



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115968356 B

(45) 授权公告日 2024. 09. 06

(21) 申请号 202180051781.5

(22) 申请日 2021.08.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115968356 A

(43) 申请公布日 2023.04.14

(30) 优先权数据
2020-149324 2020.09.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.02.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/031277 2021.08.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/050158 JA 2022.03.10

(73) 专利权人 松下新能源株式会社
地址 日本国大阪府

(72) 发明人 前川正宪 石川贵之 长田薰

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
专利代理师 蒋亭

(51) Int.Cl.
H01M 4/525 (2006.01)
H01M 4/505 (2006.01)
H01M 4/131 (2006.01)
C01G 53/04 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 102714313 A, 2012.10.03
CN 105914367 A, 2016.08.31

审查员 李墨影

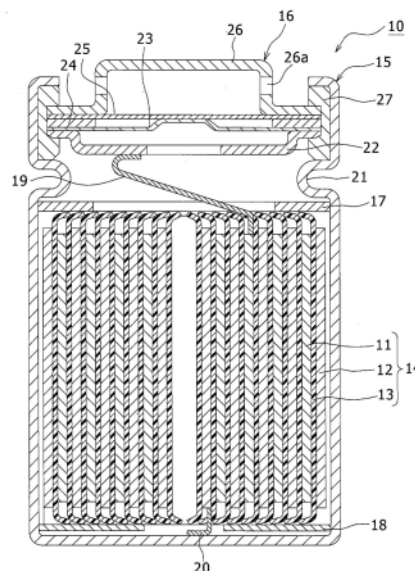
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池用正极活性物质以及非水电解质二次电池

(57) 摘要

本发明的目的在于,提供一种兼顾电池容量及循环使用特性的非水电解质二次电池用正极活性物质。作为本发明的一个方式的非水电解质二次电池用正极活性物质包含通式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{X}_e\text{O}_f$ (式中, $0.9 \leq a \leq 1.2, 0.88 \leq b \leq 0.96, 0 \leq c \leq 0.12, 0 \leq d \leq 0.12, 0 \leq e \leq 0.1, 1.9 \leq f \leq 2.1, b+c+d=1, X$ 为选自 Mn、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、W、B 中的至少 1 种元素) 所示的锂过渡金属复合氧化物, 锂过渡金属复合氧化物的细孔直径 $0.3 \mu\text{m}$ 以下的细孔容积为 $6 \times 10^{-4} \sim 50 \times 10^{-4} \text{mL/g}$ 并且平均体积粒径处的粒子破坏强度为 120MPa 以上。



1. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质,

其包含通式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{X}_e\text{O}_f$ 所示的锂过渡金属复合氧化物,式中, $0.9 \leq a \leq 1.2$, $0.88 \leq b \leq 0.96$, $0 \leq c \leq 0.12$, $0 \leq d \leq 0.12$, $0 \leq e \leq 0.1$, $1.9 \leq f \leq 2.1$, $b+c+d=1$, X为选自Mn、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、W、B中的至少1种元素,

所述锂过渡金属复合氧化物包含初级粒子凝聚而形成的二次粒子,所述锂过渡金属复合氧化物的细孔直径 $0.3\mu\text{m}$ 以下的细孔容积为 $6 \times 10^{-4}\text{mL/g} \sim 50 \times 10^{-4}\text{mL/g}$ 并且平均体积粒径处的粒子破坏强度为120MPa以上。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,所述X附着于所述二次粒子的表面或所述初级粒子的表面。

3. 一种非水电解质二次电池,其具备包含权利要求1或2所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的正极、负极和非水电解质。

4. 根据权利要求3所述的非水电解质二次电池,其中,所述正极具有正极芯体和形成于所述正极芯体的表面的正极合剂层,所述正极合剂层的空隙率为25体积%以下。

5. 根据权利要求4所述的非水电解质二次电池,其中,所述正极合剂层的空隙率为22体积%以下。

非水电解质二次电池用正极活性物质以及非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解质二次电池用正极活性物质以及非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 为了适应高容量的电池,正在广泛地使用镍酸锂系的正极活性物质。专利文献1中公开过如下的技术:通过使用平均压坏强度(粒子破坏强度)为15~100MPa的镍酸锂系的正极活性物质,将电解液与正极活性物质的接触面积调节为一定范围内,从而提高电池的循环使用特性和输出特性。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2007-257985号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 近年来,从高容量化的观点出发,镍酸锂中的Ni含量在变高。根据本发明人等的研究发现了:在高Ni含量的镍酸锂系中,即使是专利文献1中公开的物性的正极活性物质,也有电池容量及循环使用特性降低的情况。专利文献1在兼顾电池的电池容量及循环使用特性的方面仍有改良的余地。

