



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119404338 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 07

(21) 申请号 202380047660.2

(22) 申请日 2023.06.16

(30) 优先权数据

2022-104978 2022.06.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/022465 2023.06.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/004720 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 东乡政一 井之上胜哉 小笠原毅

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

H01M 4/525 (2010.01)

C01G 53/502 (2025.01)

H01M 4/505 (2010.01)

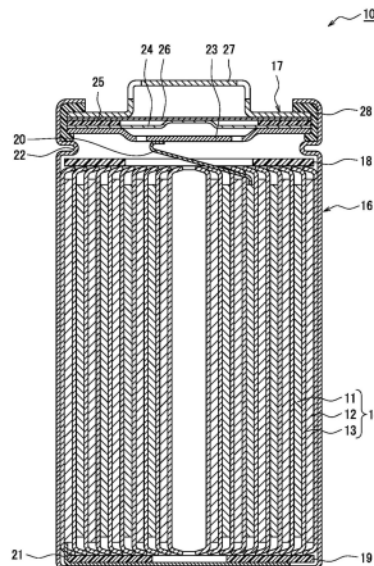
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池用正极活性物质和非水电解质二次电池

(57) 摘要

提供:改善非水电解质二次电池的充放电循环特性、且抑制了电阻的上升的正极活性物质。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,锂过渡金属复合氧化物含有Ni、Ca和Sr、且包含一次颗粒聚集而形成的二次颗粒,使用了飞行时间型二次离子质谱法的锂过渡金属复合氧化物截面的元素浓度分布中,Ca和Sr的二次颗粒表面的基尼系数为0.7以下,Ca和Sr的二次颗粒内部的基尼系数为0.6以下。



1. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质,其包含锂过渡金属复合氧化物,所述锂过渡金属复合氧化物含有Ni、Ca和Sr、且包含一次颗粒聚集而形成的二次颗粒,使用了飞行时间型二次离子质谱法的所述锂过渡金属复合氧化物截面的元素浓度分布中,

Ca和Sr的所述二次颗粒表面的基尼系数为0.7以下,Ca和Sr的所述二次颗粒内部的基尼系数为0.6以下。

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,所述锂过渡金属复合氧化物中的Ni的含有率相对于所述锂过渡金属复合氧化物中的除Li之外的金属元素的总摩尔数为80摩尔%以上。

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,其中,所述锂过渡金属复合氧化物具有层状结构,所述层状结构的Li层中存在的Li以外的金属元素的比率相对于所述锂过渡金属复合氧化物中的除Li之外的金属元素的总摩尔数为8摩尔%以下。

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,其中,所述锂过渡金属复合氧化物还包含选自由Co、Al和Mn组成的组中的1种以上的元素。

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,其中,所述锂过渡金属复合氧化物还包含选自由Nb、Ti、Zr、W和Si组成的组中的1种以上的元素。

6. 一种非水电解质二次电池,其具备:包含权利要求1~5中任一项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。

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] 一直以来,已知镍酸锂(LiNiO₂)具有高的能量密度,通过将Ni的一部分替换为Co、Al、Mn等,从而可以改善可靠性等电池特性。

[0003] 专利文献1中公开了如下技术:通过使用在含有Ni、Co和Mn的NCM系的锂过渡金属复合氧化物中以规定的比率固溶有Sr的正极活性物质,从而改善二次电池的充放电循环特性和安全性。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第6226430号公报

发明内容

[0007] 然而,Ni的含有率为80%以上的锂过渡金属复合氧化物与非水电解质容易引起副反应,因此,充放电循环特性降低、电阻上升有时成为课题。专利文献1中记载的技术中未对使用了Ni的含有率高的锂过渡金属复合氧化物的电池特性的改善进行研究,尚有改善的余地。

[0008] 本公开的目的在于,提供:改善非水电解质二次电池的充放电循环特性、且抑制了电阻的上升的正极活性物质。

[0009] 作为本公开的一方式的非水电解质二次电池用正极活性物质的特征在于,包含锂过渡金属复合氧化物,锂过渡金属复合氧化物含有Ni、Ca和Sr、且包含一次颗粒聚集而形成的二次颗粒,使用了飞行时间型二次离子质谱法的锂过渡金属复合氧化物截面的元素浓度分布中,Ca和Sr的二次颗粒表面的基尼系数为0.7以下,Ca和Sr的二次颗粒内部的基尼系数为0.6以下。

[0010] 作为本公开的一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。

[0011] 根据作为本公开的一方式的非水电解质二次电池用正极活性物质,可以改善非水电解质二次电池的充放电循环特性和功率特性。

附图说明

[0012] 图1为作为实施方式的一例的非水电解质二次电池的纵向剖视图。

具体实施方式

[0013] 锂过渡金属复合氧化物的层状结构中,存在有过渡金属层、Li层、氧层,存在于Li层的Li离子可逆地出入,从而电池的充放电反应进行。通常,已知以Ni为主成分的锂过渡金

属复合氧化物作为高容量的正极活性物质。然而,Ni的含有率为80%以上的锂过渡金属复合氧化物与非水电解质容易引起副反应,因此,由副反应而产生的产物附着在锂过渡金属复合氧化物的表面,有时产生充放电循环特性降低、电阻的上升。

[0014] 专利文献1公开了如下技术:通过使用在含有Ni、Co和Mn的NCM系的锂过渡金属复合氧化物中以规定的比率固溶有Sr的正极活性物质,从而改善二次电池的充放电循环特性和安全性。然而,专利文献1中,未对使用了Ni的含有率高的锂过渡金属复合氧化物的电池特性的改善进行研究,尚有改善的余地。

[0015] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现:通过使用在二次颗粒的表面和内部以规定比率存在有Ca和Sr的锂过渡金属复合氧化物,从而充放电循环特性改善,电阻的上升被抑制。推定:通过Ca与Sr的协同效应,充放电中的与非水电解质的副反应被抑制。

[0016] 以下,对本公开的非水电解质二次电池的实施方式的一例详细进行说明。以下,示例卷绕型的电极体收纳于圆筒形的外壳体而成的圆筒形电池,但电极体不限于卷绕型,也可以为多个正极与多个负极隔着分隔件交替地层叠各1张而成的层叠型。另外,外壳体不限于圆筒形,例如可以为方型、硬币形等,也可以为由包含金属层和树脂层的层压片构成的电池外壳。

