



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112242522 B

(45) 授权公告日 2024. 11. 12

(21) 申请号 202010680697.7

(22) 申请日 2020.07.15

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112242522 A

(43) 申请公布日 2021.01.19

(30) 优先权数据  
2019-133135 2019.07.18 JP

(73) 专利权人 丰田自动车株式会社  
地址 日本爱知县  
专利权人 住友金属矿山株式会社

(72) 发明人 山本雄治 普洛克特桃子  
牧村嘉也 林徹太郎 黄嵩凯

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038

专利代理师 张智慧

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0587 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 102683696 A, 2012.09.19

CN 107534144 A, 2018.01.02

JP 2014183031 A, 2014.09.29

审查员 杨鑫

权利要求书1页 说明书12页 附图2页

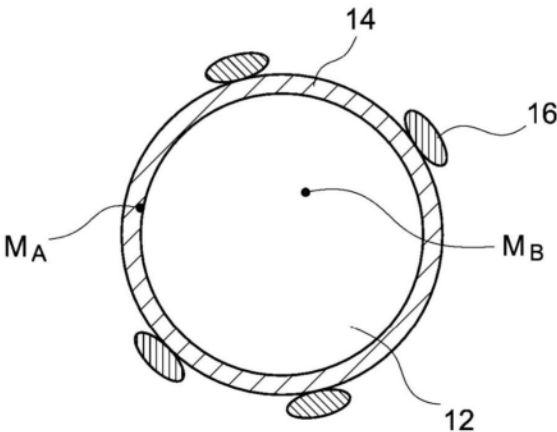
(54) 发明名称

非水电解质二次电池

(57) 摘要

本发明涉及非水电解质二次电池。根据本发明,在使用含钨的正极活性物质的非水电解质二次电池中,能够确保规定的耐久性,并且发挥优异的输出特性。在此所公开的电池具备正极、负极和非水电解质,正极具备含有粒状的正极活性物质(10)的正极活性物质层。而且,正极活性物质(10)具备:含有层状结构的锂过渡金属复合氧化物的核部(12)、在核部(12)的表面形成且确认到与核部(12)相比高浓度的钨的W浓缩层(14)、和附着于W浓缩层(14)的表面的至少一部分且含有锂和钨的LW化合物粒子(16)。而且,在此所公开的电池中,W浓缩层(14)具有无定形结构。由此,能够确保耐久性并且发挥优异的输出特性。

10



1. 非水电解质二次电池, 是具备正极、负极和非水电解质的非水电解质二次电池, 其中,

所述正极具备含有粒状的正极活性物质的正极活性物质层,

所述正极活性物质具备: 含有层状结构的锂过渡金属复合氧化物的核部、在所述核部的表面形成且在TEM-EDX分析中确认到比所述核部高的原子浓度的钨的W浓缩层、和附着于所述W浓缩层的表面的至少一部分且含有锂和钨的LW化合物粒子,

所述W浓缩层具有无定形结构, 所述W浓缩层的厚度为40nm以上且100nm以下,

所述W浓缩层中的钨的原子浓度A为1原子%以上且3.6原子%以下,

所述核部中的钨的原子浓度B为0.3原子%以下,

所述LW化合物粒子中的钨的原子浓度比所述W浓缩层中的钨的原子浓度高, 在使用TEM-EDX测定的情况下, LW化合物粒子具有90原子%以上的W的原子浓度。

## 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。

### 背景技术

[0002] 近年来,锂离子二次电池等非水电解质二次电池已适当地用于个人电脑、便携终端等便携电源、电动汽车(EV)、混合动力汽车(HV)、插入式混合动力汽车(PHV)等的车辆驱动用电源等。

[0003] 一般地,在非水电解质二次电池的正极中使用可吸留和放出成为电荷载体的离子的正极活性物质。作为正极活性物质的一例,可列举出具有层状结构的锂过渡金属复合氧化物(例如参照专利文献1、2)。例如,专利文献1中使用了使锂钨化合物(LW化合物)存在于层状结构的锂过渡金属复合氧化物中的正极活性物质。由此能够减小正极电阻,提高输出特性等。另外,专利文献2中公开了在作为锂过渡金属复合氧化物的前体的金属复合氢氧化物的表面形成钨浓缩层的技术。由此,能够生成输出特性高并且结晶性高的正极活性物质(锂过渡金属复合氧化物)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利申请公开第2017-84628号公报

[0007] 专利文献2:日本专利申请公开第2019-19047号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 近年来,对于非水电解质二次电池的性能提高的要求日益高涨,需要开发出能够发挥超过以往技术的性能的正极活性物质。根据该要求,本发明人深入研究,结果获知:上述包含钨(W)的正极活性物质在减小正极电阻从而提高输出特性的方面能够发挥一定水平以上的效果,但仍有改善的余地。

[0010] 本发明根据上述要求而完成,目的在于在使用含钨的正极活性物质的非水电解质二次电池中确保规定的耐久性并且发挥优异的输出特性。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 在此公开的非水电解质二次电池具备正极、负极和非水电解质。该非水电解质二次电池的正极具备含有粒状的正极活性物质的正极活性物质层。该正极活性物质具备:含有层状结构的锂过渡金属复合氧化物的核部、在核部的表面形成且在TEM-EDX分析中确认到比核部高浓度的钨的W浓缩层、和附着于W浓缩层的表面的至少一部分且含有锂和钨的LW化合物粒子。而且,在此公开的非水电解质二次电池中,W浓缩层具有无定形结构。

[0013] 根据上述构成,能够确保规定的耐久性,并且发挥优异的输出特性。认为获得该效果的原因如下所述。

[0014] 首先,由于在核部的表面形成了W浓缩层,因此能够抑制氧从核部(层状结构的锂

过渡金属复合氧化物)脱离引起的劣化。另外,利用附着于W浓缩层的表面的LW化合物,能够抑制与非水电解质的接触引起的劣化。因而,在此所公开的非水电解质二次电池中,适宜地抑制了正极活性物质的劣化,因此能够确保一定水平以上的耐久性。

[0015] 其次,W浓缩层除了上述的抑制核部劣化以外,也具有改善活性物质表面处的固体内扩散的功能,对于正极中的Li离子的扩散性的提高也能够作贡献。另外,LW化合物具有提高正极活性物质表面处的Li离子浓度的功能。利用这些功能,发挥正极电阻减小产生的输出提高效果。