[0008] 因而,本发明的目的在于,提供有助于兼顾电池容量及循环使用特性的非水电解质二次电池用正极活性物质。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 作为本发明的一个方式的非水电解质二次电池用正极活性物质的特征在于,包含通式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{X}_e\text{O}_f$ (式中, $0.9 \leq a \leq 1.2$, $0.88 \leq b \leq 0.96$, $0 \leq c \leq 0.12$, $0 \leq d \leq 0.12$, $0 \leq e \leq 0.1$, $1.9 \leq f \leq 2.1$, $b+c+d=1$,X为选自Mn、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、W、B中的至少1种元素)所示的锂过渡金属复合氧化物,锂过渡金属复合氧化物的细孔直径 $0.3\mu\text{m}$ 以下的细孔容积为 $6 \times 10^{-4} \sim 50 \times 10^{-4} \text{mL/g}$ 并且平均体积粒径处的粒子破坏强度为120MPa以上。

[0011] 作为本发明的一个方式的非水电解质二次电池的特征在于,具备包含上述非水电解质二次电池用正极活性物质的正极、负极和非水电解质。

[0012] 发明效果

[0013] 根据本发明的一个方式,能够获得兼顾了电池容量及循环使用特性的二次电池。

附图说明

[0014] 图1是作为实施方式的一例的圆筒形的二次电池的纵向剖视图。

具体实施方式

[0015] 以下,对本发明的非水电解质二次电池的实施方式的一例进行详细说明。以下,例示出将卷绕型的电极体收容于圆筒形的外包装体中的圆筒形电池,然而电极体并不限定于卷绕型,也可以是将多个正极与多个负极夹隔着间隔件交替地逐片层叠而成的层叠型。另外,外包装体并不限定于圆筒形,例如也可以是方形、纽扣形等,也可以是由包含金属层及树脂层的层压片构成的软包(pouch)型。

[0016] 图1是作为实施方式的一例的圆筒形的二次电池10的纵向剖视图。图1所示的二次电池10在外包装体15中收容有电极体14及非水电解质(未图示)。电极体14具有将正极11及负极12夹隔着间隔件13卷绕而成的卷绕型的结构。需要说明的是,以下为了说明的方便,将封口体16侧设为“上”、将外包装体15的底部侧设为“下”而进行说明。

[0017] 通过将外包装体15的开口端部用封口体16封堵而将二次电池10的内部密闭。在电极体14的上下分别设有绝缘板17、18。正极引线19穿过绝缘板17的贯穿孔后向上方延伸,焊接于作为封口体16的底板的滤片22的下表面。二次电池10中,与滤片22电连接的作为封口体16的顶板的帽26成为正极端子。另一方面,负极引线20穿过绝缘板18的贯穿孔后向外包装体15的底部侧延伸,焊接于外包装体15的底部内表面。二次电池10中,外包装体15成为负极端子。需要说明的是,在负极引线20设于终端部的情况下,负极引线20穿过绝缘板18的外侧向外包装体15的底部侧延伸,焊接于外包装体15的底部内表面。

[0018] 外包装体15例如为有底的圆筒形状的金属制外包装罐。在外包装体15与封口体16之间设有衬垫27,确保二次电池10的内部的密闭性。外包装体15具有例如从外侧冲压侧面部而形成的、支承封口体16的开槽部21。开槽部21优选沿着外包装体15的圆周方向以环状形成,利用其上表面夹隔着衬垫27支承封口体16。

[0019] 封口体16具有从电极体14侧起依次层叠的滤片22、下阀体23、绝缘构件24、上阀体25以及帽26。构成封口体16的各构件例如具有圆板形状或环形,除去绝缘构件24以外的各构件相互电连接。下阀体23与上阀体25在各自的中央部相互连接,在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件24。若因异常放热而使电池的内压升高,则例如下阀体23断裂,由此使上阀体25向帽26侧鼓胀而脱离下阀体23,从而阻断两者的电连接。若内压进一步升高,则上阀体25断裂,从帽26的开口部26a排出气体。

[0020] 以下,对构成二次电池10的正极11、负极12、间隔件13及非水电解质、特别是对构成正极11的正极合剂层中含有的正极活性物质进行详细说明。

[0021] [正极]

[0022] 正极具有正极芯体和形成于正极芯体上的正极合剂层。正极芯体可以使用铝等在正极的电位范围中稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的膜等。正极合剂层例如包含正极活性物质、粘结剂、导电剂等。正极合剂层例如可以通过将包含正极活性物质、导电剂、粘结剂等正极合剂浆料涂布于正极芯体上并干燥而形成涂膜后、压缩该涂膜来制作。

[0023] 正极合剂层的空隙率优选为25体积%以下,更优选为22体积%以下。若正极合剂层的空隙率为25体积%以下,则本实施方式的效果更加显著。正极合剂层的空隙率的下限值例如可以设为16体积%。正极合剂层的空隙率可以根据正极合剂层的体积密度和正极合剂层中含有的正极活性物质、导电剂、粘结剂等各成分的真密度及含有率(相对于正极合剂层的总质量而言的各成分的质量的比例)依照下式算出。通过调整正极合剂层的压缩率,能

