



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101855755 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 15

(21) 申请号 200880115673. 4  
 (22) 申请日 2008. 11. 11  
 (30) 优先权数据  
 2007-293767 2007. 11. 12 JP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2010. 05. 12  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/JP2008/003259 2008. 11. 11  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02009/063613 JA 2009. 05. 22  
 (73) 专利权人 户田工业株式会社  
 地址 日本广岛  
 (72) 发明人 梶山亮尚 菊谷和彦 山时照章  
 佐佐木修 中村聪志 今桥大树  
 贞村英昭  
 (74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322  
 代理人 龙淳

(51) Int. Cl.  
*H01M 4/52*(2006. 01)  
*C01G 53/00*(2006. 01)  
 (56) 对比文件  
 CN 1897336 A, 2007. 01. 17, 权利要求 1-10、  
 说明书发明内容及具体实施例部分。  
 JP 特开 2007-213866 A, 2007. 08. 23, 说明书  
 第 0010-0152 段及附图 1。  
 审查员 周文娟

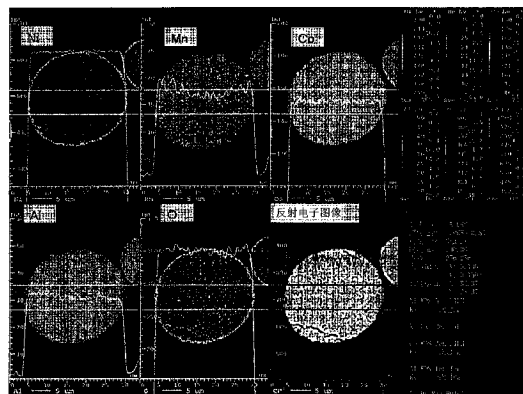
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

非水电解液二次电池用 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末及其制造方法, 和非水电解质二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末, 其含有 Mn、Co 和 / 或 Al, Co、Al 均匀地分散于颗粒内部, Mn 的浓度在颗粒的半径方向具有浓度梯度, 并且相对于颗粒的中心部, 颗粒表面的 Mn 的浓度高。该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末, 能够对含 Co 和 / 或 Al 的 Li-Ni 类氧化物机械地粘附含 Mn 且含 Co 和 / 或 Al 的氧化物以及氢氧化物后, 以 400℃ 以上 1000℃ 以下的温度进行热处理而得到。本发明的 Li-Ni 类复合氧化物的热稳定性及碱度得到改良。



1. 一种 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末,其特征在于:  
在 Co 和 / 或 Al 存在于颗粒内部的 Li-Ni 类氧化物颗粒的二次颗粒的颗粒表面,存在有 Li-Mn 类复合氧化物,  
锰的浓度从颗粒的中心向颗粒表面增高,  
所述 Li-Mn 类复合氧化物的组成为  $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 。
2. 如权利要求 1 所述的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末,其特征在于:  
包覆的 Li-Mn 复合氧化物以重量百分率计的存在比例为 0.3 ~ 20%。
3. 如权利要求 1 所述的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末,其特征在于:  
所述形成核的 Li-Ni 类氧化物颗粒的二次颗粒的组成为  $\text{Li}_{x1}(\text{Ni}_{1-y1-z1-w1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{M1}_{w1})\text{O}_2$ ,  
其中,  $0.9 \leq x1 \leq 1.3$ ,  $0.1 \leq y1 \leq 0.3$ ,  $0.0 \leq z1 \leq 0.3$ ,  $0 \leq w1 \leq 0.1$ , M1 为选自 Al、Fe、Mg、Zr、Ti、B 中的至少一种金属。
4. 如权利要求 2 所述的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末,其特征在于:  
所述形成核的 Li-Ni 类氧化物颗粒的二次颗粒的组成为  $\text{Li}_{x1}(\text{Ni}_{1-y1-z1-w1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{M1}_{w1})\text{O}_2$ ,  
其中,  $0.9 \leq x1 \leq 1.3$ ,  $0.1 \leq y1 \leq 0.3$ ,  $0.0 \leq z1 \leq 0.3$ ,  $0 \leq w1 \leq 0.1$ , M1 为选自 Al、Fe、Mg、Zr、Ti、B 中的至少一种金属。
5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末,其特征在于:  
将所述 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末悬浊于蒸馏水中,在室温下静置而测定的悬浊液的 pH 值为 11.5 以下。
6. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末,其特征在于:  
Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的平均二次粒径为 5 ~ 20  $\mu\text{m}$ 。
7. 如权利要求 5 中任一项所述的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末,其特征在于:  
Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的平均二次粒径为 5 ~ 20  $\mu\text{m}$ 。
8. 一种权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的制造方法,其特征在于:  
对含 Co 和 / 或 Al 的 Li-Ni 类氧化物机械地粘附含 Mn 的氧化物和 / 或氢氧化物后,以 400°C 以上 1000°C 以下的温度进行热处理。
9. 一种权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的制造方法,其特征在于:  
对含 Co 和 / 或 Al 的 Ni 类氢氧化物机械地粘附含 Mn 的氧化物和 / 或氢氧化物后,与锂化合物混合,以 700°C 以上 1000°C 以下的温度,在含氧气氛下进行热处理。
10. 一种权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的制造方法,其特征在于:  
对含有含 Co 和 / 或 Al 的 Ni 类氢氧化物颗粒的悬浊液,滴加含锰的溶液和碱溶液,由此在镍氧化物的表面生成含锰的氢氧化物或含锰的含氢氧化物或含锰的氧化物后,进行水洗干燥,与锂化合物混合,以 700°C 以上 1000°C 以下的温度,在含氧气氛下进行热处理。
11. 一种非水电解液二次电池,其特征在于:  
作为正极活性物质,含有所述权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末。
12. 如权利要求 11 所述的非水电解液二次电池,其特征在于:

使用由锂金属或能够吸藏放出锂离子的材料形成的负极时,4.5V 充电状态下的正极的利用差示热分析而得到的发热峰值温度为 240℃ 以上。

## 非水电解液二次电池用 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末及其 制造方法, 和非水电解质二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明在于提供一种非水电解质二次电池用 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末, 其充放电容量大, 充电时的热稳定性优异。

### 背景技术

[0002] 近年来, AV 设备或个人电脑等电子机器的轻便化、无绳化飞速发展, 作为它们的驱动用电源, 对小型、轻型且具有高能量密度的二次电池的要求提高。另外, 近年从对地球环境的担心出发, 正在进行电气汽车、混合动力汽车的开发及实用化, 作为大型用途, 对保存特性优异的锂离子二次电池的要求提高。在这样的状况下, 具有充放电容量大且保存特性优良的优点的锂离子二次电池备受注目。

