



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 120077491 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 30

(21) 申请号 202380074454.0

(22) 申请日 2023.10.05

(30) 优先权数据

2022-174972 2022.10.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/036330 2023.10.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/095686 JA 2024.05.10

(71) 申请人 松下新能源株式会社

地址 日本

(72) 发明人 守田昂辉 名取林太郎 深堀大河

(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 张毅群

(51) Int.Cl.

H01M 4/131 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

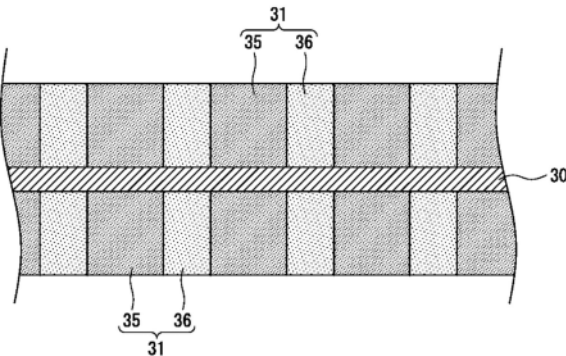
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

二次电池用正极和二次电池

(57) 摘要

作为实施方式的一个例子的正极(11)具备正极芯体(30)和配置在正极芯体(30)上的正极合剂层(31)。正极合剂层(31)包含在正极芯体(30)的长度方向和宽度方向的至少一个方向上交替配置的第1区域(35)和第2区域(36)。第2区域(36)的空隙率大于第1区域(35)的空隙率。



1. 一种二次电池用正极,其具备正极芯体和配置在所述正极芯体上的正极合剂层,所述正极合剂层包含在所述正极芯体的长度方向和宽度方向的至少一个方向上交替配置的第1区域和第2区域,所述第2区域的空隙率大于所述第1区域的空隙率。
2. 根据权利要求1所述的二次电池用正极,其中,所述第2区域的BET比表面积大于所述第1区域的BET比表面积。
3. 根据权利要求1所述的二次电池用正极,其中,所述第1区域和所述第2区域在所述正极芯体的长度方向上交替地配置。
4. 根据权利要求3所述的二次电池用正极,其中,沿着所述正极芯体的长度方向的所述第1区域的长度比沿着所述正极芯体的长度方向的所述第2区域的长度长。
5. 根据权利要求3所述的二次电池用正极,其中,所述第1区域和所述第2区域遍及所述正极芯体的宽度方向全长地形成。
6. 根据权利要求1所述的二次电池用正极,其中,在所述正极合剂层的主视观察下,所述第1区域和所述第2区域中的至少一者配置成条纹状、格子状、点状或蜂窝状。
7. 根据权利要求1所述的二次电池用正极,其中,所述第1区域的空隙率大于11%。
8. 根据权利要求1所述的二次电池用正极,其中,所述正极合剂层包含第1锂金属复合氧化物和第2锂金属复合氧化物,所述第1锂金属复合氧化物是平均粒径为50nm以上且5 μ m以下的一次粒子凝聚而成的二次粒子,所述第2锂金属复合氧化物是非凝聚的一次粒子,所述第1区域包含比所述第2锂金属复合氧化物多的所述第1锂金属复合氧化物,所述第2区域包含比所述第1锂金属复合氧化物多的所述第2锂金属复合氧化物。
9. 根据权利要求1所述的二次电池用正极,其中,所述第1区域中所含的锂金属复合氧化物的体积基准的中值粒径为10 μ m以上且30 μ m以下,所述第2区域中所含的锂金属复合氧化物的体积基准的中值粒径为2 μ m以上且10 μ m以下。
10. 根据权利要求1所述的二次电池用正极,其中,所述正极合剂层包含锂金属复合氧化物,所述锂金属复合氧化物含有Li、Ni和Co,且含有Mn和Al中的至少一者,Ni相对于除了Li以外的金属元素的总摩尔数的比例为80摩尔%以上。
11. 一种二次电池,其具备权利要求1~10中任一项所述的二次电池用正极、负极和电解质。

二次电池用正极和二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及二次电池用正极和使用了该正极的二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,锂离子电池等二次电池被广泛用于车载用途、蓄电用途等要求高容量、高耐久、快速充电性能等的用途。作为二次电池的主要构成要素的正极对这些性能造成很大影响,因此对正极进行了大量研究。例如,在专利文献1中公开了一种正极,其在正极合剂层的厚度方向上使合剂层的物性不同,与合剂层的表面侧相比,在芯体侧存在更多比表面积大的活性物质。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本专利第5929183号

发明内容

[0006] 在专利文献1中记载了放电容量和循环特性提高的效果。但是,据认为如果减小合剂层的表面侧的比表面积,则电解液向芯体侧的渗透变得不充分,快速充电性能降低。特别是在为了提高能量密度而高密度地形成合剂层的情况下,快速充电性能的降低变得更显著。本公开的目的在于提供能够实现高容量且快速充电性能优异的二次电池的正极。

[0007] 本公开的二次电池用正极具备正极芯体和配置在正极芯体上的正极合剂层,正极合剂层包含在正极芯体的长度方向和宽度方向的至少一个方向上交替配置的第1区域和第2区域,第2区域的空隙率大于第1区域的空隙率。

[0008] 本公开的二次电池具备上述正极、负极和电解质。

[0009] 根据本公开的正极,能够提供高容量且快速充电性能优异的二次电池。

附图说明

[0010] 图1是作为实施方式的一个例子的二次电池的截面图。

[0011] 图2是作为实施方式的一个例子的正极的主视图。

[0012] 图3是图2中的AA线截面图。

[0013] 图4是表示正极的变形例的图。

[0014] 图5是表示正极的变形例的图。

具体实施方式

[0015] 本发明人等对上述课题进行了深入研究,结果通过在正极合剂层设置空隙率不同的第1区域和第2区域,将第1区域和第2区域在正极芯体的长度方向和宽度方向的至少一个方向上交替地配置,从而成功地实现了高容量且快速充电性能优异的二次电池。通过空隙率大的第2区域的功能,合剂层整体中的电解液的渗透性大幅提高,在合剂层的厚度方向上

电解液也迅速地渗透。其结果是,能够得到优异的快速充电性能。

[0016] 另一方面,空隙率小的合剂层的第1区域有助于高容量化。并且,也从相邻的第2区域向第1区域供给电解液。根据使用了本公开的正极的二次电池,能够高度地兼顾高容量和优异的快速充电性能。另外,由于向合剂层的整体顺畅地供给电解液,所以在合剂层的宽范围内发生均质的电池反应,循环特性也得以改善。

[0017] 以下,参照附图对本公开的二次电池用正极和使用了该正极的二次电池的实施方式的一个例子进行详细说明。需要说明的是,将以下说明的多个实施方式、变形例的各构成要素选择性地组合而成的构成包含在本公开的范围。