[0016] 此外,在此所公开的电池中,W浓缩层无定形化。由此,活性物质表面处的活性点增加,正极中的Li离子的插入・脱离大幅地改善。其结果,正极电阻进一步减小,能够发挥优异的输出特性。

[0017] 在此所公开的非水电解质二次电池的一个优选方案中,W浓缩层中的钨的原子浓度为1原子%以上且3.6原子%以下。由此,能够以更高的水平兼具耐久性和输出特性。

[0018] 在此所公开的非水电解质二次电池的一个优选方案中,核部中的钨的原子浓度为0.3原子%以下。由此,能够进一步提高耐久性。

#### 附图说明

[0019] 图1为示意地示出本发明的一个实施方式涉及的锂离子二次电池的内部结构的截面图。

[0020] 图2为示出本发明的一个实施方式涉及的锂离子二次电池的卷绕电极体的构成的示意图。

[0021] 图3为示意地示出本发明的一个实施方式涉及的锂离子二次电池中使用的正极活性物质的一例的截面图。

[0022] 附图标记说明

- |        |     |              |
|--------|-----|--------------|
| [0023] | 10  | 正极活性物质       |
| [0024] | 12  | 核部           |
| [0025] | 14  | W浓缩层         |
| [0026] | 16  | LW化合物粒子      |
| [0027] | 20  | 卷绕电极体        |
| [0028] | 30  | 电池外壳         |
| [0029] | 36  | 安全阀          |
| [0030] | 42  | 正极端子         |
| [0031] | 42a | 正极集电板        |
| [0032] | 44  | 负极端子         |
| [0033] | 44a | 负极集电板        |
| [0034] | 50  | 正极片(正极)      |
| [0035] | 52  | 正极集电体        |
| [0036] | 52a | 正极活性物质层未形成部分 |
| [0037] | 54  | 正极活性物质层      |
| [0038] | 60  | 负极片(负极)      |

|        |     |              |
|--------|-----|--------------|
| [0039] | 62  | 负极集电体        |
| [0040] | 62a | 负极活性物质层未形成部分 |
| [0041] | 64  | 负极活性物质层      |
| [0042] | 70  | 分隔体          |
| [0043] | 100 | 锂离子二次电池      |

## 具体实施方式

[0044] 以下作为本发明的非水电解质二次电池的一个实施方式,对于锂离子二次电池参照附图进行说明。应予说明,本说明书中特别提及的事项以外的事项且对本发明的实施而言必要的事项(例如不对本发明赋予特征的非水电解质二次电池的一般的构成和制造工艺)可作为基于该领域中的现有技术的本领域技术人员的设计事项来掌握。本发明能够基于本说明书中公开的内容和该领域中的技术常识来实施。另外,在以下的附图中,对发挥相同作用的构件·部位标注相同的附图标记进行说明。另外,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。

[0045] 应予说明,本说明书中的“二次电池”是指可反复充放电的一般蓄电器件,是包含所谓的蓄电池以及双电层电容器等蓄电元件的用语。

### [0046] 1. 锂离子二次电池

[0047] 以下,作为本发明的一个实施方式,对具有扁平形状的卷绕电极体和扁平形状的电池外壳的扁平方型的锂离子二次电池进行说明,但并不意在将本发明限定于该实施方式中记载的内容。

#### [0048] (1) 整体结构

[0049] 图1为示意地示出本实施方式涉及的锂离子二次电池100的内部结构的截面图。图1中所示的锂离子二次电池100通过将扁平形状的卷绕电极体20和非水电解质(未图示)收容于扁平的方形的电池外壳(即,外包装容器)30的内部而构筑。作为电池外壳30的材质,例如使用铝等轻质且导热性良好的金属材料。另外,在电池外壳30中,作为外部连接用端子,设置有正极端子42和负极端子44。正极端子42与正极集电板42a电连接。负极端子44与负极集电板44a电连接。进而,在电池外壳30中,也设置有用于抑制内压上升时的外壳变形的安全阀36和用于非水电解质的注液的注入口(省略图示)。

[0050] 图2为示出本实施方式涉及的锂离子二次电池100的卷绕电极体20的构成的示意图。如图1和图2中所示那样,该卷绕电极体20通过将经由2张长条状的分隔体70使长条的正极片50与负极片60重叠而成的层叠体卷绕而形成。正极片50具备长条的箔状的正极集电体52(例如铝箔)和赋予在该正极集电体52的表面(例如两面)的正极活性物质层54。负极片60具备长条的箔状的负极集电体62(例如铜箔)和赋予在该负极集电体62的表面(例如两面)的负极活性物质层64。

[0051] 另外,在正极片50的宽度方向的一个侧缘部形成了未赋予正极活性物质层54从而正极集电体52露出的部分(正极活性物质层未形成部分52a)。另一方面,在负极片60的宽度方向的另一侧缘部形成了未赋予负极活性物质层64从而负极集电体62露出的部分(负极活性物质层未形成部分62a)。而且,在本实施方式中,以正极活性物质层未形成部分52a从一个侧缘部伸出并且负极活性物质层未形成部分62a从另一侧缘部伸出的方式将正极片50与

负极片60层叠后,卷绕层叠体。而且,如图1中所示那样,正极集电板42a与卷绕后的正极活性物质层未形成部分52a接合,负极集电板44a与卷绕后的负极活性物质层未形成部分62a接合。

[0052] 本实施方式中的正极活性物质层54含有图3中所示的正极活性物质10。对于该正极活性物质10,后面将详细地说明。再有,虽无特别限制,但正极活性物质层54中(即,相对于正极活性物质层54的总质量)的正极活性物质的含量优选为70质量%以上,更优选80质量%以上。另外,正极活性物质层54可进一步包含正极活性物质10以外的成分,例如磷酸三锂、导电材料、粘结剂等。作为导电材料,例如可优选使用乙炔黑(AB)等炭黑和其他(例如石墨等)碳材料。作为粘结剂,例如可使用聚偏二氟乙烯(PVDF)等。无意限定本发明,在正极活性物质层54中添加磷酸三锂的情况下,该磷酸三锂的含量优选为1质量%以上且15质量%以下,更优选为2质量%以上且12质量%以下。另外,在添加导电材料的情况下,该导电材料的含量优选为1质量%以上且15质量%以下,更优选为3质量%以上且13质量%以下。另外,在添加粘结剂的情况下,该粘结剂的含量优选为1质量%以上且15质量%以下,更优选为1.5质量%以上且10质量%以下。