[0017] 图1为作为实施方式的一例的圆筒形的二次电池10的轴向剖视图。如图1所示,二次电池10具备:卷绕型的电极体14、电解液和用于收纳电极体14和电解质的外壳体16。电极体14包含正极11、负极12和分隔件13,具有正极11与负极12隔着分隔件13以螺旋状卷绕而成的卷绕结构。外壳体16为轴向一侧开口的有底圆筒形状的金属制容器,且外壳体16的开口由封口体17阻塞。以下,为了便于说明,将电池的封口体17侧作为上方、外壳体16的底部侧作为下方。

[0018] 构成电极体14的正极11、负极12和分隔件13均为矩形形状的长条体,且通过沿长度方向以螺旋状卷绕从而沿电极体14的径向交替地层叠。分隔件13使正极11和负极12相互隔离。负极12以比正极11还大一圈的尺寸形成以防止锂的析出。即,负极12以在长度方向和宽度方向上比正极11还长地形成。2张分隔件13以至少比正极11还大一圈的尺寸形成,例如以夹持正极11的方式配置。电极体14具备通过焊接等连接于正极11的正极引线20、和通过焊接等连接于负极12的负极引线21。电极体14中,正极11和负极12的长度方向成为卷绕方向,正极11和负极12的宽度方向成为轴向。即,正极11和负极12的宽度方向的端面形成电极体14的轴向的端面。

[0019] 在电极体14的上下分别配置有绝缘板18、19。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的外侧向外壳体16的底部侧延伸。正极引线20通过焊接等连接于封口体17的内部端子板23的下表面,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通过焊接等连接于外壳体16的底部内表面,外壳体16成为负极端子。

[0020] 在外壳体16与封口体17之间设有垫片28,以确保电池内部的密闭性。在外壳体16上形成有侧面的一部分向内侧鼓凸的、用于支撑封口体17的沟槽部22。沟槽部22优选沿外壳体16的圆周方向以环状形成,由其上表面支撑封口体17。封口体17由沟槽部22和对封口体17嵌紧的外壳体16的开口端部被固定在外壳体16的上部。

[0021] 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,除绝缘构件25之外的各构件彼此电连接。下阀体24与上阀体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。由于异常放热而电池的内压上升时,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,从而下阀体24与上阀体26之间的电流通路被阻断。内压进一步上升时,上阀体26断裂,气体从盖27的开口部被排出。

[0022] 以下,对构成二次电池10的正极11、负极12、分隔件13和非水电解质、特别是对正极11进行详述。

[0023] [正极]

[0024] 正极11例如具有正极集电体、和形成于正极集电体的表面的正极合剂层。正极合剂层优选形成于正极集电体的两面。正极集电体中,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。正极集电体的厚度例如为 $10\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ 。

[0025] 正极合剂层例如包含正极活性物质、导电剂和粘结剂。正极合剂层的厚度例如在正极集电体的单侧为 $10\mu\text{m}$ ~ $150\mu\text{m}$ 。正极11例如可以如下制作:在正极集电体的表面涂布包含正极活性物质、导电剂等的正极合剂浆料,使涂膜干燥后,进行压延,在正极集电体的两面形成正极合剂层,从而可以制作。

[0026] 作为正极合剂层中所含的导电剂,例如可以举出炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、碳纳米管(CNT)、石墨烯、石墨等碳系颗粒等。它们可以单独使用,也可以组合2种以上而使用。

[0027] 作为正极合剂层中所含的粘结剂,例如可以举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等氟系树脂、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸类树脂、聚烯烃系树脂、聚丙烯腈(PAN)等。它们可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0028] 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含有Ni、Ca和Sr。

[0029] 锂过渡金属复合氧化物中的Ni的含有率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为80摩尔%以上。由此,可以改善电池容量。Ni的含有率优选85摩尔%以上、更优选90摩尔%以上。另外,从结构的稳定化的观点出发,Ni的含有率优选95摩尔%以下。

[0030] 锂过渡金属复合氧化物中的Ca的含有率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数,优选0.01摩尔%~1摩尔%、更优选0.1摩尔%~0.5摩尔%、进一步优选0.2摩尔%~0.4摩尔%。

[0031] 锂过渡金属复合氧化物中的Sr的含有率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数,优选0.01摩尔%~1摩尔%、更优选0.02摩尔%~0.5摩尔%、进一步优选0.05摩尔%~0.2摩尔%。

[0032] 锂过渡金属复合氧化物可以还包含选自Co、Al和Mn组成的组中的1种以上的元素。锂过渡金属复合氧化物中的Co、Al、和Mn的含有率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数,例如分别为0摩尔%~10摩尔%。另外,Co、Al和Mn的含有率的总计例如为0摩尔%~18摩尔%。

[0033] 锂过渡金属复合氧化物可以还包含选自Nb、Ti、Zr、W和Si组成的组中的1种以上

的元素。锂过渡金属复合氧化物中的Nb、Ti、Zr、W和Si的含有率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数,例如分别为0摩尔%~1摩尔%。另外,Nb、Ti、Zr、W和Si的含有率的总计例如为0摩尔%~2摩尔%。

[0034] 锂过渡金属复合氧化物例如为通式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{Ca}_s\text{Sr}_t\text{O}_{2-b}$ (式中, $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.80 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 \leq y \leq 0.18$ 、 $0 \leq z \leq 0.02$ 、 $0.0001 \leq s \leq 0.01$ 、 $0.0001 \leq t \leq 0.01$ 、 $0 \leq b \leq 0.05$ 、 $x+y+z+s+t=1$,M1为选自由Co、Al和Mn组成的组中的1种以上的元素,M2为选自由Nb、Ti、Zr、W和Si组成的组中的1种以上的元素)所示的复合氧化物。锂过渡金属复合氧化物中含有的金属元素的比率例如可以利用电感耦合等离子体发射分光光度分析装置(ICP-AES)而测定。

[0035] 锂过渡金属复合氧化物包含一次颗粒聚集而形成的二次颗粒。一次颗粒的粒径例如为 $0.02\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 。对于一次颗粒的粒径,在由扫描电子显微镜(SEM)观察到的颗粒图像中作为外接圆的直径来测定。二次颗粒的平均粒径例如为 $2\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。此处,平均粒径是指体积基准的中值粒径(D50)。D50是指,在体积基准的粒度分布中频率的累积从粒径小者起成为50%的粒径,也被称为中位直径。二次颗粒的粒度分布可以用激光衍射式的粒度分布测定装置(例如MicrotracBEL Corp.制、MT3000II)、以水为分散介质进行测定。