[0018] 在以下说明的实施方式中,作为二次电池,例示将卷绕型的电极体14收纳于有底圆筒形状的外装罐16的圆筒形电池10,但电池的外装体并不限定于圆筒形的外装罐。作为本公开的二次电池的其他实施方式,可举出具备方形的金属制容器的方形电池、具备硬币形的外装罐的硬币形电池、以及具备由包含金属层和树脂层的层压片构成的外装体的袋型电池。另外,电极体并不限定于卷绕型,也可以是多个正极和多个负极隔着隔膜交替层叠而成的层叠型的电极体。另外,电解质可以为水系电解质,但在本实施方式中使用非水电解质。

[0019] 图1是示意地表示作为实施方式的一个例子的圆筒形电池10的轴向截面的图。如图1所示,圆筒形电池10具备卷绕型的电极体14、非水电解质、以及收纳电极体14和非水电解质的外装罐16。电极体14具有正极11、负极12和隔膜13,具有正极11和负极12隔着隔膜13卷绕成螺旋状的卷绕结构。外装罐16是轴向一端侧开口的有底圆筒形状的金属制容器,外装罐16的开口被封口体17堵塞。以下,为了便于说明,将电池的封口体17侧设为上,将外装罐16的底部侧设为下。

[0020] 非水电解质包含非水溶剂和溶解于非水溶剂的电解质盐。非水溶剂例如可以使用酯类、醚类、腈类、酰胺类、以及它们中的2种以上的混合溶剂等。作为非水溶剂的一个例子,可举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、以及它们的混合溶剂等。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而成的卤素取代物(例如,氟代碳酸亚乙酯等)。电解质盐例如使用 LiPF_6 等锂盐。

[0021] 构成电极体14的正极11、负极12和隔膜13均是带状的长条体,通过卷绕成螺旋状而在电极体14的径向上交替地层叠。为了防止锂的析出,负极12以比正极11大一圈的尺寸形成。即,负极12形成为在长度方向和宽度方向上比正极11长。隔膜13以至少比正极11大一圈的尺寸形成,例如以夹着正极11的方式配置2片。电极体14具有通过焊接等与正极11连接的正极引线20和通过焊接等与负极12连接的负极引线21。

[0022] 在电极体14的上下分别配置绝缘板18、19。在图1所示的例子中,正极引线20通过绝缘板18的贯通孔向封口体17侧延伸,负极引线21通过绝缘板19的外侧向外装罐16的底部侧延伸。正极引线20通过焊接等与封口体17的内部端子板23的下表面连接,与内部端子板23电连接的封口体17的顶板即盖27成为正极端子。负极引线21通过焊接等与外装罐16的底部内表面连接,外装罐16成为负极端子。

[0023] 在外装罐16与封口体17之间设置衬垫28,确保电池内部的密闭性。在外装罐16形成有侧面部的一部分向内侧伸出的、支承封口体17的入槽部22。入槽部22优选沿着外装罐16的周向形成为环状,在其上表面支承封口体17。封口体17通过入槽部22和啮紧于封口体17的外装罐16的开口端部而固定于外装罐16的上部。

[0024] 封口体17具有从电极体14侧起依次层叠有内部端子板23、下阀体24、绝缘构件25、上阀体26和盖27的结构。构成封口体17的各构件例如具有圆板形状或环形状,除了绝缘构件25以外的各构件相互电连接。下阀体24和上阀体26在各自的中央部连接,在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件25。如果电池的内压因异常发热而上升,则下阀体24以将上阀体26向盖27侧上推的方式发生变形而断裂,由此下阀体24与上阀体26之间的电流路径被切断。如果内压进一步上升,则上阀体26发生断裂,气体从盖27的开口部排出。

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

[0026] [正极]

[0027] 正极11具有正极芯体30和配置在正极芯体30上的正极合剂层31。正极芯体30可以使用铝、铝合金、不锈钢、钛等在正极11的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置于表面的膜等。正极合剂层31包含正极活性物质、导电剂和粘结剂,优选设置于除了连接正极引线20的部分以外的正极芯体30的两面。也可以在正极芯体30与正极合剂层31之间、或正极合剂层31上配置包含无机物粒子和粘结剂的保护层。

[0028] 正极11例如可以通过在正极芯体30上涂布包含正极活性物质、导电剂和粘结剂的正极合剂浆料,使涂膜干燥后进行压缩而在正极芯体30的两面形成正极合剂层31来制作。正极合剂浆料的分散介质例如使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。正极合剂浆料可以通过在包含导电剂、粘结剂和分散介质的导电剂糊剂中添加正极活性物质来制备。正极合剂浆料和导电剂糊剂可以包含分散剂。

[0029] 详细情况后述,正极合剂层31包含在正极芯体30的长度方向和宽度方向的至少一个方向上交替配置的、物性相互不同的第1区域和第2区域。正极合剂层31使用至少2种正极合剂浆料形成。

[0030] 正极活性物质使用锂金属复合氧化物。作为锂金属复合氧化物中含有的金属元素,可举出Li、Ni、Co、Mn、Al、Be、B、Na、Mg、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ba、Ta、W、Pb、Bi等。适合的锂金属复合氧化物含有Li、Ni和Co,且含有Mn和Al中的至少一者。

[0031] 锂金属复合氧化物例如具有层状岩盐结构。作为层状岩盐结构的例子,可举出属于空间群R-3m的层状岩盐结构、属于空间群C2/m的层状岩盐结构等。其中,从高容量化、晶体结构的稳定性的观点出发,优选属于空间群R-3m的层状岩盐结构。需要说明的是,复合氧化物中的元素的含有率可以通过电感耦合等离子体发光分光分析装置(ICP-AES)、电子探针显微分析仪(EPMA)、或能量色散型X射线分析装置(EDX)进行测定。

[0032] 锂金属复合氧化物中,Ni相对于除了Li以外的金属元素的总摩尔数的比例优选为50摩尔%以上,更优选为80摩尔%以上。通过使Ni的含有率为50摩尔%以上,能够得到高容量的电池,采用本公开的构成所带来的效果变得更显著。Ni的含有率相对于除了Li以外的金属元素的总摩尔数可以为85摩尔%以上,也可以为90摩尔%以上。Ni的含有率的上限例如为95摩尔%。

[0033] 在锂金属复合氧化物含有Co的情况下,Co的含有率相对于除了Li以外的金属元素的总摩尔数优选为1摩尔%以上且25摩尔%以下,更优选为2摩尔%以上且7摩尔%以下。在该情况下,能够抑制材料成本,并且能够兼顾高容量和高耐久。在锂金属复合氧化物含有Mn的情况下,Mn的含有率例如相对于除了Li以外的金属元素的总摩尔数为摩尔%以上且20摩尔%以

下。在该情况下,容易兼顾高容量和高耐久。在锂金属复合氧化物含有A1的情况下,A1的含有率例如相对于除了Li以外的金属元素的总摩尔数为0.1摩尔%以上且7摩尔%以下。

[0034] 图2是正极11的主视图,示意地示出将正极11展开的状态。图3是图2中的AA线截面图。如图2和图3所示,正极合剂层31包含在正极芯体30(正极11)的长度方向上交替配置的第1区域35和第2区域36。第1区域35和第2区域36是物性相互不同的区域,在本实施方式中,沿着正极芯体30的长度方向交替地配置,形成为在正极合剂层31(正极11)的主视观察下的条纹状。