[0003] 目前, 作为具有 4V 级的电压的高能量型的锂离子二次电池中适用的正极活性物质, 通常已知有尖晶石型结构的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、曲折层状结构的  $\text{LiMnO}_2$ 、层状岩盐型结构的  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  等, 其中使用  $\text{LiNiO}_2$  的锂离子二次电池作为具有高的充放电容量的电池, 受到注目。但是, 该材料在充电时的热稳定性及充放电循环耐久性差, 因此要求进一步改善特性。

[0004] 即, 在从  $\text{LiNiO}_2$  抽出锂时,  $\text{Ni}^{3+}$  变成  $\text{Ni}^{4+}$ , 发生杨-特勒畸变, 在将 Li 抽出 0.45 的区域, 晶体结构从六方晶向单斜晶变化, 若进一步抽出, 则从单斜晶变成六方晶。因此, 存在反复进行充放电反应引起晶体结构不稳定, 循环特性下降, 或氧释放而引起与电解液的反应等, 电池的热稳定性及保存特性下降的特点。为了解决该问题, 进行了在  $\text{LiNiO}_2$  的 Ni 的一部分中添加 Co 及 Al 的材料的研究, 但是仍没有得到解决这些问题的材料, 正在寻求更高结晶性的 Li-Ni 类复合氧化物。

[0005] 另外, Li-Ni 类复合氧化物的制造方法中, 为了得到充填性高且晶体结构稳定的 Li-Ni 类复合氧化物, 需要使用控制物性及结晶性、杂质量的 Ni 复合氢氧化物颗粒, 且以不向 Li 位点中混入  $\text{Ni}^{2+}$  的条件进行烧制。

[0006] 即, 作为非水电解质二次电池用的正极活性物质, 必须是充填性高、晶体结构稳定、充电状态的热稳定性优异的 Li-Ni 类复合氧化物。

[0007] 为了改善上述的热稳定性, 重要的是抑制氧释放引起的与电解液的反应。Li-Ni 类复合氧化物在充电状态下生成  $\text{Ni}^{4+}$ , 但是该氧化状态的 Ni 离子不稳定, 容易释放氧, 还原成  $\text{Ni}^{3+}$  或  $\text{Ni}^{2+}$  的状态。因此, 将该氧化物作为锂二次电池的正极活性物质使用时, 在充电状态下, 产生发热、着火等热稳定性的问题。

[0008] 另外, 锂二次电池的热稳定性, 尤其是发热、着火, 以电极活性物质和电解液的固液界面为起点而发生。

[0009] 鉴于这样的事实, 为了改善 Li-Ni 类复合氧化物的热稳定性, 利用其它稳定的元素包被与电解液的接触面即颗粒表面的方法是有效的。

[0010] 目前, 为了改善晶体结构的稳定化、充放电循环特性等各种特性, 对  $\text{LiNiO}_2$  进行

了各种各样的改良,已知有以锰酸锂等化合物包覆 Li-Ni 类氧化物颗粒的颗粒表面的方法(专利文献 1~5)。

[0011] 对锂离子电池的安全性的重要性增强,正对各种各样的材料进行着眼于充放电中的界面反应的活性物质颗粒的表面改性的研究。例如已知的有:以 Li-Co 类复合氧化物作为内核材料(日本特开 2006-331939 号公报、日本特开 2007-18743 号公报)、以 Li-Mn 类尖晶石型氧化物作为内核材料(日本特开平 11-71114 号公报)等多种材料。但是,从热稳定性的观点看时,内核材料自身本来都是稳定的,表面改性的主要目的是防止循环恶化。

[0012] 本发明中,内核材料使用 Li-Ni 类复合氧化物,其目的不是提高循环特性,而在于改善 Li-Ni 类复合氧化物特有的热稳定性的问题。

[0013] 专利文献 1:日本特开平 7-235292 号公报

[0014] 专利文献 2:日本特开平 9-265985 号公报

[0015] 专利文献 3:日本特开平 10-236826 号公报

[0016] 专利文献 4:日本特开平 11-67209 号公报

[0017] 专利文献 5:日本特开 2007-213866 号公报

## 发明内容

[0018] 作为非水电解质二次电池用的正极活性物质,目前最需要的是改善充电时的热稳定性的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末,但是还没有得到满足必要充分要求的材料。

[0019] 专利文献 1(日本特开平 7-235292 号公报)中记载有以钴酸锂或锰酸锂包覆镍酸锂的颗粒表面,但是难以称为具有充分的热稳定性。

[0020] 另外,专利文献 2(日本特开平 9-265985 号公报)中,将  $\text{LiNiO}_2$  作为内核材料,而在本发明中,为了提高内核材料自身的特性,固溶有异种金属元素,这一点上不同。

[0021] 另外,专利文献 3(日本特开平 10-236826 号公报)及专利文献 4(日本特开平 11-67209 号公报)中,在 Li-Ni 类复合氧化物上包被 Li-Co 类复合氧化物,对初期容量、循环特性均进行了改善。但是,包被层中使用的物质以 Li-Co 类复合氧化物为主要成分,与本发明的以 Li-Mn 类复合氧化物为主要成分的物质不同。

[0022] 另外,专利文献 5(日本特开 2007-213866 号公报)中,以 Li-Ni 类复合氧化物作为内核材料,以异种材料进行包覆,其目的是使活性物质高输出化,因此包覆层的晶体结构具有 Li-Mn 尖晶石结构,但是本发明主要着眼于热稳定性的提高,因此包覆层的晶体结构与其不同,不是以尖晶石层为主。

[0023] 即,本发明的第一方面是一种 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末,特征在于,含有 Mn 和 Co 和 / 或 Al, Co、Al 存在于颗粒内部, Mn 的浓度在颗粒的半径方向具有浓度梯度,并且相对于颗粒的中心部,颗粒表面的 Mn 的浓度高。

[0024] 另外,本发明第二方面是一种 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末,特征在于,在 Co 和 / 或 Al 存在于颗粒内部的 Li-Ni 类氧化物颗粒的二次颗粒的颗粒表面,存在有 Li-Mn 类复合氧化物,锰的浓度从颗粒的中心向颗粒表面增高。

[0025] 另外,本发明的第三方面是,本发明第二方面所述的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末中,上述形成核的 Li-Ni 类氧化物颗粒的二次颗粒的组成为  $\text{Li}_{x1}(\text{Ni}_{1-y1-z1-w1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{M1}_{w1})\text{O}_2$  ( $0.9 \leq x1 \leq 1.3, 0.1 \leq y1 \leq 0.3, 0.0 \leq z1 \leq 0.3, 0 \leq w1 \leq 0.1$ , M1 为选自 Al、Fe、

