实施例1同样的步骤得到正极活性物质。

[0134] (实施例6)〈含锂复合氧化物上的锰和镍的被覆〉

[0135] 除了将含锂复合氧化物的表面上的锰化合物的被覆条件设定为下表1所示的使用乙酸锰和乙酸镍的混合溶液的条件以外,通过与上述实施例1同样的步骤得到正极活性

物质。这里, $\{(\text{被覆的 Mn 和 Ni 的总摩尔数})/(\text{施加前的含锂复合氧化物的 Ni、Co、Mn 的总摩尔数})\}=0.03$, 被覆的 Mn 和 Ni 的摩尔比为 Mn:Ni=75:25。

[0136] (实施例 7) < 含锂复合氧化物上的锰、镍和钴的被覆 >

[0137] 除了将含锂复合氧化物的表面上的锰化合物的被覆条件设定为下表 1 所示的使用乙酸锰、乙酸镍和乙酸钴的混合溶液的条件以外, 通过与上述实施例 1 同样的步骤得到正极活性物质。这里, $\{(\text{被覆的 Ni、Co、Mn 的总摩尔数})/(\text{施加前的含锂复合氧化物的 Ni、Co、Mn 的总摩尔数})\}=0.03$, 被覆的 Mn、Ni 和 Co 的摩尔比为 Mn:Ni:Co=65:25:10。

[0138] (实施例 8) < 含锂复合氧化物上的锰和锆的被覆 >

[0139] 在制备与实施例 1 同样的乙酸锰 4 水合物的 Mn 溶液的同时, 在锆含量以 ZrO_2 换算为 20.7 质量%的碳酸锆铵(化学式: $(\text{NH}_4)_2[\text{Zr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$) 水溶液 2.18g 中添加蒸馏水 22.82g, 制成 pH6.0 的 Zr 水溶液。然后, 除了对含锂复合氧化物首先喷雾 Mn 溶液、然后喷雾 Zr 溶液以外, 其它条件与实施例 1 相同, 得到实施例 8 的正极活性物质, 该正极活性物质由 Mn 元素和 Zr 元素的氧化物更多地存在于含锂复合氧化物的表面的粒子构成。这里, $\{(\text{被覆的 Mn 和 Zr 的总摩尔数})/(\text{施加前的含锂复合氧化物的 Ni、Co、Mn 的总摩尔数})\}=0.03$, 被覆的 Mn 和 Zr 的摩尔比为 Mn:Zr=75:25。

[0140] (实施例 9) < 含锂复合氧化物上的锰和钛的被覆 >

[0141] 在制备与实施例 1 同样的乙酸锰 4 水合物的 Mn 溶液的同时, 制备乳酸钛溶液。然后, 除了对含锂复合氧化物首先喷雾 Mn 溶液、然后喷雾 Ti 溶液以外, 其它条件与实施例 1 相同, 得到实施例 9 的正极活性物质, 该正极活性物质由 Mn 元素和 Ti 元素的氧化物更多地存在于含锂复合氧化物的表面的粒子构成。这里, $\{(\text{被覆的 Mn 和 Ti 的总摩尔数})/(\text{施加前的含锂复合氧化物的 Ni、Co、Mn 的总摩尔数})\}=0.03$, 被覆的 Mn 和 Ti 的摩尔比为 Mn:Ti=75:25。

[0142] (实施例 10) < 含锂复合氧化物上的锰和铝的被覆 >

[0143] 在制备与实施例 1 同样的乙酸锰 4 水合物的 Mn 溶液的同时, 在铝含量以 Al_2O_3 换算为 8.5 质量%的碱式乳酸铝水溶液 2.20g 中添加蒸馏水 22.80g, 制成 pH5.5 的 Al 水溶液。然后, 除了对含锂复合氧化物首先喷雾 Mn 溶液、然后喷雾 Al 溶液以外, 其它条件与实施例 1 相同, 得到实施例 10 的正极活性物质, 该正极活性物质由 Mn 元素和 Al 元素的氧化物更多地存在于含锂复合氧化物的表面的粒子构成。这里, $\{(\text{被覆的 Mn 和 Al 的总摩尔数})/(\text{施加前的含锂复合氧化物的 Ni、Co、Mn 的总摩尔数})\}=0.03$, 被覆的 Mn 和 Al 的摩尔比为 Mn:Al=75:25。