[0035] 在正极11中,第2区域36的空隙率大于第1区域35的空隙率。本发明人等的研究的结果可知,通过在正极合剂层31设置空隙率不同的第1区域35和第2区域36,并在正极芯体30的长度方向上交替地配置该各区域,从而能够实现高容量且快速充电性能优异的圆筒形电池10。需要说明的是,在不损害本公开的目的的范围内,第1区域35和第2区域36的空隙率以外的物性也可以彼此不同。另外,正极合剂层中也可以存在空隙率不同的3个以上的区域。

[0036] 根据正极11,通过空隙率大的第2区域36,从而合剂层整体中的电解液的渗透性大幅提高,因此能够得到优异的快速充电性能。此外,空隙率小的第1区域35有助于高容量化。另外,也从相邻的第2区域36向第1区域35供给电解液,因此根据正极11,能够高度地兼顾高容量和优异的快速充电性能。第2区域36作为电解液的供给路径发挥功能,向正极合剂层31的整体顺畅地供给电解液,因此在正极合剂层31的宽范围内发生均质的电池反应,循环特性也得以改善。

[0037] 第1区域35和第2区域36的BET比表面积例如可以实质上相同,但优选使第2区域36的BET比表面积大于第1区域35的BET比表面积。各区域的BET比表面积是通过将从正极芯体30剥离的合剂层(各区域)作为样品并使用了氮气的BET法而测定的,例如可以通过Macsorb公司的HM model-1201等市售的测定装置来测定。

[0038] 第2区域36的BET比表面积优选为第1区域35的BET比表面积的1.1倍以上且3.0倍以下,更优选为1.2倍以上且2.0倍以下。例如,第1区域35的BET比表面积为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下,第2区域36的BET比表面积为 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0039] 第1区域35和第2区域36如上所述,在正极芯体30的长度方向交替地配置,形成为条纹状。第1区域35和第2区域36的主视形状没有特别限定,但在图2所示的例子中,形成为主视矩形状。各第1区域35的形状和大小也可以不相同,但从电极反应的均匀化等观点出发,优选实质上相同(对于第2区域36也同样)。需要说明的是,如果是极少一部分的区域的形状和大小不同的程度,则能够实现与区域的形状和大小均匀的情况相同的效果。

[0040] 第1区域35和第2区域36例如可以使用相互不同的正极合剂浆料来形成。将形成第1区域35的第1正极合剂浆料沿着正极芯体30的长度方向间歇涂布于正极芯体30的表面后,将形成第2区域36的第2正极合剂浆料间歇涂布于未涂布第1正极合剂浆料的部分,由此形成图2所例示的条纹。需要说明的是,也可以将第1和第2正极合剂浆料同时涂布于正极芯体30的表面的不同场所来形成条纹。例如,在第1正极合剂浆料中添加空隙率容易变小的正极活性物质,在第2正极合剂浆料中添加空隙率容易变大的正极活性物质。

[0041] 在多个第1区域35中,空隙率等物性优选实质上相同。通过使用相同的第1正极合剂浆料来形成各第1区域35,从而各第1区域35的空隙率实质上相同。同样地,在多个第2区

域36中,空隙率等物性优选实质上相同。另外,在第1区域35的厚度方向上空隙率实质上相同,例如,在第1区域35的正极芯体30的附近和远离正极芯体30的第1区域35的表面附近,空隙率实质上相同(关于第2区域36也是同样的)。第1区域35和第2区域36的厚度优选为相同程度。

[0042] 沿着正极芯体30的长度方向的第1区域35的长度可以为沿着正极芯体30的长度方向的第2区域36的长度以下,但优选比第2区域36的长度长。在该情况下,能够更高度地兼顾高容量和优异的快速充电性能。在本实施方式中,第1区域35和第2区域36分别与正极芯体30的长度方向相比在宽度方向更长地延伸。以下,将沿着正极芯体30的长度方向的第1区域35的长度设为“宽度W1”,将沿着正极芯体30的长度方向的第2区域36的长度设为“宽度W2”。

[0043] 第1区域35和第2区域36优选遍及正极芯体30的宽度方向全长地形成。在该情况下,能够更高度地兼顾高容量和优异的快速充电性能。各区域的宽度W1、W2可以在正极芯体30的宽度方向上变化,但在本实施方式中,各区域沿着正极芯体30的宽度方向以实质上相同的宽度形成。另外,由于各第1区域35的宽度W1实质上相同,各第2区域36的宽度W2也实质上相同,所以在正极芯体30的长度方向形成第1区域35和第2区域36规则地重复而成的条纹。

[0044] 第1区域35的宽度W1优选为第2区域36的宽度W2的1.1倍以上,更优选为1.5倍以上,特别优选为2.0倍以上或2.5倍以上。宽度W1相对于宽度W2的比率($W1/W2$)的上限没有特别限定,作为一个例子,为10.0倍、9.0倍或8.0倍。比率($W1/W2$)的适合的范围的一个例子为1.1倍以上且10.0倍以下、1.5倍以上且9.0倍以下、1.5倍以上且8.0倍以下、或2.0倍以上且8.0倍以下。适合的比率($W1/W2$)根据各区域的空隙率等不同,但如果比率($W1/W2$)大致在该范围内,则能够更高度地兼顾高容量和优异的快速充电性能。

[0045] 第1区域35的宽度W1例如为1mm以上且30mm以下,更优选为2mm以上且20mm以下。第2区域36的宽度W2例如为0.5mm以上且20mm以下,更优选为1mm以上且15mm以下。正极11的长度根据圆筒形电池10的大小等不同,作为一个例子,为40mm以上且4000mm以下。在该情况下,第1区域35和第2区域36在正极芯体30的单侧在正极11的长度方向上分别配置例如1个以上且2000个以下的数量。在正极11的长度方向上排列的第1区域35和第2区域36各自的个数根据上述宽度W1、W2和正极11的长度求出。

[0046] 正极合剂层31的空隙率如果满足第2区域36的空隙率>第1区域35的空隙率的条件,则有助于兼顾高容量化和优异的快速充电性能,各区域的空隙率的下限优选大于11%,更优选大于12%。即,第1区域35的空隙率优选大于11%。另外,各区域的空隙率的上限优选为35%,更优选为30%。即,在空隙率为10%以上且35%以下的范围内,优选满足第2区域36的空隙率>第1区域35的空隙率的条件。

[0047] 第1区域35的空隙率优选为10%以上且30%以下,更优选为12%以上且25%以下,特别优选为15%以上且20%以下。第2区域36的空隙率优选为15%以上且35%以下,更优选为17%以上且30%以下,特别优选为20%以上且25%以下。如果各区域的空隙率为该范围内、且比率($W1/W2$)为上述范围内,则能够更高度地兼顾高容量和优异的快速充电性能。

[0048] 第1区域35和第2区域36的空隙率可以通过以下的方法测定。

[0049] (1) 使用离子铣削装置,使正极合剂层31的截面露出。

[0050] (2) 使用扫描电子显微镜(SEM)拍摄露出的正极合剂层31的截面的反射电子图像。

拍摄反射电子图像时的倍率例如为1000~5000倍。

[0051] (3)将正极合剂层31的截面的SEM图像导入计算机,使用图像解析软件(例如,美国国立卫生研究所制,ImageJ),根据对比度区分为3色,将中间色设为空隙。

