



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101047246 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 22

(21) 申请号 200710090083. 8

审查员 李清娜

(22) 申请日 2007. 03. 26

(30) 优先权数据

2006-093659 2006. 03. 30 JP

(73) 专利权人 住友金属矿山株式会社

地址 日本东京都

专利权人 松下电器产业株式会社

(72) 发明人 阿部功 松本哲 堤修司 竹内崇

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 吴鹏章

(51) Int. Cl.

H01M 4/58(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1503386 A, 2004. 06. 09, 说明书第 2 页第 24 行 - 第 9 页第 3 行、表 1.

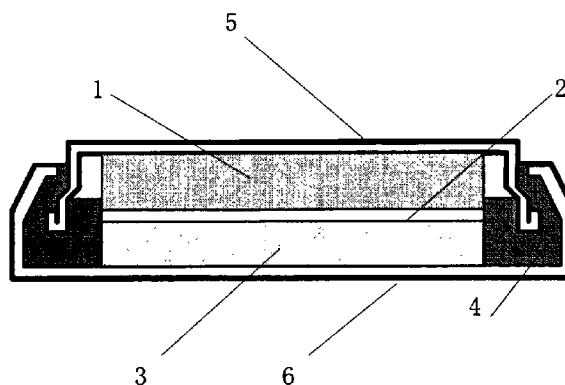
权利要求书1页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

二次电池的正电极活性材料以及二次电池

(57) 摘要

本发明提供用于基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料以及高安全性的基于非水性电解质的二次电池,其中所述正电极活性材料由具有高容量、低成本和优异热稳定性的锂/镍复合氧化物组成。包含锂/镍复合氧化物粉末的正电极活性材料通过下列过程获得:用水洗涤具有下列组成式(1)的烧结的粉末,随后过滤并干燥:
 $LiNi_{1-a}M_aO_2$ (1) (其中, M 表示选自除 Ni 之外的过渡金属元素、2 族元素或 13 族元素中的至少一种元素;“a”满足 $0.01 \leq a \leq 0.5$)、其特征在于所述水洗后锂/镍复合氧化物粉末的比表面积为 $0.3 \sim 2.0m^2/g$ 。



1. 一种用于基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料, 包含锂 / 镍复合氧化物粉末, 所述锂 / 镍复合氧化物粉末通过用水洗涤具有下列组成式 (1) 的烧结粉末, 随后过滤并干燥而获得:



(其中, M 表示选自除 Ni 和 Mn 之外的过渡金属元素、2 族元素或 13 族元素中的至少一种元素; “a” 满足 $0.01 \leq a \leq 0.5$), 其特征在于, 水洗后所述锂 / 镍复合氧化物粉末的比表面积为 $0.3 \sim 2.0 \text{m}^2/\text{g}$, 具有所述组成式 (1) 的烧结粉末通过烧结原料混合物来制备, 所述原料混合物包含通过焙烧含有作为主成分的镍和作为辅成分的选自其它过渡金属元素、2 族元素或 13 族元素中的至少一种元素的氢氧化镍或羟基氧化镍而获得的氧化镍, 以及锂化合物,

其中在所述水洗涤中的浆料浓度为 $200 \sim 5000 \text{g/L}$, 并且所述焙烧在 $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ 温度下在空气气氛下实施。

2. 根据权利要求 1 的用于基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料, 其特征在于, 所述锂 / 镍复合氧化物粉末的水含量等于或小于 0.2 质量%。

3. 根据权利要求 1 的用于基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料, 其特征在于, 设置所述氧化镍和锂化合物的混合比, 使得所述锂化合物中锂的量相对于所述氧化镍中镍和其它过渡金属元素、2 族元素和 13 族元素的总量为 1.00 ~ 1.10 摩尔比。

4. 一种基于非水性电解质的二次电池, 通过利用根据权利要求 1 ~ 3 中任一项的用于基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料而制得。

二次电池的正电极活性材料以及二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料以及使用该材料的基于非水性电解质的二次电池,更具体而言涉及由具有高容量、低成本和优异热稳定性的锂/镍复合氧化物组成的基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料以及使用该材料的具有高容量和高安全性的基于非水性电解质的二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,小型尺寸电子器件例如移动电话和笔记本型个人电脑的快速普及,对作为能够充电和放电的电源的基于非水性电解质的二次电池的需求也快速增长。作为基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料,除了由钴酸锂(LiCoO_2)所代表的锂/钴复合氧化物之外,由镍酸锂(LiNiO_2)所代表的锂/镍复合氧化物和由锰酸锂(LiMnO_2)所代表的锂/锰复合氧化物等也被广泛使用。

[0003] 应该注意的是,钴酸锂的问题在于含有钴作为主成分,钴由于储量稀少而昂贵,因此供应不稳定并且成本波动大。因此,从成本的角度出发,锂/镍复合氧化物或锂/锰复合氧化物受到关注,因为镍或锰作为主成分具有相对较低的成本。但是,锰酸锂作为电池具有许多实际问题,因为与其它材料相比容量非常小,并且充电和放电循环特性表现出的寿命也非常短,但是与钴酸锂相比具有优异的热稳定性。另一方面,由于镍酸锂表现出比钴酸锂更大的容量,因此它被设想作为能够以低成本生产具有高能量密度的电池的正电极活性材料。

[0004] 但是,与钴酸锂相比,下述任何粉末状的镍酸锂在充电状态下具有不良热稳定性的缺陷;镍酸锂通常通过将锂化合物和镍化合物例如氢氧化镍或羟基氧化镍混合并且烧结而制备,并且具有单分散的粉末状一次颗粒,或者具有空隙的粉末状二次颗粒,该二次颗粒是一次颗粒的聚集体。也就是说,纯的镍酸锂具有安全性例如热稳定性等、充电和放电特性等问题,这限制了其作为实际电池的用途;这是因为与钴酸锂相比在充电状态下晶体结构的稳定性较低。

[0005] 作为解决方案,通常通过利用过渡金属元素例如钴、锰和铁、或异质元素例如铝、钒和锡来替代部分镍、以使通过充电被消除的锂的状态下的晶体结构稳定,从而获得作为正电极活性材料具有良好的安全性和充电放电循环特性的锂/镍复合氧化物(参见“High density lithium secondary battery”, Technosystem Inc. March 14, 1998, pages 61 to 78 或 JP-B-3244314 (p. 1 和 p. 2))。但是,关于这点,少量的元素替代不能获得足够改进的热稳定性,同时大量的元素替代引起容量的减少,并由此不能够在电池中很好地利用锂/镍复合氧化物材料的优越性。

[0006] 另外,为了降低电解液与电池中正电极活性材料的反应性,已经提出了通过减少正电极活性材料的比表面积来增加热稳定性的方法,该面积被用作减少其反应面积的指标(例如参见 JP-A-11-135123 (p. 1 和 p. 2))。但是该方法仅发现,同时将少量的铝和钪引入到锂复合氧化物中改进了热稳定性并减少了锂复合氧化物的比表面积,由此抑制了在过

度充电中正电极材料和电解液之间的反应；在此，由于正电极活性材料的颗粒表面上粘附杂质或副产物状态下的比表面积被认为是正电极活性材料与电解液的反应表面积，因此在此使用的比表面积并不代表真正的反应表面积。

[0007] 注意，作为正电极活性材料的改性方法，已经提出通过水洗来除去粘附在正电极活性材料上的杂质或副产物的方法（例如参见 JP-A-9-231963(p. 1 和 p. 2)，JP-A-9-259879(p. 1 和 p. 2) 或 JP-A-2003-17054(p. 1 和 p. 2)）。

[0008] 但是，用水随意洗涤锂 / 镍复合氧化物产生如下缺点。首先，JP-A-9-231963(p. 1 和 p. 2)、JP-A-9-259879(p. 1 和 p. 2) 或 JP-A-2003-17054(p. 1 和 p. 2) 的建议目的在于改进充电和放电循环特性、电极性能的稳定以及充电中气体的产生，因此没有注意到正电极活性材料本身和电解液之间的反应表面积。因此，没有说明在水洗之后粉末的比表面积的变化影响以及热稳定性的改进。另外，在有限的锂 / 镍复合氧化物中，水洗技术具有大量洗脱锂离子的问题或出现由高温所引起的结构变化，即物质本身变化，这是由于低的浆液浓度或在水洗之后在高温下进行了热处理。