[0053] 另一方面,负极活性物质层64含有粒状的负极活性物质。作为该负极活性物质,例如可使用石墨、硬碳、软碳等碳材料。石墨可以是天然石墨,也可以是人造石墨,还可以是将石墨用非晶质的碳材料被覆的形态的非晶质碳被覆石墨。虽无特别限制,负极活性物质层中的负极活性物质的含量优选为90质量%以上,更优选为95质量%以上且99质量%以下。另外,负极活性物质层64可包含负极活性物质以外的成分,例如粘结剂和增粘剂等。作为粘结剂,例如可使用苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等。作为增粘剂,例如可使用羧甲基纤维素(CMC)等。无意限定本发明,在负极活性物质层64中添加粘结剂的情况下,该粘结剂的含量优选为0.1质量%以上且8质量%以下,更优选为0.5质量%以上且3质量%以下。另外,在添加增粘剂的情况下,该增粘剂的含量优选为0.3质量%以上且3质量%以下,更优选为0.5质量%以上且2质量%以下。

[0054] 对于分隔体70,可使用具有可透过电荷载体(例如锂离子)的微小细孔的绝缘片。对于该分隔体70,例如可使用由聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚酯、纤维素、聚酰胺等树脂构成的多孔性片(膜)。另外,分隔体70可以为单层结构,也可具有将二层以上层叠而成的多层结构。作为多层结构的分隔体70的一例,可列举出在PE层的两面层叠有PP层的三层结构的分隔体。另外,在分隔体70的表面可设置耐热层(HRL)。

[0055] 非水电解质典型地含有非水溶剂和支持盐。

[0056] 作为非水溶剂,能够无特别限定地使用一般的锂离子二次电池的电解液中使用的各种碳酸酯类、醚类、酯类、腈类、砜类、内酯类等有机溶剂。作为具体例,可例示碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸单氟亚乙酯(MFEC)、碳酸二氟亚乙酯(DFEC)、碳酸单氟甲基二氟甲基酯(F-DMC)、碳酸三氟二甲酯(TFDMC)等。这样的非水溶剂能够单独使用1种,或者将2种以上适当地组合使用。

[0057] 作为支持盐,例如能够优选使用 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)等锂盐(优选 $\text{LiPF}_6$ )。支持盐的浓度优选0.7mol/L以上且1.3mol/L以下。

[0058] 再有,只要没有显著地损害本发明的效果,非水电解质可包含上述成分以外的成分。作为可在非水电解质中添加的成分(添加剂),例如可列举出联苯(BP)、环己基苯(CHB)

等气体发生剂和增粘剂等。

[0059] (2) 正极活性物质

[0060] 接下来,对本实施方式中所使用的正极活性物质进行说明。图3为示意地示出本实施方式涉及的锂离子二次电池100中使用的正极活性物质10的一例的截面图。如图3中所示那样,该正极活性物质10具备核部12、钨浓缩层(W浓缩层)14和锂钨化合物粒子(LW化合物粒子)16。以下分别进行说明。

[0061] (a) 核部

[0062] 核部12为含有层状结构的锂过渡金属复合氧化物的粒子。锂过渡金属复合氧化物为至少包含锂(Li)和构成层状结构的过渡金属元素的金属氧化物。作为该锂过渡金属复合氧化物的例子,可列举出锂镍系复合氧化物、锂锰系复合氧化物、锂钴系复合氧化物、锂镍钴铝系复合氧化物、锂铁镍锰系复合氧化物、锂镍钴锰系复合氧化物等。这些中,锂镍钴锰系复合氧化物能够发挥特别优异的输出特性,因此优选。应予说明,本说明书中所谓的“锂镍钴锰系复合氧化物”,并不限定于只以Li、Ni、Co、Mn、O作为构成元素的金属氧化物,也包含含有Li、Ni、Co、Mn、O以外的添加元素的氧化物。此时,作为添加元素,例如可列举出W、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Si、Y、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Na、Fe、Zn、Sn等金属元素。另外,在添加元素中也可包含B、C、Si、P等半金属元素、S、F、Cl、Br、I等非金属元素等。再有,核部12中的相对于锂的添加元素的含量优选为0.1摩尔以下。这不限于锂镍钴锰系复合氧化物,使用其他的锂过渡金属复合氧化物(锂镍系复合氧化物、锂钴系复合氧化物、锂锰系复合氧化物、锂镍钴铝系复合氧化物、锂铁镍锰系复合氧化物等)作为核部12的情况下也是同样。

[0063] 另外,从提高输出特性和耐久性的观点出发,作为在核部12中的添加元素,特别优选钨(W)。另一方面,核部12中的W含量过度增多时,成为高温环境下的构成元素的溶出增大的原因,反而耐久性有可能降低。如果考虑这点,核部12中的钨的原子浓度(B)的上限优选为0.4原子%以下,更优选0.3原子%以下,特别优选0.2原子%以下。另一方面,核部12中有无W并不限定本发明。即,核部12中的钨的原子浓度(B)可以为0原子%。不过,如果考虑输出特性和耐久性,核部12中的钨的原子浓度(B)优选0.01原子%以上,更优选0.05原子%以上,特别优选0.1原子%以上。

[0064] 应予说明,本说明书中的“核部中的钨的原子浓度(B)”基于以下的步骤测定。首先,使用TEM-EDX对多个(例如20个)任意的正极活性物质10进行拍摄,将以从后述的W浓缩层14的表面向径向的内侧100nm的位置为中心的半径3nm的区域设定为测定区域(图3中的 $M_p$ )。其次,在各个测定对象的正极活性物质10中设定多个(例如5个)测定区域 $M_p$ ,计量各个测定区域 $M_p$ 中的“钨(W)的原子数”和“过渡金属元素(例如Ni、Co、Mn、W等)的原子数”。然后,算出将各测定区域中计量的过渡金属元素的总原子数设为100原子%时的W的总原子数的比例,从而能够测定“核部中的钨的原子浓度(B)”。