够改变正极合剂层的体积密度,因此能够改变正极合剂层的空隙率。

[0024] 正极合剂层的空隙率=1-(各成分的(含有率/真密度)的总和×正极合剂层的体积密度)

[0025] 作为正极合剂层中含有的导电剂,例如可以举出炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、石墨等碳系粒子等。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0026] 作为正极合剂层中含有的粘结剂,例如可以举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVdF)等氟系树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂等。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0027] 正极合剂层中含有的正极活性物质包含通式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{X}_e\text{O}_f$ (式中, $0.9 \leq a \leq 1.2$, $0.88 \leq b \leq 0.96$, $0 \leq c \leq 0.12$, $0 \leq d \leq 0.12$, $0 \leq e \leq 0.1$, $1.9 \leq f \leq 2.1$, $b+c+d=1$,X为选自Mn、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、W、B中的至少1种元素)所示的锂过渡金属复合氧化物。锂过渡金属复合氧化物中含有的金属元素的摩尔分数例如可以利用感应耦合高频等离子体发光分光分析(ICP-AES)测定。需要说明的是,在不损害本发明的目的的范围中,在正极活性物质中可以包含上述的通式所示的以外的锂过渡金属复合氧化物、或者其他的化合物。

[0028] 表示锂过渡金属复合氧化物中的Li的比例的a满足 $0.9 \leq a \leq 1.2$,优选满足 $0.95 \leq a \leq 1.05$ 。在小于0.9的情况下,与a满足上述范围的情况相比,有电池容量降低的情况。在大于1.2的情况下,与a满足上述范围的情况相比,有导致充放电循环使用特性的降低的情况。

[0029] 表示锂过渡金属复合氧化物中的相对于除去Li及X以外的金属元素的总摩尔数而言的Ni的比例的b满足 $0.88 \leq b \leq 0.96$,优选满足 $0.88 \leq b \leq 0.92$ 。通过将b设为0.88以上,能够获得高容量的电池。另外,通过将a设为0.96以下,能够适量包含Co、Al等其他元素。

[0030] 表示锂过渡金属复合氧化物中的相对于除去Li及X以外的金属元素的总摩尔数而言的Co的比例的c满足 $0 \leq c \leq 0.12$,优选满足 $0.01 \leq c \leq 0.07$ 。

[0031] 表示锂过渡金属复合氧化物中的相对于除去Li及X以外的金属元素的总摩尔数而言的Al的比例的d满足 $0 \leq d \leq 0.12$,更优选满足 $0.01 \leq d \leq 0.09$ 。Al在充放电中也不会产生氧化数变化,因此可以认为,通过在过渡金属层中含有Al,过渡金属层的结构会稳定化。

[0032] 锂过渡金属复合氧化物优选含有Ni、Co以及Al。通过使用Ni-Co-Al系的锂过渡金属复合氧化物,能够在使电池为高容量的同时,抑制Ni进入到Li的位置的阳离子混排。

[0033] 表示锂过渡金属复合氧化物中的X(X为选自Mn、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、W、B中的至少1种元素)的比例的e优选满足 $0 \leq e \leq 0.1$,更优选满足 $0.0001 \leq e \leq 0.01$ 。

[0034] 锂过渡金属复合氧化物是初级粒子发生凝聚而形成的二次粒子。锂过渡金属复合氧化物的平均体积粒径优选为 $3\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$,更优选为 $5\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$,特别优选为 $7\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 。平均体积粒径是指在体积基准的粒度分布中频率的累积从粒径小的一方起达到50%的粒径(D50),也被称作中位直径。锂过渡金属复合氧化物的二次粒子的粒度分布可以使用激光衍射式的粒度分布测定装置(例如Microtrac BEL株式会社制、MT3000II)、并以水作为分散介质来测定。另外,构成二次粒子的初级粒子的粒径例如为 $0.05\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 。初级粒子的粒径可以在利用扫描型电子显微镜(SEM)观察的粒子图像中作为外接圆的直径来测定。

[0035] X(X为选自Mn、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Mo、W、B中的至少1种元素)在锂过渡

金属复合氧化物中,可以附着于二次粒子的表面、或初级粒子的表面。X可以在二次粒子的表面或初级粒子的表面以含有X的化合物的状态存在。需要说明的是,X的一部分可以固溶于锂过渡金属复合氧化物中。

[0036] 锂过渡金属复合氧化物的细孔直径 $0.3\mu\text{m}$ 以下的细孔容积为 $6 \times 10^{-4} \sim 50 \times 10^{-4} \text{mL/g}$ 。在该范围外,无法兼顾电池容量和循环使用特性。细孔容积可以利用使用了压汞仪(例如Micromeritics公司制、AutoPore IV9510型)的压汞法来测定。在所得的细孔分布中,对细孔直径为 $0 \sim 0.3\mu\text{m}$ 的细孔的容积进行累计而算出。