[0009] 也就是说，与锂 / 钴复合氧化物相比，通过常规生产方法获得的锂 / 镍复合氧化物更加难于通过工业上提供高生产率同时保持良好电化学特性的方法而减少比表面积。此外，即使烧结后获得的锂 / 镍复合氧化物的比表面积会减少，也经常发生正电极活性材料的热稳定性实际上没有改进的问题。即，在烧结后比表面积被用作传统上被用作反应面积指标的指标的情况下，具有高热稳定性的锂 / 镍复合氧化物不能够在工业上以稳定的方式生产。

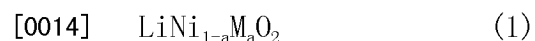
[0010] 由上述可知，需要其它技术改进例如热稳定性及其新指标的改进方法等，由此从具有高容量、低成本和优异热稳定性的锂 / 镍复合氧化物来获得用于基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料，从而利用该材料获得具有高能量密度的低成本电池。

发明内容

[0011] 考虑到这些传统的技术问题，本发明的目的是提供由具有高容量、低成本和优异热稳定性的锂 / 镍复合氧化物组成的基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料以及具有高容量和高安全性的基于非水性电解质的二次电池。

[0012] 本发明者在由锂 / 镍复合氧化物组成的基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料方面深入地研究了实现上述目的的途径，并发现，通过在适当条件下使特定组成式所代表的烧结粉末进行水洗处理，可以净化实际反应表面区域；当通过在特定条件下使烧结粉末进行水洗处理获得的粉末的比表面积具有规定的数值或更低时，热稳定性得到改进，而与通常具有低耐水性的锂 / 镍复合氧化物无关；这种比表面积适合作为热稳定性的新指标；由此完成本发明。

[0013] 即，根据本发明的第一方面，提供一种用于基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料，其由通过水洗具有下列组成式 (1) 的烧结粉末并随后过滤和干燥而获得的锂 / 镍复合氧化物粉末组成的：



[0015] （其中，M 表示选自除 Ni 之外的过渡金属元素、2 族元素或 13 族元素中的至少一种元素；“a”满足 $0.01 \leq a \leq 0.5$ ），其特征在于水洗后所述锂 / 镍复合氧化物粉末的比表

面积为 $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

[0016] 另外,根据本发明的第二方面,提供一种用于本发明第一方面中基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料,其特征在于,所述锂/镍复合氧化物粉末的水含量等于或小于 0.2 质量%。

[0017] 另外,根据本发明的第三方面,提供在本发明的第一方面中的基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料,其特征在于,通过烧结原料混合物来制备具有组成式 (1) 的烧结粉末,所述原料混合物由通过焙烧含有作为主成分的镍和作为辅成分的选自其它过渡金属元素、2 族元素或 13 族元素中的至少一种元素的氢氧化镍或羟基氧化镍而获得的氧化镍以及锂化合物组成。

[0018] 另外,根据本发明的第四方面,提供在本发明的第三方面中的基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料,其特征在于,设置氧化镍和锂化合物的混合比,使得锂化合物中锂的量相对于氧化镍中镍和其它过渡金属元素、2 族元素和 13 族元素的总量为 1.00 ~ 1.10 摩尔比。

[0019] 另外,根据本发明的第五方面,提供一种利用根据本发明的第一到第四方面中任一方面的用于基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料制得的基于非水性电解质的二次电池。

[0020] 本发明的基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料是一种通过净化实际反应表面区域、通过在适当条件下进行水洗处理而确定其适当比表面积的材料,并且它是用于基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料,由具有高容量、低成本和优异热稳定性的锂/镍复合氧化物组成。其工业价值极大,因为可以利用它来获得具有高容量和高安全性的基于非水性电解质的二次电池。

附图说明

[0021] 图 1 表示 2032 型纽扣电池的示意性结构。

[0022] 注释

[0023] 1. 正电极 (评估用的电极)

[0024] 2. 隔板 (浸渍在电解液中)

[0025] 3. 锂金属负电极

[0026] 4. 密封圈

[0027] 5. 正电极壳

[0028] 6. 负电极壳

具体实施方式

[0029] 下面将详细说明本发明的基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料以及使用该材料的基于非水性电解质的二次电池。

[0030] 1. 基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料

[0031] 上述正电极活性材料是由锂/镍复合氧化物粉末组成的正电极活性材料,所述锂/镍复合氧化物粉末通过下列过程获得:用水洗涤具有下列组成式 (1) 的烧结粉末,接着过滤并干燥:

[0032] $\text{LiNi}_{1-a}\text{M}_a\text{O}_2$ (1)

[0033] (其中, M 表示选自除 Ni 之外的过渡金属元素、2 族元素或 13 族元素中的至少一种元素;“a”满足 $0.01 \leq a \leq 0.5$)、其特征在于水洗后所述锂 / 镍复合氧化物粉末的比表面积为 $0.3 \sim 2.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0034] 重要的是,在可通过水洗获得的粉末在特定条件下水洗并经干燥步骤处理以充分地除去粘附在烧结粉末表面区域上的杂质或副产物之后,所述正电极活性材料具有 $0.3 \sim 2.0\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(下文称作水洗处理后的比表面积)。这样,可获得适合用于基于非水性电解质的二次电池的具有优异热稳定性的正电极活性材料;并且利用这种正电极活性材料可以获得具有高容量和高安全性的基于非水性电解质的二次电池。

[0035] 现在,将阐述常规正电极活性材料的特性方面的问题,然后详细说明关于本发明的正电极活性材料的特性。

[0036] 通常,在锂 / 镍复合氧化物用作二次电池的正电极活性材料的情况下,充电和放电通过其晶体结构中的锂离子的消除和插入来进行。通常,没有用金属元素等来取代的纯镍酸锂在伴随着充电和放电循环的充电和放电期间表现出在体积改变中晶体结构的突然相变,这有时会在颗粒中产生裂缝,或者在晶界中产生大的间隙。另外,具体而言,与钴酸锂和锰酸锂相比,充电期间的热稳定性较差。例如在镍酸锂被用作正电极活性材料的情况下,从过充电状态下的正电极活性材料的 DSC(差示扫描量热法)分析可知,在约 210°C 下瞬时产生极强烈的热。认为产生这种现象有两个主要原因,即,一个是伴随着镍酸锂晶体结构的坍塌通过氧释放而氧化和分解电解液,所述坍塌是由在晶体结构中锂离子的消除中出现的晶体结构不稳定性所引发;另一个是在这种情况下接触电解液的作为反应表面区域的锂 / 镍复合氧化物的大表面积。

[0037] 至于晶体结构的不稳定性,已知它可以通过使铝等固态溶液作为部分镍的替代形式,以有效地使晶体结构稳定,从而得以改进。但是,如上所述,通过这种方法难于同时满足改进热稳定性和防止容量减少。因此,希望生产具有与电解液接触的正电极活性材料颗粒的小表面积的锂 / 镍复合氧化物,但是,在许多情况下实际上没有获得热稳定性的改进。即,通过气体吸附法(BET 法)测量的由传统方法生产的锂 / 镍复合氧化物的比表面积和正电极活性材料的热稳定性或电池的安全性之间没有足够的相关性。与其它材料相比,这种趋势在锂 / 镍复合氧化物中特别明显地观察到;这可能是由锂 / 镍复合氧化物的特性所引起的。

[0038] 例如,在高温烧结以大量生成锂 / 镍复合氧化物的一次颗粒的情况下,发生晶体的层结构变坏,对充电和放电特性产生不利影响,因此不能在钴酸锂和锰酸锂中进行相同水平高温下的烧结。因此,在相对低的温度下烧结提供相对较少的一次颗粒聚集的正电极活性材料以及比钴酸锂更多的颗粒边界。在这种情况下,在烧结中没有反应的锂化合物以氧化锂、硫酸锂、碳酸锂等的形式保留并粘附在颗粒的表面,具体而言,这些锂化合物存在以填充颗粒边界的间隙等。