[0036] Ca和Sr存在于二次颗粒表面和二次颗粒内部。Ca和Sr在二次颗粒内部,例如存在于一次颗粒的表面、不固溶于一次颗粒内部。由此,抑制非水电解质与锂过渡金属复合氧化物的副反应的效果变得明显。Ca在二次颗粒表面和二次颗粒内部,可以作为含有Ca的化合物存在。作为含有Ca的化合物,例如可以举出CaO、CaCO₃等。Sr在二次颗粒表面和二次颗粒内部,可以作为含有Sr的化合物存在。作为含有Sr的化合物,例如可以举出SrO、SrCO₃等。二次颗粒表面和二次颗粒内部中的Ca和Sr的存在除后述的飞行时间型二次离子质谱法以外例如还可以用能量色散型X射线光谱法(TEM-EDX)确认。

[0037] 使用了飞行时间型二次离子质谱法(TOF-SIMS)的锂过渡金属复合氧化物截面的元素浓度分布中,Ca和Sr的二次颗粒表面的基尼系数为0.7以下,Ca和Sr的二次颗粒内部的基尼系数为0.6以下。由此,充放电循环特性改善,电阻的上升被抑制。由于电阻的上升被抑制而功率特性改善。推定:在二次颗粒表面和二次颗粒内部,适当地保护包括二次颗粒表面在内的一次颗粒表面。

[0038] Ca的二次颗粒表面的基尼系数为如下得到的值:对于二次颗粒表面的Ca的标准化强度 $I_{\text{Ca_OUT}}$,按照强度依次表示累积率时,使对角线与洛伦兹曲线之间所围成的面积为2倍而得到的值。Sr的二次颗粒表面的基尼系数可以与上述Ca的二次颗粒表面的基尼系数同样地算出。Ca的二次颗粒内部的基尼系数为如下得到的值:对于二次颗粒内部的Ca的标准化强度,按照强度依次表示累积率时,使对角线与洛伦兹曲线之间所围成的面积为2倍而得到的值。Sr的二次颗粒内部的基尼系数可以与上述Ca的二次颗粒内部的基尼系数同样地算出。基尼系数在完全均匀的情况下成为0,随着均匀性的降低而值上升。Ca的二次颗粒内部的基尼系数也可以小于Sr的二次颗粒内部的基尼系数。即,Ca可以比Sr还均匀地分散在二次颗粒内部。另外,Ca的二次颗粒内部的基尼系数也可以小于Ca的二次颗粒表面的基尼系数。即,Ca可以在二次颗粒内部比在二次颗粒表面还均匀地分散。

[0039] Ca和Sr的标准化强度比使用飞行时间型二次离子质谱装置(IONTOP公司制TOF-SIMS5)、通过基于以下的条件的测定而得到。

[0040] 一次离子: Bi_3^+

[0041] 离子电压: 30kV

[0042] 离子电流: 0.03pA@100us

[0043] 观察范围: $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$

[0044] 质量范围: 60us (~ 310amu)

[0045] 检测: 4frame/scan、150scan

[0046] 将上述测定中得到的表示Ni、Ca和Sr的浓度分布的图像分割成 256×256 的像素, 对于每个像素分别算出Ni、Ca和Sr的检测强度。进而, 分别算出Ca的检测强度相对于Ni的检测强度之比作为Ca的标准化强度 I_{Ca} 、Sr的检测强度相对于Ni的检测强度之比作为Sr的标准化强度 I_{Sr} 。

[0047] 将由上述图像识别的二次颗粒的表面至 $0.5\mu\text{m}$ 内侧的范围作为二次颗粒的表面, 确定该二次颗粒的表面所含的像素(以下, 称为表面像素)。对应于各表面像素的 I_{Ca} 的集合成为 $I_{\text{Ca_OUT}}$, 对应于各表面像素的 I_{Sr} 的集合成为 $I_{\text{Sr_OUT}}$ 。另外, 将上述中确定的比二次颗粒表面还靠近内侧作为二次颗粒的内部, 确定该二次颗粒的内部所含的像素(以下, 称为内部像素)。对应于各内部像素的 I_{Ca} 的集合成为 $I_{\text{Ca_IN}}$, 对应于各表面像素的 I_{Sr} 的集合成为 $I_{\text{Sr_IN}}$ 。由如此得到的 $I_{\text{Ca_OUT}}$ 、 $I_{\text{Sr_OUT}}$ 、 $I_{\text{Ca_IN}}$ 和 $I_{\text{Sr_IN}}$, 分别算出二次颗粒表面的Ca的基尼系数、二次颗粒表面的Sr的基尼系数、二次颗粒内部的Ca的基尼系数和二次颗粒内部的Sr的基尼系数。进行截面观察的试样可以为树脂等中埋入有锂过渡金属复合氧化物的试样, 也可以为包含锂过渡金属复合氧化物的正极合剂层。

[0048] 锂过渡金属复合氧化物可以具有层状结构。作为锂过渡金属复合氧化物的层状结构, 例如可以举出属于空间群R-3m的层状结构、属于空间群C2/m的层状结构等。从高容量化、晶体结构的稳定性的观点出发, 锂过渡金属复合氧化物优选具有属于空间群R-3m的层状结构。锂过渡金属复合氧化物的层状结构可以包含过渡金属层、Li层、氧层。

[0049] 锂过渡金属复合氧化物的层状结构中, 存在于Li层的Li以外的金属元素的比率相对于锂过渡金属复合氧化物中的除Li之外的金属元素的总摩尔数为8摩尔%以下。Li层中的Li以外的金属元素的比率超过8摩尔%的情况下, Li层中的Li离子的扩散性降低, 电池容量有时降低。存在于Li层的Li以外的金属元素主要为Ni, 但也可以包含其他金属元素。Li层中的Li以外的金属元素的比率例如为0.1摩尔%以上。

[0050] 层状结构的Li层中存在的Li以外的金属元素的比率由锂过渡金属复合氧化物的基于X射线衍射测定的X射线衍射谱图的Rietveld解析结果而得到。X射线衍射谱图的Rietveld解析中可以使用例如属于Rietveld解析软件的PDXL2 (Rigaku Corporation)。

