



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103403942 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 16

(21) 申请号 201180068940. 9

H01M 4/505(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 03. 03

H01M 4/525(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2013. 09. 03

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2011/054958 2011. 03. 03

JP 特开 2001-185223 A, 2001. 07. 06,
US 2005/0221182 A1, 2005. 10. 06,
US 5702845 A, 1997. 12. 30,
CN 101278421 A, 2008. 10. 01,

(87) PCT国际申请的公布数据
W02012/117557 JA 2012. 09. 07

审查员 董小婷

(73) 专利权人 丰田自动车株式会社
地址 日本爱知县

(72) 发明人 永井裕喜 森田昌宏 岩尾孝士
冈田行广

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 段承恩 杨光军

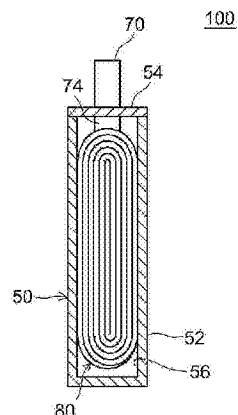
(51) Int. Cl.
H01M 10/052(2006. 01)
H01M 4/131(2006. 01)

权利要求书1页 说明书14页 附图4页

(54) 发明名称
非水电解液二次电池

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种高温下的充放电循环特性优异, 并且低温下的高速率充放电循环特性也优异的非水电解液二次电池。本发明涉及的非水电解液二次电池(100), 具备: 具有正极和负极的电极体(80); 和将电极体(80) 与非水电解液一同收容的电池壳体(50), 被收容在电池壳体(50) 中的非水电解液之中的、存在于电极体(80) 的外部的剩余电解液量(A) 和含浸于电极体(80) 内的电极体内电解液量(B) 的液量比(A/B) 为 0. 05 ~ 0. 2, 并且, 正极具备的正极活性物质的 DBP 吸收量为 30 (ml/100g) 以上。



1. 一种非水电解液二次电池,具备:
具有正极和负极的电极体;和
将所述电极体与非水电解液一同收容的电池壳体,
被收容在所述电池壳体中的非水电解液之中的、存在于所述电极体的外部的剩余电解液量 A 和含浸于所述电极体内的电极体内电解液量 B 的液量比 A/B 为 0.05 ~ 0.2,
所述正极具备的正极活性物质的 DBP 吸收量为 30ml/100g 以上且 50ml/100g 以下,
所述正极活性物质,具有:
二次粒子,其由多个锂过渡金属氧化物的一次粒子聚集而成;
中空部,其形成于所述二次粒子中;和
贯通孔,其贯通了所述二次粒子以连接所述中空部和外部,
所述正极活性物质,在使用直径 50 μm 的平面金刚石压头以负荷速度 0.5mN/秒 ~ 3mN/秒的条件进行的动态硬度测定中,平均硬度为 0.5MPa 以上。
2. 根据权利要求 1 所述的非水电解液二次电池,所述液量比 A/B 为 0.068 ~ 0.19。
3. 根据权利要求 1 所述的非水电解液二次电池,所述非水电解液,是将选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 和 LiAsF_6 中的支持电解质在由环状碳酸酯和链状碳酸酯构成的混合溶剂中溶解 0.7 ~ 1.6mol/L 而调制的。
4. 根据权利要求 1 所述的非水电解液二次电池,所述贯通孔的开口宽度平均为 0.01 μm 以上。
5. 根据权利要求 1 所述的非水电解液二次电池,所述贯通孔的开口宽度平均为 2.0 μm 以下。
6. 根据权利要求 1 所述的非水电解液二次电池,所述正极活性物质是含有镍作为构成元素的层状结构的锂过渡金属氧化物。
7. 根据权利要求 1 所述的非水电解液二次电池,所述正极活性物质是含有镍、钴和锰作为构成元素的层状结构的锂过渡金属氧化物。
8. 根据权利要求 1 所述的非水电解液二次电池,所述正极是在片状的正极集电体上赋予正极活性物质层而成的片状的正极,
所述负极是在片状的负极集电体上赋予负极活性物质层而成的片状的负极,
所述电极体是所述片状正极和所述片状负极隔着隔板被卷绕而成的卷绕电极体。
9. 根据权利要求 1 所述的非水电解液二次电池,在包含 10C 以上的高速率充放电的充放电循环中被使用。
10. 一种车辆驱动用非水电解液二次电池,由权利要求 1 ~ 9 的任一项所述的非水电解液二次电池构成。

非水电解液二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解液二次电池,特别是涉及具备电极体和电池壳体的非水电解液二次电池,上述电极体具有正极和负极,上述电池壳体将该电极体与非水电解液一同收容。

背景技术

[0002] 近年来,锂二次电池、镍氢电池等的二次电池,作为车辆搭载用电源、或个人计算机和便携终端的电源重要性不断提高。其中,重量轻且能够得到高能量密度的锂二次电池(典型的是锂离子二次电池),作为被很好地用作车辆搭载用高输出功率电源的电池受到期待。在这种锂二次电池的一个典型构成中,通过锂二次在正极和负极之间往来进行充电和放电。作为与锂二次电池相关的现有技术例如可列举专利文献 1。

[0003] 在先技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献 1:日本国专利申请公开第 2005-285606 号公报

发明内容

[0006] 然而,已知在锂二次电池中,若连续反复进行充电和放电,则在电极体的内部非水电解液分解、浸透于电极体中的非水电解液移动到电极体的外部从而电解液量不足,发生所谓的液枯。若发生这样的液枯,则电解液量低于必要量,因此作为电池整体的充放电性能下降。另外,在电解液量相对多的部分电池反应集中所以该部分的劣化被促进。这些现象,无论哪个都成为性能劣化(电池电阻的增大或容量劣化等)的要因所以不优选。特别是,对于要求高循环寿命的锂二次电池,抑制由这样的液枯所引起的性能劣化是重要的。

[0007] 作为防止上述液枯的方法,例如,考虑在制造电池时预先将过量的电解液收容在电池内,使得电解液不足不发生。但是,根据本申请发明人的研讨,得知在预先将过量的电解液收容在电池内以使得电解液不足不发生的锂二次电池中,虽然与高温下的充放电循环相伴的容量劣化变少,但是对于低温下的高速率充放电循环的耐久性下降。

[0008] 本发明是鉴于该点而完成的,其主要的目的是提供高温下的充放电循环特性优异,并且低温下的高速率充放电循环特性也优异的非水电解液二次电池。

[0009] 本发明涉及的非水电解液二次电池,具备:具有正极和负极的电极体;和将上述电极体与非水电解液一同收容的电池壳体。被收容在上述电池壳体中的非水电解液之中的、存在于电极体的外部的剩余电解液量(A)和含浸于电极体内的电极体内电解液量(B)的液量比(A/B)为 0.05 ~ 0.2,并且正极具备的正极活性物质的 DBP 吸收量为 30(ml/100g)以上。

[0010] 根据该构成,存在于电极体的外部的剩余电解液量(A)、和含浸于电极体内的电极体内电解液量(B)的液量比(A/B)为 0.05 ~ 0.2,因此在电极体的外部以自由状态存在的剩余电解液量变多,即使在由于充放电的反复进行而在电极体中发生液枯的情况下,也能

够通过从剩余电解液中适当补充电解液,从而快速地恢复电极体内电解液量。因此,特别是能够减少与高温(例如 60°C 附近)下的充放电循环相伴的容量劣化。进而,正极具备的正极活性物质的 DBP 吸收量为 30 (ml/100g)以上,因此含浸在正极活性物质层的非水电解液容易被正极活性物质吸收,该正极活性物质层中不易发生液枯(离子不足)。因此,尽管是具有剩余电解液的结构,特别是能够抑制与低温(例如 -15°C 附近)下的高速率充放电循环相伴的性能劣化。因此,根据本发明,能够提供高温下的充放电循环特性优异,并且低温下的高速率充放电循环特性也优异的最佳的非水电解液二次电池。

[0011] 作为上述液量比(A/B),大约为 0.05 ~ 0.2 较合适,优选为 0.068 ~ 0.19。若上述液量比(A/B)过小,则在液枯时不能快速地恢复电极体内电解液量,存在高温循环时发生性能劣化的情况。另一方面,若上述液量比(A/B)过大,则有时低温高速率循环特性下降。从使高温循环特性和低温高速率循环特性并存的观点出发,上述液量比(A/B)为 0.05 ~ 0.2 较合适,优选为 0.068 ~ 0.19,特别优选为 0.1 ~ 0.15。

[0012] 另外,作为上述正极活性物质的 DBP 吸收量,为 30 (ml/100g) ~ 50 (ml/100g)较合适,优选为 36 (ml/100g) ~ 50 (ml/100g),特别优选为 40 (ml/100g) ~ 45 (ml/100g)。在使用 DBP 吸收量低于 30 (ml/100g)的正极活性物质的情况下,有时不能充分地得到抑制低温高速率循环劣化的效果。另一方面,若 DBP 吸收量高于 50(ml/100g),则得到的正极活性物质层的密着性差,在电池制造过程时有时从基底的正极集电体剥离、在充放电循环时变得容易发生性能劣化。