[0039] 显然,正电极活性材料的实际反应表面积本身不能在通过 BET 法测量锂 / 镍复合氧化物的比表面积中被测量,因为在该特性的影响下产生没有气体渗透的区域。另外,通常采用增加锂化合物的混合比的方法,以促进在低温下烧结,但是,这种方法导致合成后残留锂化合物的增加,这影响由 BET 法测量的测量值。

[0040] 在这点上,在实际电池生产工艺的电极制备中,通常通过将正电极活性材料分散到溶剂(水性或有机溶剂)中来制备浆料,然后通过涂覆而在集流器上实施制造工序。据估计在这种情况下,在颗粒表面粘附的物质溶解或剥落,并因此很可能代表正电极活性材料的实际比表面积(表面参与与电解液的反应)。另外,伴随着电池充电和放电的正电极活性材料膨胀和收缩也被认为促进了在正电极活性材料颗粒表面上粘附的物质的剥落。在上述观点中,由于通过常规方法生产的锂/镍复合氧化物在烧结后的比表面积不代表实际比表面积,因此重要的是,在通过这类方法去除粘附的物质后比表面积测量值变小。

[0041] 作为水洗处理后的比表面积,由本发明锂/镍复合氧化物组成的正电极活性材料的比表面积为 $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$,优选 $0.3 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$,更优选 $0.3 \sim 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。即,这是由于水洗处理后比表面积大于 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$,表现出由于与电解液反应而突然产生大量的热,而导致热稳定性的降低。另一方面,小于 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积明显降低电池的负载特性,但是抑制了热的产生。

[0042] 上述比表面积的测量通过气体吸附法(BET法)如下进行:通过将水加入到上述烧结粉末中形成浆料,在满足下列对应于浆料浓度的等式(2)的时间内进行水洗,并使用在水洗后通过浆料的过滤和干燥步骤来处理的粉末。即,这是由于水洗的时间比通过等式(2)计算的时间长,通过大量高pH水溶液吸收大气中的二氧化碳气体,碳酸锂再沉积在粉末表面。应该注意,粘附在烧结粉末表面的杂质或副产物可以被充分地除去。

$$[0043] \quad A = B/40 \quad (2)$$

[0044] (其中,A表示以分钟计的水洗时间,B表示以g/L计的浆料浓度)。

[0045] 上述水洗中的浆料浓度没有特别限制,但是优选 $200 \sim 5000 \text{ g/L}$,更优选 $500 \sim 2000 \text{ g/L}$ 。即,越高的浆料浓度提供越多的粉末量,超过 5000 g/L 的浓度不仅由于非常高的粘度而难于搅拌,而且基于平衡关系,由于溶液中的高碱性而延迟了粘附物质的溶解速率,因此使得难于从粉末分离,即使发生剥离时也如此。另一方面,低于 200 g/L 的浆料浓度由于溶液太稀而增加了锂的洗脱量,并且还会发生锂从正电极活性材料晶格中的消除,这不仅使得晶体容易坍塌,而且通过高pH水溶液吸收大气中的二氧化碳使得碳酸锂再沉积。另外,考虑到工业角度上的生产率以及在设备的能力和可加工性方面,希望的是浆料浓度为 $500 \sim 2000 \text{ g/L}$ 。

[0046] 上述使用的水没有具体的限制,但是优选电导率低于 $10 \mu \text{ s/cm}$ 的水,更优选电导率低于 $1 \mu \text{ s/cm}$ 的水。即,电导率低于 $10 \mu \text{ s/cm}$ 的水能够防止由于杂质粘附在正电极活性材料上而引起的电池性能劣化。

[0047] 干燥的温度没有具体的限制,但是优选 $80 \sim 700^\circ\text{C}$,更优选 $100 \sim 550^\circ\text{C}$,进一步优选 $120 \sim 350^\circ\text{C}$ 。即,等于或高于 80°C 的干燥温度能够在水洗后快速干燥正电极活性材料,由此防止在颗粒的表面和内部之间产生锂浓度梯度。另一方面,由于正电极活性材料的表面附近处于非常接近化学计量比的状态,或者由于一些锂的消除而处于充电状态,因此超过 700°C 的温度会引发几乎为充电态的粉末晶体结构的坍塌,然后可能降低电特性。另外,为了减少在水洗后有关正电极活性材料性能和特性的风险,希望的是 $100 \sim 550^\circ\text{C}$,进一步考虑到生产率和热能成本,更希望的是 $120 \sim 350^\circ\text{C}$ 。在这种情况下,对于干燥方法,过滤后的粉末优选通过装入干燥器中来干燥,其中所述干燥器在不含具有碳和硫的化合物成分的气体气氛下或真空中在特定温度下预热。

[0048] 干燥后粉末中的水含量没有特别限制,但是优选等于或低于 0.2 质量%,更优选 0.1 质量%,进一步优选 0.05 质量%。即,这是因为粉末的水含量超过 0.2 质量%时,由于吸收大气中包括碳和硫的气体成分而引发锂化合物在表面上的产生。应该注意,水含量通过 KarlFischer 水分测定仪测量。

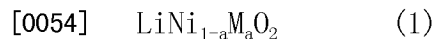
[0049] 例如通过烧结原料混合物来制备具有式 (1) 组分的烧结粉末,所述原料混合物包含通过焙烧含有作为主成分的镍和作为辅成分的选自其它过渡金属元素、2 族元素或 13 族元素中至少一种元素的氢氧化镍或羟基氧化镍而获得的氧化镍以及锂化合物。

[0050] 2. 用于基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料的生产方法

[0051] 该生产方法特征在于包括下列步骤 (a) ~ (c) :

[0052] (a) 通过在空气气氛下在 600 ~ 1100℃ 温度下焙烧含有作为主成分的镍和作为辅成分的选自其它过渡金属元素、2 族元素或 13 族元素中的至少一种元素的氢氧化镍或羟基氧化镍,制备含有作为主成分的镍以及作为辅成分的选自其它过渡金属元素、2 族元素或 13 族元素中的至少一种元素的氧化镍。

[0053] (b) 由下列组成式 (1) 所表示的烧结粉末通过下列过程制备:混合氧化镍和锂化合物,然后烧结:



[0055] (其中, M 表示选自除 Ni 之外的过渡金属元素、2 族元素或 13 族元素中的至少一种元素;“a”满足 $0.01 \leq a \leq 0.5$)

[0056] (c) 希望的是在满足下列等式 (2) 的时间内用水洗涤烧结的粉末,然后过滤和干燥:

$$[0057] \quad A = B/40 \quad (2)$$

[0058] (其中, A 表示以分钟计的水洗时间, B 表示以 g/L 计的浆料浓度)。

[0059] 在所述生产方法中,重要的是,通过利用在特定条件下制备的氧化镍然后在特定条件下使其进行水洗处理来获得具有特定组成的烧结粉末。这样,可以获得具有 $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 的水洗后比表面积,并具有高容量、低成本和优异的热稳定性并且适用于基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料。

[0060] 在这点上,为了获得正电极活性材料,可以使用通过各种方法获得的锂/镍复合氧化物,但是,其中优选通过将利用结晶法得到的镍化合物溶液-处理的或分散的除锂外的金属元素和锂化合物混合和烧结的方法获得的那些。即,通常,生产锂/镍复合氧化物的典型方法包括:利用镍化合物和锂化合物作为原料并将其混合和烧结的方法,其中镍化合物通过结晶法以除锂外的金属元素进行溶液处理或分散;喷雾热解处理与含所需金属元素的全部水溶液混合的溶液的方法;和通过机械压碎例如球磨来压碎并混合全部所需金属元素、然后烧结它们的方法。

[0061] 但是,除通过结晶法生产镍原料的方法之外的方法不能够通过根据本发明方法实施水洗处理来有效改进热稳定性,因为所产生的锂/镍复合氧化物具有非常大的比表面积。另外,使用结晶法能够产生氢氧化镍或羟基氧化镍作为镍化合物,以形成具有高的体密度的球形颗粒,适合作为正电极活性材料,并因此最适合在水洗处理后生产具有小比表面积的锂/镍复合氧化物。