[0051] X射线衍射谱图使用粉末X射线衍射装置 (Rigaku Corporation制、商品名“RINT-TTR”、射线源Cu-K α)、通过基于以下的条件的粉末X射线衍射法而得到。

[0052] 测定范围: $15-120^\circ$

[0053] 扫描速度: $4^\circ/\text{分钟}$

[0054] 解析范围: $30-120^\circ$

[0055] 背景: B-样条

[0056] 曲线函数: 分割型伪Voigt函数

[0057] 约束条件: $\text{Li}(3a) + \text{Ni}(3a) = 1$

[0058] $Ni(3a) + Ni(3b) = \alpha$ (α 为各自的Ni含有比率)

[0059] ICSD No.: 98-009-4814

[0060] 正极合剂层除上述本实施方式的正极活性物质以外还可以包含其他正极活性物质。作为其他正极活性物质,例如可以举出含有Ni、Ca和Sr、Ca和Sr的二次颗粒表面的基尼系数超过0.7的锂过渡金属复合氧化物;Ca和Sr的二次颗粒内部的基尼系数超过0.6的锂过渡金属复合氧化物。

[0061] 接着,对本实施方式的正极活性物质的制造方法的一例进行说明。正极活性物质的制造方法例如包括如下步骤:将至少包含Ni的金属氧化物与Li原料与Ca原料与Sr原料混合而得到混合物的步骤;和,将该混合物烧成而得到正极活性物质的步骤。

[0062] 至少含有Ni的金属氧化物可以如下制作:边搅拌含有Ni、Co、Al、Mn等的金属盐的溶液,边滴加氢氧化钠等碱溶液,将pH调节至碱性(例如8.5~12.5),从而使复合氢氧化物析出(共沉淀),对该金属氢氧化物进行热处理,由此可以制作。烧成温度没有特别限制,例如为300°C~600°C的范围。

[0063] 接着,将至少含有Ni的金属氧化物与Li原料与Ca原料与Sr原料混合从而得到混合物。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 、 $LiOH \cdot H_2O$ 、LiH、LiF等。作为Ca原料,可以举出 $Ca(OH)_2$ 、 $CaHPO_4$ 、 $Ca(H_2PO_4)_2$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 、CaO、 $CaCO_3$ 、 $CaSO_4$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $CaAlO_4$ 等。作为Sr原料,可以举出 $Sr(OH)_2$ 、 $SrHPO_4$ 、 $Sr(H_2PO_4)_2$ 、 $Sr_3(PO_4)_2$ 、SrO、 $SrCO_3$ 、 $SrSO_4$ 、 $Sr(NO_3)_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $SrAlO_4$ 等。另外,混合时,可以将Me原料混合。作为Me原料,可以举出 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 WO_3 、 SiO_2 等。

[0064] 通过将上述混合物烧成,从而得到作为正极活性物质的锂过渡金属复合氧化物。混合物例如在氧气气氛下烧成。烧成条件如下:300°C以上且680°C以下的第1升温速度超过1.0°C/分钟且为4.5°C/分钟以下的范围、且达到最高温度为700°C以上且850°C以下的范围。超过680°C至达到最高温度的第2升温速度例如可以设为0.1°C/分钟~3.5°C/分钟。另外,达到最高温度的保持时间可以为1小时以上且10小时以下。另外,该烧成工序可以为多阶段烧成,只要第1升温速度、第2升温速度为上述限定的范围内即可,可以在每个温度区域中设定多个。例如,通过使升温速度以更低速进行升温,从而促进Ca和Sr的分散,可以减小二次颗粒表面和二次颗粒内部的Ca和Sr的基尼系数的值。

[0065] 制作好的锂过渡金属复合氧化物可以之后进行水洗、干燥。水洗和干燥可以在公知的方法和条件下进行。需要说明的是,可以在水洗后的滤饼状组合物中添加Ca原料、Sr原料或Me原料。

[0066] [负极]

[0067] 负极12例如具有负极集电体、和形成于负极集电体的表面的负极合剂层。负极合剂层优选形成于负极集电体的两面。负极集电体中可以使用铜、铜合金等在负极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。负极集电体的厚度例如为5 μm ~30 μm 。负极合剂层例如包含负极活性物质和粘结剂。负极合剂层的厚度例如在负极集电体的单侧为10 μm ~150 μm 。负极12例如可以如下制作:在负极集电体的表面涂布包含负极活性物质、粘结剂等的负极合剂浆料,使涂膜干燥后,进行压延,在负极集电体的两面形成负极合剂层,从而可以制作。

[0068] 作为负极合剂层中所含的负极活性物质,只要可以可逆地吸储、释放锂离子就没

有特别限定,通常使用石墨等碳材料。石墨可以为鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨等天然石墨、块状人造石墨、石墨化中间相碳微珠等人造石墨中的任意者。另外,作为负极活性物质,可以使用Si、Sn等与Li合金化的金属、包含Si、Sn等的金属化合物、锂钛复合氧化物等。另外,可以使用在这些上设有碳覆膜者。例如可以将 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)所示的含Si化合物、或 $\text{Li}_{2y}\text{SiO}_{(2+y)}$ ($0 < y < 2$)所示的硅酸锂相中分散有Si的微粒的含Si化合物等与石墨并用。

[0069] 作为负极合剂层中所含的粘结剂,例如可以举出苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、腈-丁二烯橡胶(NBR)、羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐(可以为PAA-Na、PAA-K等、以及部分中和型的盐)、聚乙烯醇(PVA)等。它们可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0070] [分隔件]

[0071] 分隔件13中使用例如具有离子透过性和绝缘性的多孔片。作为多孔片的具体例,可以举出微多孔薄膜、机织布、无纺布等。作为分隔件的材质,适合的是,聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、纤维素等。分隔件13可以为单层结构,也可以具有层叠结构。另外,在分隔件13的表面可以设置芳族聚酰胺树脂等耐热性高的树脂层、包含无机化合物的填料的填料层。

[0072] [非水电解质]

[0073] 非水电解质例如包含非水溶剂、和溶解于非水溶剂的电解质盐。非水溶剂中例如可以使用酯类、醚类、乙腈等腈类、二甲基甲酰胺等酰胺类、和它们的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原子的至少一部分用氟等卤素原子取代而成的卤素取代体。作为卤素取代体,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。