[0013] 在此公开的非水电解液二次电池优选的一方式中,上述非水电解液,是将选自 LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄和 LiAsF₆中的支持盐在由环状碳酸酯和链状碳酸酯构成的混合溶剂中溶解 0.7 ~ 1.6mol/L 而调制的。此情况下,能够稳定地得到上述循环劣化被抑制的非水电解液二次电池。

[0014] 在此公开的非水电解液二次电池优选的一方式中,上述正极活性物质,具有:二次粒子,其由多个锂过渡金属氧化物的一次粒子聚集而成;中空部,其形成于上述二次粒子中;和贯通孔,其贯通了上述二次粒子以连接上述中空部和外部。根据该构成,液体能够浸入中空部,因此变得容易将正极活性物质的 DBP 吸收量调整到适宜的范围。此情况下,贯通孔的开口宽度可以平均为 0.01 μm 以上。另外,贯通孔的开口宽度可以平均为 2.0 μm 以下。进而,贯通孔的数量,每个正极活性物质的粒子可以平均为 1 ~ 20 个。

[0015] 在此公开的非水电解液二次电池优选的一方式中,上述正极活性物质是含有镍作为构成元素的层状结构的锂过渡金属氧化物。优选:上述正极活性物质是含有镍、钴和锰作为构成元素的层状结构的锂过渡金属氧化物。此情况下,能够稳定地得到上述循环劣化被抑制的非水电解液二次电池。

[0016] 在此公开的非水电解液二次电池优选的一方式中,上述正极是在片状的正极集电体上赋予正极活性物质层而成的片状的正极,上述负极是在片状的负极集电体上赋予负极活性物质层而成的片状的负极,上述电极体是上述片状正极和上述片状负极隔着隔板被卷绕而成的卷绕电极体。该卷绕电极体,由于与充放电相伴的膨胀收缩从而浸透到卷绕电极体的卷绕中心部的非水电解液被压出到卷绕电极体的外部,在卷绕中心部容易发生液枯。因此,应用本发明的构成特别有用。

[0017] 在此公开的任一种非水电解液二次电池,如上所述,高温下的充放电循环特性优

异,并且低温下的高速率充放电循环特性也优异,因此适宜作为例如搭载于汽车等车辆中的电池(典型的是驱动电源用途的电池)。因此根据本发明,可提供具备在此公开的任一种非水电解液二次电池(可以是多个电池连接而成的电池组的形式)的车辆。特别是,可提供具备该电池作为动力源的车辆(例如插入式混合动力汽车(PHV)或电动汽车(EV)等)。

[0018] 再者,作为在此公开的技术优选的应用对象,可例示:设想可在包含 50A 以上(例如 50A ~ 250A),进而为 100A 以上(例如 100A ~ 200A)的高速率充放电的充放电循环中使用的非水电解液二次电池;设想在包含理论容量为 1Ah 以上(进而为 3Ah 以上)的大容量型且为 10C 以上(例如 10C ~ 50C)进而为 20C 以上(例如 20C ~ 40C)的高速率充放电的充放电循环中使用的非水电解液二次电池等。

附图说明

[0019] 图 1 是模式地表示本发明的一实施方式涉及的非水电解液二次电池的立体图。

[0020] 图 2 是模式地表示图 1 的 II-II 截面的截面图。

[0021] 图 3 是用于说明本发明的一实施方式涉及的卷绕电极体的模式图。

[0022] 图 4 是模式地表示本发明的一实施方式涉及的卷绕电极体的正面图。

[0023] 图 5 是表示剩余电解液量/电极体内电解液量比(A/B)和容量维持率的关系的图。

[0024] 图 6 是表示剩余电解液量/电极体内电解液量比(A/B)和电阻上升率的关系的图。

[0025] 图 7 是表示 DBP 吸收量和电阻上升率的关系的图。

[0026] 图 8 是模式地表示本发明的一实施方式涉及的正极活性物质的结构的图。

[0027] 图 9 是模式地表示本发明的一实施方式涉及的正极活性物质的结构的图。

[0028] 图 10 是模式地表示具备本发明的一实施方式涉及的电池组的车辆(汽车)的侧面图。

具体实施方式

[0029] 以下,一边参照附图,一边说明本发明的实施方式。在以下的附图中,对于发挥相同作用的构件和部位附带同样的标记进行说明。再者,各图中的尺寸关系(长度、宽度、厚度等)并不反映实际的尺寸关系。另外,本说明书中特别提及的事项以外的、本发明的实施所必需的事项(例如,具备正极和负极的电极体的构成和制法、隔板或电解质的构成和制法、非水电解液二次电池等电池的构建涉及的一般性技术等),可基于在该领域中的现有技术作为本领域技术人员的设计事项进行掌握。

[0030] 虽然并不意图特别限定,但以下以将卷绕而成的电极体(卷绕电极体)和非水电解液收容在箱型的壳体中的形态的非水电解液锂二次电池(锂离子二次电池)为例详细地说明本发明。

[0031] < 锂二次电池 >

[0032] 将本发明的一实施方式涉及的锂二次电池的概略构成示于图 1 ~ 4。该锂二次电池 100,如图 1 和图 2 所示,具备卷绕电极体 80 和电池壳体 50。图 2 表示图 1 中的 II-II 截面。另外,图 3 是表示卷绕电极体 80 的图。该锂二次电池 100,具有下述构成:长条状的正极片 10 和长条状的负极片 20 隔着长条状的隔板片 40 卷绕而成的形态的电极体(卷绕电极体)80,与未图示的非水电解质(非水电解液)一同,被收容在能够收容该卷绕电极体 80 的

形状(箱型)的壳体 50 中。

[0033] 壳体 50, 具备上端开放的有底箱型的壳体主体 52、和堵住其开口部的盖体 54。作为构成壳体 50 的材质, 优选使用铝、钢、镀镍 SUS 等金属材料(在本实施方式中为镀镍 SUS)。或者也可以是将 PPS、聚酰亚胺树脂等树脂材料成形而成的壳体 50。在壳体 50 的上表面(即盖体 54), 设有与卷绕电极体 80 的正极 10 电连接的正极端子 70、和与卷绕电极体 80 的负极 20 电连接的负极端子 72。在壳体 50 的内部, 卷绕电极体 80 与未图示的非水电解液一同被收容。

[0034] < 卷绕电极体 >

[0035] 本实施方式涉及的卷绕电极体 80, 如图 3 所示, 在组合卷绕电极体 80 之前的阶段具有长条状(带状)的片结构。

[0036] 正极片 10 具有含有正极活性物质的正极活性物质层 14 被保持在长片状的箔状的正极集电体 12 的两面上的结构。但是, 正极活性物质层 14 在沿着正极片 10 的宽度方向的端边的一个侧缘(在图中为下侧的侧缘部分)没有附着, 形成使正极集电体 12 以一定的宽度露出的正极活性物质层非形成部。

[0037] 负极片 20 也与正极片 10 同样地具有含有负极活性物质的负极活性物质层 24 被保持在长片状的箔状的负极集电体 22 的两面上的结构。但是, 负极活性物质层 24 在沿着负极片 20 的宽度方向的端边的一个侧缘(在图中为上侧的侧缘部分)没有附着, 形成使负极集电体 22 以一定的宽度露出的负极活性物质层非形成部。

[0038] 在制作卷绕电极体 80 时, 如图 3 所示, 正极片 10 和负极片 20 隔着隔板片 40 被层叠。此时, 使正极片 10 和负极片 20 在宽度方向上略微错开地重合, 使得正极片 10 的正极合剂层非形成部分和负极片 20 的负极合剂层非形成部分从隔板片 40 的宽度方向的两侧分别伸出。通过卷绕如此重合的层叠体, 接下来使得到的卷绕体从侧面方向压扁可制作扁平状的卷绕电极体 80。

[0039] 在卷绕电极体 80 的卷绕轴方向的中央部分, 形成卷绕芯部分 82 (即正极片 10 的正极活性物质层 14、负极片 20 的负极活性物质层 24 和隔板片 40 紧密层叠的部分)。另外, 在卷绕电极体 80 的卷绕轴方向的两端部, 正极片 10 和负极片 20 的电极活性物质层非形成部分分别从卷绕芯部分 82 向外侧伸出。如图 4 所示, 在该正极侧伸出部分(即正极活性物质层 14 的非形成部分)84 和负极侧伸出部分(即负极活性物质层 24 的非形成部分)86 上, 分别附设正极引线端子 74 和负极引线端子 76, 并与上述的正极端子 70 和负极端子 72 分别电连接。

[0040] 构成该卷绕电极体 80 的构成要素, 除了正极片 10 以外, 与以往的锂二次电池的卷绕电极体相同即可, 没有特别限制。

[0041] < 正极片 >

[0042] 正极片 10, 可在长条状的正极集电体 12 上赋予以锂二次电池用正极活性物质为主成分的正极活性物质层 14 而形成。对于正极集电体 12 可优选使用铝箔等适合于正极的金属箔。在本实施方式中, 使用片状的铝制的正极集电体 12。例如, 可优选使用厚度为 $10\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 左右的铝片。