[0144] (实施例 11) < 含锂复合氧化物上的锰的被覆 >

[0145] 除了将含锂复合氧化物的表面上的锰的被覆条件设定为下表 1 所示的热处理条件(400°C)以外, 通过与实施例 1 同样的步骤得到正极活性物质。

[0146] (实施例 12) < 含锂复合氧化物上的锰和镍的被覆 >

[0147] 除了将含锂复合氧化物的表面上的锰化合物的被覆条件设定为下表 1 所示的热处理温度为 400°C 的条件以外, 通过与上述实施例 6 同样的步骤得到正极活性物质。

[0148] (实施例 13) < 含锂复合氧化物上的锰和锆的被覆 >

[0149] 除了将含锂复合氧化物的表面上的锰化合物的被覆条件设定为下表 1 所示的热处理条件(400°C)以外, 通过与上述实施例 8 同样的步骤得到正极活性物质。

[0150] (实施例 14) < 含锂复合氧化物上的锰的被覆 >

[0151] 在含锂复合氧化物的表面上被覆锰时,对含锂复合氧化物喷射使碳酸锰溶解于柠檬酸溶液而得的柠檬酸锰水溶液,并采用下述表 1 所示的条件,除此之外通过与实施例 1 同样的步骤得到正极活性物质。

[0152] (实施例 15) < 含锂复合氧化物上的锰的被覆 >

[0153] 在含锂复合氧化物的表面上被覆锰时,对含锂复合氧化物喷射使碳酸锰溶解于马来酸溶液而得的马来酸锰水溶液,并采用下述表 1 所示的条件,除此之外通过与实施例 1 同样的步骤得到正极活性物质。

[0154] (实施例 16) < 含锂复合氧化物上的锰的被覆 >

[0155] 在含锂复合氧化物的表面上被覆锰时,使用平均粒径 D50 为 50nm 的碳酸锰微粒分散在溶剂中而得的分散液,对含锂复合氧化物喷射该 Mn 分散液,并采用下述表 1 所示的条件,除此之外通过与实施例 1 同样的步骤得到正极活性物质。

[0156] (实施例 17) < 含锂复合氧化物上的锰的被覆 >

[0157] 在含锂复合氧化物的表面上被覆锰时,使用平均粒径 D50 为 50nm 的氢氧化锰微粒分散在溶剂中而得的分散液,对含锂复合氧化物喷射该 Mn 分散液,并采用下述表 1 所示的条件,除此之外通过与实施例 1 同样的步骤得到正极活性物质。

[0158] (比较例 1) < 无被覆 >

[0159] 不对实施例的含锂复合氧化物进行被覆处理,制成比较例 1 的正极活性物质。

[0160] (比较例 2) < 含锂复合氧化物上的大量锆的被覆 >

[0161] 在锆含量以 ZrO_2 换算为 20.7 质量%的碳酸锆铵(化学式: $(NH_4)_2[Zr(CO_3)_2(OH)_2]$)水溶液 13.1g 中添加蒸馏水 11.9g,制成 pH6.0 的 Zr 水溶液。

[0162] 接着,相对于搅拌中的实施例的含锂复合氧化物 15g,喷雾添加调制的 Zr 水溶液 3g,使实施例的含锂复合氧化物与 Zr 水溶液一边混合一边接触。接着,将所得混合物于 90℃干燥 3 小时后,在含氧气氛下于 500℃加热 5 小时,得到比较例 2 的正极活性物质,该正极活性物质由 Zr 元素的氧化物更多地存在于含锂复合氧化物的表面的粒子构成。此时, $\{(被覆的 Zr 的摩尔数)/(施加前的含锂复合氧化物的 Ni、Co、Mn 的总摩尔数)\}=0.019$ 。

[0163] < 正极体片材的制造 >

[0164] 作为正极活性物质,分别使用实施例 1 ~ 17、比较例 1、2 的正极活性物质 (A) ~ (D),将包含 12.1 质量%的正极活性物质、乙炔黑(导电材料)和聚偏氟乙烯(粘合剂)的聚偏氟乙烯溶液(溶剂 N-甲基吡咯烷酮)混合,再添加 N-甲基吡咯烷酮制成浆料。正极活性物质、乙炔黑和聚偏氟乙烯以质量比计为 80/12/8。用刮刀将浆料单面涂布于厚 20 μm 的铝箔(正极集电体)。于 120℃干燥,进行 2 次辊压轧制,藉此制成作为锂电池用正极的实施例 1 ~ 17、比较例 1、2 的正极体片材。