[0074] 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(GBL)、 γ -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。

[0075] 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、1,3-二氧杂环己烷、1,4-二氧杂环己烷、1,3,5-三氧杂环己烷、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、乙基乙烯醚、丁基乙烯醚、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、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚等链状醚等。

[0076] 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0以上的整数)

[0077] 等酰亚胺盐类等。锂盐可以单独使用1种,也可以混合多种而使用。这些中,从离子传导性、电化学稳定性等的观点出发,优选使用 LiPF_6 。锂盐的浓度例如相对于每1L非水溶剂为0.5摩尔~2摩尔。另外,可以进一步添加碳酸亚乙酯、丙磺酸内酯系添加剂。

[0078] 实施例

[0079] 以下,根据实施例和比较例对本公开进一步进行说明,但本公开不限于以下的实施例。

[0080] <实施例1-1>

[0081] [正极活性物质的制作]

[0082] 将通过共沉淀法得到的 $[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}] (\text{OH})_2$ 所示的复合氢氧化物在 500°C 下烧成8小时,得到金属氧化物 $(\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2)$ 。接着,以相对于Ni、Co和Al的总量、Ca的摩尔比成为0.25摩尔%、Sr的摩尔比成为0.05摩尔%的方式,在上述金属氧化物中添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Sr}(\text{OH})_2$,进而,以相对于Ni、Co、Al、Ca和Sr的总量而言的Li的摩尔比成为103摩尔%的方式,将氢氧化锂一水合物 $(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O})$ 混合,得到混合物。将该混合物在氧浓度95%的氧气气流下(相对于每1kg混合物为5L/分钟的流量)、将该混合物以第1升温速度 $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 从室温烧成至 650°C 后,以第2升温速度 $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 从 650°C 烧成至 720°C ,得到锂过渡金属复合氧化物。对于该锂过渡金属复合氧化物,进行水洗、干燥,得到实施例1-1的正极活性物质。

[0083] 利用ICP发射分光光度分析装置(ICP-AES),测定正极活性物质,结果作为除Li、O之外的元素,确认了后述的表1所示的元素。根据飞行时间型二次离子质谱法(TOF-SIMS),测定正极活性物质截面的元素浓度分布,结果Ca和Sr的二次颗粒表面的基尼系数分别为0.60和0.58,Ca和Sr的二次颗粒内部的基尼系数分别为0.33和0.56。存在于Li层的Li以外的金属元素的比率相对于前述锂过渡金属复合氧化物中的除Li之外的金属元素的总摩尔数为2.0摩尔%。

[0084] [正极的制作]

[0085] 将95质量份的上述正极活性物质与3质量份的乙炔黑(AB)与2质量份的聚偏二氟乙烯(PVDF)混合,进一步加入适量的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),制备正极合剂浆料。接着,将正极合剂浆料涂布于厚度 $15\mu\text{m}$ 的由铝箔形成的正极集电体的两面,使涂膜干燥后,利用压延辊对涂膜进行压延,切成规定的电极尺寸,制作正极。需要说明的是,在正极的一部分设有正极集电体的表面露出的露出部。

[0086] [负极的制作]

[0087] 使用天然石墨作为负极活性物质。将负极活性物质与羧甲基纤维素钠(CMC-Na)与苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)以100:1:1的固体成分质量比在水溶液中混合,制备负极合剂浆料。接着,将负极合剂浆料涂布于由铜箔形成的负极集电体的两面,使涂膜干燥后,利用压延辊对涂膜进行压延,切成规定的电极尺寸,制作负极。需要说明的是,在负极的一部分设有负极集电体的表面露出的露出部。

[0088] [非水电解质的制备]

[0089] 将碳酸亚乙酯(EC)与碳酸甲乙酯(EMC)与碳酸二甲酯(DMC)以3:3:4的体积比混合。使六氟化磷酸锂 (LiPF_6) 以成为1.2摩尔/升的浓度的方式溶解于该混合溶剂,制备非水电解质。

[0090] [试验电池单元的制作]

[0091] 分别在正极的露出部安装正极引线、在负极的露出部安装负极引线,隔着聚烯烃制的分隔件将正极与负极卷绕成螺旋状后,沿径向进行加压成型成型,制作扁平状的卷绕型电极体。将该电极体收纳于由铝层压片构成的外壳体内,注入上述非水电解质后,将外壳

体的开口部密封,得到试验电池单元。

[0092] [容量维持率的评价]

[0093] 在环境温度25℃下,对于试验电池单元,以0.3C进行恒定电流充电直至4.2V后,以4.2V进行恒定电压充电直至成为0.02C,进一步以0.5C进行恒定电流放电直至2.5V。将该充放电作为1次循环,进行300次循环。根据以下的式子,求出试验电池单元的充放电循环中的容量维持率。

[0094] 容量维持率 = (第300次循环的放电容量 / 第1次循环的放电容量) × 100

[0095] [DCIR上升率的评价]

[0096] 在环境温度25℃下,对于试验电池单元,以0.3C进行恒定电流充电直至4.2V后,以4.2V进行恒定电压充电直至成为0.02C。之后,将试验电池单元静置2小时后,以0.5C的恒定电流进行10秒的恒定电流放电。由开路电压(OCV)、从放电起10秒后的闭路电压(CCV)和从放电起10秒后的电流值(I_{10s}),根据以下的式子,算出直流电阻(DCIR),将该值作为初始DCIR。

[0097] $DCIR = (OCV - CCV) / I_{10s}$

[0098] 接着,在环境温度25℃下,对于试验电池单元,以0.3C进行恒定电流充电直至4.2V后,以4.2V进行恒定电压充电直至成为0.02C,进一步以0.5C进行恒定电流放电直至2.5V。将该充放电作为1次循环,进行300次循环。

[0099] 对于300次循环后的二次电池,与上述初始DCIR同样地,算出DCIR,将该值作为循环后DCIR。由上述初始DCIR和循环后DCIR,根据以下的式子求出DCIR上升率。

[0100] $DCIR \text{ 上升率} (\%) = (\text{循环后DCIR} - \text{初始DCIR}) / \text{初始DCIR} \times 100$