[0043] < 正极活性物质 >

[0044] 正极活性物质层 14, 由正极活性物质、和根据需要使用的其他的正极活性物质层

形成成分(例如粘合剂、导电材料等)构成。作为正极活性物质,除了后述的 DBP 吸收量满足指定范围这点之外,可以没有特别限定地使用一直以来被用于锂二次电池的物质的一种或两种以上。作为在此公开的技术优选的应用对象,可列举以锂锰氧化物(LiMn_2O_4)、锂钴氧化物(LiCoO_2)、锂镍氧化物(LiNiO_2) 等含有锂和过渡金属元素作为构成金属元素的氧化物(锂过渡金属氧化物)为主成分的正极活性物质。其中,优选应用以锂镍钴锰复合氧化物(例如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 为主成分的正极活性物质(典型的是,实质上由锂镍钴锰复合氧化物组成的正极活性物质)。

[0045] 在此,所谓锂镍钴锰复合氧化物,是指以 Li、Ni、Co 和 Mn 为构成金属元素的氧化物,此外也包含在 Li、Ni、Co 和 Mn 以外含有其他至少一种金属元素(即 Li、Ni、Co 和 Mn 以外的过渡金属元素和 / 或典型金属元素)的氧化物。该金属元素,例如,可以是选自 Al、Cr、Fe、V、Mg、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Cu、Zn、Ga、In、Sn、La 和 Ce 中的一种或两种以上的元素。对于锂镍氧化物、锂钴氧化物和锂锰氧化物也是同样的。

[0046] 作为这样的锂过渡金属化合物(典型的是粒子状),例如,可原样地使用由以往公知的方法调制的锂过渡金属化合物粉末。例如,可优选使用由平均粒径大约处于 $1\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$ 的范围的二次粒子实质地构成的锂过渡金属化合物粉末作为正极活性物质。

[0047] 正极活性物质层 14,可根据需要含有一般的锂二次电池中能够作为正极活性物质层的构成成分使用的一种或两种以上的材料。作为那样的材料的例子,可列举导电材料。作为该导电材料可优选地使用碳粉末或碳纤维等碳材料。或者,也可以使用镍粉末等导电性金属粉末等。此外,作为可用作正极活性物质层的成分的材料,可列举能够作为上述构成材料的粘结剂(粘合剂)发挥作用的各种聚合物材料。

[0048] 虽然没有特别限定,但正极活性物质在正极活性物质层整体所占的比例优选为大约 50 质量%以上(典型的是 50 ~ 95 质量%),优选为大约 75 ~ 90 质量%。另外,在含有导电材料的组成的正极活性物质层中,可以使导电材料在该正极活性物质层所占的比例例如为 3 ~ 25 质量%,优选为大约 3 ~ 15 质量%。另外,在含有正极活性物质和导电材料以外的正极活性物质层形成成分(例如聚合物材料)的情况下,优选使这些任意成分的合计含有比例为大约 7 质量%以下,优选为大约 5 质量%以下(例如约 1 ~ 5 质量%)。

[0049] 正极活性物质层的厚度优选为 $45\ \mu\text{m} \sim 240\ \mu\text{m}$,特别优选为大约 $100\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ 。另外,正极活性物质层的孔隙率优选为 20% ~ 60%,特别优选为大约 30% ~ 55%。若正极活性物质层的孔隙率过小,则有时该正极活性物质层的离子透过性降低,若正极活性物质层的孔隙率过大,则有时该正极活性物质层的机械强度降低。

[0050] 作为上述正极活性物质层 14 的形成方法,可优选采用将正极活性物质(典型的是粒状)等的正极活性物质层形成成分分散于适当的溶剂(优选为水系溶剂)形成正极活性物质层形成用糊,将该正极活性物质层形成用糊带状地涂布在正极集电体 12 的单面或双面(在这里是双面)上并使其干燥的方法。正极活性物质层形成用糊的干燥后,通过实施适当的压制处理(例如,可采用辊压法、平板压制法等以往公知的各种压制方法),能够调整正极活性物质层 14 的厚度和密度。

[0051] < 负极片 >

[0052] 负极片 20 也与正极片 10 同样,在长片状的箔状的负极集电体 22 的双面上附着负极活性物质层 24 而形成。但是,负极活性物质层 24 在沿着片状电极体的宽度方向的端边

的一个侧缘没有附着,使负极集电体 22 以一定的宽度露出。

[0053] 对于负极集电体 22,可优选地使用铜箔(本实施方式)等适合于负极的金属箔。在本实施方式中,使用片状的铜制的负极集电体 22。例如,可优选地使用厚度为 $5\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 左右的铜制片。

[0054] < 负极活性物质层 >

[0055] 负极活性物质层 24,由负极活性物质、和根据需要使用的其他的负极活性物质层形成成分(例如粘合剂等)构成。作为负极活性物质,可没有特别限定地使用一直以来被用于锂二次电池的物质的一种或两种以上。作为优选例,可列举石墨碳、无定形碳等碳系材料(在本实施方式中为石墨)、含锂过渡金属氧化物或过渡金属氮化物等。负极活性物质层中含有的负极活性物质的量虽然没有特别限定,但优选为 90 质量% \sim 99 质量% 左右,更优选为 95 质量% \sim 99 质量% 左右。

[0056] 负极活性物质层的厚度优选为 $50\ \mu\text{m} \sim 210\ \mu\text{m}$,特别优选为大约 $90\ \mu\text{m} \sim 190\ \mu\text{m}$ 。另外,负极活性物质层的孔隙率优选为 20% \sim 60%,特别优选为大约 25% \sim 55%。若负极活性物质层的孔隙率过小,则有时该负极活性物质层的离子透过性降低,若负极活性物质层的孔隙率过大,则有时该负极活性物质层的机械强度降低。

[0057] 作为上述负极活性物质层 24 的形成方法,可优选采用将负极活性物质(典型的是粒状)等的负极活性物质层形成成分分散于适当的溶剂形成负极活性物质层形成用糊,将该负极活性物质层形成用糊带状地涂布在负极集电体 22 的单面或双面(在这里是双面)上并使其干燥的方法。负极活性物质层形成用糊的干燥后,通过施加适当的压制处理(例如,可采用辊压法、平板压制法等以往公知的各种压制方法),能够调整负极活性物质层 24 的厚度和密度。

[0058] < 隔板片 >

[0059] 作为被使用在正负极片 10、20 之间的合适的隔板片 40,可列举以多孔质聚烯烃系树脂构成的隔板片。例如,可优选使用合成树脂制(例如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等聚烯烃制)多孔质隔板片。隔板片 40 的结构,可以是单层结构,也可以是多层结构。例如,可以由聚丙烯(PP)层、被层叠于聚丙烯(PP)层上的聚乙烯(PE)层和被层叠于聚乙烯(PE)层上的聚丙烯(PP)层的三层结构构成。

[0060] < 非水电解液 >

[0061] 将该构成的卷绕电极体 80 收容于壳体主体 52,在其壳体主体 52 内配置(注入)适当的非水电解液。与上述卷绕电极体 80 一同被收容在壳体主体 52 内的非水电解液,是在有机溶剂(非水溶剂)中含有作为支持盐(电解质)的锂盐的电解液。作为锂盐,例如,可以适当选择使用以往作为锂二次电池的非水电解液的支持盐被使用的公知的锂盐。例如,作为该锂盐,可例示 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiAlC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiI 等。该支持盐,可以仅单独使用一种或将两种以上组合使用。作为特别优选的例子,可列举 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 。这些支持盐(电解质),在能够得到高的离子传导性,并且能够使循环特性提高方面优选。上述非水电解液,例如,优选进行调制使得上述支持盐的浓度成为 0.7 \sim 1.6mol/L 的范围内。

[0062] 作为上述非水溶剂,可以适当选择使用一般的锂二次电池所使用的有机溶剂。作为特别优选的非水溶剂,可例示碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯等的环状

碳酸酯类和碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)等的链状碳酸酯类。这些有机溶剂,可以仅单独使用一种或将两种以上组合使用。其中,优选使用由环状碳酸酯和链状碳酸酯构成的混合溶剂。例如,可优选使用在以3:4:3的体积比含有EC、EMC和DMC的混合溶剂中以0.7~1.6mol/L(例如约1mol/L)的浓度含有作为支持盐的LiPF₆的非水电解液。

[0063] 通过将上述非水电解液与卷绕电极体80一同收容于壳体主体52,并将壳体主体52的开口部用盖体54密封,完成本实施方式涉及的锂二次电池100的构建(组装)。再者,壳体主体52的密封工艺和电解液的配置(注液)工艺,可与以往的锂二次电池的制造中使用的方法同样地进行。其后,进行该电池的调整(初始充放电)。也可以根据需要进行脱气和/或品质检查等工序。