[0037] 锂过渡金属复合氧化物的平均体积粒径处的粒子破坏强度为120MPa以上。若粒子破坏强度小于120MPa,则无法兼顾电池容量和循环使用特性。粒子破坏强度的上限值例如可以设为300MPa。粒子破坏强度可以使用微小压缩试验机(例如岛津制作所公司制MCT-211)算出。对1个平均体积粒径的锂过渡金属复合氧化物,用尖端为 $\phi 50\mu\text{m}$ 的平面的上部加压压头在负载速度 2.7mN/秒 的条件下施加载荷,测定锂过渡金属复合氧化物被破坏时的破坏载荷。对10个平均体积粒径的锂过渡金属复合氧化物利用同样的方法测定破坏载荷,将其平均值设为粒子破坏强度。

[0038] 下面,对锂过渡金属复合氧化物的制造方法的一例进行说明。

[0039] 正极活性物质的制造方法包括获得包含Ni及任意的金属元素的复合氧化物的第1工序和将第1工序中得到的复合氧化物与其他原料混合、烧成而得到锂过渡金属复合氧化物的第2工序。

[0040] 在第1工序中,一边搅拌包含Ni及任意的金属元素(Co、Al等)的金属盐的溶液,一边滴加氢氧化钠等碱溶液,将pH向碱侧(例如 $8.5 \sim 12.5$)调整,由此使包含Ni及任意的金属元素的复合氢氧化物析出(共沉淀),对该复合氢氧化物进行预烧成,由此可以获得包含Ni及任意的金属元素的复合氧化物。在预烧成中,通过降低温度、缩短时间而有细孔直径 $0.3\mu\text{m}$ 以下的细孔容积变大的趋势。

[0041] 在第2工序中,首先,将第1工序中得到的复合氧化物、Li原料和X原料混合,得到混合物。复合氧化物与Li原料与X原料的混合比例只要以使最终得到的Li过渡金属氧化物中的各元素达到所期望的比例的方式恰当地确定即可。作为Li原料,例如可以举出 Li_2CO_3 、 LiOH 、 Li_2O_2 、 Li_2O 、 LiNO_3 、 LiNO_2 、 Li_2SO_4 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 LiH 、 LiF 等。作为X原料,例如可以举出包含X的氧化物、氢氧化物、硫酸盐、硝酸盐等。然后,在氧气氛下对混合物进行正式烧成,可以得到本实施方式的锂过渡金属复合氧化物。在正式烧成中,通过提高温度、延长时间而有粒子破坏强度变大的趋势。需要说明的是,可以利用湿式法或干式法使X附着于第2工序中没有混合X原料的锂过渡金属复合氧化物。另外,第2工序中得到的锂过渡金属复合氧化物粉末可以被水洗。

[0042] [负极]

[0043] 负极具备例如金属箔等负极芯体和形成于负极芯体上的负极合剂层。负极芯体可以使用铜等在负极的电位范围中稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的膜等。负极合剂层包含负极活性物质,此外还适合包含增稠剂、粘结剂等。负极合剂层例如可以通过将包含负极活性物质、增稠剂、粘结剂等负极合剂浆料涂布于负极芯体上并进行干燥而形成涂膜后、对该涂膜进行压缩来制作。

[0044] 可以使用能够进行锂离子的吸留、释放的碳材料作为负极活性物质,除了可以使

用石墨以外,还可以使用难石墨性碳、易石墨性碳、纤维状碳、焦炭及炭黑等。此外,可以使用硅、锡及以它们为主的合金、氧化物作为非碳系材料。

[0045] 虽然也可以与正极的情况同样地使用PTFE等作为粘结剂,然而也可以使用苯乙烯-丁二烯共聚物(SBR)或其改性物等。可以使用羧甲基纤维素(CMC)等作为增稠剂。

[0046] [间隔件]

[0047] 间隔件13例如可以使用具有离子透过性及绝缘性的多孔性片等。作为多孔性片的具体例,可以举出微多孔膜、织布、无纺布等。作为间隔件的材质,适合为聚乙烯、聚丙烯等烯烃系树脂、纤维素等。间隔件13也可以为具有纤维素纤维层及烯烃系树脂等热塑性树脂纤维层的层叠体。另外,也可以是包含聚乙烯层及聚丙烯层的多层间隔件,也可以使用在间隔件13的表面涂布有芳族聚酰胺系树脂、陶瓷等材料的间隔件。

[0048] [非水电解质]

[0049] 非水电解质包含非水溶剂和溶解于非水溶剂中的电解质盐。非水电解质并不限定于液体电解质(电解液),也可以是使用了凝胶状聚合物等的固体电解质。非水溶剂例如可以使用酯类、醚类、乙腈等腈类、二甲基甲酰胺等酰胺类以及它们的2种以上的混合溶剂等。非水溶剂可以含有将这些溶剂的氢的至少一部分用氟等卤素原子取代了的卤素取代物。

