



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119366001 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 24

(21) 申请号 202380047076.7

(22) 申请日 2023.06.16

(30) 优先权数据

2022-105943 2022.06.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/022391 2023.06.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/004709 JA 2024.01.04

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 齐藤元治 小笠原毅 日比野光宏

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 张志明 王磊

(51) Int.Cl.

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页 附图6页

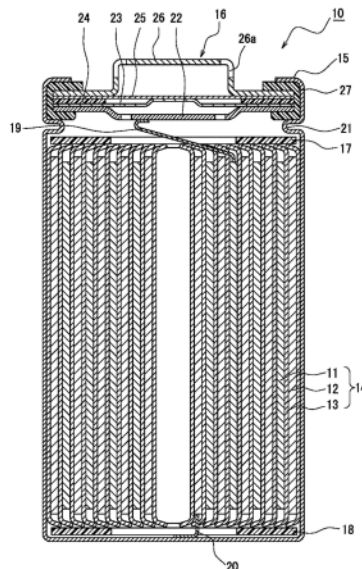
(54) 发明名称

非水电解质二次电池用正极活性物质和非水电解质二次电池

(57) 摘要

提供一种能够提高非水电解质二次电池的容量和耐久性的非水电解质二次电池用正极活性物质。该非水电解质二次电池中所含的正极活性物质包含锂过渡金属复合氧化物,该锂过渡金属复合氧化物中,相对于除Li以外的金属元素的总摩尔量,含有70摩尔%以上的Ni和Mn,锂过渡金属复合氧化物由单粒子构成,单粒子的平均粒径为 $0.65\ \mu\text{m}\sim 4\ \mu\text{m}$ ,单粒子的微晶尺寸为

**$380\text{\AA}\sim 750\text{\AA}$** 。



1. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质, 包含锂过渡金属复合氧化物, 所述锂过渡金属复合氧化物中, 相对于除Li以外的金属元素的总摩尔量, 含有70摩尔%以上的Ni和Mn, 所述锂过渡金属复合氧化物由单粒子构成, 所述单粒子的平均粒径为 $0.65\mu\text{m} \sim 4\mu\text{m}$ , 所述单粒子的微晶尺寸为 **$380\text{\AA} \sim 750\text{\AA}$** 。
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, 在将所述锂过渡金属复合氧化物的BET比表面积设为A且单位为 $\text{m}^2/\text{g}$ 、并将所述锂过渡金属复合氧化物的平均粒径设为B且单位为 $\mu\text{m}$ 时, A与B的乘积AB满足 $1.5 \leq AB \leq 6$ 。
3. 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, 在所述单粒子的表面形成有包含硼化合物的表面修饰层。
4. 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, 所述锂过渡金属复合氧化物还包含选自Ca、Sr、W、S和P中的至少一种金属元素。
5. 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, 除了所述单粒子以外, 包含所述单粒子凝集而形成的二次粒子。
6. 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, 相对于所述非水电解质二次电池用正极活性物质的总量, 包含10质量%以上的所述单粒子。
7. 一种非水电解质二次电池, 具备正极、负极和非水电解质, 所述正极包含权利要求1~6中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质。

## 非水电解质二次电池用正极活性物质和非水电解质二次电池

### 技术领域

[0001] 本公开涉及非水电解质二次电池用正极活性物质和非水电解质二次电池。

### 背景技术

[0002] 作为非水电解质二次电池的锂离子二次电池的正极活性物质,使用锂过渡金属复合氧化物。近年来,以提高耐久性为目的,对锂过渡金属复合氧化物的单粒子化进行了研究。例如,在专利文献1中,公开了平均粒径为 $2\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 、BET比表面积为 $0.15\text{m}^2/\text{g} \sim 1.9\text{m}^2/\text{g}$ 、添加了硼的NCM系的锂过渡金属复合氧化物(Ni的含有率为 $0.3 \leq \text{Ni} \leq 0.6$ )的单粒子。另外,在专利文献2中,公开了平均粒径为 $3\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 、微晶尺寸为 **$1100\text{\AA} \sim 2000\text{\AA}$** 的NCM系的锂过渡金属复合氧化物(Ni的含有率为 $0.3 \leq \text{Ni} \leq 0.6$ )的单粒子。

[0003] 在先技术文献

[0004] 专利文献1:日本特表2018-532236号公报

[0005] 专利文献2:日本特许第6850949号公报

### 发明内容

[0006] 本发明人等进行了深入研究,结果判明,即使是单粒子化的锂过渡金属复合氧化物也存在耐久性差的情况。另外,本发明人等进一步反复研究,发现在单粒子中,有时不能兼顾电池容量和耐久性。专利文献1和2没有考虑到同时实现高容量和高耐久性,还有改良的余地。

[0007] 本公开的目的是提供一种能够提高非水电解质二次电池的容量和耐久性的非水电解质二次电池用正极活性物质。

[0008] 本公开的一个技术方案的非水电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于,包含锂过渡金属复合氧化物,锂过渡金属复合氧化物中,相对于除Li以外的金属元素的总摩尔量,含有70摩尔%以上的Ni和Mn,锂过渡金属复合氧化物由单粒子构成,单粒子的平均粒径为 $0.65\mu\text{m} \sim 4\mu\text{m}$ ,单粒子的微晶尺寸为 **$380\text{\AA} \sim 750\text{\AA}$** 。

[0009] 本公开的一个技术方案的非水电解质二次电池,其特征在于,具备正极、负极和非水电解质,正极包含上述正极活性物质。

[0010] 根据本公开的一个技术方案的非水电解质二次电池用正极活性物质,能够提供高容量且耐久性提高了的非水电解质二次电池。

### 附图说明

[0011] 图1是实施方式的一个例子的非水电解质二次电池的轴向剖视图。

[0012] 图2是实施例和比较例中制作的试验单元(cell)的示意剖视图。

[0013] 图3是实施例C1的正极活性物质的粉碎前后的SEM图像。

[0014] 图4是实施例C2的正极活性物质的粉碎前后的SEM图像。

[0015] 图5是实施例C3的正极活性物质的粉碎前后的SEM图像。

[0016] 图6是比较例C4的正极活性物质的粉碎前后的SEM图像。

[0017] 图7是比较例C5的正极活性物质的粉碎前后的SEM图像。

### 具体实施方式

[0018] 近年来,随着非水电解质二次电池在车载用途和蓄电用途中的普及,越来越需要高容量且耐久性优异的非水电解质二次电池。另外,也期望非水电解质二次电池的低成本化,作为正极活性物质,优选以比较廉价的Ni和Mn为主要成分的物质。以提高耐久性为目的,对作为正极活性物质的锂过渡金属复合氧化物的单粒子化进行了研究,但关于单粒子的特性还有很多不明之处。

[0019] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现,通过使以Ni和Mn为主要成分的锂过渡金属复合氧化物的单粒子具有规定的平均粒径和微晶尺寸,能够兼顾高容量和高耐久性。

[0020] 以下,对本公开的非水电解质二次电池的实施方式的一个例子进行详细说明。以下,例示将卷绕型的电极体收纳在圆筒形的外装体中的圆筒形电池,但电极体不限于卷绕型,也可以是多个正极和多个负极隔着隔膜交替地各层叠1片而成的层叠型。外装体不限于圆筒形,例如也可以是方形、硬币形等。另外,外装体也可以是由包含金属层和树脂层的层叠片构成的袋型。另外,在本说明书中,“数值(A)~数值(B)”的记载是指数值(A)以上且数值(B)以下。

[0021] 图1是实施方式的一个例子的圆筒形的二次电池10的轴向剖视图。在图1所示的二次电池10中,电极体14和非水电解质(未示出)被收纳在外装体15中。电极体14具有将正极11和负极12隔着隔膜13卷绕而成的卷绕型结构。另外,以下为了便于说明,将封口体16侧作为“上”、将外装体15的底部侧作为“下”进行说明。