[0064] 以下,说明该实施方式中的锂二次电池的特征。

[0065] 在本实施方式中,被收容于电池壳体50的非水电解液之中的、存在于卷绕电极体的外部的剩余电解液量(A)和含浸于卷绕电极体的电极体内电解液量(B)的液量比(A/B)为0.05~0.2。另外,正极片10具备的正极活性物质的DBP吸收量为30(mL/100g)~50(mL/100g)。以下,依次说明剩余电解液量/电极体内电解液量比(A/B)和正极活性物质的DBP吸收量。

[0066] <剩余电解液量/电极体内电解液量比>

[0067] 剩余电解液量/电极体内电解液量比,是剩余电解液量A相对于电极体内电解液量B的比,用A/B表示。在此所谓电极体内电解液,是指含浸(吸收保持)于电极体的电解液。另外,所谓剩余电解液,是指能够与电极体流通且存在于电极体以外的区域(即没有含浸于电极体)的电解液。剩余电解液,例如可被配置在电池壳体的内壁56(图2)和卷绕电极体80的间隙。剩余电解液量A和电极体内电解液量B可按照以下的顺序测定。

[0068] 步骤1:将卷绕电极体80收容于壳体主体52。

[0069] 步骤2:将任意量X的非水电解液注入壳体主体52,使非水电解液浸入卷绕电极体80,以该状态放置24小时。

[0070] 步骤3:倾斜壳体主体52,将未浸入卷绕电极体80的剩余的非水电解液排出。

[0071] 此时,从壳体主体52被排出的剩余的非水电解液量相当于剩余电解液量A,从最初注入壳体主体52中的任意量X减去剩余电解液量A之后的值(X-A)相当于电极体内电解液量B。再者,上述电解液量可以是体积基准也可以是质量基准。通过换算电解液的比重可以相互转换。

[0072] <正极活性物质的DBP吸收量>

[0073] DBP吸收量(mL/100g),依照JIS K6217-4“ゴム用カーボンブラック-基本特性-第4部:DBP吸収量の求め方”求出。在此,作为试剂液体使用DBP(邻苯二甲酸二丁酯),用恒速滴定管滴定在检测对象粉末上,通过扭矩检测器测定粘度特性的变化。然后,将与产生的最大扭矩的70%的扭矩对应的、检测对象粉末的单位重量的试剂液体的添加量作为DBP吸收量(mL/100g)。作为DBP吸收量的测定器,例如优选使用株式会社あさひ総研的吸收量测定装置S410。该DBP吸收量,显示了含浸在正极活性物质层的电解液能够何种程度地被正极活性物质吸收。即,DBP吸收量越高,表示含浸在正极活性物质层中的电解液越容易被正极活性物质吸收。

[0074] 本实施方式涉及的锂二次电池100中,被收容于电池壳体50的非水电解液之中

的、存在于卷绕电极体 80 的外部的剩余电解液量 A 和含浸于卷绕电极体 80 的电极体内电解液量 B 的液量比 A/B 为 0.05 ~ 0.2。另外,正极片 10 具备的正极活性物质的 DBP 吸收量为 30 (ml/100g) 以上。

[0075] 根据该构成,存在于电极体 80 的外部的剩余电解液量 A 和含浸于电极体 80 的电极体内电解液量 B 的比 A/B 为 0.05 ~ 0.2,因此在电极体 80 的外部以自由状态存在的剩余电解液量变多,即使在由于充放电的反复进行而在电极体 80 中发生液枯的情况下,也能够通过从剩余电解液适当补充电解液,从而快速地恢复电极体内电解液量。因此,特别是能够减少与高温(例如 60°C 附近)下的充放电循环相伴的容量劣化。

[0076] 在此,通过后述的试验例确认了如果只是单纯地增加剩余电解液量,则会发生特别是与低温(例如 -15°C 附近)下的高速率充放电循环相伴的性能劣化。若剩余电解液量增加则发生低温高速率充放电循环劣化的原因虽然未必清楚,但推测其原因是剩余电解液量越增加,锂离子越容易从正极脱出到外部,因此正极活性物质层 14 中的锂离子不足。

[0077] 于是,在本实施方式中,使正极片 10 具备的正极活性物质的 DBP 吸收量为 30 (ml/100g) 以上。通过使用满足该指定值以上的 DBP 吸收量的正极活性物质,含浸在正极活性物质层 14 的非水电解液容易被正极活性物质吸收,在该正极活性物质层 14 中不易发生液枯(离子不足)。因此,尽管是具有上述剩余电解液的结构,也能够抑制特别是与低温下的高速率充放电循环相伴的性能劣化。

[0078] 作为上述液量比(A/B),大约为 0.05 ~ 0.2 较合适,优选为 0.068 ~ 0.19。若上述液量比(A/B)过小,则不能在液枯时快速地恢复电极体内电解液量,存在高温循环时发生性能劣化的情况。另一方面,若上述液量比(A/B)过大,则有时低温高速率循环特性下降。从使高温循环特性良好的观点出发,上述液量比(A/B)为 0.05 以上较合适,优选为 0.068 以上,特别优选为 0.14 以上。另一方面,从使低温高速率循环特性良好的观点出发,上述液量比(A/B)为 0.2 以下较合适,优选为 0.19 以下,特别优选为 0.14 以下。从使高温循环特性和低温高速率循环特性并存的观点出发,上述液量比(A/B)为 0.05 ~ 0.2 较合适,优选为 0.068 ~ 0.19,特别优选为 0.1 ~ 0.15。

[0079] 另外,作为上述正极活性物质的 DBP 吸收量,为 30 (ml/100g) ~ 50 (ml/100g) 较合适,优选为 36 (ml/100g) ~ 50 (ml/100g),特别优选为 40 (ml/100g) ~ 45 (ml/100g)。在使用 DBP 吸收量低于 30 (ml/100g) 的正极活性物质的情况下,有时不能充分地得到抑制低温高速率循环劣化的效果。另一方面,若 DBP 吸收量高于 50 (ml/100g),则得到的正极活性物质层的密着性差,在电池制造过程时有时从基底的正极集电体剥离、在充放电循环时变得容易发生性能劣化。

[0080] 以下,基于试验例进一步详细地说明本发明。在该试验例中,调查了正极活性物质的 DBP 吸收量、剩余电解液量 / 电极体内电解液量比(A/B),会对锂二次电池的循环特性造成什么样的影响。

[0081] 该试验例中,对于正极活性物质,使用了以 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 表示的组成的活性物质粒子。但是,对活性物质粒子的生成处理仔细研究,在活性物质粒子的二次粒子中,制成中空形状、接近于球形的粒子和异形形状的粒子,准备了结构相互不同的正极活性物质。正极活性物质,由于这样的结构上的差异致使 DBP 吸收量(ml/100g) 产生差别。在此,准备了 DBP 吸收量分别为“26 (ml/100g)”、“30 (ml/100g)”、“36 (ml/100g)”、“45

(ml/100g)”、“54 (ml/100g)”的正极活性物质。

[0082] 然后,改变剩余电解液量 / 电极体内电解液量比(A/B),制作了试验用的锂二次电池。随后,使用该试验用电池进行循环试验,评价了上述的正极活性物质的 DBP 吸收量、剩余电解液量 / 电极体内电解液量比(A/B),对电池性能造成的影响。

[0083] < 例 1>

[0084] [正极片]

[0085] 本例中,作为正极活性物质,使用了 DBP 吸收量 26(ml/100g)、平均粒径 $6\ \mu\text{m}$ 左右的 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 粉末。首先,将作为正极活性物质的 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 粉末、作为导电材料的乙炔黑(AB)、和作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)在 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮(NMP)中混合,使得这些材料的质量比成为 87 :10 :3,调制了正极活性物质层形成用糊。通过将该正极活性物质层形成用糊带状地涂布在长片状的厚度 $15\ \mu\text{m}$ 的铝箔的双面上并干燥,制作了正极集电体 12 的双面上设有正极活性物质层 14 的正极片 10。正极活性物质层 14 的单位面积质量(涂布量),调节成了双面合计约 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ (固体成分基准)。干燥后,进行压制使得正极活性物质层 14 的孔隙率成为约 30%。

[0086] [负极片]

[0087] 作为负极活性物质,使用了平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ 左右的石墨粉末。首先,使作为负极活性物质的石墨粉末、作为粘合剂的苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)和作为增粘剂的羧甲基纤维素(CMC)分散于水中,使得这些材料的质量比成为 98 :1 :1,调制了负极活性物质层用糊。将该负极活性物质层用糊涂布在厚度 $20\ \mu\text{m}$ 的长片状的铜箔(负极集电体 22)的双面上,制作了负极集电体 22 的双面上设有负极活性物质层 24 的负极片 20。负极活性物质层 24 的单位面积质量(涂布量),调节成了双面合计约 $25\text{mg}/\text{cm}^2$ (固体成分基准)。干燥后,进行压制使得负极活性物质层 24 的孔隙率成为约 35%。

[0088] [锂二次电池]

[0089] 通过将正极片 10 和负极片 20 隔着两枚隔板片(多孔质聚丙烯)40 卷绕,并将该卷绕了的卷绕体从侧面方向压扁来制作了扁平状的卷绕电极体 80。将如此得到的卷绕电极体 80 与非水电解液一同收容于电池壳体 50 中,将电池壳体 50 的开口部气密性地封闭。作为非水电解液使用了在以 3 :4 :3 的体积比含有碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合溶剂中以约 1 摩尔 / 升的浓度含有作为支持盐的 LiPF_6 的非水电解液。其后,通过常法进行初始充放电处理(调整)得到了试验用的锂二次电池。