[0065] 另外,虽无特别限制,但核部12的平均粒径(中位径:D50)例如优选为20 $\mu\text{m}$ 以下,更优选15 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选10 $\mu\text{m}$ 以下。由此,能够确保核部12的比表面积,进一步降低正极电阻。另一方面,从抑制核部12彼此的聚集引起的粗大二次粒子的形成的观点出发,核部12的平均粒径的下限值优选为0.1 $\mu\text{m}$ 以上,更优选0.5 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选3 $\mu\text{m}$ 以上。应予说明,本说明书中的“平均粒径”例如能够通过取得正极活性物质层54的截面TEM图像,在该截面TEM图像中任意地选择20个以上的正极活性物质10,算出用选择的正极活性物质10确认的

测定对象(例如核部)的粒径的平均值从而求出。应予说明,在截面TEM图像中,核部12作为确认到层状的晶体结构的粒子被观察。

[0066] 再有,制作核部12时,能够无特别限制地使用锂过渡金属复合氧化物的粒子的制作中使用的以往公知的方法。例如,使用晶析法等,生成锂过渡金属复合氧化物的前体(例如金属氢氧化物),将锂引入该前体,从而能够形成包含层状结构的锂过渡金属复合氧化物的核部12。

[0067] (b)W浓缩层

[0068] 如图3中所示那样,本实施方式中的正极活性物质10在核部12的表面形成有钨浓度比核部12高的W浓缩层14。典型地,W浓缩层14由包含锂(Li)、钨(W)和其他元素的金属氧化物构成。作为该W浓缩层14中的“其他元素”,可以是与上述的核部12的构成元素同种的元素。即W浓缩层14除了Li和W以外,可含有Ni、Co、Mn、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Si、Y、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Na、Fe、Zn、Sn、B、C、Si、P、S、F、Cl等。再有,W浓缩层14的构成元素不必与核部12的构成元素相同,能够适当地改变。例如,在采用含有W的锂镍钴锰系复合氧化物构成核部12的情况下,W浓缩层14可由含有W的锂镍钴锰系复合氧化物构成,也可由含有W的锂镍系复合氧化物、含有W的锂锰系复合氧化物、含有W的锂钴系复合氧化物、含有W的锂镍钴铝系复合氧化物、含有W的锂铁镍锰系复合氧化物等构成。不过,如果考虑在核部12的表面的形成容易性,优选W浓缩层14的构成元素与核部12的构成元素相同。

[0069] 而且,在W浓缩层14中,确认到与核部12相比高浓度的W。换言之,本实施方式中的正极活性物质10中,与上述的核部12中的W的原子浓度(B)相比,W浓缩层14中的W的原子浓度(A)更高( $A > B$ )。通过这样在核部12的表面形成W浓缩层14,能够防止氧从核部12的脱离引起的正极活性物质10的劣化,提高电池的耐久性。另外,W浓缩层14能够改善正极活性物质10的表面处的固体内扩散,提高Li离子的扩散性,因此也能够对降低正极电阻作贡献。

[0070] 应予说明,本说明书中的“W浓缩层中的W的原子浓度(A)”能够按照与上述的“核部中的W的原子浓度(B)”相同的步骤测定。即,使用TEM-EDX对多个(例如20个)正极活性物质10进行拍摄,在各个正极活性物质10的表面附近设定多个测定区域 $M_A$ ,计量该多个测定区域 $M_A$ 中的W的原子浓度(原子%)后,求出其平均值。应予说明,求取“W浓缩层中的W的原子浓度(A)”时的测定区域 $M_A$ 为以从W浓缩层14的表面向着径向内侧5nm的位置为中心的半径3nm的区域。

[0071] 另外,从更适宜地发挥电阻降低效果的观点出发,W浓缩层14中的W的原子浓度(A)优选为0.5原子%以上,更优选为0.8原子%以上。特别是,W浓缩层14中的W的原子浓度(A)为1原子%以上时,确认到正极电阻大幅地减小。另一方面,从抑制构成元素的溶出引起的耐久性降低的观点出发,W浓缩层14中的W的原子浓度(A)的上限优选为3.6原子%以下,更优选为3.3原子%以下,特别优选为2.6原子%以下。

[0072] 此外,在本实施方式中,为了进一步减小正极电阻,使W浓缩层14无定形化。通过实验确认了:通过在正极活性物质10的表面形成具有这样的无定形结构的W浓缩层14,能够发挥优异的输出特性。无意限定本发明,推测这样的效果通过如下的作用而发挥。一般的正极活性物质的表面由层状结构的锂过渡金属复合氧化物构成。在这样的层状结构的锂过渡金属复合氧化物中,在晶体结构的层间发生Li离子的插入·脱离,因此粒子表面处的Li离子的插入·脱离的方向和场所受到限制。而在本实施方式中,由于在粒子表面形成了不具有

有秩序性的晶体结构的无定形结构的W浓缩层14,因此粒子表面处的活性点增加,Li离子的插入·脱离变得顺利。其结果,正极电阻大幅地减小,因此能够发挥优异的输出特性。

[0073] 应予说明,本说明书中所谓的“无定形结构”,是指在采用电子衍射的晶体解析中基本上不能确认到明确的晶体结构的结构的结构。例如,在观察正极活性物质的电子衍射像时,在W浓缩层14中观察到表示无定形化的光晕像的情况下,能够说该W浓缩层14具有无定形结构。

[0074] 另外,对W浓缩层14的厚度并无特别限制,可以为100nm以下。再有,如果考虑正极活性物质10整体中的W浓度的增加引起的耐久性降低等,W浓缩层14的厚度优选为80nm以下,更优选70nm以下,进一步优选60nm以下,特别优选50nm以下。另一方面,从适宜地发挥W浓缩层14产生的耐久性提高效果和电阻降低效果的观点出发,W浓缩层14的厚度的下限优选为10nm以上,更优选20nm以上,进一步优选30nm以上,特别优选40nm以上。再有,W浓缩层14的厚度例如能够通过取得正极活性物质层54的截面TEM图像,在该截面TEM图像中任意地选择20个以上的正极活性物质10,算出选择的正极活性物质10的W浓缩层14的厚度的平均值而求出。