[0022] 通过用封口体16堵住外装体15的上端部,二次电池10的内部被密闭。在电极体14的上下分别设置绝缘板17、18。正极引线19穿过绝缘板17的贯通孔向上方延伸,焊接在作为封口体16的底板的过滤器22的下表面。在二次电池10中,作为与过滤器22电连接的封口体16的顶板的盖26,成为正极端子。另一方面,负极引线20穿过绝缘板18的贯通孔向外装体15的底部侧延伸,焊接在外装体15的底部内表面。在二次电池10中,外装体15成为负极端子。另外,在负极引线20设置在卷外端部的情况下,负极引线20通过绝缘板18的外侧延伸到外装体15的底部侧,焊接在外装体15的底部内表面。

[0023] 外装体15例如有底圆筒形状的金属制外装罐。在外装体15与封口体16之间设置垫片27,确保二次电池10内部的密闭性。外装体15例如具有从外侧对侧面部冲压而形成的支撑封口体16的开槽部21。开槽部21优选沿外装体15的圆周方向形成为环状,在其上表面隔着垫片27支撑封口体16。

[0024] 封口体16具有从电极体14侧起依次层叠的过滤器22、下阀体23、绝缘部件24、上阀体25和盖26。构成封口体16的各部件例如具有圆板形状或环状,除了绝缘部件24以外的各部件相互电连接。下阀体23和上阀体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部件24。当电池的内压因异常发热而上升时,例如下阀体23断裂,由此,上阀体25向盖26侧膨胀而从下阀体23离开,从而切断两者的电连接。当内压进一步上升时,上阀体25断裂,气体从盖26的开口部26a排出。

[0025] 以下,对构成电极体14的正极11、负极12、隔膜13和非水电解质,特别是对正极11进行详细说明。

[0026] [正极]

[0027] 正极11具有正极集电体和正极集电体的表面形成的正极合剂层。正极合剂层优选形成在正极集电体的两面。正极集电体可以使用铝、铝合金等在正极11的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等。正极合剂层例如含有正极活性物质、导电剂、粘结剂等。正极合剂层的厚度,例如在正极集电体的单侧为 $10\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 。正极11例如通过在正极集电体的表面涂布含有正极活性物质、导电剂和粘结剂的正极合剂浆料,使涂膜干燥后,进行压延而在正极集电体的两面形成正极合剂层来制作。

[0028] 作为正极合剂层中含有的导电剂,可以例示碳黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、碳纳米管(CNT)、石墨烯、石墨等碳系粒子。这些可以单独使用,也可以组合2种以上使用。相对于100质量份的正极活性物质,导电剂的含有率例如为0.1质量%~5.0质量%。

[0029] 作为正极合剂层中含有的粘结剂,可以例示聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)等氟树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺、丙烯酸树脂、聚烯烃等。这些树脂可以与羧甲基纤维素(CMC)或其盐等纤维素衍生物、聚环氧乙烷(PEO)等并用。相对于100质量份的正极活性物质,粘结剂的含有率例如为0.1质量%~5.0质量%。

[0030] 正极合剂层中所含的正极活性物质包含锂过渡金属复合氧化物。锂过渡金属复合氧化物由单粒子构成。正极活性物质中除了单粒子以外还可以含有由单粒子凝集而形成的二次粒子。由此,正极合剂层中的正极活性物质的充电密度增大,因此能够使二次电池10高容量化。由单粒子凝集而形成的二次粒子例如由2个~1000个单粒子凝集而形成。另外,也可以包含不是单粒子的一般的一次粒子、以及该一次粒子凝集而形成的二次粒子。另外,正极活性物质中除了锂过渡金属复合氧化物以外还可以含有 $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ 等。

[0031] 正极活性物质中的单粒子的比例以质量比计优选为10%以上,更优选为80%以上,特别优选为90%以上,实质上可以为100%。另外,锂过渡金属复合氧化物可以含有由超过100个的一次粒子凝集而成的二次粒子。

[0032] 单粒子的平均粒径为 $0.65\mu\text{m} \sim 4\mu\text{m}$ 。在本说明书中,平均粒径是指体积基准的中位粒径(D50)。D50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成为50%的粒径,也被称为中位径。正极活性物质的粒度分布可以使用激光衍射式粒度分布测定装置(例如,Microtrack Bell株式会社制,MT3000II),以水为分散介质进行测定。如果单粒子的粒径过大,则电池容量减少,或充放电效率恶化。如果单粒子的粒径过小,则会发生二次凝集,这成为电池劣化的主要原因。

[0033] 单粒子的BET比表面积例如为 $0.5\text{m}^2/\text{g} \sim 4\text{m}^2/\text{g}$ 。二次粒子由于粒子内存在空隙,因此即使粒径大,比表面积也比较大。另一方面,由于单粒子在粒子内没有空隙,因此粒径越大,BET比表面积越小。二次粒子和单粒子的粒子形状分别根据制作条件而发生各种变化,因此BET比表面积发生变化。BET比表面积的测定可以使用TriStarII3020(岛津制作所制造)在以下条件下进行测定。

[0034] 测量分数:11分(P/P0:0.05~0.3)

[0035] 热自由空间:测量

[0036] 平衡间隔:5s

[0037] 吸附分析:N<sub>2</sub>

[0038] 分析槽温度:77.3K(液化氮温度)

[0039] 冷自由空间:测量

[0040] 低压完成:无

[0041] 分析方法:BET多点法

[0042] 将锂过渡金属复合氧化物的BET比表面积设为A(m<sup>2</sup>/g)、将所述锂过渡金属复合氧化物的平均粒径设为B(μm)时,A与B的乘积AB优选满足1.5≤AB≤6。由此,二次电池10的电池容量和耐久性显著提高。粒径小的单粒子凝集而成的二次粒子有时会因晶界(粒界)破裂而导致充放电循环特性降低。粒径大的单粒子存在电池容量降低的情况。另外,如果单粒子的BET比表面积小,则与非水电解质的接触面积小,存在电池容量降低或负荷特性恶化的情况。如果单粒子的BET比表面积大,则会在正极发生气体产生等许多副反应,存在充放电循环特性降低的情况。因此,通过使平均粒径(D<sub>50</sub>)与BET比表面积的乘积在上述范围内,能够得到高容量、高耐久性且抑制了气体产生的二次电池10。

[0043] 单粒子的微晶尺寸为**380Å~750Å**。通过使单粒子具有上述的平均粒径和微晶尺寸,能够得到高容量且耐久性提高了的二次电池10。在此,微晶尺寸根据X射线衍射的X射线衍射图案的(104)面的衍射峰的半值宽度,通过由下式表示的谢勒公式算出。在下式中,s是微晶尺寸,λ是X射线的波长,B是(104)面的衍射峰的半值宽度,θ是衍射角(rad),K是谢勒常数。在本实施方式中,K为0.9。

[0044]  $s = K\lambda / B \cos\theta$

[0045] X射线衍射图案是使用粉末X射线衍射装置(理学株式会社制造,商品名“RINT-TTR”,线源Cu-Kα),在以下条件下通过粉末X射线衍射法得到的。

[0046] 测定范围:15-120°

[0047] 扫描速度:4°/分钟

[0048] 分析范围:30~120°

[0049] 背景:B样条曲线

[0050] 轮廓函数:分割型拟Voigt函数

[0051] 束缚条件:Li(3a)+Ni(3a)=1

[0052] Ni(3a)+Ni(3b)=α(α为各自的Ni含有比例)

[0053] ICSD No.:98-009-4814

[0054] 锂过渡金属复合氧化物中,相对于除Li以外的金属元素的总摩尔量,含有70摩尔%以上的Ni和Mn。由此,能够得到比较廉价、高容量的锂过渡金属复合氧化物。另外,锂过渡金属复合氧化物也可以仅由Ni和Mn构成。