[0101] <实施例1-2 ~ 1-5>

[0102] 正极活性物质的制作中,以相对于Ni、Co和Al的总量而言的Ca和Sr的摩尔比成为表1所示的的方式,变更添加的Ca(OH)₂和Sr(OH)₂的量,以及对于实施例1-3 ~ 1-5,进而,以相对于Ni、Co和Al的总量而言的Zr、Ti或Nb的摩尔比成为表1所示的的方式,添加ZrO₂、TiO₂或Nb₂O₅,制作混合物,除此之外,与实施例1-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0103] <实施例1-6>

[0104] 正极活性物质的制作中,以相对于Ni、Co和Al的总量、Ca的摩尔比成为0.20摩尔%、Sr的摩尔比成为0.10摩尔%的方式,变更添加的Ca(OH)₂和Sr(OH)₂的量,且以相对于Ni、Co和Al的总量加入0.05摩尔%的Ca的方式,在水洗后的滤饼状组合物中添加CaCl₂,除此之外,与实施例1-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0105] <实施例1-7>

[0106] 正极活性物质的制作中,以相对于Ni、Co和Al的总量、Ca的摩尔比成为0.25摩尔%、Sr的摩尔比成为0.05摩尔%的方式,变更添加的Ca(OH)₂和Sr(OH)₂的量,且以相对于Ni、Co和Al的总量加入0.05摩尔%的Sr的方式,在水洗后的滤饼状组合物中添加SrCl₂,将第2升温速度变更为0.5℃/分钟,除此之外,与实施例1-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0107] <比较例1-1 ~ 1-4>

[0108] 正极活性物质的制作中,以相对于Ni、Co和Al的总量而言的Ca和Sr的摩尔比成为表1所示的的方式,变更添加的Ca(OH)₂和Sr(OH)₂的量,将第1升温速度变更为5℃/分钟,

以及将第2升温速度变更为3°C/分钟,除此之外,与实施例1-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0109] <比较例1-5>

[0110] 在金属氧化物中添加Ca(OH)₂,且未添加Sr(OH)₂,以相对于Ni、Co和Al的总量而言的Sr的摩尔比成为表1所示的的方式,在水洗后的滤饼状组合中添加Sr(OH)₂,将第1升温速度变更为5°C/分钟,以及将第2升温速度变更为3°C/分钟,除此之外,与实施例1-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0111] <比较例1-6>

[0112] 正极活性物质的制作中,以相对于Ni、Co和Al的总量而言的Sr的摩尔比成为表1所示的的方式,变更添加的Sr(OH)₂的量,且未添加Ca(OH)₂,以相对于Ni、Co和Al的总量而言的Ca的摩尔比成为表1所示的的方式,在水洗后的滤饼状组合中添加Ca(OH)₂,将第1升温速度变更为5°C/分钟,以及将第2升温速度变更为3°C/分钟,除此之外,与实施例1-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0113] <实施例2-1>

[0114] 正极活性物质的制作中,将金属氧化物的组成变更为Ni_{0.93}Al_{0.04}Mn_{0.03},以相对于Ni、Al和Mn的总量、Ca的摩尔比成为0.30摩尔%、Sr的摩尔比成为0.09摩尔%的方式,添加Ca(OH)₂和Sr(OH)₂,除此之外,与实施例1-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0115] <实施例2-2~2-4>

[0116] 正极活性物质的制作中,进而,以相对于Ni、Al和Mn的总量而言的Zr、Ti或Nb的摩尔比成为表2所示的的方式,添加ZrO₂、TiO₂或Nb₂O₅,制作混合物,除此之外,与实施例2-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0117] <比较例2-1~2-2>

[0118] 正极活性物质的制作中,以相对于Ni、Al和Mn的总量而言的Ca和Sr的摩尔比成为表2所示的的方式,变更添加的Ca(OH)₂和Sr(OH)₂的量,将第1升温速度变更为5°C/分钟,以及将第2升温速度变更为3°C/分钟,除此之外,与实施例2-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0119] <实施例3-1>

[0120] 正极活性物质的制作中,将金属氧化物的组成变更为Ni_{0.90}Co_{0.04}Mn_{0.06},以相对于Ni、Co和Mn的总量、Ca的摩尔比成为0.27摩尔%、Sr的摩尔比成为0.09摩尔%的方式,添加Ca(OH)₂和Sr(OH)₂,除此之外,与实施例1-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0121] <实施例3-2~3-8>

[0122] 正极活性物质的制作中,进而,以相对于Ni、Co和Mn的总量而言的Nb、Zr、W、Ti或Si的摩尔比成为表3所示的的方式,添加Nb₂O₅、ZrO₂、WO₃、TiO₂或SiO₂,制作混合物,除此之外,与实施例3-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0123] <比较例3-1~3-2>

[0124] 正极活性物质的制作中,以相对于Ni、Co和Mn的总量而言的Ca和Sr的摩尔比成为表3所示的的方式,变更添加的Ca(OH)₂和Sr(OH)₂的量,将第1升温速度变更为5°C/分钟,以及将第2升温速度变更为3°C/分钟,除此之外,与实施例3-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0125] <实施例4-1>

[0126] 正极活性物质的制作中,将金属氧化物的组成变更为 $\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}$,以相对于Ni和Mn的总量、Ca的摩尔比成为0.28摩尔%、Sr的摩尔比成为0.10摩尔%的方式,添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Sr}(\text{OH})_2$,除此之外,与实施例1-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0127] <实施例4-2~4-6>

[0128] 正极活性物质的制作中,进而,以相对于Ni和Mn的总量而言的Nb、Zr、W、Ti或Si的摩尔比成为表4所示的的方式,添加 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 WO_3 、 TiO_2 或 SiO_2 ,制作混合物,除此之外,与实施例4-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0129] <比较例4-1~4-2>

[0130] 正极活性物质的制作中,以相对于Ni和Mn的总量而言的Ca和Sr的摩尔比成为表4所示的的方式,变更添加的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 的量,将第1升温速度变更为 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$,以及将第2升温速度变更为 $3^\circ\text{C}/\text{分钟}$,除此之外,与实施例4-1同样地制作试验电池单元并进行评价。