[0075] 另外,无意限定本发明,具有无定形结构的W浓缩层14例如能够利用采用溅射法的物理性冲击而形成。具体地,在与生成核部12时的溶液相比W的组成比(例如W/(W+Ni+Co+Mn))高的溶液中使核部12的前体分散,在该状态下进行晶析法,从而能够生成在核部12的前体的表面形成了W浓缩层14的前体的前体粒子。然后,通过将该前体粒子与锂化合物一起烧成,将锂引入,从而在核部的表面形成具有层状结构的W浓缩层。然后,使用溅射法使氧化钨(WO<sub>3</sub>)碰撞层状结构的W浓缩层,将W浓缩层的晶体结构破坏,因此能够得到在层状结构的核部12的表面形成了无定形结构的W浓缩层14的核壳粒子。

[0076] (c)LW化合物粒子

[0077] 其次,在本实施方式中的正极活性物质10中,在W浓缩层14的表面的至少一部分附着有LW化合物粒子16。由此,能够抑制与非水电解质的接触引起的核部12的劣化,因此能够对耐久性的提高作贡献。另外,LW化合物粒子16也具有提高正极活性物质10的表面处的Li离子浓度的功能。另外,也具有提高正极活性物质10表面处的Li离子传导率的功能。由此,也能够对正极电阻减小产生的输出特性提高作贡献。

[0078] LW化合物粒子16为含有Li和W的粒子。典型地,LW化合物粒子16通过在以氧化钨(WO<sub>3</sub>)为主成分的前体粒子中引入Li而形成,含有钨酸锂作为主成分。再有,对构成钨酸锂的Li和W的原子数比并无特别限制。例如,钨酸锂可具有Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>、Li<sub>4</sub>WO<sub>5</sub>、Li<sub>6</sub>WO<sub>6</sub>、Li<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub>、Li<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Li<sub>6</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、Li<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Li<sub>2</sub>W<sub>5</sub>O<sub>16</sub>、Li<sub>9</sub>W<sub>19</sub>O<sub>55</sub>、Li<sub>3</sub>W<sub>10</sub>O<sub>30</sub>、Li<sub>18</sub>W<sub>5</sub>O<sub>15</sub>等的组成。这些中,优选具有由Li<sub>p</sub>W<sub>q</sub>O<sub>q</sub>(0.3≤p≤6.0、3.0≤q≤6.0)表示的组成,特别优选具有由Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>表示的组成。再有,钨酸锂可水合。另外,在LW化合物粒子16中可存在没有引入Li的状态的前体物质(WO<sub>3</sub>)。再有,LW化合物粒子16中的W的原子浓度比上述的核部12和W浓缩层14高。例如,在使用TEM-EDX测定的情况下,在LW化合物粒子16中确认到90原子%以上的原子浓度的W。

[0079] 另外,LW化合物粒子16可含有Li和W以外的元素。例如,根据制造条件和使用条件,也会在LW化合物粒子16中含有来自其他构件(核部12、W浓缩层14、非水电解液等)的元素。此时,作为LW化合物粒子16中可含有的元素,例如可列举出Ni、Co、Mn、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Si、Y、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Na、Fe、Zn、Sn、B、C、Si、P、S、F、Cl等。

[0080] 另外,LW化合物粒子16可附着于W浓缩层14的表面的至少一部分,对LW化合物粒子16的形态并无特别限定。例如,LW化合物粒子16可如图3中所示那样,以一次粒子分散的状态附着于W浓缩层14的表面,也可以一次粒子聚集以形成在特定的位置附着的二次粒子。另外,LW化合物粒子可进一步集合以形成薄膜,将W浓缩层的表面的一部分覆盖。另外,从更适宜地发挥LW化合物粒子16产生的耐久性提高效果和电阻降低效果的观点出发,LW化合物粒子16产生的被覆率优选为5%以上,更优选10%以上,进一步优选15%以上,特别优选20%以上。另一方面,从适宜地发挥无定形结构的W浓缩层14产生的电阻降低效果的观点出发,优选使LW化合物粒子16产生的被覆率为50%以下(更优选45%以下,进一步优选40%以下,特别优选35%以下),确保W浓缩层14与非水电解质的接触面积。再有,在表面SEM的反射电子像中,LW化合物粒子16附着的部分与没有附着的部分相比,W浓度高而成为明亮的图像。因此,通过对反射电子像进行图像处理,求出明部的面积比(明部的面积/(明部的面积+暗部的面积)),能够算出“LW化合物粒子产生的被覆率”。

[0081] 另外,虽无特别限制,但LW化合物粒子16的平均粒径(D50)例如优选为1nm以上,更优选5nm以上,进一步优选10nm以上。由此能够适宜地发挥LW化合物粒子16产生的电阻降低效果。另一方面,LW化合物粒子16的平均粒径的上限优选为500nm以下,更优选300nm以下,进一步优选200nm以下,特别优选100nm以下。此时也能够对电阻降低效果的提高作贡献。应予说明,LW化合物粒子16的平均粒径能够按照与上述的核部12的平均粒径相同的步骤测定。

[0082] 再有,无意限定本发明,LW化合物粒子16能够按照日本特开2017-84628号公报等中公开的公知方法来生成。例如,准备在层状结构的核部12的表面形成了无定形结构的W浓缩层14的核壳粒子,将该核壳粒子与不含Li的钨化合物粒子(例如 $W_0_3$ 粒子)在规定的溶剂(水、醇等)中混合后,通过150°C左右的加热处理等使溶剂干燥。由此,来自核壳粒子的Li供给至钨化合物粒子,形成LW化合物粒子16,该LW化合物粒子16附着于W浓缩层14的表面。

[0083] (d) 正极活性物质的整体构成

[0084] 如上所述,本实施方式中的正极活性物质10具备:含有层状结构的锂过渡金属复合氧化物的核部12;W浓度比核部12高、具有无定形结构的W浓缩层14;和含有Li和W的LW化合物粒子16。这样的正极活性物质10能够适宜地抑制各种劣化,同时能够发挥适宜的电阻降低效果。因此,使用了该正极活性物质10的锂离子二次电池100能够确保规定的耐久性,并且发挥优异的输出特性。