[0165] < 电池的组装 >

[0166] 使用将所述实施例 1 ~ 17、比较例 1、2 的正极体片材冲裁而成的片材作为正极,使用厚 500 μm 的金属锂箔作为负极,使用厚 1mm 的不锈钢板作为负极集电体,使用厚 25 μm 的多孔质聚丙烯作为间隔物,使用浓度 1 (mol/dm³) 的 $LiPF_6/EC$ (碳酸亚乙酯)+DEC(碳酸二乙酯) (1:1) 溶液(是指以 $LiPF_6$ 作为溶质的 EC 和 DEC 的质量比 (EC:DEC=1:1) 的混合溶液)作为电解液,在氩气手套箱内组装不锈钢制简易密闭单元型的使用实施例 1 ~ 17、比较

例 1、2 的正极活性物质的锂电池。

[0167] < 初始容量的评价 > < 循环特性的评价 >

[0168] 对于如上所述得到的使用实施例 1 ~ 17、比较例 1、2 的正极活性物质的锂电池,于 25℃ 进行电池评价。

[0169] 即,以每 1g 正极活性物质为 150mA 的负荷电流充电至 4.8V,以每 1g 正极活性物质为 37.5mA 的负荷电流放电至 2.5V。将 4.8 ~ 2.5V 的正极活性物质的放电容量作为 4.8V 初始容量。接着,以每 1g 正极活性物质为 150mA 的负荷电流充电至 4.3V,以每 1g 正极活性物质为 37.5mA 的负荷电流放电至 2.5V。

[0170] 对于进行了上述充放电的使用实施例 1 ~ 17、比较例 1、2 的正极活性物质的锂电池,继续以每 1g 正极活性物质为 200mA 的负荷电流充电至 4.5V,以每 1g 正极活性物质为 100mA 的负荷电流放电至 2.5V,反复进行该充放电循环 100 次。将第 1 次 4.5V 充放电循环的放电容量作为 4.5V 初始容量。将第 100 次 4.5V 充放电循环的放电容量除以第 1 次 4.5V 充放电循环的放电容量而得的值作为循环维持率。

[0171] 对于使用实施例 1 ~ 17、比较例 1、2 的正极活性物质的锂电池,将含锂复合氧化物的表面上的被覆条件、4.8V 初始容量、4.5V 初始容量、循环维持率的一览示于下表 1。此外,使用实施例 1、12、比较例 2 的正极活性物质的锂电池的放电曲线示于图 1。

[0172] [表 1]

[0173]

种别	第一金属化合物	第二金属化合物	热处理温度	被覆量	4.8V 初始容量 [mAh/g]	4.5V 初始容量 [mAh/g]	第100个循环的容量维持率
实施例 1	乙酸锰	无	600°C	0.03	266	209	79%
实施例 2	乙酸锰	无	300°C	0.03	266	212	71%
实施例 3	乙酸锰	无	900°C	0.03	249	195	82%
实施例 4	乙酸锰	无	600°C	0.01	270	211	79%
实施例 5	乙酸锰	无	600°C	0.06	249	192	65%
实施例 6	乙酸锰 (75mol%)	乙酸镍 (25mol%)	600°C	0.03	265	211	77%
实施例 7	乙酸锰 (65mol%)	乙酸镍 (25mol%) + 乙酸钴 (10mol%)	600°C	0.03	265	211	77%
实施例 8	乙酸锰 (75mol%)	碳酸钴 (25mol%)	600°C	0.03	264	210	80%
实施例 9	乙酸锰 (75mol%)	乳酸钛 (25mol%)	600°C	0.03	264	210	80%
实施例 10	乙酸锰 (75mol%)	碱式乳酸铝 (25mol%)	600°C	0.03	265	210	79%
实施例 11	乙酸锰	无	400°C	0.03	270	218	80%
实施例 12	乙酸锰 (75mol%)	乙酸镍 (25mol%)	400°C	0.03	272	219	82%
实施例 13	乙酸锰 (75mol%)	碳酸钴 (25mol%)	400°C	0.03	271	218	78%
实施例 14	柠檬酸锰	无	600°C	0.03	269	210	79%
实施例 15	马来酸锰	无	600°C	0.03	268	212	79%
实施例 16	碳酸锰微粒	无	500°C	0.03	269	210	80%
实施例 17	氢氧化锰微粒	无	500°C	0.03	268	209	81%
比较例 1	无	无	—	—	264	209	27%
比较例 2	碳酸钴	无	500°C	0.019	225	176	83%