[0090] 另外,本例中,制作了存在于卷绕电极体 80 的外部的剩余电解液量 A 和含浸于卷绕电极体 80 的电极体内电解液量 B 的比 A/B 分别不同的锂二次电池。具体地讲,制作了共计 5 种的剩余电解液量 / 电极体内电解液量比(A/B)分别为“0.008”、“0.068”、“0.142”、“0.19”、“0.275”的锂二次电池。剩余电解液量 / 电极体内电解液量比(A/B)通过改变注入到电池壳体 50 中的非水电解液量来调整。对于剩余电解液量 A 和电极体内电解液量 B 的测定方法如上所述。

[0091] < 例 2>

[0092] 使用了 DBP 吸收量 30 (ml/100g),平均粒径 $6\ \mu\text{m}$ 左右正极活性物质粒子,除此以外与例 1 同样地制作了锂二次电池。

[0093] < 例 3>

[0094] 使用了 DBP 吸收量 36 (ml/100g), 平均粒径 6 μm 左右的正极活性物质粒子, 除此以外与例 1 同样地制作了锂二次电池。

[0095] < 例 4 >

[0096] 使用了 DBP 吸收量 45 (ml/100g), 平均粒径 6 μm 左右的正极活性物质粒子, 除此以外与例 1 同样地制作了锂二次电池。

[0097] < 例 5 >

[0098] 使用了 DBP 吸收量 54 (ml/100g), 平均粒径 6 μm 左右的正极活性物质粒子, 除此以外与例 1 同样地制作了锂二次电池。

[0099] [初始容量的测定]

[0100] 针对如以上那样得到的各例的试验用锂二次电池, 测定了初始容量。首先, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的环境气氛下, 以电流 1C、电压 4.1V 的恒流恒压方式充电至充电时间为 3 小时。10 分钟的休止后, 将该充电后的电池, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 直到 3V 以 1/3C 的恒流放电至放电时间为 6 小时, 10 分钟的休止后, 进一步以电流 1/3C、电压 3V 的恒流恒压方式放电至放电时间为 4 小时。测定此时的放电容量作为初始容量。

[0101] [初始电阻的测定]

[0102] 另外, 针对各例的试验用锂二次电池, 测定了初始电阻。首先, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的环境气氛下, 通过恒流恒压 (CC-CV) 充电将各电池调整为 SOC (State of Charge, 荷电状态) 60% 的充电状态。其后, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下, 以 0.3C、1C、3C 的电流值进行 10 秒的放电, 测定从放电开始 10 秒后的电压值。将各测定点 (电流值 (I)、电压值 (V)) 描绘在 I-V 特性图 (横轴 (X 轴) 为 I, 纵轴 (Y 轴) 为 V 的图) 上, 引通过各点的近似直线, 从该近似直线的斜率算出了初始电阻值。

[0103] [高温循环试验]

[0104] 另外, 分别针对各例的试验用锂二次电池的每一个, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的温度气氛中进行了反复充放电的循环试验。具体地讲, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温槽内, 连续反复进行 5000 次的以 2C 通过恒流进行 CC 充电至 4.1V, 接下来, 以 2C 进行 CC 放电至 3.0V, 休止 10 分钟这一充放电循环。以与上述初始容量的测定相同的条件测定了在该充放电循环试验后的放电容量。然后, 由充放电循环试验后的放电容量和初始容量算出了容量维持率 (“充放电循环试验后的放电容量 / 初始容量” $\times 100$)。将其结果示于表 1。图 5 是表示剩余电解液量 / 电极体内电解液量比 (A/B) 和容量维持率的关系的图。

[0105] 表 1

[0106] < 60 $^{\circ}\text{C}$ 循环特性 _ 容量维持率 (%) >

		例 1	例 2	例 3	例 4	例 5
DBP 吸收量 (ml/100g)		26	30	36	45	54
[0107] 电解液量比 A/B	0.008	73	73	72	73	65
	0.068	77	78	79	79	66
	0.142	80	84	84	85	67
	0.19	85	86	87	86	65
	0.275	87	87	88	88	66

[0108] 如从图 5 和表 1 中明确的那样, 在例 1 ~ 4 涉及的电池中, 随着剩余电解液量 / 电极体内电解液量比 (A/B) 增加有容量维持率增大的倾向。在此供试的电池的情况, 若使剩余电解液量 / 电极体内电解液量比 (A/B) 为 0.068 以上则容量维持率超过了 77%。特别是通

过使剩余电解液量 / 电极体内电解液量比(A/B)为 0.142 以上,能够达成 80% 以上的极高的容量维持率。由此结果来看,剩余电解液量 / 电极体内电解液量比(A/B)约为 0.05 以上较合适,优选为 0.068 以上,特别优选为 0.142 以上。再者,使用了 DBP 吸收量 54 (ml/100g) 的正极活性物质的例 5 的电池,在压制正极活性物质层时发生了褶皱和 / 或剥离。因此,与其他的例 1 ~ 4 相比循环后的容量维持率显著恶化。由此结果来看,正极活性物质的 DBP 吸收量,优选设在大约 50 (ml/100g) 以下。

[0109] [低温高速率循环试验]

[0110] 此外,另外制作各例涉及的试验用锂二次电池,在 -15°C 的温度气氛中进行了反复高速率充放电的循环试验。具体地讲,在 -15°C 的恒温槽内,连续反复进行 5000 次的以 20C 进行 20 秒的 CC 放电,以 20C 进行 20 秒的 CC 充电的高速率充放电循环。以与上述初始电阻的测定相同的条件测定了在该充放电循环试验后的 IV 电阻。然后,由充放电循环试验后的 IV 电阻和初始电阻算出了电阻上升率(“充放电循环试验后的 IV 电阻 / 初始电阻” $\times 100$)。将其结果示于表 2、图 6 和图 7。图 6 是表示剩余电解液量 / 电极体内电解液量比(A/B)和电阻上升率的关系的图,图 7 是表示正极活性物质的 DBP 吸收量和电阻上升率的关系的图。

[0111] 表 2

[0112] $\langle -15^{\circ}\text{C}$ 高速率循环特性 _ 电阻上升率 (%) \rangle

		例1	例2	例3	例4	例5
DBP吸收量(ml/100g)		26	30	36	45	54
[0113] 电解液量比 A/B	0.008	100	99	99	98	115
	0.068	113	107	103	101	130
	0.142	131	115	109	103	145
	0.19	145	124	115	105	157
	0.275	185	170	145	135	198

[0114] 如图 6 和表 2 所示,在例 1 ~ 5 涉及的电池中,随着剩余电解液量 / 电极体内电解液量比(A/B)增加有电阻上升率增大的倾向。在此供试的电池的情况,若剩余电解液量 / 电极体内电解液量比(A/B)超过 0.2 则电阻上升率显著增大。由此结果来看,剩余电解液量 / 电极体内电解液量比(A/B)约为 0.2 以下较合适,特别优选为 0.19 以下。

[0115] 另外,如图 6 和图 7 所示,在剩余电解液量 / 电极体内电解液量比(A/B)为相同值的情况下,使 DBP 吸收量为 30 ~ 45 (ml/100g) 的例 2 ~ 例 4 涉及的电池,与例 1、5 涉及的电池相比,高速率循环后的电阻上升率低。即,能够确认出通过将 DBP 吸收量设在 30 ~ 45 (ml/100g),能够抑制与剩余电解液量的增大相伴的电阻上升。由此结果来看,DBP 吸收量约为 30 (ml/100g) ~ 50 (ml/100g) 较合适,特别优选为 30 (ml/100g) ~ 45 (ml/100g)。

[0116] 再者,如上所述,在具有剩余电解液量的电池中,要使低温高速率循环特性良好,将正极活性物质的 DBP 吸收量设为 30 (ml/100g) 以上是有有效的。但是,由实心的粒子形成的正极活性物质中,增大正极活性物质的 DBP 吸收量存在极限。因此,要将正极活性物质的 DBP 吸收量设为 30 (ml/100g),与之相适的正极活性物质的选择变得重要。

[0117] 于是,本发明人研究了选择在正极活性物质本身有孔隙,使正极活性物质层的 DBP 吸收量增大的正极活性物质。

[0118] 例如,正极活性物质,如图 8 所示,可以由多个锂过渡金属氧化物的一次粒子 66 聚集而成的二次粒子 64 形成。该情况下,例如可以使用在二次粒子 64 中形成有中空部 62 的

正极活性物质 60a。在图 8 所示的方式中,优选二次粒子 64 中在一次粒子 66 之间形成有多个未图示程度的微小细孔,优选构成为非水电解液能够浸入中空部 62。由此,能够容易地将正极活性物质 60a 的 DBP 吸收量调整为 30 (ml/100g) 以上。以下,将具有该中空部 62 的正极活性物质 60a 的结构适当地称为“中空结构”。