Mg、Zr、Ti、B 中的至少一种金属)。

[0026] 另外,本发明的第四方面是,本发明第二或第三方面所述的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末中,上述 Li-Mn 类复合氧化物的组成为  $\text{Li}_{x2}(\text{Mn}_{1-z2}\text{M}_{2z2})_{y2}\text{O}_2$  ( $\text{M}_2$  为选自 Co、Ni、Al、Fe、Mg、Zr、Ti、B 中的至少一种金属,并且  $1/2 < x2 \leq 4/3$ ,  $2/3 \leq y2 \leq 1$ ,  $0 \leq z2 < 4/5$ )。

[0027] 另外,本发明的第五方面是,本发明的第一至第四方面中任一项所述的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末中,将上述 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末悬浊于蒸馏水中,在室温下静置而测定的悬浊液的 pH 值为 11.5 以下。

[0028] 另外,本发明的第六方面是本发明第一至第五中任一项所述的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的制造方法,对含 Co 和 / 或 Al 的 Li-Ni 类复合氧化物机械地包覆盖含 Mn 的氧化物和 / 或氢氧化物后,以 400°C 以上 1000°C 以下的温度进行热处理。

[0029] 另外,本发明的第七方面是本发明第一至第五中任一项所述的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的制造方法,对含 Co 和 / 或 Al 的 Ni 类氢氧化物机械地包覆盖含 Mn 的氧化物和 / 或氢氧化物后,与锂化合物混合,以 700°C 以上 1000°C 以下的温度,在含氧气氛下进行热处理。

[0030] 另外,本发明的第八方面是本发明第一至第五中任一项所述的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的制造方法,对含有含 Co 和 / 或 Al 的 Ni 类氢氧化物颗粒的悬浊液,滴加含锰的溶液和碱溶液,由此在镍氧化物的表面生成含锰的氢氧化物或含锰的含氢氧化物或含锰的氧化物后,将其进行水洗干燥,与锂化合物混合,以 700°C 以上 1000°C 以下的温度,在含氧气氛下进行热处理。

[0031] 另外,本发明的第九方面是一种非水电解质二次电池,特征在于,作为正极活性物质,含有上述本发明第一至第五方面中任一项所述的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末。

[0032] 另外,本发明的第十方面是如本发明第九方面所述的非水电解质二次电池,特征在于,在使用由锂金属或能够吸藏放出锂离子的材料形成的负极时,4.5V 充电状态下的正极的利用差示热分析的发热峰值温度为 240°C 以上。

[0033] 发明的效果

[0034] 本发明的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末,在负极使用锂金属或能够吸藏放出锂离子的材料时,4.5V 的充电状态下的利用差示热分析在 200°C ~ 290°C 的范围内所示的发热最大峰值向高温侧移动,因此能够提高锂离子电池的安全性。

[0035] 另外,本发明的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末不仅具有高的热安全性,而且在 0.2mA/cm<sup>2</sup> 的充放电速度下,显示较高的放电容量。

[0036] 另外,本发明的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末,在形成核的 Li-Ni 类氧化物二次颗粒的颗粒表面或表面附近,对 Li-Mn 类复合氧化物实施湿式的化学处理或干式的机械处理,或者进一步实施热处理,由此,能够制造在维持较高容量的状态下提高充电时的安全性的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末。

[0037] 因此,本发明的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末适合于作为非水电解质二次电池用的正极活性物质。

## 附图说明

[0038] 图 1 是观察实施例 1 中得到的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的颗粒截面的组成成分

布的照片。

### 具体实施方式

[0039] 如下所述更详细地说明本发明的构成。

[0040] 首先,对本发明的非水电解质二次电池用 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末进行阐述。

[0041] 本发明的非水电解质二次电池用 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末将具有特定的组成的 Li-Ni 类氧化物的二次颗粒作为核,在该二次颗粒的颗粒表面或颗粒表面附近,包覆或存在 Li-Mn 类复合氧化物。即,在形成核的二次颗粒的表面整体包覆具有特定的组成的 Li-Mn 类复合氧化物,或者在形成核的二次颗粒的表面附近或颗粒表面的局部存在或附着具有特定的组成的 Li-Mn 类复合氧化物。

[0042] 形成核的 Li-Ni 类氧化物的组成优选为  $\text{Li}_{x1}(\text{Ni}_{1-y1-z1-w1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{M1}_{w1})\text{O}_2$  ( $0.9 \leq x1 \leq 1.3, 0.1 \leq y1 \leq 0.3, 0.0 \leq z1 \leq 0.3, 0 \leq w1 \leq 0.1$ , M1 为选自 Al、Fe、Mg、Zr、Ti、B 中的至少一种金属)。组成范围在上述范围以外时,难以得到作为 Li-Ni 类氧化物具有的特征的较高的放电容量。

[0043] 包覆或存在的颗粒粉末的组成优选为  $\text{Li}_{x2}(\text{Mn}_{1-z2}\text{M2}_{z2})_{y2}\text{O}_2$  (M2 为选自 Co、Ni、Al、Fe、Mg、Zr、Ti、B 中的至少一种金属,并且  $1/2 < x2 \leq 4/3, 2/3 \leq y2 \leq 1, 0 \leq z2 < 4/5$ )。组成范围在上述范围以外时,充电状态的热稳定性下降。

[0044] 本发明的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末中,Mn 的浓度从颗粒的中心向颗粒表面增高。Mn 的浓度在二次颗粒整体均匀时,不能实现维持形成核的二次颗粒的电池容量且提高热稳定性这一本发明的目的。另外,相对于颗粒的表面部,中心部侧的 Mn 的浓度高时,也同样地不能实现维持形成核的二次颗粒的电池容量的状态下提高热稳定性这一本发明的目的。

[0045] 相对于成为核的二次颗粒即 Li-Ni 氧化物,包覆的 Li-Mn 复合氧化物的存在比例优选重量百分率为 0.3% 以上 20% 以下。包覆或存在的颗粒的比例不足 0.3wt% 时,维持较高的放电容量,但充电状态下的热稳定性下降。包覆或存在的颗粒的比例超过 20wt% 时,充电状态下的热稳定性提高,但放电容量下降。Li-Mn 复合氧化物的存在比例更优选为 0.4 ~ 10wt%,更加优选为 0.5 ~ 5wt%。

[0046] 形成核的二次颗粒的平均二次粒径优选  $3 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 。平均二次粒径不足  $3 \mu\text{m}$  时,电极充填密度下降,并且 BET 比表面积增大,由此与电解液的反应性提高,充电时的热稳定性下降。如果平均粒径超过  $20 \mu\text{m}$ ,则电极的厚度变厚,因此电极内的电阻上升,充放电率特性下降。更优选为  $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

[0047] 成为核的颗粒的平均一次粒径为  $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 。在通常使用的烧结温度下,必然形成该一次颗粒的大小。

