(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119032446 A
(43)申请公布日 2024.11.26

(21)申请号 202380027046.X
(22)申请日 2023.03.03
(30)优先权数据
2022-046775 2022.03.23 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/008039 2023.03.03
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/181848 JA 2023.09.28
(71)申请人 松下新能源株式会社
地址 日本
申请人 松下控股株式会社
(72)发明人 池田智季 青谷正嗣 矛谷伸宏 出口正树
(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 10/052(2006.01)
H01M 4/131(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 10/0569(2006.01)

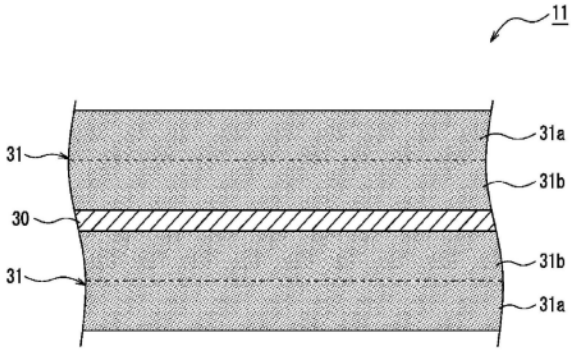
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

非水电解质二次电池

(57)摘要

提供一种高容量,存储特性和循环特性优异的非水电解质二次电池。在作为实施方式的一例的非水电解质二次电池中,非水电解液中,以3:7～6:4的体积比含有环状碳酸酯和链状碳酸酯,正极合剂层包含:第一锂金属复合氧化物粒子,其是体积基准的中值直径为2～10μm的非凝聚粒子;第二锂金属复合氧化物粒子,其是由平均粒径50nm～2μm的一次粒子凝聚而成,体积基准的中值直径为10～30μm的二次粒子,将正极合剂层在厚度方向上二等分,从正极的表面侧起依次定义为第一区域、第二区域时,正极合剂层中的第一锂金属复合氧化物粒子的含量,与第二区域相比在第一区域多。



CN 119032446 A

1.一种非水电解质二次电池,其具备正极、负极和非水电解液,其中,

所述非水电解液,以3:7～6:4的体积比含有作为非水溶剂的环状碳酸酯和链状碳酸酯,

所述正极具有正极芯材、和形成于所述正极芯材的表面的正极合剂层,

所述正极合剂层包含:第一锂金属复合氧化物粒子,所述第一锂金属复合氧化物粒子是体积基准的中值直径为2～10μm的非凝聚粒子;第二锂金属复合氧化物粒子,所述第二锂金属复合氧化物粒子是由平均粒径为50nm～2μm的一次粒子凝聚而成,体积基准的中值直径为10～30μm的二次粒子,

将所述正极合剂层在厚度方向上二等分,从所述正极的表面侧起依次定义为第一区域和第二区域时,所述正极合剂层中的所述第一锂金属复合氧化物粒子的含量,与所述第二区域相比在所述第一区域多。

2.根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述非水溶剂中的所述环状碳酸酯和所述链状碳酸酯的含量的合计,相对于所述非水溶剂的总体积为80体积%以上。

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,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,要求高容量且循环特性优异的非水电解质二次电池。因为正极对包括电池容量、循环特性在内的电池特性有很大影响,所以对于正极进行了很多研究。例如,在专利文献1中公开有一种非水电解质二次电池,作为正极活性物质,使用了作为非凝聚粒子的单晶粒子和/或多个一次粒子凝聚而成的二次粒子。在专利文献1中记述有电池的循环特性提高这样的效果。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2020—53386号公报

发明内容

[0006] 可是,在蓄电用途等中,除了循环特性以外,还要求高容量和存储特性。专利文献1未对于存储特性进行研究。另外,本发明人的研究结果表明,使用非凝聚粒子作为正极活性物质时,虽然循环特性提高,但是由于正极活性物质的填充性降低而导致电池容量降低。此外还判明,即使在使用非凝聚粒子与二次粒子的混合物时,也可能无法兼顾高容量和良好的循环特性。专利文献1所述的发明,未就高容量、存储特性和循环特性得到提高的电池进行研究,尚有改善的余地。

[0007] 本发明的目的在于,提供一种高容量,存储特性和循环特性优异的非水电解质二次电池。

[0008] 本发明的一个方式的非水电解质二次电池,其特征在于,具备正极、负极、非水电解液,非水电解液以3:7～6:4的体积比含有环状碳酸酯和链状碳酸酯,正极具有正极芯材、和形成于正极芯材的表面的正极合剂层,正极合剂层包含:第一锂金属复合氧化物粒子,其是体积基准的中值直径为2～10μm的非凝聚粒子;第二锂金属复合氧化物粒子,其由平均粒径为50nm～2μm的一次粒子凝聚而成,是体积基准的中值直径为10～30μm的二次粒子,将正极合剂层沿厚度方向二等分,从正极的表面侧依次定义为第一区域、第二区域时,正极合剂层中的第一锂金属复合氧化物粒子的含量,与第二区域相比在第一区域多。