[0050] 作为上述酯类的例子,可以举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯等环状碳酸酯,碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸甲基异丙酯等链状碳酸酯, γ -丁内酯、 γ -戊内酯等环状羧酸酯,乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯等链状羧酸酯等。

[0051] 作为上述醚类的例子,可以举出1,3-二氧杂环戊烷、4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、1,3,5-三噁烷、呋喃、2-甲基呋喃、1,8-桉树脑、冠醚等环状醚,1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二己醚、乙基乙基醚、丁基乙基醚、甲基苯醚、乙基苯醚、丁基苯醚、戊基苯醚、甲氧基甲苯、苄基乙醚、二苯醚、二苄醚、邻二甲氧基苯、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、1,1-二甲氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、三乙二醇二甲基醚、四乙二醇二甲基醚等链状醚类等。

[0052] 作为上述卤素取代物,优选使用氟代碳酸亚乙酯(FEC)等氟代环状碳酸酯、氟代链状碳酸酯、氟丙酸甲酯(FMP)等氟代链状羧酸酯等。

[0053] 电解质盐优选为锂盐。作为锂盐的例子,可以举出 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n 为1或2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、氯硼烷锂、低级脂肪族羧酸锂、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等硼酸盐类, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ ($1, m$ 为1以上的整数)等酰亚胺盐类等。锂盐可以使用这些物质的单独1种,也可以混合使用多种。它们当中,从离子传导性、电化学的稳定性等观点出发,优选使用 LiPF_6 。锂盐的浓度优选设为每1L溶剂中0.8~1.8mol。

[0054] 实施例

[0055] 以下,利用实施例对本发明进行进一步说明,然而本发明并不限定于这些实施例。

[0056] <实施例1>

[0057] [正极活性物质的制作]

[0058] 对利用共沉淀法得到的以 $[\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.05}](\text{OH})_2$ 表示的复合氢氧化物进行预烧

成,得到复合氧化物($\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) (第1工序)。按照上述复合氧化物的Ni、Co以及Al的总量与Li的摩尔比成为1:1.02的方式,混合氢氧化锂(LiOH),对该混合物在氧气氛下进行正式烧成而得到实施例1的正极活性物质(第2工序)。需要说明的是,在以下的实施例、比较例中,预烧成及正式烧成的温度以实施例1的预烧成及正式烧成的条件作为基准,将实施例1的条件设为0,依照温度由高到低的顺序以“+1”、“0(基准)”、“-1”、“-2”、“-3”的相对评价表示。另外,预烧成及正式烧成的时间以实施例1的预烧成及正式烧成的条件作为基准,将实施例1的条件设为0,依照时间由长到短的顺序以“+2”、“+1”、“0(基准)”、“-1”、“-2”的相对评价表示。

[0059] 对于实施例1的正极活性物质的组成,利用ICP发光分光分析装置(Thermo Fisher Scientific公司制、商品名“iCAP6300”)的分析的结果为 $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。另外,实施例1的正极活性物质是平均体积粒径为 $11\mu\text{m}$ 的二次粒子、并且细孔直径 $0.3\mu\text{m}$ 以下的细孔容积为 $33 \times 10^{-4}\text{mL/g}$ 、平均体积粒径处的粒子破坏强度为120MPa。

[0060] [正极的制作]

[0061] 将上述正极活性物质100质量份、作为导电剂的乙炔黑(AB)1质量份和作为粘结剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)0.9质量份混合,再加入适量N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),由此制备出正极合剂浆料。然后,将该正极合剂浆料涂布于由铝箔制成的正极芯体的两面,将涂膜干燥后,使用辊压缩涂膜,使得正极合剂层的空隙率为25%。之后,切割为给定的电极尺寸,得到在正极芯体的两面形成有正极合剂层正极。需要说明的是,在正极的一部分设置露出了正极芯体的表面的露出部。

[0062] [负极的制作]

[0063] 将作为负极活性物质的石墨粉末90质量份、氧化硅5质量份、作为增稠剂的羧甲基纤维素(CMC)3质量份和作为粘结剂的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)2质量份混合,再加入适量水,由此制备出负极合剂浆料。将该负极合剂浆料涂布于由铜箔制成的负极芯体的两面,使涂膜干燥后,使用辊压缩涂膜,切割为给定的电极尺寸,得到在负极芯体的两面形成有负极合剂层的负极。需要说明的是,在负极的一部分设置露出了负极芯体的表面的露出部。

[0064] [非水电解质的制备]

[0065] 将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)以30:70的体积比混合。相对于该混合溶剂,添加六氟化磷酸锂(LiPF_6),使之达到1摩尔/升的浓度,制备出非水电解质。