[0062] 上述生产方法的步骤 (a) 是通过在空气气氛下在 600 ~ 1100℃ 温度下焙烧含有作

为主成分的镍和作为辅成分的选自其它过渡金属元素、2 族元素或 13 族元素中的至少一种元素的氢氧化镍或羟基氧化镍,制备含有作为主成分的镍以及作为辅成分的选自其它过渡金属元素、2 族元素或 13 族元素中的至少一种元素的氧化镍的步骤。

[0063] 在步骤 (a) 中使用的氢氧化镍没有特别限制,可使用在各种条件下通过结晶法获得的那些,但是其中优选例如通过下列方法制备的那些:将含有作为主成分的镍和作为辅成分的选自其它过渡金属元素、2 族元素或 13 族元素中的至少一种元素的金属化合物水溶液以及含有铵离子供体的水溶液滴入到加热到 40 ~ 60℃ 的反应罐中,同时根据需要适当滴入足以将反应溶液 pH 保持在 10 ~ 14 的量的碱金属氢氧化物水溶液。即,由该方法产生的氢氧化镍是具有高的体密度的粉末,由此适合作为用作基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料的锂 / 镍复合氧化物的原料。

[0064] 即,由于溶液中更优先的成核作用,超过 60℃ 的温度或超过 14 的 pH 不促进晶体生长,因此仅提供细粉末。另一方面,低于 40℃ 的温度或低于 10 的 pH 在溶液中产生较少的核,并且颗粒的晶体生长优先,由此形成非常大的颗粒,以致在电极制备中产生凹度和凸度,或者增加在反应溶液中的金属离子残留量,并非常不利地降低反应效率,由此两种情况均产生问题。

[0065] 在步骤 (a) 中使用的羟基氧化镍没有特别限制,但是优选通过另外将氧化剂例如次氯酸钠和过氧化氢的水溶液加入到氢氧化镍中来制备的那些。即,由这种方法生产的羟基氧化镍是具有高的体密度的粉末,由此适合作为用作基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料的锂 / 镍复合氧化物的原料。

[0066] 氢氧化镍或羟基氧化镍的焙烧条件没有特别限制,例如优选在 600 ~ 1100℃ 温度下在空气气氛下实施焙烧,更优选温度为 900 ~ 1000℃。例如,在镍化合物例如氢氧化镍或羟基氧化镍原样与锂化合物混合并烧结的情况下,洗涤后难于产生具有低比表面积的锂 / 镍复合氧化物。

[0067] 更具体而言,即使通过将这些氢氧化镍或羟基氧化镍原样与锂化合物混合并烧结而获得的锂 / 镍复合氧化物的比表面积看起来是小的,但在镍化合物晶体中存在大量结晶水和阴离子例如 SO_4^{2-} 等,因此包含这些颗粒的一次颗粒本身的接触面积小并且空隙大。因此,剩下未反应的锂化合物存在于空隙部分中,通过水洗处理去除这些物质有时可以产生高的比表面积。

[0068] 因此,需要通过减少在作为原料的镍化合物中的杂质来增加颗粒本身的接触面积,以及使得空隙变小。在这点上,通过一次焙烧由结晶法获得的氢氧化镍或羟基氧化镍,有效地生长包含所述颗粒的一次颗粒。

[0069] 在这种情况下,低于 600℃ 的焙烧温度使得难于减少利用该方法可获得的锂 / 镍复合氧化物的比表面积,难于在水洗处理后减少到等于或低于 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 。另一方面,超过 1100℃ 的焙烧温度急剧引发包含所述颗粒的一次颗粒的颗粒生长,使晶体坍塌并在压碎后表现出类似于粉末的特性。因此,通过该方法获得的锂 / 镍复合氧化物的比表面积变大,或者锂 / 镍复合氧化物不能合成。即,镍化合物方面太小的反应表面积在锂 / 镍复合氧化物的后续制备中抑制与锂的反应并且由于在具有大比重的下层镍化合物和熔融态的上层锂化合物之间的比重而产生分离。

[0070] 上述生产方法的步骤 (b) 是通过混合镍化合物和锂化合物并随后烧结来制备由

组成式 (2) 所表示的烧结粉末的步骤。

[0071] 在上述混合中,使用干混合设备例如 V 混合器等或混合造粒设备等,另外,对于上述烧结,使用电炉、窑、管式炉、推进式炉等,其调节为氧浓度等于或高于 20 质量%的气体气氛,例如氧气氛,或通过除湿和脱碳等处理的干燥空气气氛。

[0072] 锂化合物没有特别限制,例如使用选自锂的氢氧化物、羟基氧化物、氧化物、碳酸盐、硝酸盐和卤化物中的至少一种。

[0073] 在步骤 (b) 中,氧化镍和锂化合物的混合比没有特别限制,但是,例如优选锂化合物中锂的量被调整至相对于镍和其它过渡金属元素、2 族元素和 13 族元素的总量为 1.00 ~ 1.10 摩尔比。

[0074] 即,低于 1.00 的摩尔比导致所产生的烧结粉末的非常差的结晶度,这会导致在充电和放电循环中电池容量大大劣化。另一方面,超过 1.10 的摩尔比导致在所产生的烧结粉末表面上存在大量的过量锂化合物,由此使得难于通过水洗除去这些物质。因此,使用这种粉末作为正电极活性材料不仅在电池充电中产生大量气体,而且由于与在电极制备中使用的有机溶剂反应而导致浆料凝胶化的缺陷。

[0075] 在步骤 (b) 中采用的烧结温度没有特殊限制,但是例如优选使用 650 ~ 850°C,更优选 700 ~ 780°C。此外,特别优选由在 400 ~ 600°C 下烧结 1 小时或更长时间以及在 650 ~ 850°C 下接着烧结 5 小时更长时间的 2 阶段烧结。即,在超过 500°C,甚至低于 650°C 的温度下热处理形成镍酸锂,但是其晶体生长不好并且结构性地不稳定,导致通过由充电和放电引起的相变等而容易破坏结构。另一方面,在超过 850°C 温度下的热处理使层状结构坍塌并且使得锂离子的插入和消除变得困难,或通过分解而进一步产生氧化镍。

[0076] 上述生产方法的步骤 (c) 是在满足式 (3) 的时间内水洗后,过滤并干燥烧结粉末的步骤。

[0077] 在此,在步骤 (c) 中采用的水洗处理条件例如浆料浓度、使用的水等,以及干燥条件例如干燥温度、干燥气氛、干燥后粉末水含量等,与对用于基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料所说明的一样。

[0078] 上述系列步骤提供正电极活性材料,其具有水洗涤后 0.3 ~ 2.0m²/g 的比表面积、高的容量、低成本以及优异的热稳定性,适用于基于非水性电解质的二次电池,含有由下列组成式 (1) 所表示的锂 / 镍复合氧化物粉末:



[0080] (其中, M 表示选自除 Ni 之外的过渡金属元素、2 族元素或 13 族元素中的至少一种元素;“a”满足 0.01 ≤ a ≤ 0.5),其特征在于.....