[0009] 根据本发明的一个方式,能够提供高容量,存储特性和循环特性优异的非水电解质二次电池。

附图说明

[0010] 图1是作为实施方式的一例的非水电解质二次电池的剖视图。

[0011] 图2是作为实施方式的一例的正极的剖视图。

具体实施方式

[0012] 如上述,获得高容量,存储特性和循环特性优异的非水电解质二次电池是重要的课题。本发明人们为了解决这一课题而锐意研究的结果发现,通过并用特定的非凝聚粒子和特定的二次粒子作为正极活性物质,并且相对于正极合剂层的芯材侧而在表面侧增多非凝聚粒子的含量(质量),并且,使非水电解液中的环状碳酸酯与链状碳酸酯的比例在特定的范围,从而能够获得解决了上述课题的非水电解质二次电池。

[0013] 在非水电解液中,通过提高环状碳酸酯相对于链状碳酸酯的比例,抑制充放电时非水电解液的分解,提高存储特性。但是,若环状碳酸酯的比例升高,则非水电解液的粘度升高,阻碍正极合剂层中的非水电解液的渗透,循环特性容易降低。在此,通过使正极合剂层中的非凝聚粒子的含量,满足正极合剂层的表面侧的第一区域>芯材侧的第二区域,则能够确保非水电解液的流路,使循环特性提高。通过使用特定的非凝聚粒子和特定的二次粒子,也可以实现高容量化。使用非凝聚粒子,虽然正极活性物质的填充性降低,但通过并用二次粒子,则在正极的压缩工序中发生粒子开裂,活物质的填充密度变高。

[0014] 以下,参照附图对于本发明的非水电解质二次电池用正极、及使用该正极的非水电解质二次电池的实施方式的一例详细说明。还有,一开始就设想会选择性地组合以下说明的多个实施方式和变形例。

[0015] 以下,例示卷绕型的电极体14收容在有底圆筒形状的外装罐16中的圆筒形电池,但电池的外装体不限于圆筒形的外装罐,例如也可以是矩形的外装罐(矩形电池)或硬币形的外装罐(硬币形电池),也可以是由包括金属层和树脂层的层压板构成的外装体(层压电池)。另外,电极体也可以是多个正极与多个负极隔着间隔件交替地层叠而成的层叠型电极体。

[0016] 图1是作为实施方式一例的非水电解质二次电池10的剖视图。如图1所示,非水电解质二次电池10具备:卷绕型的电极体14;非水电解液;收容电极体14和非水电解液的外装罐16。电极体14具有正极11、负极12和间隔件13,具有正极11和负极12隔着间隔件13卷绕成涡旋状的卷绕结构。外装罐16是在轴向一侧开口的有底圆筒形状的金属制容器,外装罐16的开口由封口体17封闭。以下为了便于说明,以电池的封口体17侧为上,外装罐16的底部侧为下。

[0017] 构成电极体14的正极11、负极12和间隔件13,均为带状的长条体,通过卷绕成涡旋状而在电极体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与正极11相比在纵长方向和宽度方向(横宽方向)上形成得长。两枚间隔件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。电极体14具备:通过焊接等连接于正极11的正极引线20;通过焊接等连接于负极12的负极引线21。

[0018] 在电极体14的上下,分别配置有绝缘板18、19。在图1所示的例子中,正极引线20通过绝缘板18的贯通孔而延伸至封口体17侧,负极引线21通过绝缘板19的外侧而延伸至外装罐16的底部侧。正极引线20经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的顶板即盖帽27成为正极端子。负极引线21经焊接等连接于外装罐16的底部内表面,外装罐16成为负极端子。

[0019] 在外装罐16与封口体17之间设有垫片28,以确保电池内部的密闭性。在外装罐16中,形成有侧面部的一部分向内侧鼓出的、支承封口体17的凹槽部22。优选凹槽部22沿着外

装罐16的周向而形成为环状,由其上表面支承封口体17。封口体17通过凹槽部22和对于封口体17经过铆接的外装罐16的开口端部,被固定在外装罐16的上部。

[0020] 封口体17具有从电极体14侧起按顺序层叠有内部端子板23、下阀体24、绝缘构件25、上阀体26和盖帽27的结构。构成封口体17的各构件,例如具有圆板形状或环状,除绝缘构件25以外的各构件相互电连接。下阀体24和上阀体26在各自的中央部被连接,在各自的周边部之间介有绝缘构件25。若因异常放热电池的内压上升,则下阀体24以将上阀体26上推到盖帽27侧的方式变形断裂,由此可切断下阀体24与上阀体26之间的电流路径。此外若内压上升,则上阀体26断裂,气体从盖帽27的开口部被排出。