[0048] 包覆或存在的 Li-Mn 复合氧化物的平均一次粒径优选为  $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 。在通常使用的烧制温度下,必然形成该一次颗粒的大小。

[0049] 本发明的非水电解质二次电池用 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的平均二次粒径优选为  $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ ,更优选为  $10 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 。平均二次粒径不足  $5 \mu\text{m}$  时,电极充填密度下降,并且 BET 比表面积增大,因此与电解液的反应性提高,充电时的热稳定性下降。如

果平均粒径超过 20  $\mu\text{m}$ , 则电极的厚度变厚, 因此电极内的电阻上升, 充放电率特性下降。

[0050] 本发明的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的粉体 pH 值优选为 11.5 以下。Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的粉体 pH 值超过 11.5 时, 热稳定性下降。另外, 片材化时的涂料的凝胶化或粘性增高, 故而不优选。并且, Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的粉体 pH 值为将 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末悬浊于蒸馏水, 在室温下静置而测定的悬浊液的 pH 值。

[0051] 本发明的非水电解质二次电池用 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末在负极使用锂金属或能够吸藏和放出锂离子的材料时, 优选 4.5V 充电状态的正极的利用差示热分析而得到的发热峰值温度为 240 $^{\circ}\text{C}$  以上。

[0052] 接着, 对本发明的非水电解质二次电池用 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的制造方法进行阐述。

[0053] 本发明的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末能够通过下述方法中的任一种方法得到: (1) 对含 Co 和 / 或 Al 的 Li-Ni 类复合氧化物, 机械地包覆含 Mn 的氧化物和 / 或氢氧化物后, 以 400 $^{\circ}\text{C}$  以上 1000 $^{\circ}\text{C}$  以下的温度进行热处理的方法 (本发明第六方面); (2) 对含 Co 和 / 或 Al 的 Ni 类氢氧化物, 机械地包覆含 Mn 的氧化物和 / 或氢氧化物后, 与锂化合物混合, 以 700 $^{\circ}\text{C}$  以上 1000 $^{\circ}\text{C}$  以下的温度在含氧的气氛下进行热处理的方法 (本发明第七方面); (3) 对含有含 Co 和 / 或 Al 的 Ni 类氢氧化物颗粒的悬浊液滴加含锰的溶液和碱溶液, 由此在 Ni 类氢氧化物的表面生成含锰的氢氧化物或含锰的含氢氧化物或含锰的氧化物后, 将其进行水洗干燥, 与锂化合物混合, 以 700 $^{\circ}\text{C}$  以上 1000 $^{\circ}\text{C}$  以下的温度, 在含氧的气氛下进行热处理的方法 (本发明第八方面)。

[0054] 首先, 对上述制造方法 (1) (本发明第六方面) 进行阐述。

[0055] 在本发明中, 形成内核的 Li-Ni 类氧化物颗粒粉末能够利用通常的方法得到, 可以使用固相法、湿式合成法的任一种。也可以含有异种金属。

[0056] 调整 Li 使其过剩, 例如相对于金属含有 0.9 ~ 1.3。Li 的混合比例较小时, 容量下降。Li 的混合比例过剩时, 得到的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的粉体 pH 增高, 故而不优选。

[0057] 在得到的 Li-Ni 类氧化物颗粒粉末上粘附形成包覆层的金属元素的氧化物和 / 或氢氧化物。根据需要, 除 Mn 以外的元素, 例如, 也可以添加 Al、Fe、Mg、Zr、Ti、B。作为粘附的方法, 只要使用对粉体层能够高速施加剪切力的装置即可, 例如有高速切削研磨机、叶片式混炼机、行星研磨机等, 优选高速切削研磨机。作为上述高速切削研磨机, 可以列举 Hybridizer、NOBILTA (细川密克隆公司制)。

[0058] 将被粘附的 Li-Ni 类氧化物颗粒粉末在 400 ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$  的温度范围内进行热处理。热处理温度不足 400 $^{\circ}\text{C}$  时, 反应进行不充分, 故而不优选。其结果是, 得到的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的热稳定性下降。热处理温度超过 1000 $^{\circ}\text{C}$  时, 颗粒发生烧结, 另外, 得到的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的粉体 pH 增高, 故而不优选。更优选为 500 ~ 950 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0059] 热处理的气氛也可以是大气中、氧气流中的任一种。

[0060] 接着, 对上述制造方法 (2) (本发明第七方面) 进行阐述。

[0061] 制造方法 (2) 中, 形成内核的 Ni 类氢氧化物能够利用通常的方法得到, 可以用固相法、湿式合成法的任一种。也可以含有异种金属。

[0062] 在得到的 Ni 类氢氧化物颗粒粉末上粘附形成包覆层的金属元素的氧化物和 / 或



氢氧化物。作为粘附的方法,可以与上述制造方法(1)相同。根据需要,除 Mn 元素以外,例如,也可以添加 Al、Fe、Mg、Zr、Ti、B。

[0063] 被粘附的 Ni 类氢氧化物颗粒粉末和 Li 化合物的混合比例优选为 0.9 ~ 1.3。Li 的混合比例较小时,容量下降。Li 的混合比例过剩时,得到的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的粉体 pH 增高,故而不优选。

[0064] 将得到的混合物在 700 ~ 1000℃ 的温度范围内进行热处理。热处理温度不足 700℃ 时,反应进行不充分,故而不优选。其结果是,得到的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的热稳定性下降。热处理温度超过 1000℃ 时,发生颗粒的烧结,另外,得到的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的粉体 pH 增高,故而不优选。更优选 750 ~ 950℃。

[0065] 热处理的气氛优选为含氧气体气氛。

[0066] 接着,对上述制造方法(3)(本发明第八方面)进行阐述。

[0067] 制造方法(3)中,形成内核的 Ni 类氢氧化物能够利用通常的方法得到,可以用固相法、湿式合成法的任一种。也可以含有异种金属。

[0068] 使得到的 Ni 类氢氧化物颗粒粉末悬浊于水中,添加含有形成包覆层的金属盐的溶液,接着,调整悬浊液的 pH 值,在 Ni 类氢氧化物颗粒的颗粒表面形成金属的氢氧化物、含氢氧化物或氧化物中的任一种。根据需要,除 Mn 元素以外,例如,也可以添加 Al、Fe、Mg、Zr、Ti、B。

[0069] 包覆的 Ni 类氢氧化物颗粒粉末和 Li 化合物的混合比例优选为 1.00 ~ 1.08。Li 的混合比例较小时,容量下降。Li 的混合比例过剩时,得到的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的粉体 pH 增高,故而不优选。