[0052] (4)从处理图像中选择测定对象区域,求出该区域内的空隙的总面积,算出空隙在测定对象区域中所占的比例(空隙率)。

[0053] 第1区域35和第2区域36的空隙率例如也可以通过使用相同的材料变更各区域的压缩力而调整为目标范围,也可以通过使用相互不同的材料形成各区域而调整为目标范围。具体而言,在第1区域35和第2区域36中,变更选自正极活性物质、导电剂和粘结剂中的至少1种。其中,从电池性能、生产率等观点出发,优选在第1区域35和第2区域36中使正极活性物质的种类不同。也可以在第1区域35和第2区域36中使用不同的正极活性物质,且使涂膜的压缩力不同。

[0054] 正极合剂层31中,作为正极活性物质,例如包含平均粒径为50nm以上且5 μ m以下的一次粒子凝聚而成的二次粒子即第1锂金属复合氧化物和非凝聚粒子即第2锂金属复合氧化物。第1锂金属复合氧化物包含多个一次粒子。第2锂金属复合氧化物可以为单一的一次粒子(在内部不具有晶界的单晶的粒子)、或5个以下的一次粒子凝聚而形成的二次粒子。第2锂金属复合氧化物与第1锂金属复合氧化物相比,具有一次粒子的数量少、粒子硬这样的特征。第1锂金属复合氧化物例如在正极合剂层31的压缩工序中容易被压碎,以高密度进行填充。

[0055] 第1区域35例如包含比第2锂金属复合氧化物多的第1锂金属复合氧化物。即,在第1区域35中,第1锂金属复合氧化物相对于正极活性物质的总质量的含有率(质量比例)大于第2锂金属复合氧化物的含有率。另一方面,第2区域36例如包含比第1锂金属复合氧化物多的第2锂金属复合氧化物。作为正极活性物质,第1区域35可以仅包含第1锂金属复合氧化物,第2区域36可以仅包含第2锂金属复合氧化物。

[0056] 第1区域35中所含的锂金属复合氧化物的体积基准的中值粒径(以下,有时称为“D50”)例如为7 μ m以上且30 μ m以下。在本说明书中,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侧起达到50%的粒径。第2区域36中所含的锂金属复合氧化物的D50例如为1 μ m以上且10 μ m以下。需要说明的是,在第1区域35中仅包含第1锂金属复合氧化物的情况下,第1锂金属复合氧化物的D50与第1区域35中所含的锂金属复合氧化物的D50相等。

[0057] 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, MicrotracBEL株式会社制,MT3000II),将水作为分散介质进行测定。需要说明的是,正极活性物质的平均粒径也可以通过测定正极合剂层31的截面图像中的粒子的外接圆的直径而求出,在难以测定上述粒度分布的情况下,可以应用该平均粒径来代替D50。正极合剂层31的截面可以通过交叉抛光(CP)法来制作,截面图像通过SEM来拍摄。平均粒径可以根据SEM图像对任意的100个粒子的粒径进行平均而算出。

[0058] 构成正极活性物质(锂金属复合氧化物)的一次粒子的平均粒径例如为50nm以上且5.0 μ m以下,优选为50nm以上且1.0 μ m以下。一次粒子的平均粒径通过如下方式算出:对通过二次粒子截面的SEM图像的解析而提取的一次粒子的100个外接圆的直径进行测量,对测量值进行平均而算出。

[0059] 第1区域35例如可以包含D50不同的2种锂金属复合氧化物作为正极活性物质。通

过将大粒子和小粒子混合使用,从而正极活性物质的填充密度变高,第1区域35的空隙率变小。在该情况下,第1区域35中所含的锂金属复合氧化物具有存在2个峰的粒度分布。另一方面,第2区域36例如包含1种锂金属复合氧化物。在该情况下,第2区域36中所含的锂金属复合氧化物具有峰为1个的粒度分布。需要说明的是,只要能够将第1区域35和第2区域36的空隙率调整为目标范围,则各区域中使用的正极活性物质的组合没有特别限定。

[0060] 锂金属复合氧化物例如可以通过将含有Ni和Co且含有Mn和Al中的至少一者的复合氧化物原料、以及氢氧化锂(LiOH)等Li原料混合并烧制来合成。烧制物可以进行粉碎、分级等,也可以进行水洗。含有Ni、Co等的复合氧化物原料例如是通过使含有Ni、Co等的复合氢氧化物析出(共沉淀)并对该复合氢氧化物进行热处理而得到的。

[0061] 上述复合氢氧化物例如可以通过一边搅拌包含Ni、Co等的金属盐的溶液,一边滴加氢氧化钠等碱溶液,将pH调整至碱侧(例如,8.5以上且12.5以下)来合成。复合氢氧化物的粒径有合成时的pH越高则越小的趋势,另外也可以通过调整所添加的金属盐的溶液量来控制。粒径不同的锂金属复合氧化物可以通过控制复合氢氧化物的粒径分别制作。

[0062] 复合氧化物原料与Li原料的混合物的烧制工序可以是包括第1烧制工序和温度比第1烧制工序高的第2烧制工序的多段烧制工序。混合物的烧制在氧气氛下进行,此时,例如将氧浓度设定为85%以上。适合的第1烧制温度根据混合物的组成而稍有不同,作为一个例子,为500℃以上且750℃以下。适合的第2烧制温度例如为800℃以上且1150℃以下。各烧制工序的温度优选具有50℃以上的温度差。

[0063] 可以通过例如,与合成多个一次粒子凝聚而成的二次粒子的情况相比,提高合成复合氢氧化物时使用的碱性水溶液的pH来合成非凝聚的单粒子。或者,也可以通过提高烧制温度代替提高碱性水溶液的pH而合成,或者可以通过在提高碱性水溶液的pH的基础上,提高烧制温度来合成。合成单粒子时的碱性水溶液的适合的pH的一个例子为10~11,烧制温度的适合的一个例子为950~1100℃。在合成二次粒子时,例如使用pH为9~10的碱性水溶液,并使烧制温度为950℃以下。

[0064] 作为正极合剂层31中所含的导电剂,可以例示乙炔黑、科琴黑等炭黑、石墨、碳纳米管(CNT)、碳纳米纤维、石墨烯、金属纤维、金属粉末、导电性晶须等。导电剂可以单独使用1种,也可以并用多种。第1区域35和第2区域36例如包含同种导电剂,但也可以包含不同的导电剂。

[0065] 作为正极合剂层31中所含的粘结剂,可以例示聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)等含氟树脂、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-异戊二烯共聚物、乙烯-丙烯-丁二烯共聚物等烯烃系树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺、聚酰胺、乙烯-丙烯酸共聚物等丙烯酸树脂等。另外,也可以将这些树脂与羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚环氧乙烷(PEO)等并用。粘结剂可以单独使用1种,也可以并用多种。第1区域35和第2区域36例如包含同种粘结剂,但也可以包含不同的粘结剂。