[0119] 另外,作为其他的方式,例如,如图 9 所示,正极活性物质 60b,可以进一步具有贯通了二次粒子 64 以连接中空部 62 和外部的贯通孔 68。以下,将具有该贯通孔 68 的正极活性物质 60b 的结构适当地称为“开孔中空结构”。根据该正极活性物质 60b,电解液通过贯通孔 68 在中空部 62 和外部往来变得容易,中空部 62 的电解液被适当地替换。因此,在中空部 62 内难以发生电解液不足的液枯。因此,在中空部 62 内部,正极活性物质 60b 的一次粒子 66 能够被更活跃地利用。因而,可将正极活性物质 60b 的 DBP 吸收量调整为 30 (ml/100g) 以上,并且能够使电池性能进一步提高。

[0120] 该情况下,贯通孔 68 的开口宽度 k 优选平均为 $0.01 \mu\text{m}$ 以上。由此,在中空部 62 的内部,电解液更切实地进入,上述效果变得容易得到。另外,贯通孔 68 的开口宽度 k 优选平均为 $2.0 \mu\text{m}$ 以下。在此,所谓贯通孔 68 的开口宽度 k ,是指在从活性物质粒子的外部贯通二次粒子到达中空部 62 的路径之中,在贯通孔 68 最狭窄的部分的直径长度(贯通孔 68 的内径)。再者,在中空部 62 中有多个贯通孔 68 的情况下,优选多个贯通孔 68 之中的具有最大的开口宽度 k 的贯通孔 68 评价。另外,贯通孔 68 的开口宽度 k 也可以为平均 $2.0 \mu\text{m}$ 以下,更优选为平均 $1.0 \mu\text{m}$ 以下,进一步优选为平均 $0.5 \mu\text{m}$ 以下。

[0121] 另外,贯通孔 68 的数量,可以为正极活性物质 60b 的每个粒子平均 1 ~ 20 个左右,更优选为平均 1 ~ 5 个左右。采用该结构的正极活性物质 60b,能够更稳定地发挥良好的电池性能。再者,开孔中空结构的正极活性物质 60b 的贯通孔 68 的数量,例如,可以针对任意选出的至少 10 个以上的活性物质粒子掌握每个粒子的贯通孔数,求出它们的算术平均值。制造该开孔中空结构的正极活性物质 60b 的方法,例如,可以包括原料氢氧化物生成工序、混合工序、烧成工序。

[0122] 在此,原料氢氧化物生成工序,是向过渡金属化合物的水性溶液中供给铵离子,使过渡金属氢氧化物的粒子从水性溶液中析出的工序。水性溶液优选含有构成锂过渡金属氧化物的过渡金属元素的至少一种。进而,原料氢氧化物生成工序,优选包括:在 pH 值为 12 以上且铵离子浓度为 25g/L 以下从水性溶液中使过渡金属氢氧化物析出的核生成阶段;和使该析出的过渡金属氢氧化物在 pH 值低于 12 且铵离子浓度为 3g/L 以上生长的粒子生长阶段。

[0123] 另外,混合工序,是将在原料氢氧化物生成工序中得到的过渡金属氢氧化物的粒子和锂化合物混合调制未烧成的混合物的工序。另外,烧成工序,是对混合工序中得到的混合物进行烧成得到活性物质粒子的工序。采用该制造方法,能够适当地制造开孔中空结构的正极活性物质 60b。

[0124] 另外,在此情况下,烧成工序优选以最高烧成温度成为 $800^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 的方式进行。由此,可使上述一次粒子充分地烧结,所以具有期望的平均硬度的活性物质粒子能够被适宜地制造。该烧成工序,例如,优选进行使得形成在中空部 62 和贯通孔 68 以外的部分在一次粒子的粒界实质上不存在间隙的二次粒子。

[0125] 另外,烧成工序也可以包括:将混合物在 $700^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 的温度 T_1 烧成的第一烧成

阶段;和将经过该第一烧成阶段的产物在 $800^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 且比第一烧成阶段中的烧成温度 T_1 高的温度 T_2 烧成的第二烧成阶段。

[0126] 在此公开的活性物质粒子制造方法优选的一方式中,烧成工序包括:将混合物在 $700^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 的温度 T_1 烧成的第一烧成阶段;和将经过该第一烧成阶段的产物在 $800^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 且高于第一烧成阶段中的烧成温度 T_1 的温度 T_2 烧成的第二烧成阶段。通过以包括该第一和第二的烧成阶段的方式烧成上述混合物,能够适当地制造具有在此公开的优选的开孔中空结构的活性物质粒子。另外,例如通过适当地设计烧成工序,也能够采用同样的方法得到如图 8 所示的“中空结构”的正极活性物质 60a。

[0127] 另外,正极活性物质 60a、60b 的 BET 比表面积,优选为 $0.5 \sim 1.9\text{m}^2/\text{g}$ 。满足这样的 BET 比表面积的正极活性物质,被用于锂二次电池的正极,是给予稳定地发挥更高性能的电池的活性物质。例如,能够构建内阻低(换言之是输出特性良好),并且即使进行充放电循环(特别是包含高速率下的放电的充放电循环)电阻的上升也少的锂二次电池。

[0128] 上述“中空结构”的正极活性物质 60a 和“开孔中空结构”的正极活性物质 60b,能够成为 BET 比表面积为 $0.5 \sim 1.9\text{m}^2/\text{g}$ 的正极活性物质优选的一方式。

[0129] 另外,“中空结构”的正极活性物质 60a 和“开孔中空结构”的正极活性物质 60b,与通过将一次粒子用喷雾干燥法造粒得到的二次粒子(在内部具有微小孔隙的多孔质的二次粒子)相比,是高硬度的活性物质。例如,在使用直径 $50\ \mu\text{m}$ 的平面金刚石压头以负荷速度 $0.5\text{mN}/\text{秒} \sim 3\text{mN}/\text{秒}$ 的条件进行的动态硬度测定中,平均硬度能够为 0.5MPa 以上。

[0130] 在此公开的活性物质粒子的其他优选的一方式中,中空结构的正极活性物质 60a 和开孔中空结构的正极活性物质 60b 的平均硬度,大约为 0.5MPa 以上。在此,所谓平均硬度,是指通过使用直径 $50\ \mu\text{m}$ 的平面金刚石压头以负荷速度 $0.5\text{mN}/\text{秒} \sim 3\text{mN}/\text{秒}$ 的条件进行的动态硬度测定得到的值。这样,如图 8 和图 9 所示的中空结构且平均硬度高(换言之是形状维持性高)的活性物质粒子,能够是给予稳定地发挥更高性能的电池的活性物质粒子。因此,例如能够有助于构建即使进行充放电循环(特别是包含低温高速率下的充放电在内的充放电循环)电阻的上升也少的锂二次电池。

[0131] 另外,该中空结构的正极活性物质 60a 和开孔中空结构的正极活性物质 60b,也可以是含有镍作为构成元素的层状结构的锂过渡金属氧化物。再者,中空结构的正极活性物质 60a 和开孔中空结构的正极活性物质 60b,也可以是含有镍、钴和锰作为构成元素的层状结构的锂过渡金属氧化物。

[0132] 另外,该中空结构的正极活性物质 60a 和开孔中空结构的正极活性物质 60b,例如,平均粒径优选为大约 $3\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 左右的范围。再者,开孔中空结构的正极活性物质 60b 的贯通孔 68 的平均开口尺寸,优选为正极活性物质 60b 的平均粒径的 $1/2$ 以下。该正极活性物质 60b,因为上述平均开口尺寸处于适当的范围,所以能够适当地发挥由具有开孔中空结构所带来的电池性能提高效果,并且容易地确保期望的平均硬度。因此,能够更稳定地发挥良好的电池性能。

[0133] 另外,该中空结构的正极活性物质 60a 和开孔中空结构的正极活性物质 60b,由于中空部 62 形成于二次粒子 64 中,因此能够将正极活性物质的 DBP 吸收量调整为 $30 \sim 50$ ($\text{ml}/100\text{g}$)。因此,在增大了剩余电解液量/电极体内电解液量比(A/B)的电池中,能够使低温高速率循环特性良好。

[0134] 以上,作为锂二次电池的正极活性物质层 14 中含有的正极活性物质,列举了适当的正极活性物质的一例,但作为本发明涉及的锂二次电池的正极活性物质,不被上述特别限定。

[0135] 以上,通过优选的实施方式说明了本发明,但这样的记述不是限定事项,当然可以进行各种的改变。

[0136] 在此公开的任一种非水电解液二次电池,与高温下的充放电循环相伴的容量劣化少,并且与低温下的高速率充放电循环相伴的电阻上升也被很好地抑制,因此具备作为搭载于车辆的非水电解液二次电池适宜的性能。因此若采用本发明,如图 10 所示,可提供具备在此公开的非水电解液二次电池 100 的车辆 1。特别是,可以提供具备该电池作为动力源(典型的是混合动力车辆或电动车辆的动力源)的车辆(例如汽车)。