[0131] 将实施例和比较例的试验电池单元的评价结果分成表1~表4示出。另外,表1~表4各自一并示出制作正极活性物质时使用的金属氧化物的组成和添加物的比率、基尼系数和Li层中的Li以外的金属元素的比率。表1中,比较例1-1以外的试验电池单元的容量维持率和DCIR上升率是将比较例1-1的试验电池单元的容量维持率和DCIR上升率分别设为100而相对表示的。表2中,比较例2-1以外的试验电池单元的容量维持率和DCIR上升率是将比较例2-1的试验电池单元的容量维持率和DCIR上升率分别设为100而相对表示的。表3中,比较例3-1以外的试验电池单元的容量维持率和DCIR上升率是将比较例3-1的试验电池单元的容量维持率和DCIR上升率分别设为100而相对表示的。表4中,比较例4-1以外的试验电池单元的容量维持率和DCIR上升率是将比较例4-1的试验电池单元的容量维持率和DCIR上升率分别设为100而相对表示的。

[0132] [表1]

	金属氧化物[mol%]				添加物[mol%]			基尼系数				Li层中的Li以外的金属元素的比率[%]	容量维持率	DCIR上升率
	Ni	Co	Al	Mn	M2	Ca	Sr	二次颗粒内部		二次颗粒表面				
								Ca	Sr	Ca	Sr			
实施例1-1	90	5	5	0	-	0.25	0.05	0.33	0.56	0.60	0.58	2.0	115	80
实施例1-2	90	5	5	0	-	0.26	0.15	0.32	0.59	0.60	0.61	2.5	108	96
实施例1-3	90	5	5	0	Zr 0.1	0.23	0.09	0.35	0.59	0.67	0.61	2.5	110	83
实施例1-4	90	5	5	0	Ti 0.1	0.28	0.09	0.29	0.55	0.68	0.64	2.5	112	82
实施例1-5	90	5	5	0	Nb 0.1	0.30	0.09	0.36	0.59	0.58	0.67	2.1	106	88
实施例1-6	90	5	5	0	-	0.25	0.10	0.19	0.39	0.30	0.48	1.7	120	77
实施例1-7	90	5	5	0	-	0.25	0.10	0.19	0.39	0.52	0.31	1.7	118	80
比较例1-1	90	5	5	0	-	0.25	0	0.46	-	0.71	-	1.8	100	100
比较例1-2	90	5	5	0	-	0	0.08	-	0.65	-	0.85	1.9	75	103
比较例1-3	90	5	5	0	-	1.20	0.15	0.32	0.65	0.40	0.73	1.6	95	99
比较例1-4	90	5	5	0	-	0.05	1.00	0.43	0.72	0.90	0.61	1.8	88	107
比较例1-5	90	5	5	0	-	0.25	1.00	0.39	0.82	0.67	0.85	2.4	99	101
比较例1-6	90	5	5	0	-	0.10	0.02	0.85	0.55	0.40	0.91	2.3	80	102

[0133] [表2]

[0134] [表2]

[0135]

	金属氧化物 [mol%]				添加物 [mol%]			基尼系数				Li层中的Li以外的金属元素的比率[%]	容量维持率	DCIR上升率
								二次颗粒内部		二次颗粒表面				
	Ni	Co	Al	Mn	M2	Ca	Sr	Ca	Sr	Ca	Sr			
实施例 2-1	93	0	4	3	-	0.30	0.09	0.32	0.58	0.50	0.58	3.4	111	93
实施例 2-2	93	0	4	3	Zr 0.1	0.30	0.09	0.38	0.52	0.43	0.63	3.7	108	88
实施例 2-3	93	0	4	3	Ti 0.1	0.30	0.09	0.39	0.55	0.46	0.60	2.9	109	91
实施例 2-4	93	0	4	3	Nb 0.1	0.30	0.09	0.33	0.59	0.42	0.59	3.2	105	97
比较例 2-1	93	0	4	3	-	0.30	0	0.43	-	0.71	-	3.6	100	100
比较例 2-2	93	0	4	3	-	0	0.09	-	0.63	-	0.85	3.3	85	102

[0136] [表3]

	金属氧化物 [mol%]				添加物 [mol%]			基尼系数				Li层中的Li以外的金属元素的比率[%]	容量维持率	DCIR上升率
								二次颗粒内部		二次颗粒表面				
	Ni	Co	Al	Mn	M2	Ca	Sr	Ca	Sr	Ca	Sr			
实施例 3-1	90	4	0	6	-	0.27	0.09	0.31	0.52	0.59	0.58	2.8	109	87
实施例 3-2	90	4	0	6	Nb 0.5	0.27	0.09	0.32	0.56	0.60	0.61	3.5	103	98
实施例 3-3	90	4	0	6	Zr 0.5	0.27	0.09	0.35	0.59	0.66	0.63	2.8	111	94
实施例 3-4	90	4	0	6	W 0.5	0.27	0.09	0.29	0.55	0.68	0.64	3.1	113	96
实施例 3-5	90	4	0	6	Ti 0.5	0.27	0.09	0.33	0.49	0.58	0.67	3.1	106	93
实施例 3-6	90	4	0	6	Si 0.5	0.27	0.09	0.28	0.51	0.65	0.64	3.4	108	92
实施例 3-7	90	4	0	6	Nb 0.5 Zr 0.5	0.27	0.09	0.34	0.58	0.47	0.61	3.2	114	95
实施例 3-8	90	4	0	6	Nb 0.5 Ti 0.5	0.27	0.09	0.35	0.59	0.46	0.64	3.2	112	93
比较例 3-1	90	4	0	6	-	0.27	0	0.42	-	0.71	-	3.3	100	100
比较例 3-2	90	4	0	6	-	0	0.09	-	0.63	-	0.80	3.6	93	112

[0138] [表4]

	金属氧化物 [mol%]				添加物 [mol%]			基尼系数				Li层中的Li以外的金属元素的比率[%]	容量维持率	DCIR上升率
								二次颗粒内部		二次颗粒表面				
	Ni	Co	Al	Mn	M2	Ca	Sr	Ca	Sr	Ca	Sr			
实施例 4-1	90	0	0	10	-	0.28	0.10	0.38	0.52	0.55	0.62	5.1	109	92
实施例 4-2	90	0	0	10	Nb 0.5	0.28	0.10	0.32	0.56	0.45	0.61	4.9	112	90
实施例 4-3	90	0	0	10	Zr 0.5	0.28	0.10	0.35	0.59	0.43	0.59	4.3	110	91
实施例 4-4	90	0	0	10	W 0.5	0.28	0.10	0.29	0.55	0.65	0.56	5.6	112	90
实施例 4-5	90	0	0	10	Ti 0.5	0.28	0.10	0.33	0.49	0.58	0.62	5.4	108	94
实施例 4-6	90	0	0	10	Si 0.5	0.28	0.10	0.28	0.51	0.63	0.64	5.0	109	93
比较例 4-1	90	0	0	10	-	0.28	0	0.47	-	0.73	-	5.4	100	100
比较例 4-2	90	0	0	10	-	0	0.10	-	0.71	-	0.90	5.1	88	107