[0066] 导电剂和粘结剂的含有率相对于正极合剂层31的质量例如分别为0.1质量%以上且5质量%以下。第1区域35和第2区域36中的导电剂量例如实质上相同,但在各区域中导电剂的含有率也可以不同。作为一个例子,可举出使第2区域36中的导电剂的含有率大于第1区域35中的导电剂的含有率。关于粘结剂也同样,各区域中的粘结剂量例如实质上相同,但在各区域中粘结剂的含有率也可以不同。

[0067] 图4和图5是表示正极11的变形例的主视图。在图2所示的例子中,第1区域35和第2区域36仅沿着正极芯体30的长度方向交替地配置,但也可以如图4和图5所示,第1区域35和第2区域36在正极芯体30的长度方向和宽度方向这两个方向上交替地配置。第1区域35和第2区域36可以以随机且不规则的图案进行配置,但从电池性能的稳定化、电池反应的均匀化等观点出发,优选以规则的图案进行配置。

[0068] 需要说明的是,第1区域35和第2区域36可以仅沿着正极11的宽度方向交替地配置,但在条纹形状的情况下,优选为图2所例示的形状。在圆筒形电池10中,如果伴随充放电电极体14的体积变化变大,则存在电解液在电极体14的轴向上被挤出的情况。因此,根据空隙率高且电解液的渗透性良好的第2区域36以沿着轴向的方式形成的条纹形状,电解液向电极体14的供给变得更顺畅。

[0069] 如图4所示,第2区域36可以配置成在正极11的主视观察下的格子状。在图4所示的例子中,第2区域36的格子沿着正极11的宽度方向和长度方向,但格子也可以沿着相对于宽度方向和长度方向倾斜的方向形成。被第2区域36的格子包围的第1区域35在主视观察时具有正方形形状,但也可以为长方形形状。在该情况下,格子状的第2区域36也作为电解液的供给路径发挥功能,电解液的一部分经由第2区域36向第1区域35供给。

[0070] 如图5所示,第1区域35可以配置成在正极11的主视观察下的点状。第1区域35例如在主视观察时具有正圆形状。在图5所示的例子中,各第1区域35以彼此相同的大小在正极11的长度方向上等间隔地配置。在正极11的宽度方向上密集地配置,以在2个第1区域35的点的凹陷处填埋点。并且,以填埋第1区域35的点之间的方式形成第2区域36。在该情况下,第2区域36也作为电解液的供给路径发挥功能。

[0071] 需要说明的是,第2区域36可以形成为在正极11的主视观察下的蜂窝状(六边形形状),也可以具有圆形、四方形、六方形以外的形状。另外,也可以将第1区域35形成为格子状或蜂窝状,或者也可以将第2区域36形成为点状。

[0072] [负极]

[0073] 如图1所示,负极12具有负极芯体40和配置在负极芯体40上的负极合剂层41。负极芯体40可以使用铜、铜合金、不锈钢、镍、镍合金等在负极12的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置在表面的膜等。优选负极合剂层41包含负极活性物质和粘结剂,设置在除了负极引线21连接的部分以外的负极芯体40的两面。也可以在负极芯体40与负极芯体40之间或负极合剂层41上配置包含无机物粒子和粘结剂的保护层。

[0074] 负极12例如可以通过在负极芯体40的表面涂布包含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缩而在负极芯体40的两面形成负极合剂层41来制作。负极合剂浆料的分散介质例如使用水。负极合剂层41中可以包含CNT等导电剂,导电剂可以使用与正极11的情况同样的导电剂。负极合剂浆料可以包含分散剂。

[0075] 负极活性物质通常使用可逆地吸储、释放锂离子的碳材料。负极活性物质可以使用Si、Sn等与Li合金化的元素、含有该元素的材料等。其中,优选含有Si的材料。另外,作为负极活性物质,也可以使用相对于金属锂的充放电的电位比碳材料等高的钛酸锂等。负极活性物质可以单独使用1种,也可以并用多种。

[0076] 作为负极活性物质发挥功能的碳材料例如为选自天然石墨、人造石墨、软碳和硬碳中的至少1种。其中,作为碳材料,优选至少使用块状人造石墨(MAG)、石墨化中间相碳微

球(MCMB)等人造石墨、鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨等天然石墨、或它们的混合物。碳材料的体积基准的D50例如为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下。

[0077] 作为负极活性物质发挥功能的含硅材料的一个例子可举出硅合金、硅化合物和含有Si的复合材料。其中,优选含有Si的复合材料。适合的复合材料是包含离子传导相和分散在离子传导相中的Si相的复合粒子。离子传导相例如为选自硅酸盐相、碳相、硅化物相和氧化硅相中的至少1种。Si相是Si分散成微细的粒子状而形成的。离子传导相是由比Si相更微细的粒子的集合构成的连续相。含硅材料的体积基准的D50例如为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下、或 $1\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下。

[0078] 负极合剂层41中所含的粘结剂与正极11的情况同样地可以使用氟树脂、烯烃系树脂、PAN、聚酰亚胺、聚酰胺、丙烯酸树脂等,通常使用聚乙酸乙烯酯、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)等。其中,优选使用SBR。粘结剂可以单独使用1种,也可以并用多种。另外,负极合剂层41优选包含CMC或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐、聚乙烯醇(PVA)等。它们在负极合剂浆料中也作为增稠剂发挥功能。

[0079] [隔膜]

[0080] 隔膜13使用具有离子透过性和绝缘性的多孔性片。作为多孔性片的具体例,可举出微多孔薄膜、机织布、无纺布等。作为隔膜13的材质,适合为聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、纤维素等。隔膜13可以为单层结构,也可以为多层结构。隔膜13例如可以具有包含聚烯烃等热塑性树脂层和纤维素纤维层的多层结构、聚乙烯(PE)/聚丙烯(PP)的双层结构、或PE/PP/PE的三层结构。

[0081] 可以在隔膜13与正极11和负极12中的至少一者的界面配置包含无机物填料的填料层。作为无机物填料,例如可举出含有Ti、Al、Si、Mg等金属元素的氧化物、磷酸化合物等。填料层可以通过将含有该填料的浆料涂布于正极11、负极12或隔膜13的表面而形成。另外,也可以在隔膜13的表面配置芳族聚酰胺树脂等耐热性高的树脂层(耐热层)。隔膜13例如可以具有由多孔性片构成的基材和配置在基材上的填料层或耐热层。

[0082] 实施例

[0083] 以下,通过实施例来进一步说明本公开,但本公开并不限于这些实施例。

[0084] <实施例1>

[0085] [第1锂金属复合氧化物的合成]

[0086] 通过共沉淀法合成以85:10:5的摩尔比含有Ni、Co、Al的复合氢氧化物,在 600°C 下进行热处理,得到了复合氧化物。在复合氢氧化物的合成中,调整pH和金属盐溶液的量以使得最终得到的锂金属复合氧化物的D50成为 $15\sim 20\mu\text{m}$ 左右。将所得到的复合氧化物和氢氧化锂混合以使得复合氧化物中的金属元素(Me)与氢氧化锂的Li的摩尔比(Li/Me比)成为1:1.020。将该混合物投入到烧制炉中,进行2个阶段的烧制。