[0137] 另外,作为在此公开的技术优选的应用对象,可例示:设想可在包含 50A 以上(例如 50A ~ 250A),进而为 100A 以上(例如 100A ~ 200A)的高速率充放电的充放电循环中使用的非水电解液二次电池;设想在理论容量为 1Ah 以上(进而为 3Ah 以上)的大容量型且包含 10C 以上(例如 10C ~ 50C)进而为 20C 以上(例如 20C ~ 40C)的高速率充放电的充放电循环中使用的非水电解液二次电池等。

[0138] 产业上的利用可能性

[0139] 根据本发明的构成,能够提供高温下的充放电循环特性优异,并且低温下的高速率充放电循环特性也优异的非水电解液二次电池。

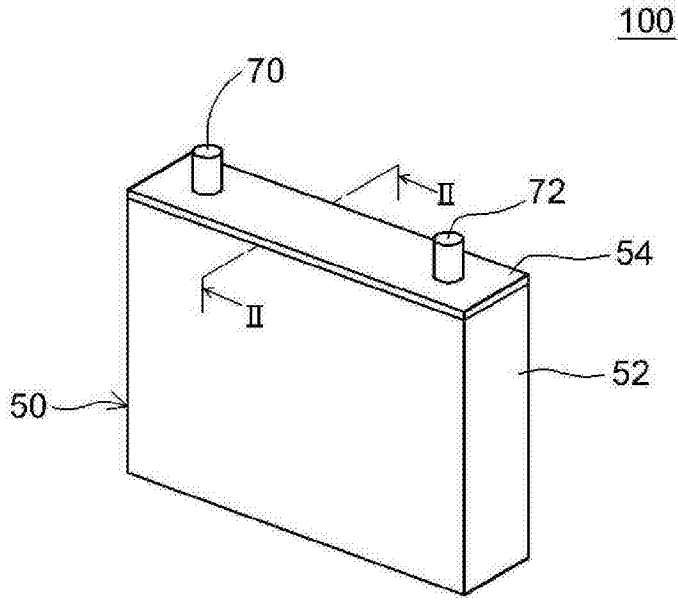


图 1

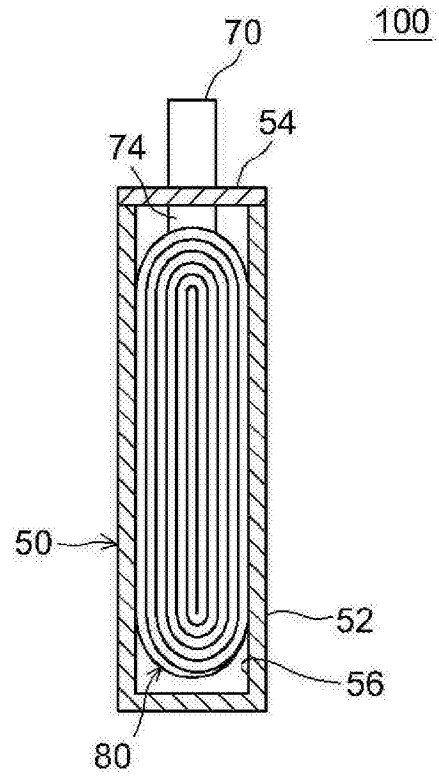