[0055] 在构成锂过渡金属复合氧化物的除Li以外的金属元素中,优选最多含有Ni。锂过渡金属复合氧化物中的Ni的含有率相对于除Li以外的金属元素的总摩尔量,优选为50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上。Ni含有率的上限值可以为95摩尔%,优选为90摩尔%。

[0056] 在构成锂过渡金属复合氧化物的除Li以外的金属元素中,优选仅次于Ni而第2多地含有Mn。Mn能够使锂过渡金属复合氧化物的结晶结构稳定化。锂过渡金属复合氧化物中的Mn的含有率相对于除Li以外的金属元素的总摩尔量,例如为5摩尔%~50摩尔%。

[0057] 通过使用单粒子,即使在高的充电电位下也能够保持高的容量维持率。特别是组

成中的Ni的含有率为80%以下且Mn的含有率高的锂过渡金属复合氧化物,由于通过提高充电电位而得到高容量,因此需要具有高电位耐性的单粒子。

[0058] 可以在单粒子的表面形成含有硼化合物的表面修饰层。由此,充放电效率提高。推测硼化合物抑制电解液的分解,促进锂过渡金属复合氧化物表面的非水电解质与正极活性物质的Li离子的交换。硼化合物是指含有B(硼)的化合物。硼化合物例如是硼氧化物、硼氟化物、硼氯化物、硼硫化物。硼化合物优选为硼氧化物。硼氧化物例如有硼酸( $H_3BO_3$ )、氧化硼( $B_2O_3$ )、硼酸锂( $LiBO_2$ 、 $LiB_3O_5$ 、 $Li_2B_4O_7$ )。存在于锂过渡金属复合氧化物的表面的硼化合物可以通过低加速SEM或TEM-EDX等来确认。

[0059] 表面修饰层的厚度例如为1nm~100nm。表面修饰层中的硼化合物的量,相对于单粒子中除Li以外的金属元素的总摩尔量,例如为0.1摩尔%~7摩尔%。各元素的原子浓度可以通过X射线光电子分光法(XPS)测定。

[0060] 锂过渡金属复合氧化物可以进一步含有选自Ca、Sr、W和S中的至少一种金属元素。这些金属元素可以包含在锂过渡金属复合氧化物中,但优选存在于锂过渡金属复合氧化物的表面。由此,能够抑制锂过渡金属复合氧化物与电解液之间的副反应,抑制电池的劣化。这些金属元素可以与B一起包含在表面修饰层中。正极活性物质中的这些金属元素相对于Ni和Mn的总量,例如可以含有0.01摩尔%~5摩尔%。

[0061] 接着,对本实施方式的正极活性物质的制造方法的一个例子进行说明。正极活性物质的制造方法例如包括合成工序、清洗工序、干燥工序和粉碎工序。

[0062] 在合成工序中,将含有70摩尔%以上的Ni和Mn的金属氢氧化物与Li化合物混合,进行烧成,得到锂过渡金属复合氧化物。

[0063] 金属氢氧化物例如可以如下得到:一边搅拌含有Ni、Mn和任意的金属元素(Fe等)的金属盐的溶液,一边滴加氢氧化钠等碱溶液,将pH调整为碱性(例如8.5~12.5),使其析出(共沉淀)。另外,也可以使用对金属氢氧化物进行热处理而得到的金属氧化物来代替金属氢氧化物。金属氢氧化物的粒径越小,一次粒子越容易成长,因此优选为7 $\mu$ m以下。

[0064] 作为Li化合物,例如可以举出 $Li_2CO_3$ 、LiOH、 $Li_2O_2$ 、 $Li_2O$ 、 $LiNO_3$ 、 $LiNO_2$ 、 $Li_2SO_4$ 、 $LiOH \cdot H_2O$ 、LiH、LiF等。从容易将上述各参数调整到上述规定的范围的观点出发,金属氢氧化物与Li化合物的混合比例例如优选为除Li以外的金属元素:Li的摩尔比为1:0.98~1:1.1的范围的比例。另外,在混合金属氢氧化物和Li化合物时,可以添加Ca化合物、Sr化合物、W化合物等。作为Ca化合物,例如可以举出CaO、 $Ca(OH)_2$ 和 $CaCO_3$ 。作为Sr化合物,例如可以举出SrO、 $Sr(OH)_2$ 和 $SrCO_3$ 。作为W化合物,例如可以举出 $WO_3$ 、 $Li_2WO_4$ 、 $Li_4WO_5$ 和 $Li_6W_2O_9$ 。

[0065] 金属氢氧化物与Li化合物等的混合物例如在氧气氛下(流动氧浓度80%以上的气体)进行烧成。烧成条件可以是450 $^{\circ}C$ 以上且680 $^{\circ}C$ 以下的升温速度超过1.0 $^{\circ}C$ /分钟且为5.5 $^{\circ}C$ /分钟以下的范围,并且最高到达温度为850 $^{\circ}C$ 以上且1100 $^{\circ}C$ 以下的范围。从超过680 $^{\circ}C$ 到最高到达温度的升温速度例如可以为0.1 $^{\circ}C$ /分钟~3.5 $^{\circ}C$ /分钟。另外,最高到达温度的保持时间可以为1小时以上且30小时以下。另外,该烧成工序可以是多阶段烧成,只要第1升温速度、第2升温速度在上述规定的范围内,可以对每个温度区域设定多个。通过调整烧成条件,能够调整单粒子的粒径。例如,通过提高最高到达温度,能够增大单粒子的粒径。

[0066] 在清洗工序中,对合成工序中得到的锂过渡金属复合氧化物进行水洗、脱水,得到饼状组合物。水洗和脱水可以用公知的方法和条件进行。在锂不会从锂过渡金属复合氧化

物中溶出而使电池特性劣化的范围内进行即可。另外,可以在饼状组合物中添加Ca化合物、Sr化合物、W化合物、S化合物、P化合物等。

[0067] 在干燥工序中,使清洗工序中得到的饼状组合物干燥,得到粉体状组合物。干燥工序可以在真空气氛下进行。干燥条件例如为150°C ~ 400°C、0.5小时 ~ 15小时。

[0068] 通过将干燥工序中得到的粉体状组合物粉碎,能够得到单粒子。粉碎可以使用喷磨机等。喷磨机的粉碎例如可以使用PJM-80(日本纽玛NPK制),在以下的条件下进行。

[0069] 消耗压缩空气量:0.5Nm<sup>3</sup>/分钟

[0070] 供给气体压力:0.53MPa

[0071] 处理量:2000g/小时

[0072] 可以向所得到的单粒子中添加硼酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)等含硼化合物,升温至200°C ~ 400°C,由此在单粒子的表面形成含有硼化合物的表面修饰层。相对于锂过渡金属复合氧化物中除Li以外的金属元素的总摩尔量,含硼化合物的添加量例如为0.1摩尔% ~ 7摩尔%。

[0073] [负极]

[0074] 负极12具有负极集电体和负极集电体的表面形成的负极合剂层。负极合剂层优选形成在负极集电体的两面。负极集电体可以使用铜等在负极12的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等。负极合剂层例如包含负极活性物质、粘结剂等。负极12例如通过在负极集电体的表面涂布含有负极活性物质和粘结剂的负极合剂浆料,使涂膜干燥后,进行压延而在负极集电体的两面形成负极合剂层来制作。

[0075] 负极12可以含有硼。存在于正极活性物质表面的硼的一部分有时从正极11向负极12移动。即使在负极表面析出Ni等金属元素的情况下,通过使其与B共存,也能够抑制电池的劣化。相对于每1g正极活性物质,负极中所含的硼的量优选为50μg以上,更优选为400μg以上且1200μg以下。例如,在添加到正极的硼中,35%以上析出到负极,55%以下残留在正极。