[0140] 表1~表4中, 实施例的试验电池单元与比较例的试验电池单元相比, 容量维持率高, DCIR上升率低。由此可知, 通过在正极活性物质中包含Ca和Sr的二次颗粒表面的基尼系数为0.7以下、Ca和Sr的二次颗粒内部的基尼系数为0.6以下的锂过渡金属复合氧化物, 从而充放电循环特性改善, 电阻的上升被抑制。

[0141] 根据以下的实施方式对本公开进一步进行说明。

[0142] 构成1:

[0143] 一种非水电解质二次电池用正极活性物质, 其包含锂过渡金属复合氧化物,

[0144] 前述锂过渡金属复合氧化物含有Ni、Ca和Sr、且包含一次颗粒聚集而形成的二次

颗粒,

[0145] 使用了飞行时间型二次离子质谱法的前述锂过渡金属复合氧化物截面的元素浓度分布中,

[0146] Ca和Sr的前述二次颗粒表面的基尼系数为0.7以下,Ca和Sr的前述二次颗粒内部的基尼系数为0.6以下。

[0147] 构成2:

[0148] 根据构成1所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,前述锂过渡金属复合氧化物中的Ni的含有率相对于前述锂过渡金属复合氧化物中的除Li之外的金属元素的总摩尔数为80摩尔%以上。

[0149] 构成3:

[0150] 根据构成1或2所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,

[0151] 前述锂过渡金属复合氧化物具有层状结构,

[0152] 前述层状结构的Li层中存在的Li以外的金属元素的比率相对于前述锂过渡金属复合氧化物中的除Li之外的金属元素的总摩尔数为8摩尔%以下。

[0153] 构成4:

[0154] 根据构成1~3中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,前述锂过渡金属复合氧化物还包含选自由Co、Al和Mn组成的组中的1种以上的元素。

[0155] 构成5:

[0156] 根据构成1~4中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,前述锂过渡金属复合氧化物还包含选自由Nb、Ti、Zr、W和Si组成的组中的1种以上的元素。

[0157] 构成6:

[0158] 一种非水电解质二次电池,其具备:包含构成1~5中任一项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。

[0159] 附图标记说明

[0160] 10二次电池、11正极、12负极、13分隔件、14电极体、16外壳体、17封口体、18、19绝缘板、20正极引线、21负极引线、22沟槽部、23内部端子板、24下阀体、25绝缘构件、26上阀体、27盖、28垫片。

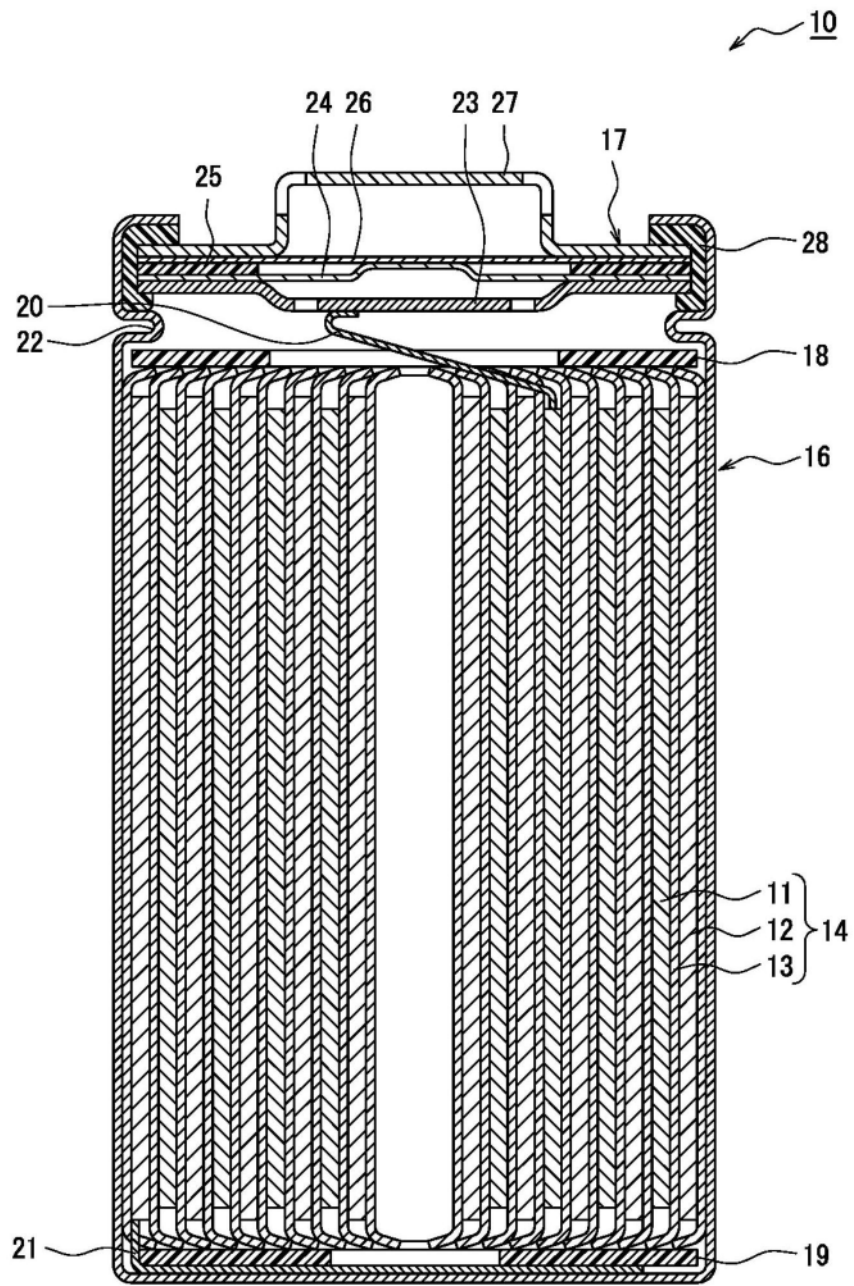


图1