[0070] 将得到的混合物在 700 ~ 1000℃ 的温度范围进行热处理。热处理温度不足 700℃ 时,反应进行不充分,故而不优选。其结果是,得到的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的热稳定性下降。在热处理温度超过 1000℃ 时,发生颗粒的烧结,另外,得到的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的粉体 pH 增高,故而不优选。更优选 750 ~ 950℃。

[0071] 热处理的气氛优选为含氧气体气氛。

[0072] 接着,对使用由本发明的非水电解质二次电池用 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末形成的正极活性物质的正极进行叙述。

[0073] 在使用本发明的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末制造正极时,按照常规方法添加混合导电剂和粘合剂。作为导电剂,优选乙炔黑、炭黑、石墨等,作为粘合剂,优选聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等。

[0074] 使用本发明的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末制造的二次电池,由上述正极、负极和电解质构成。

[0075] 作为负极活性物质,可以使用锂金属、锂/铝合金、锂/锡合金、石墨或黑铅。

[0076] 另外,作为电解液的溶剂,除碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯的组合以外,可以使用含有碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯等碳酸酯类或乙二醇二甲醚等醚类中的至少一种的有机溶剂。

[0077] 另外,作为电解质,除六氟磷酸锂以外,可以将高氯酸锂、四氟硼酸锂等锂盐中的至少一种溶解在上述溶剂中而使用。

[0078] 使用由本发明的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末形成的正极活性物质制成的二次电池,初期放电容量为 180mAh/g 以上,以后述的评价法测定的将锂金属作为负极使用时的

4. 5V 充电状态中正极的差示热分析所示的 200℃～290℃的范围内,发热最大峰值向 15℃以上高温侧移动,显示优异的热稳定性。发热最大峰值的移动的温度优选 30℃以上,更优选越高越好。

[0079] <作用>

[0080] 作为非水电解质二次电池的热稳定性不足的原因,可以列举氧脱离温度的降低。作为该氧脱离的原因,可以举出在充电状态下由于结构不稳定,所以氧从电极表面脱离。

[0081] 因此,本发明中,具有形成核的二次颗粒特性的组成的 Li-Ni 类氧化物中,在表面或表面附近存在组成为 Li-Mn 类复合氧化物, Li-Ni 类复合氧化物颗粒的 Mn 的浓度从颗粒的中心向颗粒表面增高,由此能够改善充电时的氧脱离温度,能够改善充电时的热稳定性。

[0082] 另外,本发明的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末,通过使在相对于成为核的 Li-Ni 氧化物二次颗粒的颗粒表面或表面附近包覆或存在的 Li-Mn 类复合氧化物的重量百分率为 3%以上 20%以下,由此能够维持较高的放电容量且提高热稳定性。

[0083] 并且,本发明的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末,利用各种方法在形成核的 Li-Ni 氧化物二次颗粒的颗粒表面或表面附近包覆或存在 Li-Mn 类氧化物,由此使用形成核的 Li-Ni 类氧化物时,4.5V 充电状态的正极的差示热分析得到的 200～290℃的范围所示的发热最大峰值 向更高温侧移动,能够提高充电时的安全性。

## 实施例

[0084] 本发明的代表实施方式如下所述。

[0085] 平均粒径为利用激光式粒度测定装置 LMS-30[SEISHIN 企业(株)制],通过湿式激光法测定出的体积基准的平均粒径。

[0086] 对包覆或存在的颗粒的存在状态,利用带有能量分散型 X 射线分析装置的扫描电子显微镜 SEM-EDX[(株)日立高新技术公司制]进行观察。

[0087] 对包覆或存在的颗粒的平均一次粒径,利用带有能量分散型带 X 线分析装置扫描电子显微镜 SEM-EDX[(株)日立高新技术公司制]进行观察确认。

[0088] 对于粉体 pH,将规定量的粉末悬浊于蒸馏水,在室温下静置而测定出悬浊液的 pH 值。

[0089] 使用 Li-Ni 类复合氧化物颗粒,对扣式电池的初期充放电特性及高温保存特性进行评价。

[0090] 首先,将作为正极活性物质的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末 90 重量%、作为导电材料的乙炔黑 3 重量%和石墨 KS-163 重量%、作为粘合剂的在甲基吡咯烷酮中溶解的聚偏氟乙烯 4 重量%混合后,涂布在 Al 金属箔上,在 150℃进行干燥。将该片材冲裁成 16mm $\Phi$ 后,以 1t/cm<sup>2</sup>进行压粘,将电极厚度形成为 50  $\mu$ m 而在正极使用。负极使用冲裁成 16mm $\Phi$ 的金属锂,电解液使用将溶解 1mol/l 的 LiPF<sub>6</sub>的 EC 和 DMC 以体积比 1 : 2 混合的溶液,制成 CR2032 型扣式电池。

[0091] 对于初期充放电特性,在室温下以 0.2mA/cm<sup>2</sup>进行充电至 4.25V 后,以 0.2mA/cm<sup>2</sup>进行放电至 3.0V,测定此时的初期充电容量、初期放电容量及初期效率。

[0092] 对于 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的安全性的评价,与初期充放电特性评价相同操作而制成 CR2032 型扣式电池,进行初期的充放电后,利用电流进行第二次的充电,使得

以 10 小时完成充电至 4.5V,在该状态下分解扣式电池,取出正极,对 SUS 性耐压电池在电解液共存 的状态下进行密闭,以 5°C /min 从室温升温至 400°C 的扫描速度进行差示热分析测定。

[0093] 实施例 1

[0094] 同时向反应槽供给 2mol/l 的硫酸镍和硫酸钴以 Ni : Co = 84 : 16 混合的水溶液和 5.0mol/l 的氨水。

[0095] 在反应槽内以叶轮型搅拌机不停地进行搅拌,同时自动供给 2mol/l 的氢氧化钠水溶液,使 pH = 11.5±0.5。使生成的 Ni-Co 氢氧化物溢出,在与溢出管连结的浓缩槽内进行浓缩,向反应槽进行循环,直到反应槽和沉降槽中的 Ni-Co 氢氧化物浓度为 4mol/l,进行反应 40 小时。

[0096] 反应后,使用压滤机对取出的悬浊液以 5 倍量的水进行水洗后,将 Ni-Co 氢氧化物浓度形成为 0.2mol/l。向反应槽内对该悬浊液连续供给 0.2mol/l 的铝酸钠,使得 (Ni+Co) : Al = 95 : 5。反应槽内一边以搅拌机不停地进行搅拌,一边同时自动供给 0.2mol/l 的硫酸水溶液,使得 pH = 10.5±0.5,得到含有以氢氧化铝包覆的 Ni-Co 氢氧化物的悬浊液。