[0087] 在烧制工序中,在氧浓度95%的氧气流下(每 10cm^3 为 $2\text{mL}/\text{min}$ 和每 1kg 混合物为 $5\text{L}/\text{min}$ 的流量),以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度(第1升温速度)从室温升温至 650°C (第1烧制温度)。然后,以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度(第2升温速度)从 650°C 升温至 750°C (第2烧制温度),在 750°C 下保持3小时。将该烧制物粉碎后,进行水洗,得到了第1锂金属复合氧化物。

[0088] 使用MicrotracBEL株式会社制MT3000II,以水为分散介质测定的第1锂金属复合氧化物的体积基准的D50为 $17\mu\text{m}$ 。根据SEM图像确认了该复合氧化物是平均粒径 500nm 的一

次粒子凝聚而形成的二次粒子。

[0089] [第1正极合剂浆料的制备]

[0090] 作为正极活性物质,使用上述第1锂金属复合氧化物。将正极活性物质、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVdF)以98:1:1的固体成分质量比混合,使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为分散介质,制备了第1正极合剂浆料。

[0091] [第2锂金属复合氧化物的合成]

[0092] 调整复合氢氧化物合成时的pH和金属盐溶液的量以使得最终得到的锂金属复合氧化物的D50成为1~5 μm 左右,并且相对于进行了2个阶段的烧制的复合氧化物添加10质量%的量的KOH,在氧气流中于750°C下烧制40小时,除此以外,通过与第1锂金属复合氧化物同样的方法得到了第2锂金属复合氧化物。

[0093] 使用MicrotracBEL株式会社制MT3000II,以水为分散介质测定的第2锂金属复合氧化物的体积基准的D50为3 μm 。根据SEM图像,该复合氧化物为单一的一次粒子、或由5个以下的一次粒子构成的非凝聚的单粒子。

[0094] [第2正极合剂浆料的制备]

[0095] 使用上述第2锂金属复合氧化物作为正极活性物质,除此以外,通过与第1正极合剂浆料同样的方法制备了第2正极合剂浆料。

[0096] [正极的制作]

[0097] 将第1正极合剂浆料间歇涂布于由铝箔构成的正极芯体的两面而形成第1涂膜,使该涂膜干燥。然后,将第2正极合剂浆料涂布于不存在第1涂膜的部分而形成第2涂膜,使该涂膜干燥。此时,涂布第1和第2正极合剂浆料,使得在正极芯体的长度方向上交替地形成第1和第2涂膜,即成为图2所示那样的条纹状。需要说明的是,第1涂膜成为正极合剂层的第1区域,第2涂膜成为正极合剂层的第2区域。在本实施例中,将第1区域的宽度与第2区域的宽度的比率调整为75:25。第1区域的宽度的平均值为7.5mm,第2区域的宽度的平均值为2.5mm。

[0098] 接下来,使用辊,对涂膜(正极合剂层)进行压延,以使得第1区域的合剂密度成为3.4g/cc、第2区域的合剂密度成为3.3g/cc,将正极芯体切断成规定的电极尺寸,得到了在正极芯体的两面形成有正极合剂层的正极。需要说明的是,在正极的一部分设置正极芯体的表面露出的露出部。通过上述方法测定的正极合剂层的第1区域的空隙率为17%,第2区域的空隙率为21%。另外,第1区域的BET比表面积为1.9m²/g,第2区域的BET比表面积为2.3m²/g。

[0099] [负极的制作]

[0100] 作为负极活性物质,使用将天然石墨与含硅材料(在氧化硅相中分散有微细的Si相的复合材料)以98:2的质量比混合而成的物质。将负极活性物质、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)和苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)的分散液以100:1:1的固体成分质量比混合,使用水作为分散介质来制备负极合剂浆料。将该负极合剂浆料涂布于由铜箔构成的负极芯体的两面,使涂膜干燥后,使用辊对涂膜进行压延,切断成规定的电极尺寸,得到了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负极芯体的表面露出的露出部。

[0101] [非水电解液的制备]

[0102] 在将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(MEC)和碳酸二甲酯(DMC)以3:3:4的体积比(25℃)混合而成的混合溶剂中,以1.2摩尔/升的浓度溶解 LiPF_6 ,制备了非水电解液。

[0103] [试验电池(非水电解质二次电池)的制作]

[0104] 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,隔着聚烯烃制的隔膜将正极和负极卷绕成螺旋状,制作卷绕型的电极体。将该电极体收纳于有底圆筒形状的外装罐内,注入上述非水电解液后,用封口体堵塞外装罐的开口部,得到了试验电池。

[0105] <实施例2>

[0106] 将正极合剂层的第1区域的宽度与第2区域的宽度的比率变更为25:75,除此以外,与实施例1同样地操作,制作了试验电池。

[0107] <实施例3>

[0108] 将正极合剂层的第1区域的宽度与第2区域的宽度的比率变更为50:50,除此以外,与实施例1同样地操作,制作了试验电池。

[0109] <实施例4>

[0110] 将正极合剂层的第1区域的宽度与第2区域的宽度的比率变更为90:10,除此以外,与实施例1同样地操作,制作了试验电池。

[0111] <实施例5>

[0112] 分别对第1涂膜和第2涂膜进行压延,对第2涂膜进行压延以使得第2区域的合剂密度成为3.1g/cc,除此以外,与实施例1同样地操作,制作了试验电池。

[0113] <实施例6>

[0114] 仅使用第1正极合剂浆料来形成第1区域和第2区域的涂膜,并且分别对各区域的涂膜进行压延,对各涂膜进行压延以使得第1区域的合剂密度成为3.4g/cc、第2区域的合剂密度成为3.6g/cc,除此以外,与实施例1同样地操作,制作了试验电池。

[0115] <比较例1>

[0116] 仅使用第1正极合剂浆料来形成正极合剂层,除此以外,与实施例1同样地操作,制作了试验电池。正极合剂层的空隙率为17%。

[0117] <比较例2>

[0118] 仅使用第2正极合剂浆料来形成正极合剂层,除此以外,与实施例1同样地操作,制作了试验电池。正极合剂层的空隙率为20%。

[0119] 对于实施例和比较例的各试验电池,通过下述方法进行放电容量(正极活性物质的每单位质量的初始放电容量)、快速充电性能(电解液的渗透性)和循环特性(循环试验后的容量维持率)的评价,将评价结果示于表1。表1所示的快速充电性能是将比较例1的正极的评价结果设为100的相对值,数值越小,则意味着快速充电性能越优异。

[0120] [放电容量的评价]

[0121] 将试验电池在25℃的温度环境下以0.3It恒流充电至电池电压成为4.2V后,以4.2V恒压充电至电流值成为0.02It。然后,以0.5It恒流放电至电池电压成为2.5V,求出放电容量。

[0122] [快速充电性能的评价]

[0123] 在正极合剂层的表面滴加3 μm 的碳酸亚乙酯(EC),测量EC从合剂层表面渗透至内

部而消失为止的时间(渗透时间)。该渗透时间越短,则意味着正极合剂层的电解液的渗透性越优异。电解液的渗透性与电池的快速充电性能密切相关,渗透性越优异,则快速充电性能越高。