[0081] 3. 基于非水性电解质的二次电池

[0082] 本发明的基于非水性电解质的二次电池是具有高容量和高安全性的基于非水性电解质的二次电池,该二次电池利用由上述锂 / 镍复合氧化物组成的正电极活性材料作为正电极活性材料来制备正电极并将它们结合,具体而言,所述锂 / 镍复合氧化物是通过上述生产方法获得的锂 / 镍复合氧化物。

[0083] 现在将说明用于本发明基于非水性电解质的二次电池中的正电极制备方法,但是,本发明并不限于此。例如,可制备这种正电极,使得含有正电极活性材料颗粒和粘结剂的正电极混合料由正电极的带状芯材料(正电极集电器)所负载。应该注意,正电极混合料

还可用包含添加剂例如导电物等作为任意组分。为了将正电极混合料负载在芯上,首先通过将正电极混合料分散在液体组分中来制备浆料,然后将该浆料涂覆到芯材料上并干燥。

[0084] 至于正电极混合料的粘结剂,可以使用热塑性树脂或热固性树脂中的任意一种,但是优选热塑性树脂。至于热塑性树脂,例如包括聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、苯乙烯-丁二烯橡胶、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP)、四氟乙烯-全氟代烷基乙烯基醚共聚物 (PFA)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE)、聚三氟氯乙烯 (PCTFE)、偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚物、丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-三氟氯乙烯共聚物 (ECTFE)、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、亚乙烯基-全氟代甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等。它们可以单独使用或者可以结合使用一种或多种。另外,它们可以是通过 Na^+ 离子等交联的物质。

[0085] 至于正电极混合料的导电物,可以使用在电池中化学稳定的电子传导材料中的任意一种。例如可以使用下列物质:石墨,例如天然石墨(鳞状石墨等)和人造石墨;碳黑,例如乙炔黑、科琴碳黑 (Ketjenblack)、槽法碳黑、炉黑、灯黑和热裂法碳黑;导电纤维,例如碳纤维和金属纤维;金属粉末,例如铝等;导电晶须,例如氧化锌和钛酸钾;导电金属氧化物,例如氧化钛等;有机导电材料,例如聚苯撑衍生物等;氟化碳;等等。它们可以单独使用或者可以结合使用一种或多种。

[0086] 正电极混合料的导电物的添加量没有特别限制,但是相对于包含在正电极混合料中的正电极活性材料颗粒,例如优选 1 ~ 50 质量%,更优选 1 ~ 30 质量%。进一步优选 2 ~ 15 质量%。

[0087] 至于正电极的芯材料(正电极集电器),可以使用在电池中化学稳定的电子传导物质中的任意一种。例如可以使用由铝、不锈钢、镍、钛、碳、导电树脂等组成的箔或片;其中,更优选铝箔、铝合金箔等。在此,在箔或片的表面,可以提供碳或钛层或者可以形成氧化物层。另外,在箔或片的表面,可以提供凹度和凸度;或者也可以使用网状物、穿孔片、条板、多孔物、泡沫物、纤维组形成的物质等。

[0088] 正电极的芯材料的厚度没有特别限制,例如可以采用 1 ~ 500 μm 的厚度。

[0089] 接着,将说明用于本发明的基于非水性电解质的二次电池中除正电极之外的结构元件。应该注意的是,本发明的基于非水性电解质的二次电池的特征在于使用正电极活性材料,因此其它组成元件没有特别限制。

[0090] 首先,对于负电极,使用能够进行锂充电和放电的电极,例如,可以使用这样的负电极,使得含有负电极活性材料和粘结剂以及进一步含有导电物或增稠剂作为任意组分的负电极混合料由负电极的芯材料所负载。这种负电极可以通过类似于正电极的方法来制备。

[0091] 对于负电极活性材料,可以使用能够使电化学性地进行锂充电和放电的材料中的任意一种。例如可以使用石墨、几乎不能转化为石墨的碳材料、锂合金等。对于锂合金,优选含有选自硅、锡、铝、锌和镁中至少一种的合金。

[0092] 负电极活性材料的平均粒径没有特别限制,例如可以采用 1 ~ 30 μm 的粒径。

[0093] 对于负电极混合料的粘结剂,可以使用热塑性树脂或热固性树脂中的任意一种,但是优选热塑性树脂。对于热塑性树脂,例如包括聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏

二氟乙烯 (PVDF)、苯乙烯-丁二烯橡胶、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP)、四氟乙烯-全氟代烷基乙烯基醚共聚物 (PFA)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物 (ETFE)、聚三氟氯乙烯 (PCTFE)、偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚物、丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-三氟氯乙烯共聚物 (ECTFE)、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、亚乙烯基-全氟代甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等。它们可以单独使用或者可以结合使用一种或多种。另外,它们可以是通过 Na^+ 离子等交联的物质。

[0094] 对于负电极混合料的导电物,可以使用在电池中化学稳定的任意电子传导材料。例如可以使用下列物质:石墨,例如天然石墨(鳞状石墨等)和人造石墨;碳黑,例如乙炔黑、科琴碳黑、槽法碳黑、炉黑、灯黑和热裂法碳黑;导电纤维、例如碳纤维和金属纤维;金属粉末,例如铜和镍;有机导电材料,例如聚苯撑衍生物等。它们可以单独使用或者可以结合使用一种或多种。

[0095] 导电物的添加量没有特别限制,但是相对于包含在负电极混合料中的负电极活性材料颗粒,例如优选 1 ~ 30 质量%,更优选 1 ~ 10 质量%。

[0096] 对于负电极的芯材料(负电极集电器),可以使用在电池中化学稳定的任意电子传导物质。例如可以使用由不锈钢、镍、铜、钛、碳、导电树脂等组成的箔或片;其中,更优选铜和铜合金。在箔或片的表面,可以提供碳、钛或镍层或者可以形成氧化物层。另外,在箔或片的表面,可以提供凹度和凸度;或者也可以使用网状物、穿孔片、条板、多孔物、泡沫物、纤维组形成的物质等。负电极的芯材料的厚度没有特别限制,例如可以采用 1 ~ 500 μm 的厚度。

[0097] 然后,对于非水性电解液,优选溶解有锂盐的非水性溶剂。另外,对于非水性溶剂,例如可以使用下列物质:环状碳酸酯,例如碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸异丙烯酯 (PC)、碳酸亚丁酯 (butylene carbonate, BC) 和碳酸亚乙烯酯 (VC);链状碳酸酯,例如碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 和碳酸二丙酯 (DPC);脂族羧酸酯,例如甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯和丙酸乙酯;内酯,例如 γ -丁内酯、 γ -戊内酯;链状醚,例如 1,2-二甲氧基乙烷 (DME)、1,2-二乙氧基乙烷 (DEE) 和乙氧基甲氧基乙烷 (EME);环醚,例如四氢呋喃和 2-甲基四氢呋喃;二甲基亚砜;1,3-二氧戊环;甲酰胺;乙酰胺;二甲基甲酰胺;二氧戊环;乙腈;丙腈;硝基甲烷 (nitromethane);乙基甘醇二甲醚 (ethylmonoglyme);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;1,3-二甲基-2-咪唑啉酮;3-甲基-2-噁唑啉酮;碳酸异丙烯酯衍生物;四氢呋喃衍生物;乙醚;1,3-丙烷磺内酯;茴香醚;N-甲基-2-吡咯烷酮等。它们可以单独使用,但是,可优选通过混合使用其中的一种或多种。其中,优选环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合溶剂、或环状碳酸酯、链状碳酸酯和脂族碳酸酯的混合溶剂。

[0098] 对于锂盐,例如包括 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低级脂族羧酸锂、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、氯硼烷锂、四苯基硼酸锂、酰亚胺锂盐等。它们可以单独使用或者它们中的一种或多种可以结合使用。另外,优选至少使用 LiPF_6 。非水性溶剂中锂盐的浓度没有特别限制,但是优选 0.2 ~ 2mol/L,更优选 0.5 ~ 1.5mol/L。

[0099] 可以将各种添加剂加入到非水性溶剂中,以改进电池的充电和放电特性。对于添

加剂,例如包括亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、n-甘醇二甲醚、吡啶、六磷酸三酰胺、硝基苯衍生物、冠醚、季铵盐、乙二醇、二烷基酯等。

[0100] 另外,将隔板插入正电极和负电极之间。对于隔板,优选具有高离子渗透性、额定机械强度以及绝缘性能的微孔薄膜。对于这种微孔薄膜,优选具有在等于或高于规定温度下闭合孔并因此增加电阻的功能的膜。另外,对于微孔薄膜材料,优选使用抗有机溶剂性能优异并且具有疏水性的聚烯烃例如聚丙烯、聚乙烯等。另外也使用由玻璃纤维等制备的片、无纺布物、纺织物等。

[0101] 隔板的孔径为例如 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 。另外,隔板的厚度通常为 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 。另外,隔板的空隙率通常为 $30 \sim 80\%$ 。