[0066] [电池的制作]

[0067] 分别在上述正极的露出部安装铝引线,在上述负极的露出部安装镍引线,夹隔着聚乙烯制微多孔膜的间隔件将正极和负极卷绕成螺旋状而制作出卷绕型电极体。将该电极体收容于 $\phi 21\text{mm}$ 、高度70mm的圆筒形的外包装体内,注入上述非水电解质后,将外包装体的开口部用封口体密封而制作出圆筒形的电池。

[0068] [正极活性物质的比容量的评价]

[0069] 对上述电池在 25°C 的温度环境下以0.3C的恒电流进行充电,直至电池电压为4.2V为止,以4.2V的恒电压进行充电,直至电流值为0.02C为止。之后,以0.3C的恒电流进行放电,直至电池电压为2.5V为止,再以0.02C的恒电流进行放电,直至电池电压为2.5V为止。将该充放电循环实施2个循环,第2个循环的放电容量除以正极活性物质的质量,将由此算出的值设为正极活性物质的比容量。

[0070] [容量保持率的评价]

[0071] 对上述电池进行下述循环试验。求出循环试验的第1个循环的放电容量和第300个循环的放电容量,利用下式算出容量保持率。

[0072] 容量保持率(%) = (第300个循环的放电容量 ÷ 第1个循环的放电容量) × 100

[0073] <循环试验>

[0074] 对电池在25℃的温度环境下以0.3C的恒电流进行充电,直至电池电压为4.2V为止,以4.2V的恒电压进行充电,直至电流值为0.02C为止。之后,以0.3C的恒电流进行放电,直至电池电压为2.5V为止。将该充放电循环重复进行300个循环。

[0075] <实施例2~5、比较例1~8>

[0076] 除了在正极活性物质的制作中使预烧成及正式烧成的条件(温度、时间)为表1所示的条件、在正极的制作中使正极合剂层的空隙率为表1所示的值以外,与实施例1同样地制作电池并进行评价。需要说明的是,在实施例2~5及比较例1~8中,正极活性物质的平均体积粒径均与实施例1同样地为11μm。另外,对于实施例2~5及比较例1~8的正极活性物质的组成,利用ICP发光分光分析装置的分析的结果与实施例1同样地为 $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0077] 将实施例1~5及比较例1~8的各电池的评价结果表示于表1中。在表1中,实施例及比较例的结果以将比较例1的电池的正极活性物质的比容量及容量保持率设为100时的相对值表示。另外,在表1中,在表示出上述的预烧成及正式烧成的条件、正极合剂层的空隙率以外,还同时表示出细孔直径0.3μm以下的细孔容积以及平均体积粒径处的粒子破坏强度。

[0078] [表1]

[0079]

	正极活性物质						正合剂层 空隙率 (%)	评价结果	
	预烧成条件		正式烧成条件		细孔容积 (mL/g)	粒子破坏强度 (MPa)		正极活性物质 的比容量	容量保持率
	温度	时间	温度	时间					
实施例 1	0	0	0	0	33×10^{-4}	120	25	102	110
实施例 2	0	0	0	0	33×10^{-4}	120	22	110	112
实施例 3	0	0	+1	+1	33×10^{-4}	190	25	102	110
实施例 4	-1	-1	0	0	50×10^{-4}	120	25	102	108
实施例 5	+1	+1	0	0	6×10^{-4}	120	25	102	110
比较例 1	-2	-1	-1	0	59×10^{-4}	80	25	100	100
比较例 2	-2	-1	-1	0	59×10^{-4}	80	22	93	101
比较例 3	-3	-2	-1	0	81×10^{-4}	80	25	100	90
比较例 4	-2	-1	0	0	59×10^{-4}	120	25	101	90
比较例 5	-2	-1	0	0	59×10^{-4}	120	22	102	85
比较例 6	+2	+2	0	0	1.9×10^{-4}	120	25	93	90
比较例 7	0	0	-1	0	33×10^{-4}	80	25	94	102
比较例 8	0	0	-1	0	33×10^{-4}	80	22	90	103

[0080] 根据实施例1~5的结果可知,若使用细孔直径 $0.3\mu\text{m}$ 以下的细孔容积为 $6 \times 10^{-4} \sim 50 \times 10^{-4} \text{ mL/g}$ 、并且平均体积粒径处的粒子破坏强度为120MPa以上的正极活性物质,则可以获得兼顾了电池容量及循环使用特性的电池。另一方面,不满足上述条件的比较例1~8的电池中,没有兼顾电池容量及循环使用特性。