[0076] 作为负极合剂层中含有的负极活性物质,例如包含可逆地吸藏、释放锂离子的碳系活性物质。优选的碳系活性物质有鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨等天然石墨、块状人造石墨(MAG)、石墨化中间相碳微球(MCMB)等人造石墨等石墨。另外,负极活性物质可以使用由Si和含Si化合物中的至少一者构成的Si系活性物质,也可以并用碳系活性物质和Si系活性物质。

[0077] 作为负极合剂层中含有的粘结剂,与正极11的情况相同,可以使用氟树脂、PAN、聚酰亚胺、丙烯酸树脂、聚烯烃等,但优选使用苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)。另外,负极合剂层优选还含有CMC或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐、聚乙烯醇(PVA)等。其中,优选并用SBR、CMC或其盐、PAA或其盐。另外,负极合剂层中可以含有导电剂。

[0078] [隔膜]

[0079] 隔膜13使用具有离子透过性和绝缘性的多孔性片材。作为多孔性片材的具体例,可以举出微多孔薄膜、无纺布、无纺布等。作为隔膜13的材质,优选聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、纤维素等。隔膜13可以是单层结构,也可以具有层叠结构。另外,可以在隔膜13的表面设置芳纶树脂等耐热性高的树脂层、含无机化合物的填料的填料层。

[0080] [非水电解质]

[0081] 非水电解质包含非水溶剂和溶解在非水溶剂中的电解质盐。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、以及这些的2种以上的混合溶剂等。非水溶剂可以含有这些溶剂的氢原子的至少一部分被氟等卤素原子取代的卤素取代物。作为卤素取代物,可以举出氟代碳酸亚乙酯(FEC)等氟代环状碳酸酯、氟代链状碳酸酯、氟代丙酸甲酯(FMP)等氟代链状羧酸酯等。

[0082] 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)、甲基丙基碳酸酯、乙基丙基碳酸酯、甲基异丙基碳酸酯等链状碳酸酯、 $\gamma$ -丁内酯(GBL)、 $\gamma$ -戊内酯(GVL)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。

[0083] 作为上述醚类的例子,可以举出1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、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、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、甲基苯基醚、乙基苯基醚、丁基苯基醚、戊基苯基醚、甲氧基甲苯、苄基乙基醚、二苯基醚、二苄基醚、邻二甲氧基苯、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丁醚、1,1-二甲氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚等链状醚等。

[0084] 电解质盐优选为锂盐。作为锂盐的例子,可以举出 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$  ( $1 < x < 6$ ,  $n$ 为1或2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、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、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$  ( $\{1, m\}$ 为0以上的整数)等酰亚胺盐类等。锂盐可以单独使用1种,也可以混合使用多种。其中,从离子传导性、电化学稳定性等观点出发,优选使用 $\text{LiPF}_6$ 。锂盐的浓度例如优选每1L非水溶剂为0.8摩尔~1.8摩尔。

[0085] 实施例

[0086] 以下,通过实施例进一步说明本公开,但本公开不限于这些实施例。

[0087] [正极活性物质的制作]

[0088] <正极活性物质A1>

[0089] 将 $\text{LiOH}$ 和通过共沉淀法得到的平均粒径为 $6\mu\text{m}$ 的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$ 粉末混合,使 $\text{Li}$ 与 $\text{Ni}$ 和 $\text{Mn}$ 的总量的摩尔比为1.1:1,得到混合物。在氧浓度90%以上的氧气流下(相对于炉的容积1L,为0.15~0.2L/min的流量),将该混合物从室温到 $650^\circ\text{C}$ 烧成5小时后,再到 $1000^\circ\text{C}$ 烧成2小时,保持9小时,得到锂过渡金属复合氧化物。通过水洗除去该锂过渡金属复合氧化物的剩余锂,使其干燥,得到单粒子凝集而成的二次粒子。进而,用喷磨机将该二次粒子粉碎,得到正极活性物质A1。

[0090] <正极活性物质A2~5>

[0091] 将最高到达温度如表1和3所示进行变更,除此以外与正极活性物质A1同样地得到正极活性物质A2~5。

[0092] <正极活性物质B1~4>

[0093] 将混合的氢氧化物的组成变更为 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$ ,将最高到达温度如表1和3所示进行变更,除此以外与正极活性物质A1同样地得到正极活性物质B1~4。

[0094] <正极活性物质C1~5>

[0095] 在正极活性物质的制作中,将混合的氢氧化物的组成变更为 $\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ ,将最

高到达温度如表1和3所示进行变更,除此以外与正极活性物质A1同样地得到正极活性物质C1~5。将正极活性物质C1~5的正极活性物质粉碎前后的SEM图像示于图3~7。在图3、4和6的粉碎前,均构成一次粒子凝集而成的二次粒子的形状,在图3和4的粉碎后,能够确认单粒子的形状,与此相对,在图6的粉碎后,无法确认单粒子的形状。这样,即使SEM图像中的二次粒子的形状大致相同,也存在单粒子的情况和非单粒子的情况。另外,如图3所示,即使被粉碎成单粒子且残留有一部分凝集体,只要单粒子的平均粒径为 $0.65\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 且单粒子的微晶尺寸为 $380\text{\AA}\sim 750\text{\AA}$ ,就会表现出作为单粒子的效果。但是,如图6所示,几乎未被破碎的粒子并不是单粒子,不表现出作为单粒子的效果。另一方面,如图5和7所示,也有在粉碎前就成为单粒子形态的情况。但是,如图7所示的例子那样,如果粒子的平均粒径或微晶尺寸在上述范围外,则电池的特性不能充分提高。

[0096] <正极活性物质D1~3>

[0097] 在正极活性物质的制作中,将混合的氢氧化物的组成变更为 $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{OH})_2$ ,将最高到达温度如表1和3所示进行变更,除此以外与正极活性物质A1同样地得到正极活性物质D1~3。

[0098] <正极活性物质E1>

[0099] 在正极活性物质A1中添加硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ),进行热处理,由此在正极活性物质A1的表面形成含有硼化合物的表面修饰层,得到正极活性物质E1。硼酸的添加量相对于单粒子中除Li以外的金属元素的总摩尔量为2摩尔%。

[0100] <正极活性物质E2~4>

[0101] 将最高到达温度如表2和4所示进行变更,除此以外与正极活性物质E1同样地得到正极活性物质E2~4。

[0102] <正极活性物质F1~4>

[0103] 将混合的氢氧化物的组成变更为 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}(\text{OH})_2$ ,将最高到达温度如表2和4所示进行变更,除此以外与正极活性物质E1同样地得到正极活性物质F1~4。

[0104] <正极活性物质G1~4>

[0105] 在正极活性物质的制作中,将混合的氢氧化物的组成变更为 $\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ ,将最高到达温度如表2和4所示进行变更,除此以外与正极活性物质E1同样地得到正极活性物质G1~4。

[0106] <正极活性物质H1、2>

[0107] 在正极活性物质的制作中,将混合的氢氧化物的组成变更为 $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{OH})_2$ ,将最高到达温度如表2和4所示进行变更,除此以外与正极活性物质E1同样地得到正极活性物质H1、2。

[0108] [试验单元的制作]

[0109] 通过以下步骤,制作图2所示的试验单元。首先,将上述正极活性物质、乙炔黑(导电材料)、聚偏氟乙烯(粘合剂)以重量比80:10:10进行混合,使用N-甲基-2-吡咯烷酮进行浆料化。接着,将该浆料涂布在作为正极集电体的铝箔集电体上,在 $110^\circ\text{C}$ 下真空干燥,制作工作电极30(正极)。

[0110] 在露点为 $-50^\circ\text{C}$ 以下的干燥空气下,将在安装有电极接头38的上述工作电极30、对电极31(负极)和参比电极32的各电极间夹有隔膜34的电极组收纳在外装体35内之后,向外