[0102] 此外,通过将正电极和负电极结合成一片,非水性电解液和承载非水性电解液的由聚合物材料组成的聚电解质也可以用作隔板。对于这种聚合物材料,可以使用能够承载非水性电解液的任何一种材料,但是,具体优选偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物。

[0103] 实施例

[0104] 下面将参考实施例和对比实施例进一步详细说明本发明,但是并不意味着本发明受限于此。应该注意,在实施例和对比实施例中使用的金属的分析方法以及锂/镍复合氧化物的比表面积和水含量的评估方法如下:

[0105] (1) 金属分析:通过 ICP 发射分析法来进行。

[0106] (2) 比表面积的测量:通过 BET 法来进行。

[0107] (3) 水含量的测量:利用 Karl Fischer 水含量测定仪(产品编号:MKC210)在 180°C 的蒸发温度条件下来测量,该仪器由 Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd. 制造。

[0108] (实施例 1)

[0109] 通过由制备具有特定组成的氧化镍的步骤、制备具有特定组成的烧结粉末的步骤以及在水洗处理后干燥所产生的烧结粉末的步骤组成的一系列步骤,产生了由锂/镍复合氧化物组成的正电极活性材料,并测定了其比表面积。此外,利用这种正电极活性材料作为正电极材料制备了纽扣电池,并且评估了首次放电容量及其 DSC 产热量。在这点上,对每种原料进行称重,使得作为最终产物的锂/镍复合氧化物的每种金属成分为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}:\text{Li} = 0.82:0.15:0.03:1.02$ 。

[0110] (1) 制备氧化镍的步骤

[0111] 首先,硫酸镍六水合物(Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品)、硫酸钴七水合物(Wako Pure Chemical Co., Ltd. 的产品)以及硫酸铝(Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品)混合,以获得所需比例,从而制备水溶液。在搅拌下,将该溶液与铵的水溶液(Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品)和氢氧化钠水溶液(Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品)一起同时滴入具有排放孔的反应罐中,所述罐含有水并且维持在 50°C 。在此, pH 保持在 11.5,并且在控制剩余时间为 11 小时之下通过结晶法,产生与一次颗粒聚集的球形氢氧化镍。然后,在 600°C 的焙烧温度下焙烧所产生的氢氧化镍以产生氧化镍。

[0112] (2) 制备烧结粉末的步骤

[0113] 将氢氧化锂一水合物(Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品)加入到所产生的氧化镍中,以获得所需组成,并且利用 V 混合器混合。所产生的混合物使用电炉在氧气氛

下在 500℃ 下初步烧结 3 小时、然后在 765℃ 下最后烧结 20 小时。随后,将炉内部冷却到室温,然后使烧结混合物进行压碎处理,以产生与一次颗粒聚集的球形烧结粉末;分析其组成,结果在表 1 中示出。

[0114] (3) 水洗处理后干燥烧结粉末的步骤

[0115] 将去离子水加入到所产生的的烧结粉末中,以产生浓度为 2000g/L 的浆料;搅拌该浆料 50 分钟,用水洗涤,然后通过过滤滤出粉末;利用加热到 150℃ 的真空干燥器,使所产生的粉末静置 10 小时。然后测量所得锂 / 镍复合氧化物粉末的比表面积,结果在表 1 中示出。注意水的含量为 0.07 质量%。

[0116] (4) 电池的制备和评估

[0117] 利用所得锂 / 镍复合氧化物,通过下列方法制备电池,测量首次放电容量及其 DSC 产热量,结果在表 2 中示出。

[0118] [电池制备方法]

[0119] 将 90 质量份的正电极活性材料粉末、5 质量份的乙炔黑和 5 质量份的聚偏二氟乙烯混合,并加入 N- 甲基吡咯烷酮,使混合物转化为糊剂。将这种糊剂涂覆到铝箔上,厚度为 20 μm ,使得干燥后活性材料的重量为 0.05g/cm²,接着在 120℃ 下真空干燥,然后冲压为具有 1cm 直径的圆形,以产生正电极。

[0120] 对于负电极,使用锂金属;对于电解液,使用由等份的碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 组成的混合溶剂,并具有 1M LiClO₄ 作为负载盐。另外通过将电解液渗入由聚乙烯组成的隔板中,控制 -80℃ 的露点、在氩气气氛下在手套箱中制备 2032 型纽扣电池。图 1 表示 2032 型纽扣电池的示意性结构图。注意,该纽扣电池由正电极壳 5 中的正电极 1 (用于评估的电极)、负电极壳 6 中的锂金属负电极 3、浸渗有电解液的隔板 2 和密封圈 4 组成。

[0121] [电池特性的评估方法]

[0122] 将由此制备的电池静置约 24 小时,以使 OCV 稳定,然后在 0.5 mA/cm² 的正电极电流密度、4.3 ~ 3.0V 的截止电压的条件下进行充电和放电试验,以研究首次放电容量。

[0123] 另外,对于热安全性的评估,利用 DSC (差示扫描量热法) 测量在首次放电后的正电极产热行为,以评估总的产热量。DSC 产热量越低,表明正电极活性材料的热稳定性越优异,由此改进了电池的安全性。更具体而言,使用 2032 型纽扣电池,使类似于在首次放电容量测量中制备的电池静置约 24 小时,以使 OCV 稳定,然后进行充电,直到获得 0.5mA/cm² 的正电极电流密度和 4.3V 的电压,然后进行恒流 - 恒压充电 (CCCV 充电),其中当在额定电压下电流值等于或小于 0.01mA 时,停止充电。然后拆卸充电的纽扣电池以取出内部正电极混合料,尽可能地除去粘附的电解液,直到它的量等于或小于 0.05mg。然后,将用于纽扣电池中的 3mg 的正电极混合料和 1.3mg 的电解液装入用于 DSC 测量的铝盘中,通过捻缝来密封该铝盘,并打开非常小的孔用于气体排放,完成测量样品。然后,类似采集 3mg 氧化铝粉末,装入铝盘并捻缝以制备参考电极;通过在 10℃ / 分钟的升温速率下扫描、在室温到 305℃ 的温度下通过 DSC 观测其产热行为。在此使用的 DSC 设备是 DSC-10A 型,由 Rigaku Co., Ltd. 制造。

[0124] (实施例 2)

[0125] 类似于实施例 1 来生产锂 / 镍复合氧化物,除在制备氧化镍的步骤中氢氧化镍的焙烧温度变为 900℃ 之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量

和 DSC 产热量,结果分别在表 1 和 2 中示出。

[0126] (实施例 3)

[0127] 类似于实施例 1 来生产锂 / 镍复合氧化物,除在制备氧化镍的步骤中氢氧化镍的焙烧温度变为 1100°C 之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和 DSC 产热量,结果分别在表 1 和 2 中示出。

[0128] (实施例 4)

[0129] 类似于实施例 1 来生产锂 / 镍复合氧化物,除在制备烧结粉末的步骤中氢氧化镍的最终烧结温度变为 700°C 之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和 DSC 产热量,结果分别在表 1 和 2 中示出。

[0130] (实施例 5)

[0131] 类似于实施例 2 来生产锂 / 镍复合氧化物,除在制备烧结粉末的步骤中氢氧化镍的最终烧结温度变为 700°C 之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和 DSC 产热量,结果分别在表 1 和 2 中示出。

[0132] (实施例 6)

[0133] 类似于实施例 3 来生产锂 / 镍复合氧化物,除在制备烧结粉末的步骤中氢氧化镍的最终烧结温度变为 700°C 之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及首次放电容量和 DSC 产热量,结果分别在表 1 和 2 中示出。

[0134] (实施例 7)

[0135] 类似于实施例 1 来生产锂 / 镍复合氧化物,除在制备氧化镍的步骤中使用通过进一步加入次氯酸钠来氧化处理氢氧化镍而获得的羟基氧化镍来替代氢氧化镍之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和 DSC 产热量,结果分别在表 1 和 2 中示出。

[0136] (实施例 8)

[0137] 类似于实施例 2 来生产锂 / 镍复合氧化物,除在制备氧化镍的步骤中使用通过进一步加入次氯酸钠来氧化处理氢氧化镍而获得的羟基氧化镍来替代氢氧化镍之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和 DSC 产热量,结果分别在表 1 和 2 中示出。