[0081] <实施例6>

[0082] 在正极活性物质的制作的第2工序中,按照相对于复合氧化物的Ni、Co以及Al的总量,Ca的含量成为0.2摩尔%的方式,将复合氧化物与Ca(OH)₂混合,再按照Ni、Co、Al以及Ca的总量与Li的摩尔比为1:1.02的方式混合氢氧化锂(LiOH),除此以外,与实施例1同样地制作电池并进行评价。需要说明的是,正极活性物质的平均体积粒径与实施例1同样地为11 μ m。另外,对于正极活性物质的组成,利用ICP发光分光分析装置的分析的结果为LiNi_{0.91}Co_{0.04}Al_{0.05}Ca_{0.002}O₂。另外,利用透射电子显微镜(TEM)的观察的结果为,确认在正极活性物质的二次粒子或初级粒子的表面附着有Ca。

[0083] <实施例7~10>

[0084] 在正极活性物质的制作的第2工序中,取代Ca(OH)₂而按照Ti、W、Nb、B的各自的含量成为0.2摩尔%的方式分别混合TiO₂、WO₃、Nb₂O₅、B₂O₃,除此以外,与实施例6同样地制作电池并进行评价。需要说明的是,在实施例7~10中,正极活性物质的平均体积粒径均与实施例6同样地为11 μ m。另外,对于实施例7~10的正极活性物质的组成,利用ICP发光分光分析装置的分析的结果分别为LiNi_{0.91}Co_{0.04}Al_{0.05}Ti_{0.002}O₂、LiNi_{0.91}Co_{0.04}Al_{0.05}W_{0.002}O₂、LiNi_{0.91}Co_{0.04}Al_{0.05}Nb_{0.002}O₂、LiNi_{0.91}Co_{0.04}Al_{0.05}B_{0.002}O₂。另外,SEM观察的结果为,确认在实施例7~10的正极活性物质的二次粒子或初级粒子的表面分别附着有Ti、W、Nb、B。

[0085] <比较例9>

[0086] 在正极活性物质的制作的第2工序中,按照相对于复合氧化物的Ni、Co以及Al的总量,Ca的含量成为0.2摩尔%的方式混合复合氧化物与Ca(OH)₂,再按照Ni、Co、Al以及Ca的总量与Li的摩尔比为1:1.02的方式混合氢氧化锂(LiOH),除此以外,与比较例1同样地制作电池并进行评价。需要说明的是,正极活性物质的平均体积粒径与比较例1同样地为11 μ m。另外,对于正极活性物质的组成,利用ICP发光分光分析装置的分析的结果与实施例6同样地为LiNi_{0.91}Co_{0.04}Al_{0.05}Ca_{0.002}O₂。另外,SEM观察的结果为,确认在正极活性物质的二次粒子或初级粒子的表面附着有Ca。

[0087] <比较例10~13>

[0088] 在正极活性物质的制作的第2工序中,取代Ca(OH)₂而按照Ti、W、Nb、B的各自的含量成为0.2摩尔%的方式分别混合TiO₂、WO₃、Nb₂O₅、B₂O₃,除此以外,与比较例9同样地制作电池并进行评价。需要说明的是,在比较例10~13中,正极活性物质的平均体积粒径均与比较例9同样地为11 μ m。另外,对于比较例10~13的正极活性物质的组成,利用ICP发光分光分析装置的分析的结果与实施例7~10同样地分别为LiNi_{0.91}Co_{0.04}Al_{0.05}Ti_{0.002}O₂、LiNi_{0.91}Co_{0.04}Al_{0.05}W_{0.002}O₂、LiNi_{0.91}Co_{0.04}Al_{0.05}Nb_{0.002}O₂、LiNi_{0.91}Co_{0.04}Al_{0.05}B_{0.002}O₂。另外,SEM观察的结果为,确认在比较例10~13的正极活性物质的二次粒子或初级粒子的表面分别附着有Ti、W、Nb、B。

[0089] 将实施例6~10及比较例9~13的各电池的评价结果和用于比较的实施例1及比较例1的评价结果表示于表2中。在表2中,实施例6~10的结果以将包含相同的X的比较例9~13的各个电池的正极活性物质的比容量及容量保持率设为100时的相对值表示。另外,在表2中,还同时表示出细孔直径0.3 μ m以下的细孔容积、平均体积粒径处的粒子破坏强度以及正极合剂层的空隙率。

[0090] [表2]

[0091]

	正极活性物质		正极合剂层 空隙率 (%)	评价结果	
	X	细孔容积 (mL/g)		正极活性物质 的比容量	容量保持率
实施例 1	-	33×10^{-4}	25	102	110
实施例 6	Ca	33×10^{-4}	25	110	135
实施例 7	Ti	33×10^{-4}	25	110	125
实施例 8	W	33×10^{-4}	25	115	126
实施例 9	Nb	33×10^{-4}	25	120	138
实施例 10	B	33×10^{-4}	25	120	123
比较例 1	-	59×10^{-4}	25	100	100
比较例 9	Ca	59×10^{-4}	25	100	100
比较例 10	Ti	59×10^{-4}	25	100	100
比较例 11	W	59×10^{-4}	25	100	100
比较例 12	Nb	59×10^{-4}	25	100	100
比较例 13	B	59×10^{-4}	25	100	100