装体35内注入电解液36,将外装体35密闭,制作作为非水电解质二次电池的试验单元。由此,得到与正极活性物质A1~H4分别对应的试验单元A1~H4。各构成要素的详细情况如下。

[0111] 对电极:锂金属

[0112] 参比电极:锂金属

[0113] 隔膜:聚乙烯制隔膜

[0114] 非水电解质:在将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)以体积比3:7混合而得到的非水溶剂中,作为电解质盐以1.0mol/l的浓度溶解LiPF<sub>6</sub>。

[0115] [充电容量、放电容量和充放电效率的评价1]

[0116] 在环境温度25℃下,将上述试验单元以0.2C的恒流充电至4.5V(以锂为基准)后,以4.5V的恒压充电至0.02C。然后,以0.1C的恒流放电至2.5V。测定此时的充电容量和放电容量,用该放电容量除以该充电容量,算出充放电效率。

[0117] [耐久性的评价1]

[0118] 在环境温度25℃下,将上述试验单元以0.2C的恒流充电至4.5V后,以4.5V的恒压充电至0.02C。然后,以0.1C的恒流放电至2.5V。将该充放电作为1个循环,在11个循环、21个循环和31个循环中,在上述条件下进行测定,在除此以外的循环中,除了将放电时的恒流设为0.2C以外,与上述同样地进行充放电。通过下式求出容量维持率。

[0119] 容量维持率=(第31次循环的放电容量/第1次循环的放电容量)×100

[0120] 表1和2中示出实施例和比较例的评价结果。表1示出试验单元A1~D2的结果,表2示出测试电池E1~H2的结果。将含有平均粒径0.65μm~4μm、微晶尺寸**380Å~750Å**的单粒子的试验单元的结果作为实施例,将上述以外的试验单元的结果作为比较例。例如,试验单元F1的结果表示为实施例F1-1。

[0121] 表1

	锂过渡金属复合氧化物组成 [mol%]		最高到达 温度 [℃]	D50 [μm]	BET 比表面积 [m <sup>2</sup> /g]	D50 × BET 比表面积	微晶尺寸 [Å]	充电电压: 4.5V			
	Ni	Mn						充电容量 [mAh/g]	放电容量 [mAh/g]	充放电 效率 [%]	容量 维持率 [%]
实施例A1-1	50	50	1000	0.778	3.011	2.34	388	209	186	89	90
实施例A2-1	50	50	1050	1.07	2.501	2.68	530	207	181	87	88
实施例A3-1	50	50	1100	3.664	0.844	3.09	662	209	181	86	85
比较例A4-1	50	50	800	1.292	5.346	6.91	196	190	166	88	80
比较例A5-1	50	50	850	1.574	4.428	6.97	232	194	176	91	81
实施例B1-1	60	40	950	3.233	1.707	5.52	420	220	194	88	94
实施例B2-1	60	40	1000	1.428	1.709	2.44	573	220	191	87	90
实施例B3-1	60	40	1050	2.691	1.792	4.82	747	211	164	78	86
比较例B4-1	60	40	1100	3.731	1.670	6.23	753	196	131	67	64
实施例C1-1	70	30	850	1.722	2.420	4.17	413	221	198	90	98
实施例C2-1	70	30	900	0.695	3.818	2.65	509	229	199	87	95
实施例C3-1	70	30	950	2.295	0.869	1.99	730	223	186	83	93
比较例C4-1	70	30	800	2.561	1.616	4.14	370	217	197	91	92
比较例C5-1	70	30	1000	3.31	1.995	6.60	766	216	165	77	82
实施例D1-1	75	25	850	0.712	3.165	2.25	466	224	195	87	96
实施例D2-1	75	25	900	2.011	1.063	2.14	659	221	192	87	87

[0123] 表2

[0124]

	锂过渡金属复合氧化物组成 [mol%]		最高到达 温度 [°C]	D50 [μm]	BET 比表面积 [m <sup>2</sup> /g]	D50 × BET 比表面积	微晶尺寸 [Å]	充电电压: 4.5V			
								充电容量 [mAh/g]	放电容量 [mAh/g]	充放电 效率 [%]	容量 维持率 [%]
	Ni	Mn									
实施例E1-1	50	50	1000	0.778	3.011	2.34	388	207	184	89	99
实施例E2-1	50	50	1050	1.07	2.501	2.68	530	204	178	87	97
实施例F1-1	60	40	950	3.233	1.707	5.52	420	218	196	90	98
实施例F2-1	60	40	1000	1.428	1.709	2.44	573	218	190	87	93
比较例F3-1	60	40	1100	3.731	1.670	6.23	753	146	60	41	41
实施例G1-1	70	30	850	1.722	2.420	4.17	413	229	206	90	97
实施例G2-1	70	30	900	0.695	3.818	2.65	509	227	205	90	96
比较例G3-1	70	30	800	2.561	1.616	4.14	370	224	205	92	95
比较例G4-1	70	30	1000	3.31	1.995	6.60	766	192	123	64	53
实施例H1-1	75	25	850	0.712	3.165	2.25	466	233	208	89	94
实施例H2-1	75	25	900	2.011	1.063	2.14	659	229	199	87	89

[0125] [充电容量、放电容量和充放电效率的评价2]

[0126] 在环境温度25°C下,将上述试验单元以0.2C的恒流充电至4.7V(以锂为基准)后,以4.7V的恒压充电至0.02C。然后,以0.1C的恒流放电至2.5V。测定此时的充电容量和放电容量,用该放电容量除以该充电容量,算出充放电效率。

[0127] [耐久性的评价2]

[0128] 在环境温度25°C下,将上述试验单元以0.2C的恒流充电至4.7V后,以4.7V的恒压充电至0.02C。然后,以0.1C的恒流放电至2.5V。将该充放电作为1个循环,在11个循环、21个循环和31个循环中,在上述条件下进行测定,在除此以外的循环中,除了将放电时的恒流设为0.2C以外,与上述同样地进行充放电。通过下式求出容量维持率。

[0129] 容量维持率 = (第31次循环的放电容量/第1次循环的放电容量) × 100

[0130] 表3和4示出实施例和比较例的评价结果。表3示出试验单元A1~D3的结果,表4示出试验单元E1~H2的结果。将含有平均粒径0.65μm~4μm、微晶尺寸**380Å~750Å**的单粒子的试验单元的结果作为实施例,将上述以外的试验电池的结果作为比较例。例如,试验单元E1的结果表示为实施例E1-2。

[0131] 表3

[0132]

	锂过渡金属复合氧化物组成 [mol%]		最高到达 温度 [°C]	D50 [μm]	BET 比表面积 [m <sup>2</sup> /g]	D50 × BET 比表面积	微晶尺寸 [Å]	充电电压: 4.7V			
								充电容量 [mAh/g]	放电容量 [mAh/g]	充放电 效率 [%]	容量 维持率 [%]
	Ni	Mn									
实施例A1-2	50	50	1000	0.778	3.011	2.34	388	222	191	86	78
实施例A2-2	50	50	1050	1.07	2.501	2.68	530	221	187	85	77
实施例A3-2	50	50	1100	3.664	0.844	3.09	662	209	181	86	85
比较例A4-2	50	50	800	1.292	5.346	6.91	196	211	176	84	74
实施例B1-2	60	40	950	3.233	1.707	5.52	420	232	199	86	78
实施例B2-2	60	40	1000	1.428	1.709	2.44	573	227	193	85	77
实施例B3-2	60	40	1050	2.691	1.792	4.82	747	214	164	77	60
比较例B4-2	60	40	1100	3.731	1.670	6.23	753	204	133	65	35
实施例C1-2	70	30	850	1.722	2.420	4.17	413	238	203	85	76
实施例C2-2	70	30	900	0.695	3.818	2.65	509	236	203	86	81
比较例C5-2	70	30	1000	3.31	1.995	6.60	766	217	165	76	70
实施例D1-2	75	25	850	0.712	3.165	2.25	466	241	206	85	76
实施例D2-2	75	25	900	2.011	1.063	2.14	659	234	196	84	81
比较例D3-2	75	25	800	4.016	2.192	8.80	398	237	203	86	70