[0097] 使用压滤机,利用相对于 Ni-Co 氢氧化物的重量 10 倍的水对该悬浊液进行水洗后,进行干燥,得到 Ni : Co : Al = 80 : 15 : 5 的平均二次粒径为 14.5 μm 的以氢氧化铝包覆的 Ni-Co 氢氧化物颗粒。将 Al 包覆的 Ni-Co 氢氧化物颗粒和预先通过粉碎机进行粒度调整的一水氢氧化锂以摩尔比为 Li/(Ni+Co+Al) = 1.02 混合。

[0098] 将该混合物在氧气氛下,在 750°C 下烧制 10 小时,进行粉碎。得到的烧制物的化学组成,ICP 分析的结果为  $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,平均粒径为 16 μm。使用该 Li-Ni 类氧化物作为形成核的二次颗粒粉末。

[0099] 这里,相对于形成核的  $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,按照重量百分率为 2% 的比例混合  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,利用机械磨碎机进行 30 分钟机械处理后,再次在氧气氛下,在 800°C 下烧制 5 小时,得到在形成核的  $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的二次颗粒的颗粒表面上包覆 2 重量% 的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末。此时的平均粒径 ( $D_{50}$ ) 为 16 μm。以 X 射线衍射对得到的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末进行确认,结果是确认 Li-Ni 类氧化物和  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的存在,没有确认其它的异相。

[0100] 图 1 表示观察由实施例 1 得到的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的颗粒截面的组成分布的结果。

[0101] 根据图 1,由实施例 1 得到的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒中,在形成核的 Li-Ni 类氧化物的二次颗粒的颗粒表面存在 Li-Mn 类氧化物。另外,确认 Mn 从颗粒的中心向表面具有浓度梯度,并且颗粒表面的浓度高。另一方面,可知 Co 和 Al 没有浓度梯度,从颗粒中心到表面大致均匀存在。

[0102] 将该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末悬浊于蒸馏水中,制成 2 重量% 的悬浊液,测定室温下的 pH 值,为 11.3。另外,对使用该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的二次电池进行 4.5V 充电状态的正极的差示热分析,其结果是,发热最大峰值温度 (DSC) 为 248°C。另外,将该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末作为正极活性物质使用的二次电池的放电容量 (1-DCH) 为 175mAh/g。

[0103] 实施例 2

[0104] 以与实施例 1 相同的方法,得到 Ni : Co : Al = 80 : 15 : 5 的平均二次粒径为 14.5  $\mu\text{m}$  的以氢氧化铝包覆的 Ni-Co 氢氧化物颗粒。相对于该氢氧化物颗粒,按照重量百分比为 0.5% 的比例混合  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  颗粒,使用机械磨碎机进行 30 分钟机械处理,得到复合体之后,对其以摩尔比  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}) = 1.02$  混合一水氢氧化锂。接着,将该混合物在氧气氛下,以 800 $^{\circ}\text{C}$  烧制 15 小时,得到在  $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的二次颗粒的颗粒表面上包覆 0.5 重量%的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末。

[0105] 对该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末以与实施例 1 相同的方法测定的 pH 值为 11.4。另外,进行 4.5V 充电状态的差示热分析的结果,发热最大峰值温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。另外,该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的放电容量为 175mAh/g。

[0106] 实施例 3

[0107] 以与实施例 1 相同的方法,得到 Ni : Co : Al = 80 : 15 : 5 的平均二次粒径 14.5  $\mu\text{m}$  的以氢氧化铝包覆的 Ni-Co 氢氧化物颗粒。将该氢氧化物悬浊于纯水中之后,溶解相当于相对于氢氧化物颗粒重量百分率为 0.5% 的  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  颗粒的硫酸锰。在该悬浊液中滴定 0.1N 的 NaOH,使 Mn 氢氧化物在 Ni-Co-Al 氢氧化物颗粒的表面析出。接着,向该悬浊液中导入空气,氧化 Mn 氢氧化物,使其粘附于 Ni-Co-Al 氢氧化物表面。接着,使用压滤机,利用相对于 Ni-Co 氢氧化物的重量 10 倍的水对该悬浊液进行水洗后,进行干燥,得到 Ni-Co-Al-Mn 复合体。将该复合体和一水氢氧化锂以摩尔比  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}) = 1.02$  混合。接着,将该混合物在氧气氛下以 800 $^{\circ}\text{C}$  烧制 15 小时,得到在  $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的二次颗粒的颗粒表面上包覆 0.5 重量%的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末。

[0108] 对该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的 4.5V 充电状态的进行差示热分析的结果,发热最大峰值温度为 246 $^{\circ}\text{C}$ 。另外,该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的放电容量为 174mAh/g。以与实施例 1 相同的方法测定的 pH 值为 11.4。

[0109] 实施例 4

[0110] 以与实施例 1 相同的方法,得到 Ni : Co : Al = 80 : 15 : 5 的平均二次粒径 14.5  $\mu\text{m}$  的以氢氧化铝包覆的 Ni-Co 氢氧化物。将 Al 包覆的 Ni-Co 氢氧化物颗粒和预先通过粉碎机进行粒度调整的一水氢氧化锂以摩尔比  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}) = 1.08$  混合。

[0111] 将该混合物在氧气氛下以 750 $^{\circ}\text{C}$  烧制 10 小时,进行粉碎。得到的烧制物的化学组成,ICP 分析的结果是  $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,平均粒径为 20  $\mu\text{m}$ 。使用该 Li-Ni 类氧化物作为形成核的二次颗粒粉末。

[0112] 这里,相对于形成核的  $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,按照重量百分率为 5% 的比例混合  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,利用机械磨碎机进行 30 分钟机械处理后,再次在氧气氛下,在 800 $^{\circ}\text{C}$  下烧制 5 小时,得到在形成核的  $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的二次颗粒的颗粒表面上包覆  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末。

[0113] 对该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的 4.5V 充电状态的进行差示热分析的结果,发热最大峰值温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。另外,该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的放电容量为 174mAh/g。另外,以与实施例 1 相同的方法测定的 pH 值为 11.4。

[0114] 实施例 5

[0115] 以与实施例 1 相同的方法,得到 Ni : Co : Al = 80 : 15 : 5 的平均二次粒径

14.5 μm 的以氢氧化铝包覆的 Ni-Co 氢氧化物颗粒。相对于该氢氧化物颗粒,按照重量百分比为 5% 的比例混合  $Mn_3O_4$  颗粒,使用机械磨碎机进行 30 分钟机械处理,得到复合体之后,与其以摩尔比  $Li/(Ni+Co+Al) = 1.08$  混合一水氢氧化锂。接着,将该混合物在氧气氛下,以 900°C 烧制 15 小时,得到在  $Li_{1.08}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$  的二次颗粒的颗粒表面上包覆 5 重量%的  $Li_2MnO_3$  的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末。