[0085] 以上对本发明的一个实施方式涉及的锂离子二次电池进行了说明。但是,上述的说明只是例示,只要不显著地损害本发明的效果,能够根据用途和目的对各种构成适当地改变。

[0086] 例如,在上述的实施方式中,使用了在核部12的一次粒子的表面形成W浓缩层14、LW化合物粒子16附着于该W浓缩层14的正极活性物质10(参照图3)。但是,在此公开的非水电解质二次电池中所使用的正极活性物质的形态并不限定于上述的实施方式。例如,可在核部的一次粒子聚集而成的二次粒子的表面(即,与电解质相接的区域)形成W浓缩层,LW化合物粒子附着于该W浓缩层。即使是这样以核部的二次粒子作为核而形成W浓缩层和LW化合物粒子的正极活性物质,也能够适宜地抑制各种劣化,发挥适宜的电阻降低效果。

[0087] 另外,如图1中所示那样,上述的实施方式以具备扁平形状的卷绕电极体20的方形

的锂离子二次电池100作为对象。但是,在此所公开的非水电解质二次电池并不限于该锂离子二次电池100。例如,在此所公开的技术也能够应用于具备层叠型电极体的锂离子二次电池、圆筒形锂离子二次电池、层压体型锂离子二次电池等。进而,在此所公开的技术也能够应用于锂离子二次电池以外的非水电解质二次电池。

[0088] [试验例]

[0089] 以下对本发明涉及的试验例进行说明,但无意将本发明限定于该试验例中所示的内容。

[0090] A. 第一试验

[0091] 在本试验中,使用具有无定形结构的W浓缩层的正极活性物质和不具有该无定形结构的W浓缩层的正极活性物质,构筑8种锂离子二次电池,评价了各电池的性能。

[0092] 1. 样品的制作

[0093] (1) 样品1

[0094] 首先,制备以1:1:1:0.0015的摩尔比含有镍(Ni)、钴(Co)、锰(Mn)和钨(W)的第一原料水溶液。另一方面,准备使用硫酸和氨水对pH进行了调节的反应液,向反应容器内注液。然后,一边使用碳酸钠水溶液和碳酸铵水溶液混合而成的pH调节液控制pH,一边搅拌反应液,以规定的速度将第一原料水溶液滴入该反应液中,从而使成为核部的前体的过渡金属复合氢氧化物的粒子结晶析出(晶析させた)。

[0095] 接着,在上述核部的前体结晶析出的反应液内滴入钨浓度比第一原料水溶液高的原料水溶液(第二原料水溶液),生成了在核部的前体的表面形成有W浓缩层的前体的前体粒子。应予说明,在此使用的第二原料水溶液是以1:1:1:0.02的摩尔比含有Ni、Co、Mn和W的水溶液。

[0096] 接着,将生成的前体粒子水洗后进行过滤・干燥,得到了干燥粉末。然后,将前体粒子的干燥粉末和碳酸锂混合,进行了烧成处理(烧成温度:800°C、烧成时间:6小时)。由此将Li引入核部和W浓缩层的各自的前体,得到了在由层状结构的锂镍钴锰复合氧化物构成的核部的表面形成了W浓度比核部高的W浓缩层的核壳粒子(母材)。

[0097] 接着,使用株式会社フルヤ金属制的滚筒溅射装置(バレルスパッタ装置),使氧化钨( $WO_3$ )碰撞上述核壳粒子的表面,利用物理碰撞使W浓缩层无定形化。接着,将无定形化后的核壳粒子和 $WO_3$ 以100:10的比例添加到溶剂(水)中进行混合,对该混合液实施干燥处理(温度:150°C、时间:12小时),从而将核部和W浓缩层的Li的一部分引入 $WO_3$ 。由此,生成了在层状结构的核部的表面形成无定形结构的W浓缩层、在该W浓缩层的表面附着LW化合物的正极活性物质。

[0098] 然后,制作将上述工序中得到的正极活性物质、导电材料(乙炔黑)和粘结剂(PVDF)以98:1:1的比例混合而成的正极活性物质层,将该正极活性物质层赋予在正极集电体(铝箔)的表面,得到了正极片。另一方面,制作将负极活性物质(天然石墨)、增粘剂(CMC)和粘结剂(SBR)以98:1:1的比例混合而成的负极活性物质层,在负极集电体(铜箔)的表面形成该负极活性物质层,得到了负极片。接着,经由厚24 $\mu m$ 的分隔体(PP-PE-PP的3层片材)使正极片与负极片层叠,将得到的层叠体卷绕,得到了卷绕电极体。然后,将卷绕电极体收容于铝合金制的方型外壳的内部,注入非水电解液后将外壳密闭,从而构筑了评价试验用的锂离子二次电池(样品1)。再有,对于非水电解液,使用了在以3:4:3的体积比包含碳酸亚

乙酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂中溶解了 1M 的支持盐 ( $\text{LiPF}_6$ ) 的产物。

[0099] 应予说明,在本试验中,在制作正极片之前,对于正极活性物质进行了采用 TEM-EDX 的解析,按照上述的步骤,测定了 W 浓缩层中的 W 的原子浓度 (A) 和核部中的 W 的原子浓度 (B)。将测定结果示于表 1 中。

[0100] (2) 样品 2

[0101] 在样品 2 中,只使用了核部 (层状结构的锂镍钴锰复合氧化物) 作为正极活性物质。即,除了没有形成 W 浓缩层、LW 化合物粒子,使用了不含 W 的锂镍钴锰复合氧化物作为正极活性物质以外,采用与样品 1 相同的条件制作了试验用的锂离子二次电池。

[0102] (3) 样品 3

[0103] 在样品 3 中,没有形成 W 浓缩层。具体地,除了使用了在不含 W 的锂镍钴锰复合氧化物 (核部) 的表面使 LW 化合物粒子直接附着而成的产物作为正极活性物质以外,采用与样品 1 相同的条件制作了试验用电池。

[0104] (4) 样品 4

[0105] 在样品 4 中,没有进行 W 浓缩层的无定形化和 LW 化合物粒子的附着。即,除了使用了具有层状结构的 W 浓缩层形成于核部的表面的核壳粒子作为正极活性物质以外,采用与样品 1 相同的条件制作了试验用电池。