[0133] 表4

[0134]

	锂过渡金属复合氧化物组成 [mol%]		最高到达温度 [°C]	D50 [μm]	BET 比表面积 [m <sup>2</sup> /g]	D50 × BET 比表面积	微晶尺寸 [Å]	充电电压: 4.7V			
	Ni	Mn						充电容量 [mAh/g]	放电容量 [mAh/g]	充放电效率 [%]	容量维持率 [%]
实施例 E1-2	50	50	1000	0.778	3.011	2.34	388	232	198	85	95
实施例 E2-2	50	50	1050	1.07	2.501	2.68	530	227	195	86	96
实施例 E3-2	50	50	1100	3.664	0.844	3.09	662	226	188	83	94
比较例 E4-2	50	50	800	1.292	5.346	6.91	196	220	188	86	91
实施例 F1-2	60	40	950	3.233	1.707	5.52	420	238	206	87	94
实施例 F2-2	60	40	1000	1.428	1.709	2.44	573	230	197	86	92
比较例 F3-2	60	40	1100	3.731	1.670	6.23	753	169	83	49	53
比较例 F4-2	60	40	800	3.504	2.989	10.47	269	230	199	87	90
实施例 G1-2	70	30	850	1.722	2.420	4.17	413	234	209	89	96
实施例 G2-2	70	30	900	0.695	3.818	2.65	509	237	212	90	92
比较例 G3-2	70	30	800	2.561	1.616	4.14	370	232	207	89	91
比较例 G4-2	70	30	1000	3.31	1.995	6.60	766	200	135	67	60
实施例 H1-2	75	25	850	0.712	3.165	2.25	466	242	216	89	82
实施例 H2-2	75	25	900	2.011	1.063	2.14	659	240	204	85	88

[0135] 在表1和2中, 实施例的试验单元能够兼顾充电容量和容量维持率。另一方面, 在表1和2中, 比较例的试验单元的充电容量和容量维持率都比实施例差。由此可知, 通过使单粒子具有规定的平均粒径和微晶尺寸, 能够兼顾高容量和高耐久性。另外, 如表3和4所示, 单粒子本身也可以提高电池特性, 但通过硼化合物保护正极表面, 还具有改善电池容量、充放电效率和容量维持率以及抑制产生气体等效果。

[0136] 通过以下的实施方式进一步说明本公开。

[0137] 技术构成1:

[0138] 一种非水电解质二次电池用正极活性物质, 包含锂过渡金属复合氧化物, 所述锂过渡金属复合氧化物中, 相对于除Li以外的金属元素的总摩尔量, 含有70摩尔%以上的Ni和Mn, 所述锂过渡金属复合氧化物由单粒子构成, 所述单粒子的平均粒径为0.65μm~4μm, 所述单粒子的微晶尺寸为**380Å~750Å**。

[0139] 技术构成2:

[0140] 根据技术构成1记载的非水电解质二次电池用正极活性物质, 在将所述锂过渡金属复合氧化物的BET比表面积设为A (m<sup>2</sup>/g)、并将所述锂过渡金属复合氧化物的平均粒径设为B (μm) 时, A与B的乘积AB满足1.5≤AB≤6。

[0141] 技术构成3:

[0142] 根据技术构成1或2记载的非水电解质二次电池用正极活性物质, 在所述单粒子的表面形成有包含硼化合物的表面修饰层。

[0143] 技术构成4:

[0144] 根据技术构成1~3中任一项记载的非水电解质二次电池用正极活性物质, 所述锂过渡金属复合氧化物还包含选自Ca、Sr、W、S和P中的至少一种金属元素。

[0145] 技术构成5:

[0146] 根据技术构成1~4中任一项记载的非水电解质二次电池用正极活性物质, 除了所述单粒子以外, 包含所述单粒子凝集而形成的二次粒子。

[0147] 技术构成6:

[0148] 根据技术构成1~5中任一项记载的非水电解质二次电池用正极活性物质, 相对于所述非水电解质二次电池用正极活性物质的总量, 包含10质量%以上的所述单粒子。

[0149] 技术构成7:

[0150] 一种非水电解质二次电池, 具备正极、负极和非水电解质, 所述正极包含技术构成

1~6中任一项记载的非水电解质二次电池用正极活性物质。

[0151] 附图标记说明

[0152] 10二次电池,11正极,12负极,13隔膜,14电极体,15外装体,16封口体,17、18绝缘板,19正极引线,20负极引线,21开槽部,22过滤器,23下阀体,24绝缘部件,25上阀体,26盖,26a开口部、27垫片,30工作电极(正极),31对电极(负极),32参比电极,34隔膜,35外装体,36电解液,38电极接头