[0116] 对该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的 4.5V 充电状态的进行差示热分析的结果,发热最大峰值温度为 252°C。另外,该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的放电容量为 174mAh/g。另外,以与实施例 1 相同的方法测定的 pH 值为 11.4。

[0117] 实施例 6

[0118] 以与实施例 1 相同的方法,得到 Ni : Co : Al = 80 : 15 : 5 的平均二次粒径 14.5 μm 的以氢氧化铝包覆的 Ni-Co 氢氧化物颗粒。将该氢氧化物悬浊于纯水中之后,溶解相当于相对于氢氧化物颗粒重量百分率为 5% 的  $Mn_3O_4$  颗粒的硫酸锰。在该悬浊液中滴定 0.1N 的 NaOH,使 Mn 氢氧化物在 Ni-Co-Al 氢氧化物颗粒的表面析出。接着,向该悬浊液中导入空气,氧化 Mn 氢氧化物,使其粘附于 Ni-Co-Al 氢氧化物表面。接着,使用压滤机,利用相对于 Ni-Co 氢氧化物的重量 10 倍的水对该悬浊液进行水洗后,进行干燥,得到 Ni-Co-Al-Mn 复合体。将该复合体和一水氢氧化锂以摩尔比  $Li/(Ni+Co+Al) = 1.08$  混合。接着,将该混合物在氧气氛下以 900°C 烧制 15 小时,得到在  $Li_{1.08}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$  的二次颗粒的颗粒表面上包覆 5 重量%的  $Li_2MnO_3$  的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末。

[0119] 对该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的 4.5V 充电状态的进行差示热分析的结果,发热最大峰值温度为 245°C。另外,该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的放电容量为 174mAh/g。另外,通过与实施例 1 相同的方法测定出的 pH 值为 11.4。

[0120] 比较例 1

[0121] 在 Ni : Co : Mn = 50 : 20 : 30 的平均二次粒径为 14.5 μm 的 Ni-Co -Mn 氢氧化物颗粒中以摩尔比  $Li/(Ni+Co+Mn) = 1.02$  混合一水氢氧化锂,在氧气氛下,以 950°C 烧制 15 小时,得到  $Li_{1.02}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$  复合氧化物。接着,相对于该复合氧化物,按照重量百分比相当于 3% 的比例混合 Co/Mn 的摩尔比为 9/1 的复合氢氧化物之后,使用机械磨碎机进行 30 分钟机械处理后,再次在氧气氛下,以 850°C 烧制 5 小时,得到在形成核的  $Li_{1.02}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$  的二次颗粒的颗粒表面上包覆 3 重量%的  $LiMn_{0.1}Co_{0.9}O_2$  的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末。

[0122] 将该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末悬浊于蒸馏水中,制成 2 重量%的悬浊液,测定室温下的 pH 值,为 11.2。另外,对该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的 4.5V 充电状态的进行差示热分析的结果,发热最大峰值温度为 232°C。另外,该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的放电容量为 175mAh/g。

[0123] 比较例 2

[0124] 与实施例 1 相同操作而得到 Ni : Co : Al = 80 : 15 : 5 的平均二次粒径 14.5 μm 的以氢氧化铝包覆的 Ni-Co-Al 复合氢氧化物颗粒。将该复合氢氧化物颗粒和预先通过粉碎机进行粒度调整的一水氢氧化锂以摩尔比  $Li/(Ni+Co+Al) = 1.02$  混合。

[0125] 将该混合物在氧气氛下,以 750°C 烧制 10 小时,进行粉碎。得到的烧制物的化学组成,ICP 分析的结果为  $Li_{1.02}Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ ,平均粒径为 16 μm。

[0126] 将该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末悬浊于蒸馏水中,制成 2 重量%的悬浊液,测定室温下的 pH 值,为 11.5。另外,对该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的 4.5V 充电状态的进行差示热分析的结果,发热最大峰值温度为 236℃。另外,该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的放电容量为 175mAh/g。

[0127] 比较例 3

[0128] 与实施例 1 相同操作而得到 Ni : Co : Al = 80 : 15 : 5 的平均二次粒径 14.5 μm 的以氢氧化铝包覆的 Ni-Co-Al 复合氢氧化物颗粒。将该复合氢氧化物颗粒和预先通过粉碎机进行粒度调整的一水氢氧化锂以摩尔比 Li/(Ni+Co+Al) = 1.02 混合。

[0129] 将该混合物在氧氛围下,以 750℃ 烧制 10 小时,进行粉碎。得到的烧制物的化学组成,ICP 分析的结果为  $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , 平均粒径为 16 μm。

[0130] 在该烧制物中混合  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  颗粒粉末,使其重量百分比为 0.5。

[0131] 将该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末悬浊于蒸馏水中,制成 2 重量%的悬浊液,测定室温下的 pH 值,为 11.5。另外,对该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的 4.5V 充电状态的进行差示热分析的结果,发热最大峰值温度为 236℃。另外,该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的放电容量为 173mAh/g。

[0132] 比较例 4

[0133] 与实施例 1 相同操作而得到 Ni : Co : Al = 80 : 15 : 5 的平均二次粒径 14.5 μm 的以氢氧化铝包覆的 Ni-Co-Al 复合氢氧化物颗粒。将该复合氢氧化物颗粒和预先通过粉碎机进行粒度调整的一水氢氧化锂以摩尔比 Li/(Ni+Co+Al) = 1.02 混合。

[0134] 将该混合物在氧气氛下,以 750℃ 烧制 10 小时,进行粉碎。得到的烧制物的化学组成,ICP 分析的结果为  $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , 平均粒径为 16 μm。在该烧制物中,相对于该复合氧化物,按照重量百分比相当于 3% 的比例混合 Ni/Mn 的摩尔比为 9/1 的复合氢氧化物之后,使用机械磨碎机进行 30 分钟机械处理后,再次在氧气氛下,以 850℃ 烧制 5 小时,得到在形成核的  $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.3}\text{O}_2$  的二次颗粒的颗粒表面上包覆 3 重量%的  $\text{LiMn}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$  的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末。

[0135] 将该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末悬浊于蒸馏水中,制成 2 重量%的悬浊液,测定室温下的 pH 值,为 11.2。另外,对该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的 4.5V 充电状态的进行差示热分析的结果,发热最大峰值温度为 230℃。另外,该 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的放电容量为 175mAh/g。

[0136] 分别改变 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的形成核的颗粒的组成、在表面或表面附近包覆或存在的颗粒的组成、包覆或存在的颗粒的重量百分率、烧结温度,制造 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末。表 1 表示得到的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末的各种特性。

[0137] 实施例 1 ~ 6 中得到的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末,其最大发热峰值均高于形成核的颗粒的最大发热峰值(向高温侧移动),本发明的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末,充电时的与电解液的反应被抑制,是热稳定性优异的正极材料。