[0124] [循环特性的评价]

[0125] 将试验电池在25℃的温度环境下以0.3It恒流充电至电池电压成为4.2V后,以4.2V恒压充电至电流值成为0.02It。然后,以0.5It恒流放电至电池电压成为2.5V。将该充放电作为1个循环,进行400个循环,求出第1个循环的放电容量和第300个循环的放电容量,通过下述式算出容量维持率。

[0126] 容量维持率(%) = (第300个循环的放电容量 ÷ 第1个循环的放电容量) × 100

[0127] [表1]

	正极								评价结果		
	空隙率 [%]		比表面积 [m ² /g]		正极活性物质		宽度方向比率 [%]		放电容量 [mAh/g]	快速充电性	容量维持率 [%]
	第1区域	第2区域	第1区域	第2区域	第1区域	第2区域	第1区域	第2区域			
实施例1	17	21	1.9	2.3	二次粒子	单粒子	75	25	198	83	88
实施例2	17	21	1.9	2.3	二次粒子	单粒子	25	75	179	83	91
实施例3	17	21	1.9	2.3	二次粒子	单粒子	50	50	187	91	90
实施例4	17	21	1.9	2.3	二次粒子	单粒子	90	10	204	87	85
实施例5	17	27	1.9	2.9	二次粒子	单粒子	75	25	180	77	85
实施例6	17	11	1.9	1.2	二次粒子	二次粒子	75	25	206	108	83
比较例1	17	-	1.9	-	二次粒子	-	100	0	208	100	83
比较例2	20	-	2.3	-	单粒子	-	100	0	173	71	95

[0129] 如表1所示,实施例的试验电池与比较例1的试验电池相比,电解液的渗透性均良好。因此,实施例的试验电池的快速充电性能优异。另外,实施例的试验电池与比较例2的试验电池相比均为高容量。需要说明的是,比较例1的试验电池为高容量,但快速充电性能差,比较例2的试验电池的快速充电性能优异,但容量低。根据该结果可以理解,通过在正极合剂层设置空隙率相互不同的至少2个区域,例如将第1区域和第2区域在正极芯体的长度方向上交替地配置,从而能够实现高容量且快速充电性能优异的二次电池。

[0130] 通过以下的实施方式进一步说明本公开。

[0131] 构成1:一种二次电池用正极,其具备正极芯体和配置在上述正极芯体上的正极合剂层,上述正极合剂层包含在上述正极芯体的长度方向和宽度方向的至少一个方向上交替配置的第1区域和第2区域,上述第2区域空隙率大于上述第1区域空隙率。

[0132] 构成2:根据构成1中记载的二次电池用正极,其中,上述第2区域的BET比表面积大于上述第1区域的BET比表面积。

[0133] 构成3:根据构成1或2中记载的二次电池用正极,其中,上述第1区域和上述第2区域在上述正极芯体的长度方向上交替地配置。

[0134] 构成4:根据构成3中记载的二次电池用正极,其中,沿着上述正极芯体的长度方向的上述第1区域的长度比沿着上述正极芯体的长度方向的上述第2区域的长度长。

[0135] 构成5:根据构成3或4中记载的二次电池用正极,其中,上述第1区域和上述第2区域遍及上述正极芯体的宽度方向全长地形成。

[0136] 构成6:根据构成1或2中记载的二次电池用正极,其中,在上述正极合剂层的主视观察下,上述第1区域和上述第2区域中的至少一者配置成条纹状、格子状、点状或蜂窝状。

[0137] 构成7:根据构成1~6中任一项记载的二次电池用正极,其中,上述第1区域空隙率大于11%。

[0138] 构成8:根据构成1~7中任一项记载的二次电池用正极,其中,上述正极合剂层包

含第1锂金属复合氧化物和第2锂金属复合氧化物,上述第1锂金属复合氧化物是平均粒径为50nm以上且5 μ m以下的一次粒子凝聚而成的二次粒子,上述第2锂金属复合氧化物是非凝聚的一次粒子,上述第1区域包含比上述第2锂金属复合氧化物多的上述第1锂金属复合氧化物,上述第2区域包含比上述第1锂金属复合氧化物多的上述第2锂金属复合氧化物。

[0139] 构成9:根据构成1~8中任一项记载的二次电池用正极,其中,上述第1区域中所含的锂金属复合氧化物的体积基准的中值粒径为10 μ m以上且30 μ m以下,上述第2区域中所含的锂金属复合氧化物的体积基准的中值粒径为2 μ m以上且10 μ m以下。

[0140] 构成10:根据构成1~9中任一项记载的二次电池用正极,其中,上述正极合剂层包含锂金属复合氧化物,上述锂金属复合氧化物含有Li、Ni和Co,且含有Mn和Al中的至少一者,Ni相对于除了Li以外的金属元素的总摩尔数的比例为80摩尔%以上。

[0141] 构成11:一种二次电池,其具备构成1~10中任一项记载的二次电池用正极、负极和电解质。

[0142] 附图标记说明

[0143] 10:圆筒形电池,11:正极,12:负极,13:隔膜,14:电极体,16:外装罐,17:封口体,18、19:绝缘板,20:正极引线,21:负极引线,22:入槽部,23:内部端子板,24:下阀体,25:绝缘构件,26:上阀体,27:盖,28:衬垫,30:正极芯体,31:正极合剂层,35:第1区域,36:第2区域,40:负极芯体,41:负极合剂层