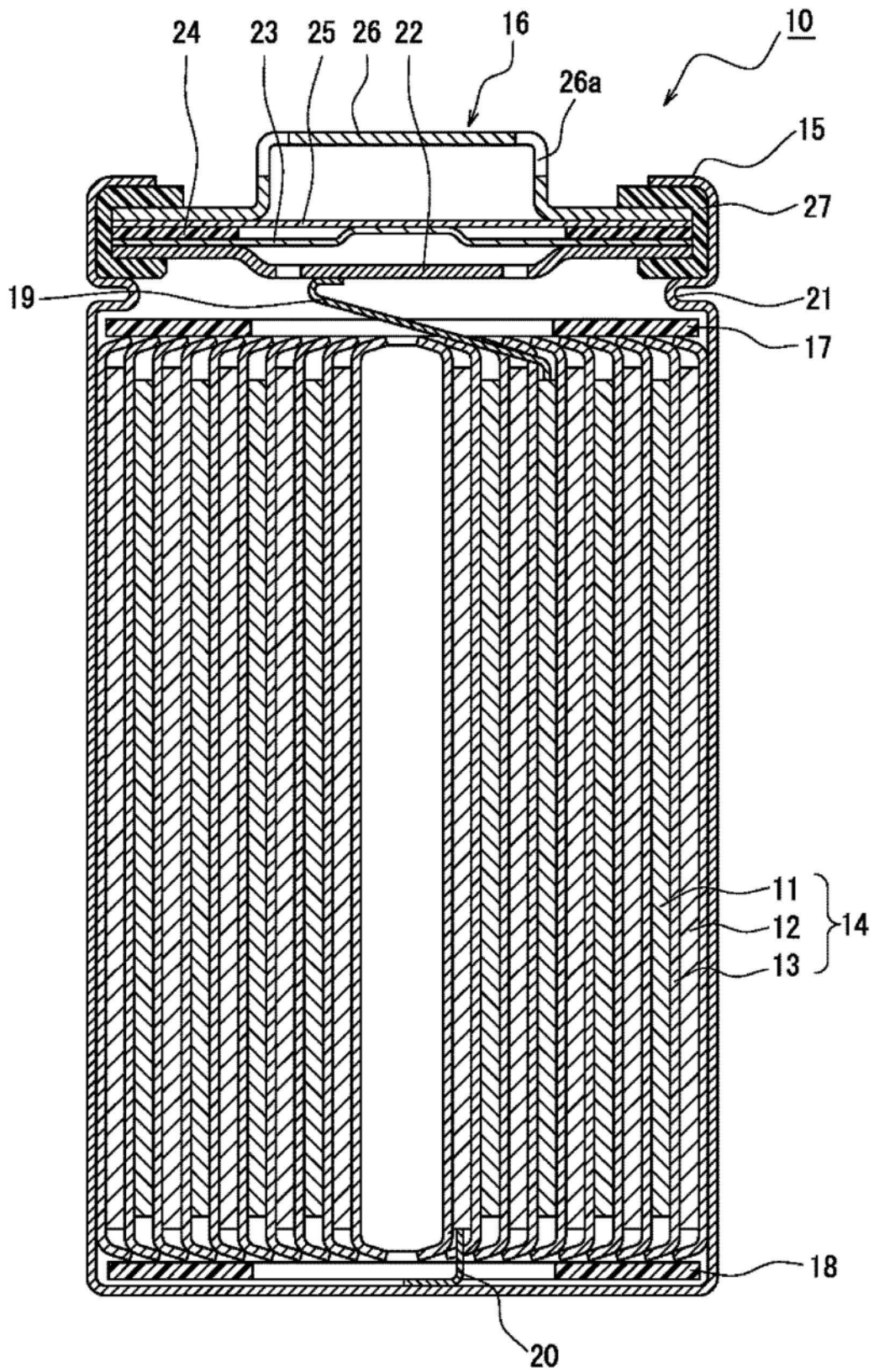


图1

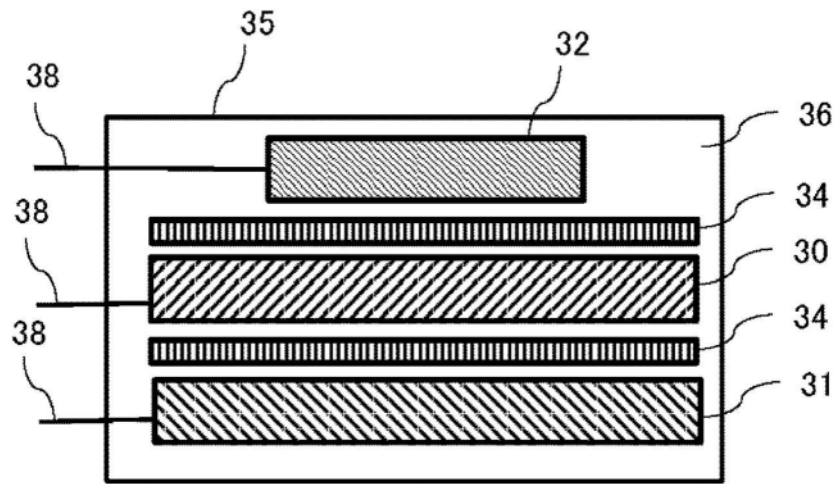
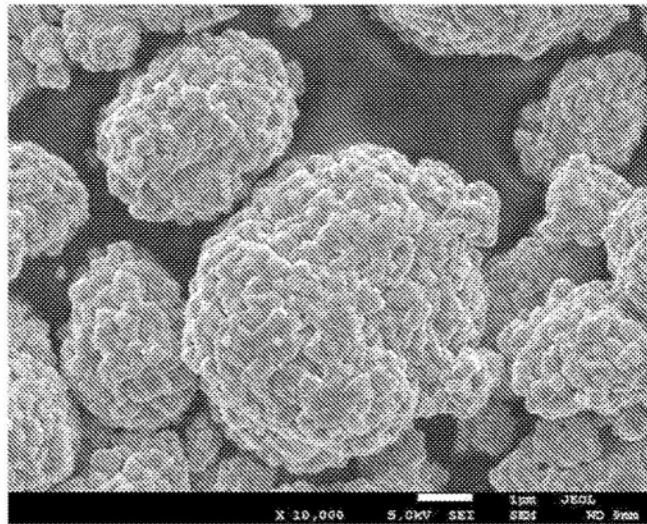


图2

粉碎前



粉碎后

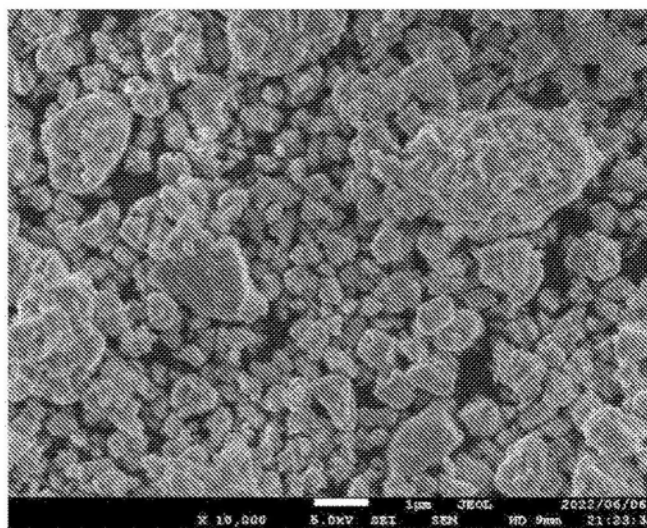
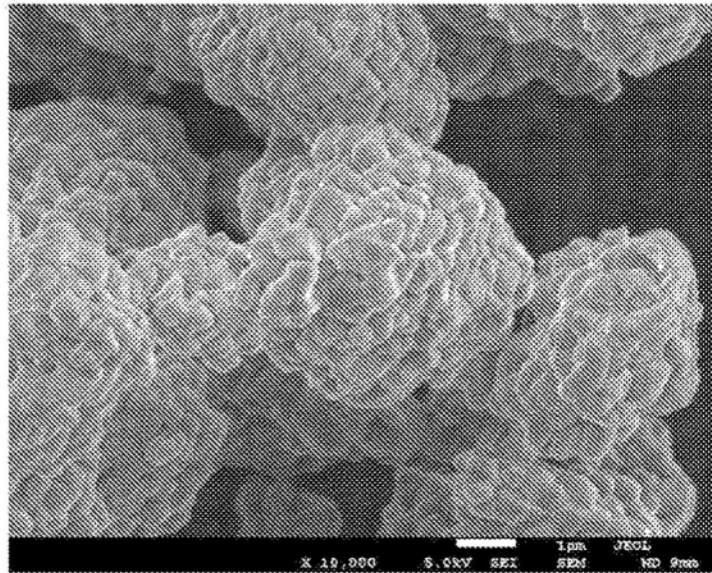


图3

粉碎前



粉碎后

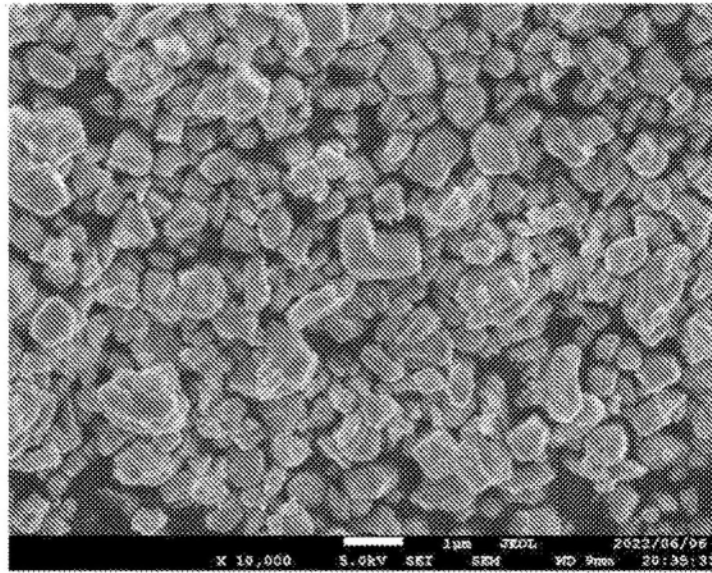
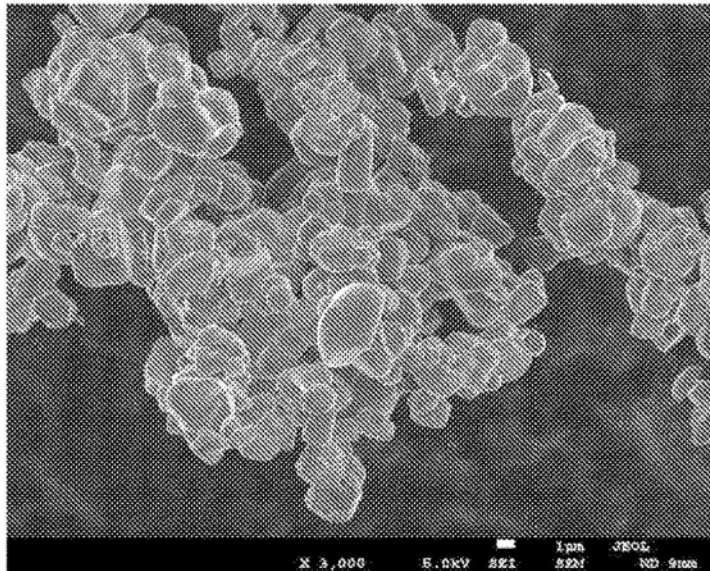