[0138] (实施例 9)

[0139] 类似于实施例 3 来生产锂 / 镍复合氧化物,除在制备氧化镍的步骤中使用通过进一步加入次氯酸钠来氧化处理氢氧化镍而获得的羟基氧化镍来替代氢氧化镍之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和 DSC 产热量,结果分别在表 1 和 2 中示出。

[0140] (实施例 10)

[0141] 类似于实施例 2 来生产锂 / 镍复合氧化物,除了在制备氧化镍的步骤中,通过混合硫酸镍六水合物 (Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品)、硫酸钴七水合物 (Wako Pure Chemical Co., Ltd. 的产品)、硫酸铝 (Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品)、硫酸锰五水合物 (Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品) 和硫酸镁七水合物 (Wako Pure Chemical Co., Ltd. 的产品),使得作为最终产物的锂 / 镍复合氧化物的每种金属成分为 Ni : Co : Al : Mn : Mg : Li = 0.777 : 0.149 : 0.035 : 0.027 : 0.012 : 1.02,从

而制备原料水溶液之外 ;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和 DSC 产热量,结果分别在表 1 和 2 中示出。

[0142] (实施例 11)

[0143] 类似于实施例 2 来生产锂 / 镍复合氧化物,除了在制备氧化镍的步骤中,通过混合硫酸镍六水合物 (Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品)、硫酸钴七水合物 (Wako Pure Chemical Co., Ltd. 的产品)、硫酸铝 (Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品) 和硫酸锰五水合物 (Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品),使得作为最终产物的锂 / 镍复合氧化物的每种金属成分为 $Ni : Co : Al : Mn : Li = 0.786 : 0.151 : 0.035 : 0.028 : 1.02$,从而制备原料水溶液之外 ;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和 DSC 产热量,结果分别在表 1 和 2 中示

[0144] (实施例 12)

[0145] 类似于实施例 2 来生产锂 / 镍复合氧化物,除了在制备氧化镍的步骤中,通过混合硫酸镍六水合物 (Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品)、硫酸钴七水合物 (Wako Pure Chemical Co., Ltd. 的产品)、硫酸铝 (Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品) 和硫酸镁七水合物 (Wako Pure Chemical Co., Ltd. 的产品),使得作为最终产物的锂 / 镍复合氧化物的每种金属成分为 $Ni : Co : Al : Mg : Li = 0.804 : 0.148 : 0.036 : 0.012 : 1.02$,从而制备原料水溶液之外 ;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和 DSC 产热量,结果分别在表 1 和 2 中示出。

[0146] (实施例 13)

[0147] 类似于实施例 2 来生产锂 / 镍复合氧化物,除了在制备氧化镍的步骤中,通过混合硫酸镍六水合物 (Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品) 和硫酸铝 (Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品),使得作为最终产物的锂 / 镍复合氧化物的每种金属成分为 $Ni : Al : Li = 0.99 : 0.01 : 1.02$,从而制备原料水溶液之外 ;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和 DSC 产热量,结果分别在表 1 和 2 中示出。

[0148] (实施例 14)

[0149] 类似于实施例 2 来生产锂 / 镍复合氧化物,除了在制备氧化镍的步骤中,通过混合硫酸镍六水合物 (Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品)、硫酸钴七水合物 (Wako Pure Chemical Co., Ltd. 的产品) 和硫酸铝 (Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品),使得作为最终产物的锂 / 镍复合氧化物的每种金属成分为 $Ni : Co : Al : Li = 0.50 : 0.47 : 0.03 : 1.02$,从而制备原料水溶液之外 ;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和 DSC 产热量,结果分别在表 1 和 2 中示出。

[0150] (实施例 15)

[0151] 类似于实施例 2 来生产锂 / 镍复合氧化物,除了通过使过滤滤出的粉末在已经在 110°C 下加热的真空干燥器中静置 6 小时来制备水含量为 0.20 质量%的锂 / 镍复合氧化物之外 ;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和 DSC 产热量,结果分别在表 1 和 2 中示出。

[0152] (实施例 16)

[0153] 类似于实施例 2 来生产锂 / 镍复合氧化物,除了在制备氧化镍的步骤中,通过混合硫酸镍六水合物 (Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品)、硫酸钴七水合物 (Wako Pure

Chemical Co.,Ltd. 的产品)和硫酸铝(Wako Pure Chemical Ind.,Ltd. 的产品),使得作为最终产物的锂/镍复合氧化物的每种金属成分为Ni:Co:Al:Li = 0.82:0.15:0.03:1.00,从而制备原料水溶液之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和DSC产热量,结果分别在表1和2中示出。

[0154] (实施例17)

[0155] 类似于实施例2来生产锂/镍复合氧化物,除了在制备氧化镍的步骤中,通过混合硫酸镍六水合物(Wako Pure Chemical Ind.,Ltd. 的产品)、硫酸钴七水合物(Wako Pure Chemical Co.,Ltd. 的产品)和硫酸铝(Wako Pure Chemical Ind.,Ltd. 的产品),使得作为最终产物的锂/镍复合氧化物的每种金属成分为Ni:Co:Al:Li = 0.82:0.15:0.03:1.10,从而制备原料水溶液之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和DSC产热量,结果分别在表1和2中示出。

[0156] (对比实施例1)

[0157] 类似于实施例1来生产锂/镍复合氧化物,除氢氧化镍不经过焙烧之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和DSC产热量,结果分别在表1和2中示出。

[0158] (对比实施例2)

[0159] 类似于实施例1来生产锂/镍复合氧化物,除在制备氧化镍的步骤中氢氧化镍的焙烧温度设置为500℃之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和DSC产热量,结果分别在表1和2中示出。

[0160] (对比实施例3)

[0161] 类似于实施例1来生产锂/镍复合氧化物,除在制备氧化镍的步骤中氢氧化镍的焙烧温度设置为1200℃之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和DSC产热量,结果分别在表1和2中示出。

[0162] (对比实施例4)

[0163] 类似于实施例2来生产锂/镍复合氧化物,除了在制备氧化镍的步骤中,通过混合硫酸镍六水合物(Wako Pure Chemical Ind.,Ltd. 的产品)和硫酸铝(Wako Pure Chemical Ind.,Ltd. 的产品),使得作为最终产物的锂/镍复合氧化物的每种金属成分为Ni:Al:Li = 0.995:0.005:1.02,从而制备原料水溶液之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和DSC产热量,结果分别在表1和2中示出。

[0164] (对比实施例5)

[0165] 类似于实施例2来生产锂/镍复合氧化物,除了在制备氧化镍的步骤中,通过混合硫酸镍六水合物(Wako Pure Chemical Ind.,Ltd. 的产品)、硫酸钴七水合物(Wako Pure Chemical Co.,Ltd. 的产品)和硫酸铝(Wako Pure Chemical Ind.,Ltd. 的产品),使得作为最终产物的锂/镍复合氧化物的每种金属成分为Ni:Co:Al:Li = 0.40:0.57:0.03:1.02,从而制备原料水溶液之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和DSC产热量,结果分别在表1和2中示出。

[0166] (对比实施例6)

[0167] 类似于实施例3来生产锂/镍复合氧化物,除在制备烧结粉末的步骤中最终烧结温度设置为850℃之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和

DSC 产热量,结果分别在表 1 和 2 中示出。

[0168] (对比实施例 7)

[0169] 类似于实施例 2 来生产锂 / 镍复合氧化物,除了通过使过滤滤出的粉末在已经在 90°C 下加热的真空干燥器中静置 6 小时来制备水含量为 0.31 质量%的锂 / 镍复合氧化物之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和 DSC 产热量,结果分别在表 1 和 2 中示出。注意,在电极制备中,部分糊剂表现出凝胶化现象,其粘度异常地高。

[0170] (对比实施例 8)