[0092] 在表面附着有X(Ca、Ti、W、Nb、B)的实施例6~10的正极活性物质与对应的比较例9~13的正极活性物质相比,能够大幅度提高正极活性物质的比容量及容量保持率。另一方面,在表面没有附着X的实施例1与比较例1相比虽然也能够提高正极活性物质的比容量及容量保持率,然而其提高率低于实施例6~10。由此可知,在表面附着有X的正极活性物质与在表面未附着有X的正极活性物质相比,能够提高本实施方式的效果。

[0093] 附图标记说明

[0094] 10二次电池,11正极,12负极,13间隔件,14电极体,15外包装体,16封口体,17、18绝缘板,19正极引线,20负极引线,21开槽部,22滤片,23下阀体,24绝缘构件,25上阀体,26帽,26a开口部,27衬垫。

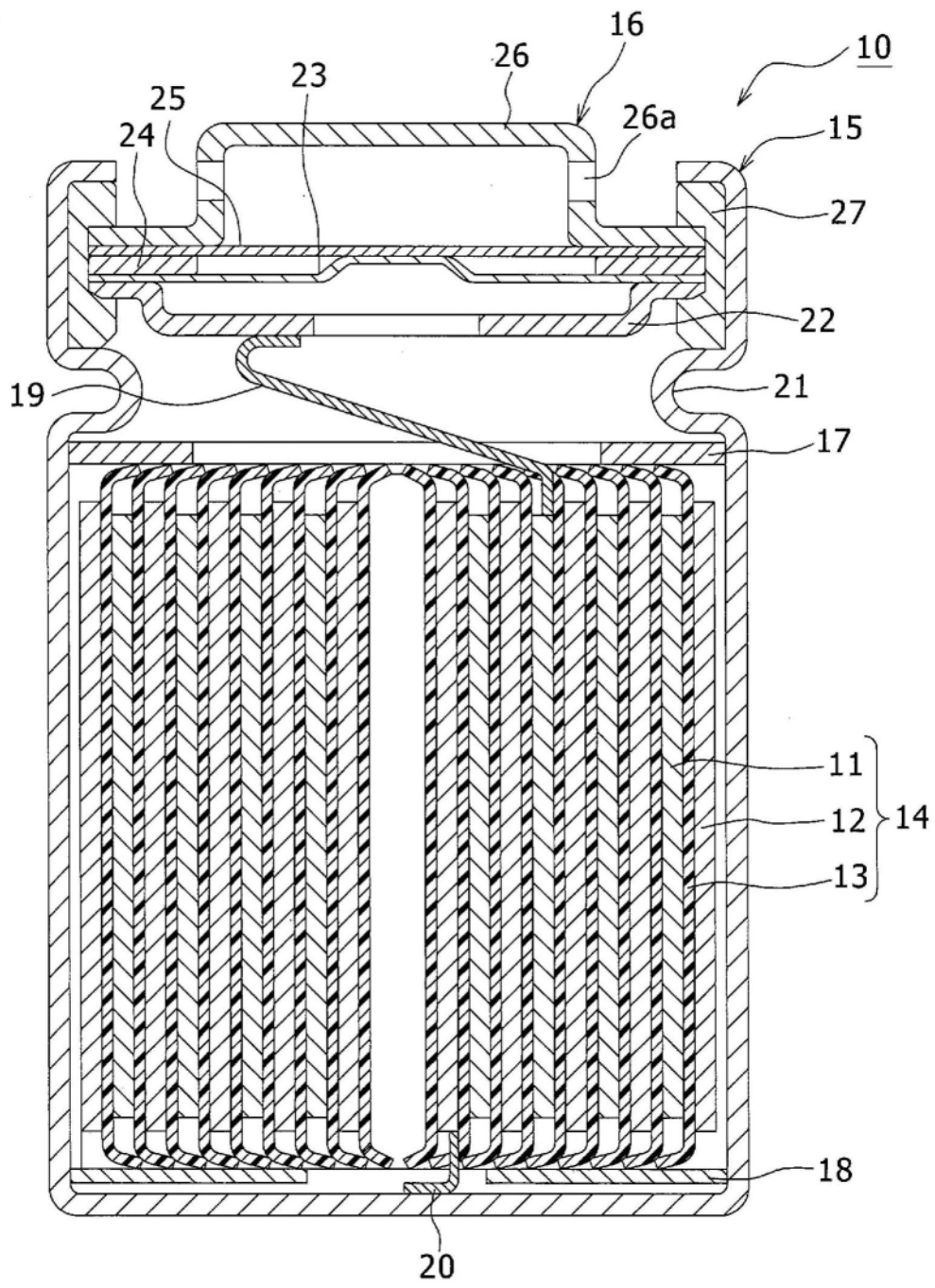


图1