[0174] 如表 1 所示, 使用实施例 1 ~ 17 的正极活性物质的锂电池与使用比较例 1 的正极活性物质的锂电池相比, 循环维持率高。此外, 在图 1 的图所示的实施例 1 和实施例 12 的锂电池的放电曲线中, 观察到来自锰的氧化还原的低电位处的峰。此外, 如图 1 所示, 可知被覆有 Mn 和 Ni 的实施例 12 具有与单独被覆有 Mn 的实施例 1 几乎同样的放电曲线。由此

可知,对于容量的增加,热处理温度的影响很大。

[0175] 另一方面,如表 1 所示,制造不被覆含锂复合氧化物的表面的正极活性物质、采用使用该正极活性物质而得的正极制成的比较例 1 的锂电池的循环维持率非常低,为 27%。此外,如图 1 的图所示,可知比较例 1 的锂电池在低电位下的电量特别低。

[0176] 此外,比较例 2 中,被覆在含锂复合氧化物的表面的 ZrO_2 的被覆量相对于含锂复合氧化物中所含的镍、钴、锰的总量以摩尔比计过多,为 0.019,因此放电容量非常低。由此可知,将含有 Zr 元素的化合物被覆在含锂复合氧化物的表面时,其被覆量越多,容量越小。

[0177] 由实施例 1 ~ 17 和比较例 1、2 的结果可知,使用通过本发明的制造方法得到的锂离子二次电池用的正极活性物质来制造正极、使用该正极来构成锂离子二次电池时,能得到优异的放电容量和循环特性,并且能得到高耐久性。

[0178] 产业上利用的可能性

[0179] 通过本发明,可获得单位质量的放电容量高、且循环特性优异的锂离子二次电池用的正极活性物质。该正极活性物质可用于便携式电话等电子仪器、车载用的小型且轻量的锂离子二次电池的用途。

[0180] 在这里引用 2011 年 2 月 9 日提出申请的日本专利申请 2011-026273 号的说明书、权利要求书、附图和说明书摘要的全部内容作为本发明说明书的揭示。

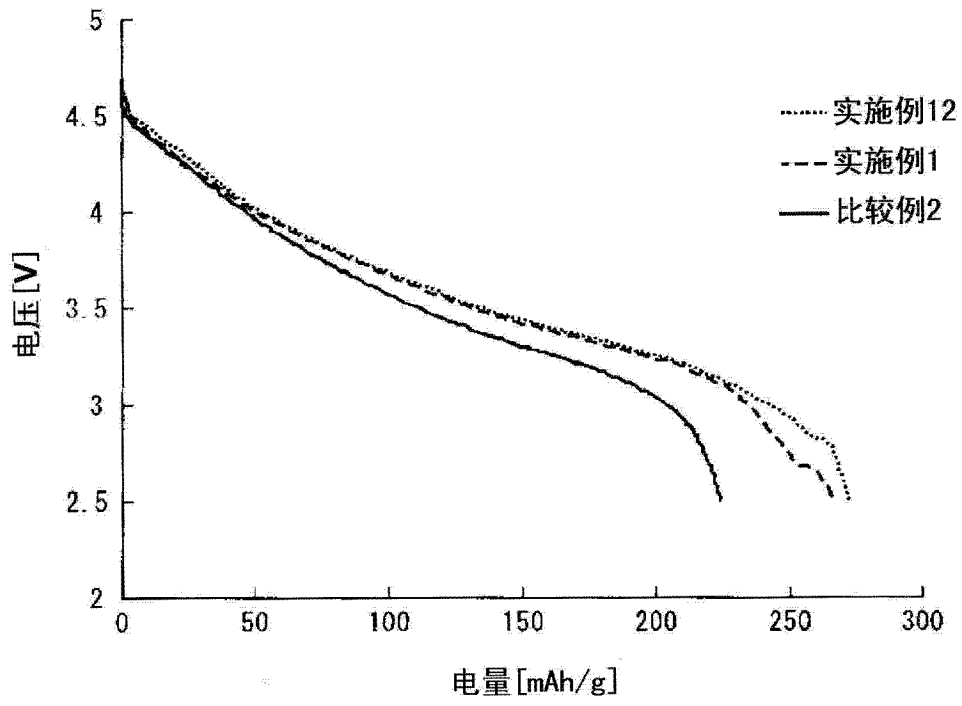


图 1