[0171] 类似于实施例 2 来生产锂 / 镍复合氧化物,除了在制备氧化镍的步骤中,通过混合硫酸镍六水合物 (Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品)、硫酸钴七水合物 (Wako Pure Chemical Co., Ltd. 的产品) 和硫酸铝 (Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品),使得作为最终产物的锂 / 镍复合氧化物的每种金属成分为 Ni:Co:Al:Li = 0.82:0.15:0.03:0.98,从而制备原料水溶液之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和 DSC 产热量,结果分别在表 1 和 2 中示出。

[0172] (对比实施例 9)

[0173] 类似于实施例 2 来生产锂 / 镍复合氧化物,除了在制备氧化镍的步骤中,通过混合硫酸镍六水合物 (Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品)、硫酸钴七水合物 (Wako Pure Chemical Co., Ltd. 的产品) 和硫酸铝 (Wako Pure Chemical Ind., Ltd. 的产品),使得作为最终产物的锂 / 镍复合氧化物的每种金属成分为 Ni:Co:Al:Li = 0.82:0.15:0.03:1.13,从而制备原料水溶液之外;测量所产生的粉末的组成和比表面积以及电池的首次放电容量和 DSC 产热量,结果分别在表 1 和 2 中示出。另外,在该电池中,在 DSC 测量中观察到大量气体的产生。

[0174]

表1

实例	镍氧化物的原料形式	焙烧温度 (°C)	最终烧结温度 (°C)	烧结后化学组成	水洗漆后比表面积 (m ² /g)
实施例1		600	765	Li _{1.02} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	1.50
实施例2		900		Li _{1.02} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	1.05
实施例3		1100		Li _{1.02} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	0.45
实施例4	NiOH	600	700	Li _{1.02} Ni _{0.83} Co _{0.14} Al _{0.03} O ₂	1.91
实施例5		900		Li _{1.02} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	1.25
实施例6		1100		Li _{1.02} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	0.41
实施例7	NiOOH	600	765	Li _{1.02} Ni _{0.81} Co _{0.16} Al _{0.03} O ₂	1.19
实施例8		900		Li _{1.02} Ni _{0.83} Co _{0.14} Al _{0.03} O ₂	0.83
实施例9		1100		Li _{1.02} Ni _{0.81} Co _{0.16} Al _{0.03} O ₂	0.30
实施例10	NiOH	900	765	Li _{1.02} Ni _{0.777} Co _{0.149} Al _{0.035} Mn _{0.027} Mg _{0.012} O ₂	0.69
实施例11				Li _{1.02} Ni _{0.786} Co _{0.151} Al _{0.035} Mn _{0.028} O ₂	0.64
实施例12				Li _{1.02} Ni _{0.804} Co _{0.148} Al _{0.036} Mg _{0.012} O ₂	0.68
实施例13				Li _{1.02} Ni _{0.99} Al _{0.01} O ₂	1.08
实施例14				Li _{1.02} Ni _{0.50} Co _{0.47} Al _{0.03} O ₂	1.21
实施例15				Li _{1.02} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	1.01
实施例16				Li _{1.00} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	1.15
实施例17	Li _{1.10} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	0.92			
对比实施例1		-	765	Li _{1.02} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	2.56
对比实施例2		500		Li _{1.02} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	2.22
对比实施例3		1200		incomplete synthesis	-
对比实施例4	NiOH	900	850	Li _{1.02} Ni _{0.995} Al _{0.005} O ₂	1.13
对比实施例5		900		Li _{1.02} Ni _{0.40} Co _{0.57} Al _{0.03} O ₂	1.28
对比实施例6		1100		Li _{1.02} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	0.22
对比实施例7		900	765	Li _{1.02} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	0.93
对比实施例8		900		Li _{1.02} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	1.31
对比实施例9		900		Li _{1.13} Ni _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	0.91

(注) NiOH: 氢氧化镍, NiOOH: 羟基氧化镍

[0175]
[0176]

表2

	首次放电容量 (mAh/g)	DSC产热量 (绝对值)
实施例1	188	72
实施例2	187	58
实施例3	186	43
实施例4	187	77
实施例5	186	70
实施例6	185	50
实施例7	189	69
实施例8	187	57
实施例9	184	44
实施例10	186	58
实施例11	186	60
实施例12	186	55
实施例13	198	84
实施例14	180	53
实施例15	185	60
实施例16	188	63
实施例17	189	65
对比实施例1	187	100
对比实施例2	187	96
对比实施例3	-	-
对比实施例4	199	93
对比实施例5	169	43
对比实施例6	151	30
对比实施例7	168	51
对比实施例8	173	75
对比实施例9	189	65

[0177] 如表 1 所示, 实施例 1 ~ 17 中的锂 / 镍复合氧化物根据本发明正电极活性材料的条件生产, 全部的水洗后比表面积均为 $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$, 由此发现利用这些物质作为正电极活性材料制备的电池具有高容量和改进的安全性, 如表 2 所示。

[0178] 更详细而言, 表 1 表明, 与不焙烧相比, 在 $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ 温度下焙烧提供了在水洗处理后更小的比表面积, 在 $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 的水平, 焙烧温度从 600°C 上升到 1100°C 促进了烧结以及颗粒生长, 并且在水洗后表现出烧结粉末的比表面积减少的趋势等。另外, 表 2 表明, 表现出电池特性的首次放电容量的值都大于 180 mAh/g , 这代表高容量并且稳定, 没有由比表面积所引起的任何大的变化。另外, 比表面积对 DSC 产热量的降低影响是非常大的, 水洗处理后较小的比表面积表现出提供较少热量产生的趋势。

[0179] 另一方面。对比实施例 1 或 2 没有满足上述条件,所产生的水洗后锂 / 镍复合氧化物的比表面积超过 $2.0\text{m}^2/\text{g}$,因此由于 DSC 产热量增加而使得电池的安全性不令人满意。

[0180] 另外,在对比实施例 3 中,太高的烧结温度导致锂 / 镍复合氧化物的不完全合成。此外,在对比实施例 4 或 5 中, Li 与除 Ni 之外的金属的摩尔比低于 0.01 或大于 0.5,这引起了异常的热产生,或者减少了首次放电容量。另外,对于对比实施例 6,水洗后低于 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积急剧减少了首次放电容量,即使是焙烧温度和最终烧结温度在所希望的范围内。另外,在对比实施例 7 中,由于 Li 成分在表面上吸附并与 CO_2 或硫化物反应而产生副产物,超过 0.2 质量%的水含量也减少了首次放电容量。另外,在对比实施例 8 中,少量的 Li 减少了首次放电容量。此外,在对比实施例 9 中,过量 Li 导致了大量的气体产生。

[0181] 从上面的结果可知,本发明的基于非水性电解质的二次电池的正电极活性材料以及使用该材料的基于非水性电解质的二次电池是由具有高容量、低成本和优异的热稳定性的锂 / 镍复合氧化物组成的;这种活性材料适合于能够充电和放电的二次电池,特别是用于小尺寸电子器件中,以提供具有高容量和高安全性的基于非水性电解质的二次电池。

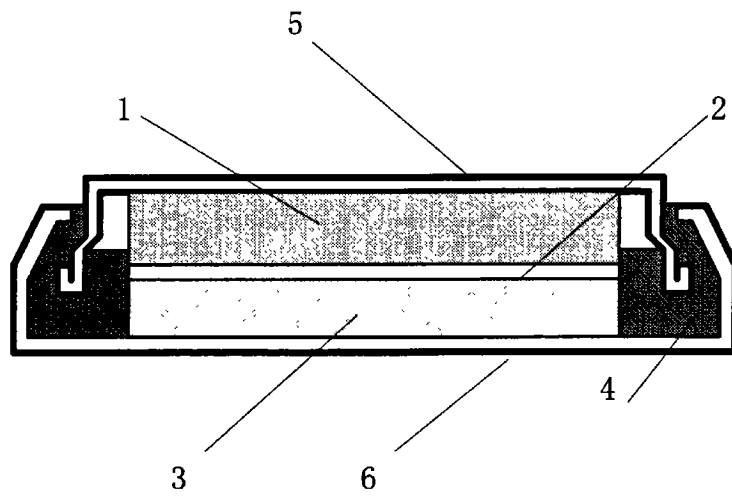


图 1