[0106] (5) 样品 5

[0107] 在样品 5 中,没有进行 W 浓缩层的无定形化。即,除了使用了在核部的表面形成层状结构的 W 浓缩层、在该 W 浓缩层的表面附着 LW 化合物粒子的产物作为正极活性物质以外,采用与样品 1 相同的条件制作了试验用电池。

[0108] (6) 样品 6 ~ 8

[0109] 另外,在本试验中,也制作了核部的表面形成钨浓度比核部低的表层或钨浓度与核部同等的表层、使 LW 化合物粒子附着于该表层的正极活性物质。将使用这些正极活性物质构筑的评价用电池作为样品 6 ~ 8。应予说明,除了正极活性物质以外的条件与样品 1 相同。

[0110] 2. 评价试验

[0111] 在此,测定各样品的试验用电池的电池电阻来评价输出特性,并且测定耐久处理后的容量维持率来评价耐久性。

[0112] (1) 输出特性评价

[0113] 首先,在 25°C 的环境下进行了各样品的评价用电池的活化处理 (初次充电)。活化处理设为恒电流-恒电压方式,用 1/3C 的电流值恒电流充电到 4.2V 后,恒电压充电至电流值成为 1/50C,从而成为了满充电状态。然后,用 1/3C 的电流值恒电流放电直至电压成为 3.0V。

[0114] 接着,将活化处理后的评价用电池调整至 3.70V 的开路电压后,在 -28°C 的温度环境下保持。然后,用 20C 的电流值放电 8 秒,求出此时的电压下降量  $\Delta V$ ,用该电压下降量  $\Delta V$  除以放电电流值 (20C),从而算出了电池电阻。随着该电池电阻降低,能够评价为输出特性高。将计算结果示于表 1 中。再有,表 1 中记载了将样品 2 的电池电阻设为 100 时的相对评价。

[0115] (2) 耐久性评价

[0116] 在此,对进行了上述的活化处理后的评价用电池进行了 60°C 的高温耐久试验。在

保持耐久试验的温度 (60℃) 的状态下,进行了2C倍率的CC充电直至电压上升到4.2V后,以2C的倍率进行CC放电直至电压降低至3.0V,将这样的充放电循环反复进行500个循环。然后,测定第1个循环和第500个循环的CC放电容量,计算出相对于第1个循环的CC放电容量的第500个循环的CC放电容量的比例作为容量维持率(%)。随着该容量维持率升高,能够评价为耐久性高。将计算结果示于表1中。

[0117] 【表1】

[0118] 表1

|      | LW化合物 | W 的原子浓度 (原子%) |        | 无定形化 | 电池电阻<br>(vs 样品 2) | 容量维持率<br>(%) |
|------|-------|---------------|--------|------|-------------------|--------------|
|      |       | 表层 (A)        | 核部 (B) |      |                   |              |
| 样品 1 | 有     | 0.5           | 0.4    | 有    | 90                | 69           |
| 样品 2 | 无     | —             | 0      | 无    | 100               | 63           |
| 样品 3 | 有     | —             | 0      | 无    | 97                | 69           |
| 样品 4 | 无     | 0.5           | 0.4    | 无    | 98                | 67           |
| 样品 5 | 有     | 0.5           | 0.4    | 无    | 96                | 69           |
| 样品 6 | 有     | 0.2           | 0.8    | 无    | 97                | 64           |
| 样品 7 | 有     | 0.5           | 0.5    | 无    | 96                | 67           |
| 样品 8 | 有     | 0.4           | 0.5    | 无    | 97                | 68           |

[0120] 如表1中所示那样,在除了没有使LW化合物粒子附着的样品2、和形成W浓度低的表层的样品6以外的样品1、3~5、7、8中,确认了67%~69%左右的较高的耐久性(容量维持率)。另一方面,对输出特性(电池电阻)进行比较时,确认了样品1发挥了最优异的输出特性。由此可知,在核部的表面形成W浓缩层,使LW化合物粒子附着于该W浓缩层,并且使W浓缩层无定形化时,能够构筑确保规定的耐久性、并且发挥优异的输出特性的二次电池。

[0121] B. 第二试验

[0122] 在本试验中,对于如样品1那样使用在核部的表面形成无定形结构的W浓缩层、LW化合物粒子附着于该W浓缩层的正极活性物质时,用于发挥更高水平的耐久性和输出特性的条件进行了研究。

[0123] 1. 样品的制作

[0124] 准备了除了W浓缩层中的W的原子浓度(A)和核部中的W的原子浓度(B)分别不同以外,采用与样品1相同的条件制作的7种正极活性物质,制作了使用各个正极活性物质的评价用电池(样品9~15)。将各样品的W浓缩层中的W的原子浓度(A)和核部中的W的原子浓度(B)示于表2中。

[0125] 2. 评价试验

[0126] 采用与第一试验相同的条件测定电池电阻和容量维持率,评价了输出特性和耐久性。将结果示于表2中。再有,在表2中也一并记载了第一试验中测定的样品1的电池电阻和容量维持率。

[0127] 【表2】

[0128] 表2

[0129]

|       | LW化合物 | W 的原子浓度(原子%) |       | 无定形化 | 电池电阻<br>(vs 样品 2) | 容量维持率<br>(%) |
|-------|-------|--------------|-------|------|-------------------|--------------|
|       |       | W 浓缩层(A)     | 核部(B) |      |                   |              |
| 样品 1  | 有     | 0.5          | 0.4   | 有    | 90                | 69           |
| 样品 9  | 有     | 3.6          | 0.4   | 有    | 84                | 69           |
| 样品 10 | 有     | 0.8          | 0.2   | 有    | 89                | 71           |
| 样品 11 | 有     | 3.6          | 0.3   | 有    | 84                | 72           |
| 样品 12 | 有     | 2.6          | 0.4   | 有    | 83                | 70           |
| 样品 13 | 有     | 1            | 0.2   | 有    | 84                | 75           |
| 样品 14 | 有     | 2.6          | 0.2   | 有    | 83                | 74           |
| 样品 15 | 有     | 3.3          | 0.3   | 有    | 82                | 74           |