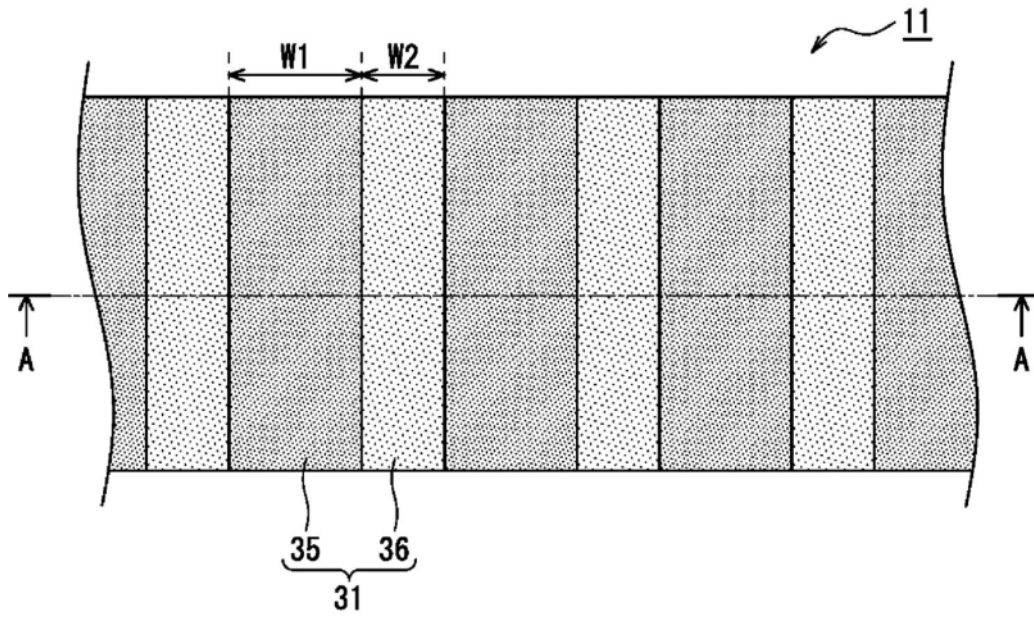


图2

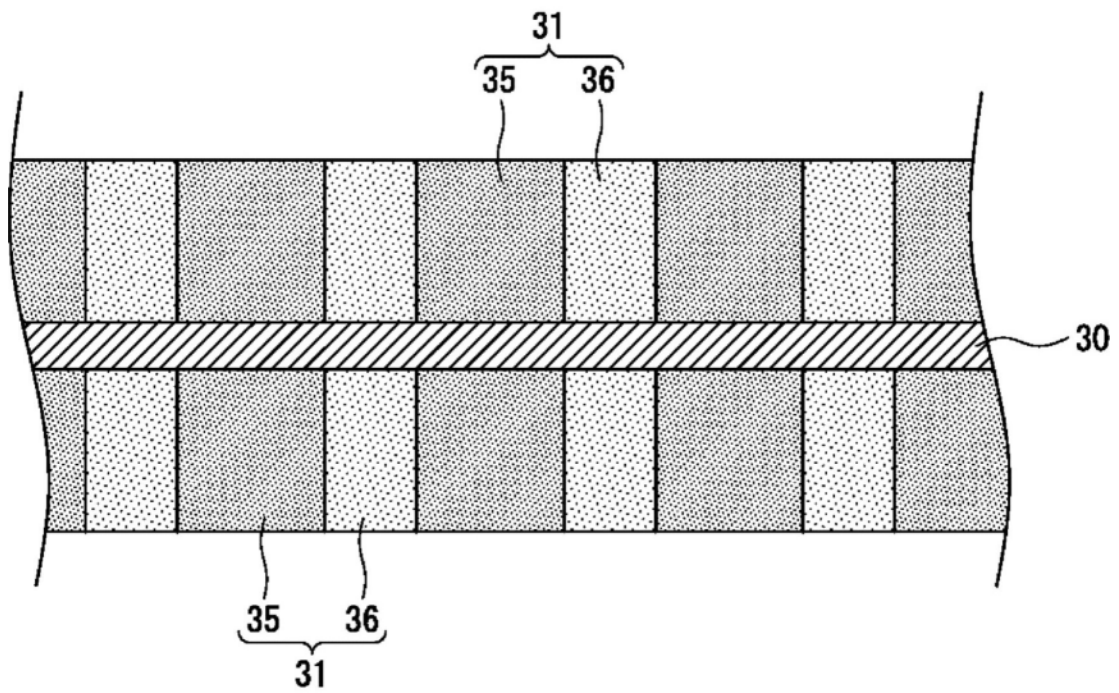


图3

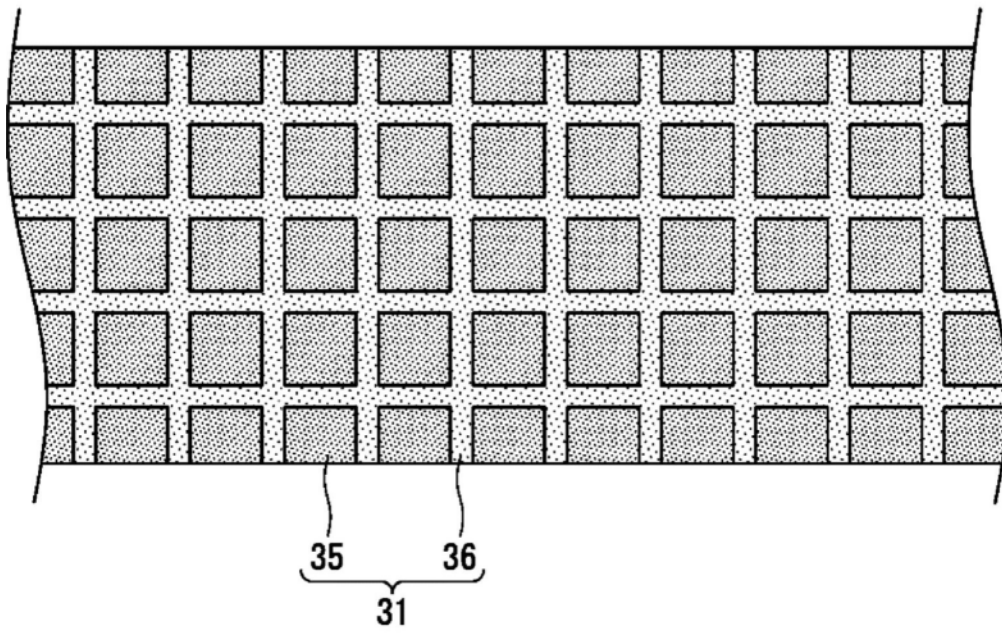


图4

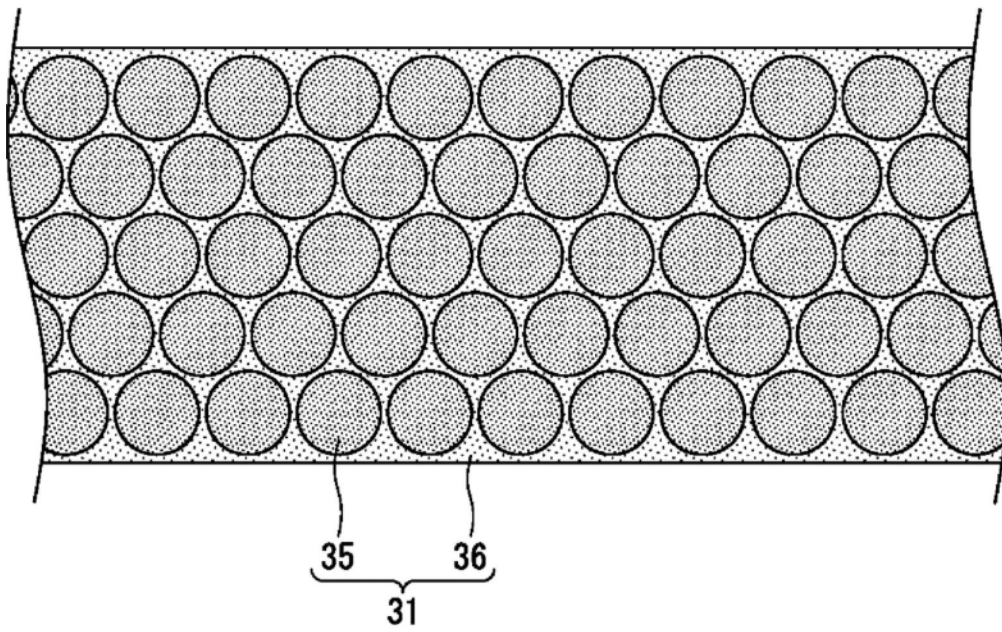


图5