图4

粉碎前



粉碎后

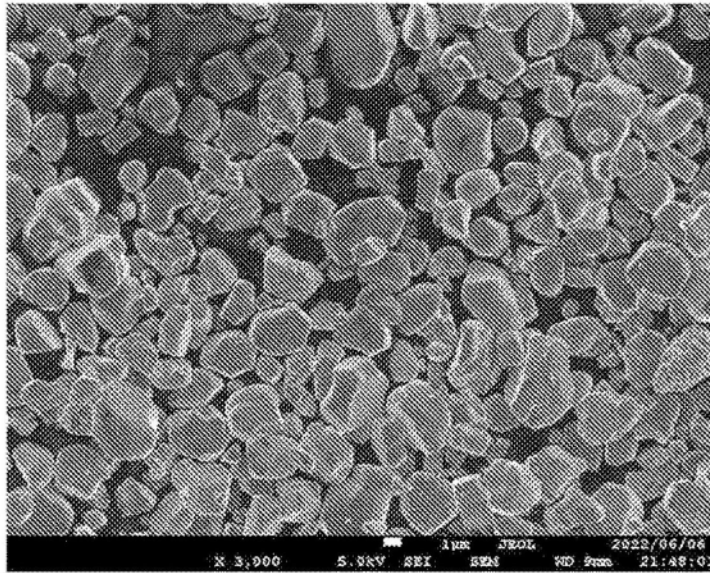
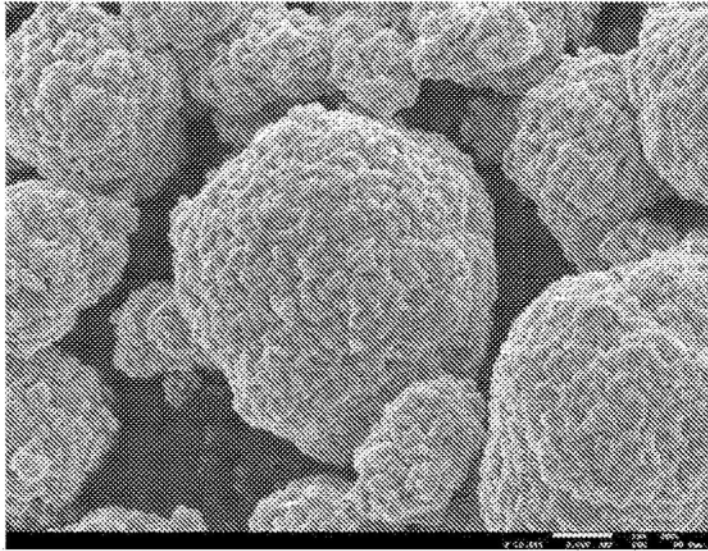


图5

粉碎前



粉碎后

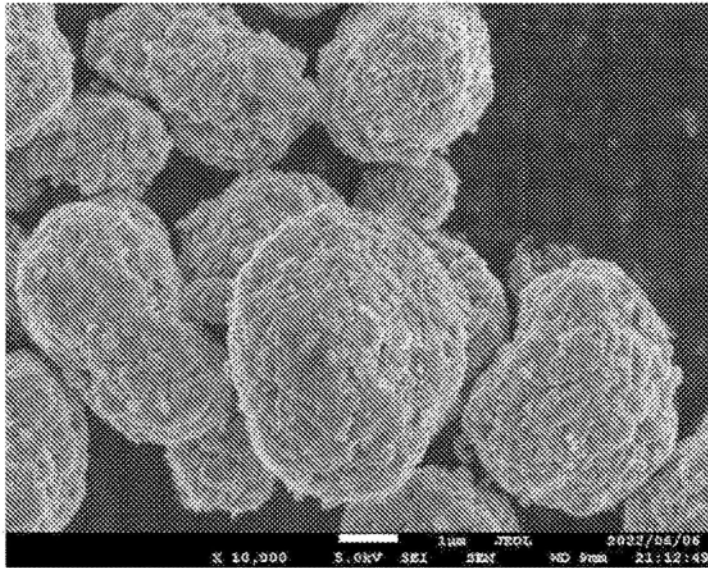
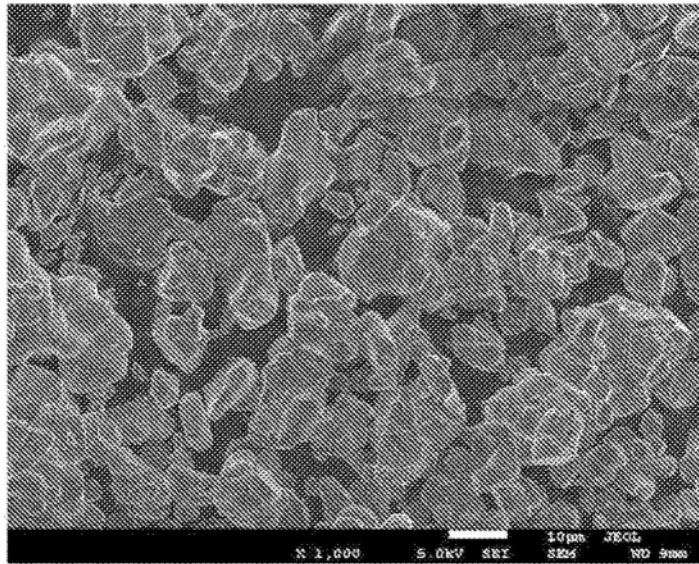


图6

粉碎前



粉碎后

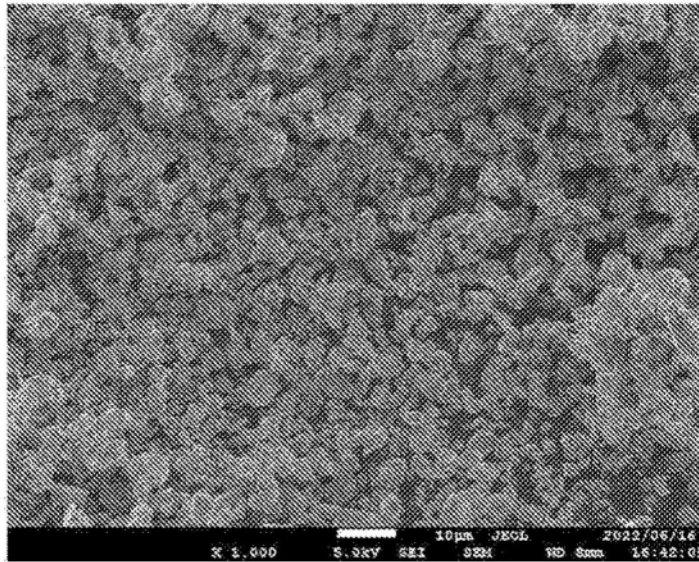


图7