[0130] 如表2中所示那样,W浓缩层中的W的原子浓度(A)增加时,发现了电池电阻降低(输出特性提高)的倾向。另一方面,该W浓缩层中的W的原子浓度(A)过度增加时,发现了容量维持率(耐久性)降低的倾向。另外,核部中的W的原子浓度(B)增加的情况下,也发现了耐久性降低的倾向。考虑这些倾向,可知如果使W浓缩层中的W的原子浓度(A)成为1原子%以上且3.6原子%以下,使核部中的W的原子浓度(B)成为0.3原子%以下,则能够发挥特别高水平的耐久性和输出特性。

[0131] 以上对本发明的具体例详细地进行了说明,但这些只不过是例示,并不限定权利要求。权利要求书中记载的技术中包含对以上例示的具体例进行了各种变形、改变的方案。

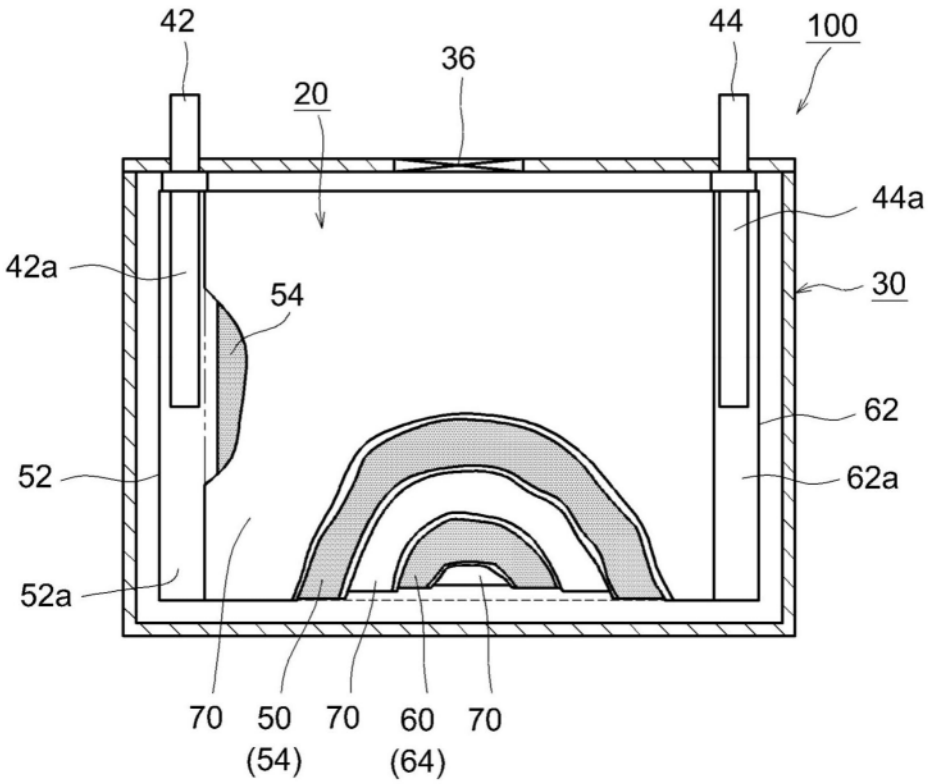


图1

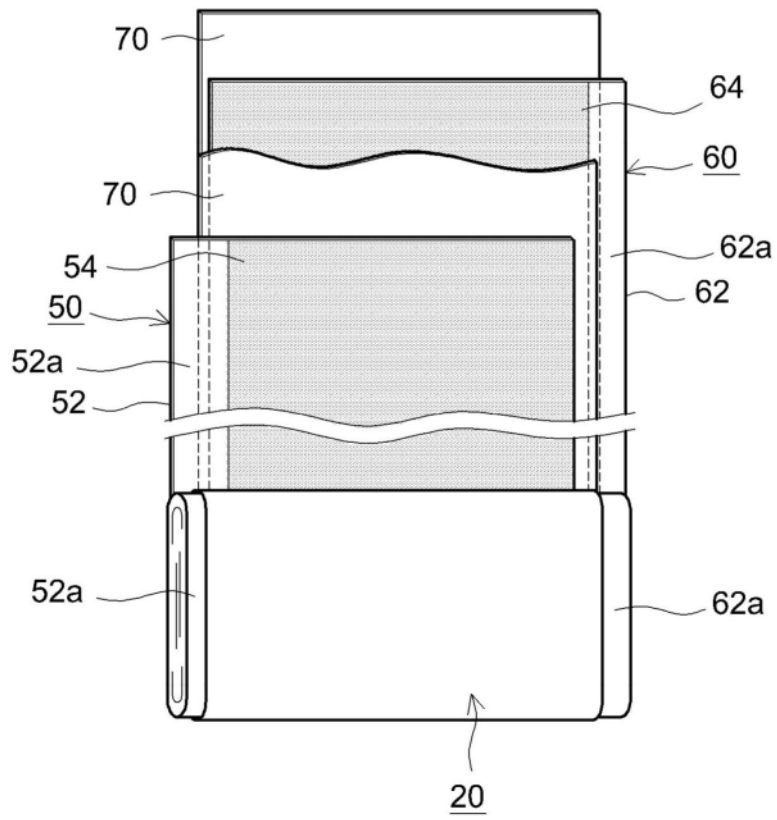


图2

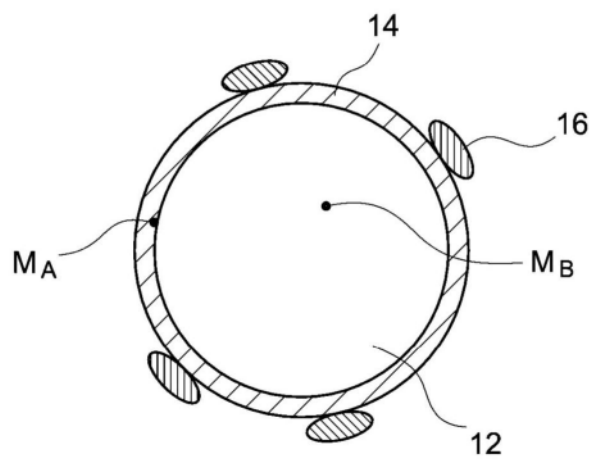
10

图3