图 2

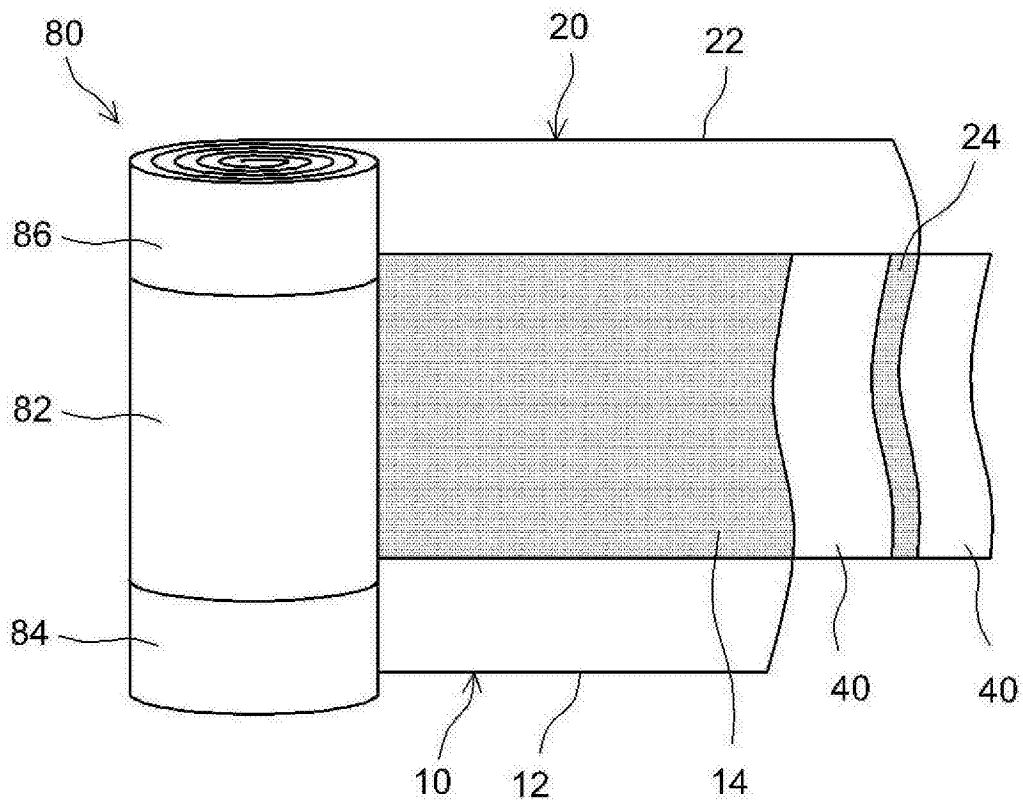


图 3

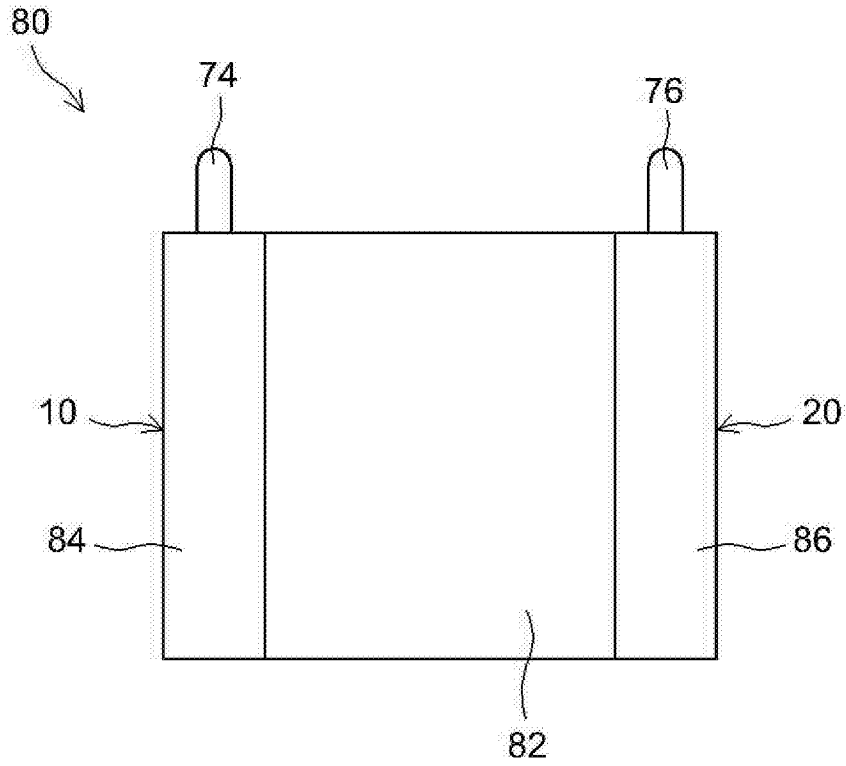


图 4

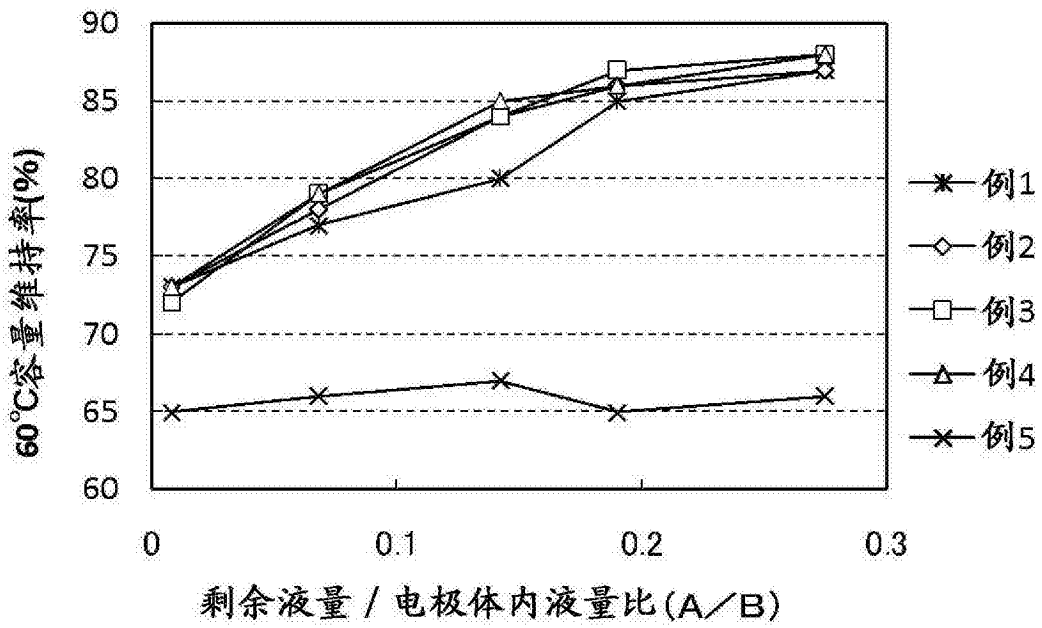


图 5

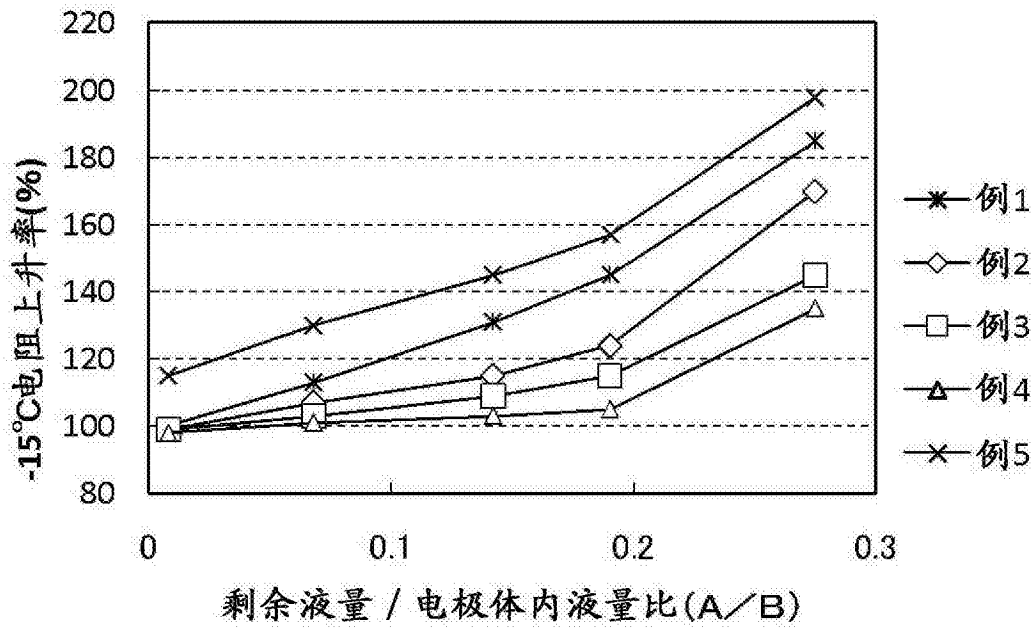


图 6

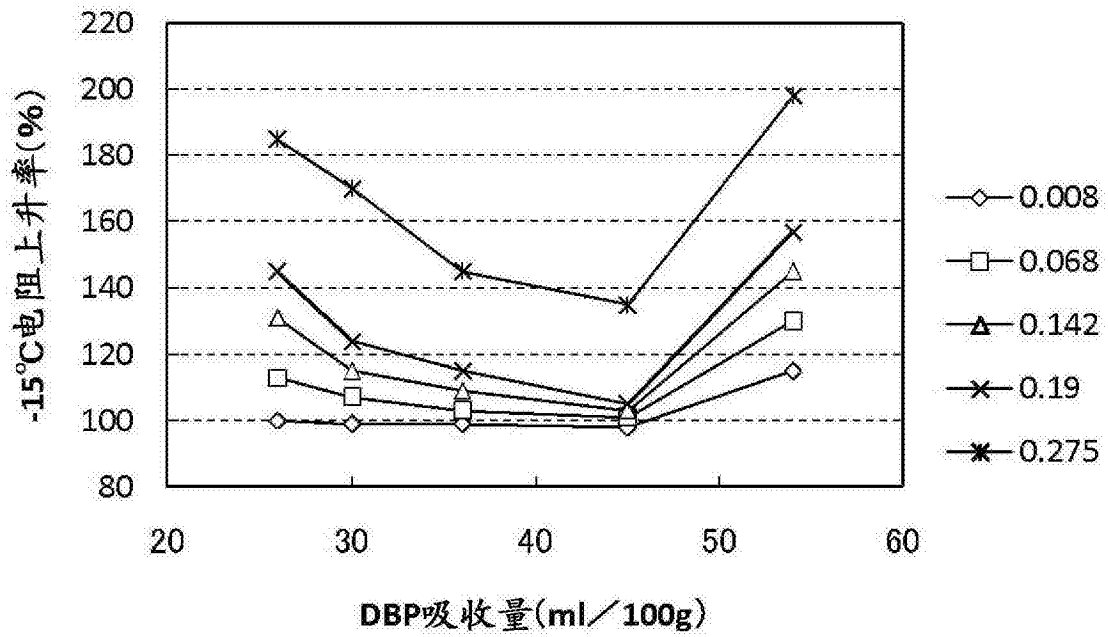


图 7

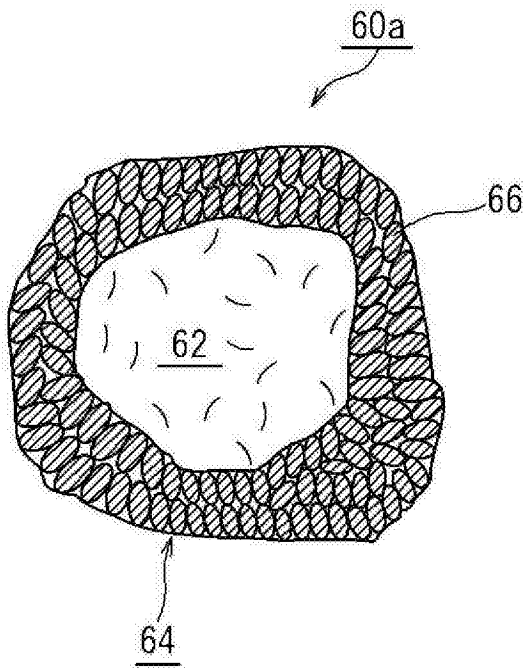


图 8

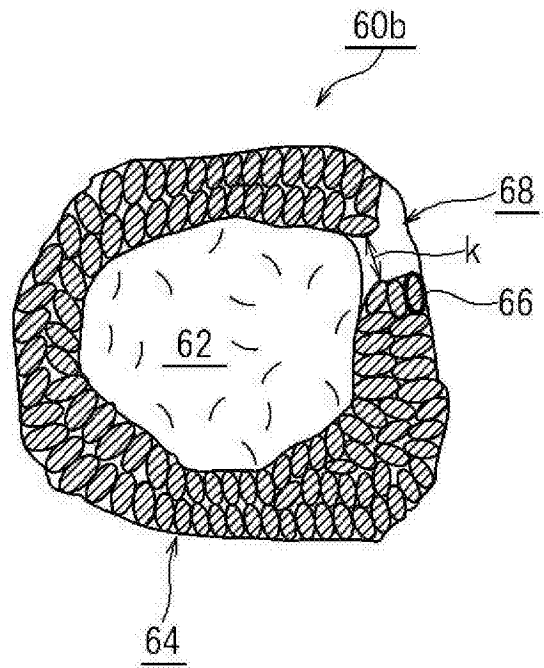


图 9

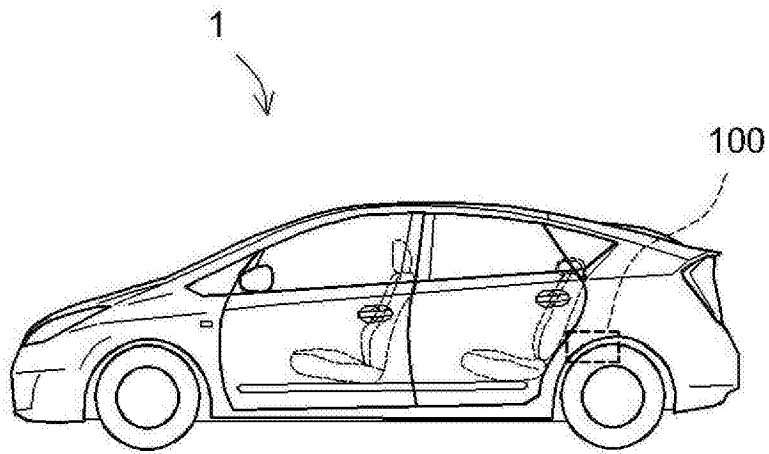


图 10