[0138] 另外,实施例 1 ~ 6 中得到的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末,初期的放电容量均为 170mAh/g 以上,是显示较高的放电容量的正极材料。

[0139] 从以上结果可以确认,本发明的 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末作为充放电容量大、充电时的热稳定性优异的非水电解液电池用活性物质有用。

[0140] 工业上的可利用性

[0141] 通过使用本发明的非水电解质二次电池用 Li-Ni 类复合氧化物颗粒粉末,能够得到充放电容量大且充电时的热稳定性优异的非水电解液电池。

[0142]

表 1

	core					Li <sub>x</sub> (Ni <sub>1-y</sub> -y <sub>1</sub> -y <sub>2</sub> -y <sub>3</sub> -y <sub>4</sub> Co <sub>y</sub> Mn <sub>z</sub> M <sub>1-w1</sub> )O <sub>2</sub>					shell					Li <sub>x2</sub> (Mn <sub>1-z</sub> M <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			包覆重量%	烧结温度℃	Li-Ni 类复合氧化物的特性		
	Li	Ni	Co	Mn	M	Li	Co	Mn	M	w1	Li	Co	Mn	M	z2	平均二次粒径 D50μm	pH	SDC			I-DCH		
	x1	1-y1-z1-w1	y1	z1	(Al, Fe, Mg, Zr, Ti, B)	w1	x2	y2	1-z2	(Co, Ni, Al, Fe, Mg, Zr, Ti, B)	z2												
实施例 1	1.02	0.8	0.15		Al	0.05	4/3	2/3	1	-	0	2	800	16	11.3	248	175						
实施例 2	-	0.8	0.15		Al	0.05	4/3	2/3	1	-	0	0.5	800	15	11.4	250	175						
实施例 3	-	0.8	0.15		Al	0.05	4/3	2/3	1	-	0	0.5	800	17	11.4	246	174						
实施例 4	1.08	0.8	0.15		Al	0.05	4/3	2/3	1	-	0	5	900	20	11.4	250	174						
实施例 5	-	0.8	0.15		Al	0.05	4/3	2/3	1	-	0	5	900	20	11.4	252	174						
实施例 6	-	0.8	0.15		Al	0.05	4/3	2/3	1	-	0	5	900	20	11.4	251	174						
比较例 1	-	0.5	0.2	0.3	-	0	1	1	0.1	Co	0.9	3	850	15	11.2	232	175						
比较例 2	1.02	0.8	0.15		Al	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	11.5	236	174						
比较例 3	1.02	0.8	0.15		Al	0.05	4/3	2/3	1	-	0	0.5	800	15	11.5	236	173						
比较例 4	1.02	0.8	0.15		Al	0.05	1	1	0.1	Ni	0.9	3	850	15	11.2	230	175						



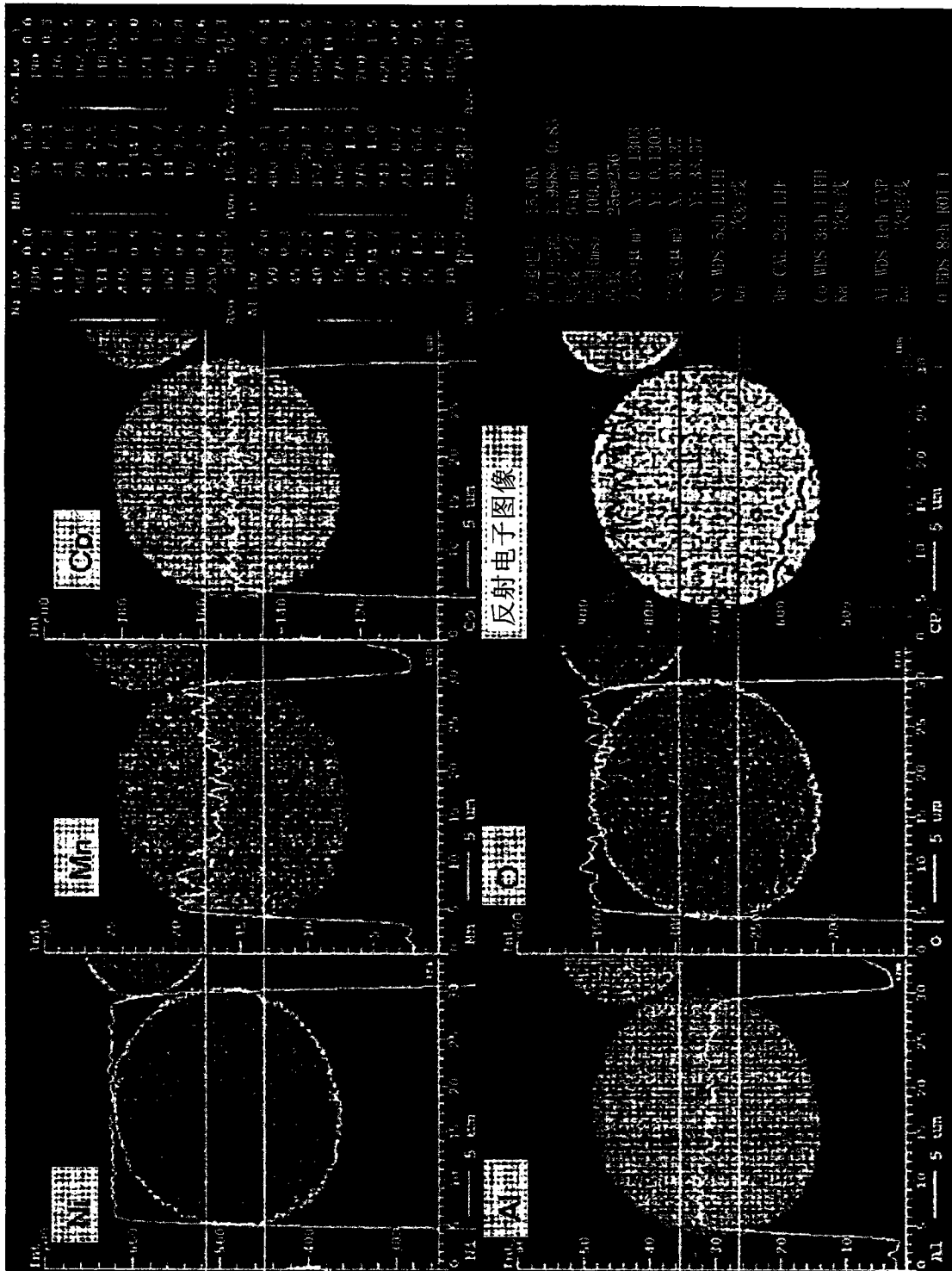


图 1