[0021] 以下,对于正极11、负极12、间隔件13和非水电解液,特别是对于正极11和非水电解液进行详细说明。

[0022] [正极]

[0023] 正极11具备正极芯材30、和形成于正极芯材30的表面的正极合剂层31。在正极芯材30,能够使用铝、铝合金等在正极11的电位范围稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等。正极芯材30的一例是厚度为10～20μm的铝或铝合金的箔。正极合剂层31包括正极活性物质、导电剂和粘合剂,优选形成于正极芯材30的两面。正极合剂层31的厚度,例如在正极芯材30的单侧为30～100μm。正极11,例如能够通过如下方式制作,在正极芯材30上涂布含有正极活性物质、导电剂和粘合剂等的正极合剂浆料,使涂膜干燥后,进行压缩而将正极合剂层31形成于正极芯材30的两面。

[0024] 作为正极合剂层31所含的导电剂,能够例示炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨、碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯等的碳材料。导电剂的含量,例如,相对于正极活性物质100质量份为0.01～10质量份,优选为0.05～5质量份。

[0025] 作为正极合剂层31所含的粘合剂,能够例示聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVdF)等的含氟树脂,聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺、丙烯酸树脂、聚烯烃等。另外,也可以将这些树脂与羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚氧化乙烯(PEO)等并用。粘合剂的含量,例如,相对于正极活性物质100质量份为0.1～10质量份,优选为0.5～5质量份。

[0026] 在正极合剂层31中,作为正极活性物质,包含颗粒状的锂金属复合氧化物。锂金属复合氧化物是除了Li以外,还含有Co、Mn、Ni、Al等金属元素的复合氧化物。构成锂金属复合氧化物的金属元素,例如是从Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Sn、Sb、W、Pb和Bi中选择的至少一种。其中,优选含有从Co、Ni和Mn中选择的至少一种。作为合适的复合氧化物的一例,可列举含有Ni、Co、Mn的锂金属复合氧化物,含有Ni、Co、Al的锂金属复合氧化物。

[0027] 正极合剂层31含有两种锂金属复合氧化物粒子。另外,将正极合剂层31在厚度方向上二等分,从正极11的表面侧起依次定义为第一区域31a、第二区域31b时,第一区域31a和第二区域31b中包含的材料互不相同。在本实施方式中,当第一区域31a和第二区域31b中含有的锂金属复合氧化物粒子的种类不同,另外各区域含有两种锂金属复合氧化物粒子时,其质量比不同。另一方面,导电剂和粘合剂的种类、含量在第一区域31a和第二区域31b可以相同,也可以不同。

[0028] 正极合剂层31含有:第一锂金属复合氧化物粒子,其为非凝聚粒子;第二锂金属复合氧化物粒子,其是平均粒径50nm～2μm的一次粒子凝聚而成的二次粒子。正极合剂层31

中,作为正极活性物质,可以只含有第一和第二锂金属复合氧化物粒子,也可以在无损本发明的目的的范围含有第三锂金属复合氧化物粒子。作为第三锂金属复合氧化物粒子的一例,可列举不满足后述的粒径条件的复合氧化物粒子。

[0029] 第一锂金属复合氧化物粒子的体积基准的中值直径(以下,有时称为"D50")为2~10μm,优选为3~8μm。第二锂金属复合氧化物粒子的D50为10~30μm,优选为12~20μm。D50的意思是,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。锂金属复合氧化物粒子的粒度分布,用激光衍射式的粒度分布测量装置(例如,麦奇克拜尔(MicrotracBEL)株式会社制,MT3000II),以水作为分散介质进行测量。

[0030] 第一锂金属复合氧化物粒子是内部没有晶界的粒子,例如单晶的一次粒子。锂金属复合氧化物粒子的结晶性,能够使用扫描离子显微镜确认。但是,由后述的制造方法合成的第一锂金属复合氧化物粒子之中,例如,有含有包含5个以下的一次粒子的粒子的情况。

[0031] 第二锂金属复合氧化物粒子,是平均粒径为50nm~2μm,优选为500nm~2μm的一次粒子凝聚而成的二次粒子。第二锂金属复合氧化物粒子中存在一次粒子的晶界。一次粒子能够通过用扫描型电子显微镜(SEM)观察第二锂金属复合氧化物粒子来加以确认。还有,即使在第二锂金属复合氧化物粒子的合成后的粉碎时、正极合剂浆料的制备时等遭受强大力量作用时,多个一次粒子仍以不会离散的强度相互接合。

[0032] 构成第二锂金属复合氧化物粒子的一次粒子的平均粒径,通过分析粒子截面的SEM图像而求得。例如,将正极11埋入树脂中,通过截面抛光(CP)加工制作截面,以SEM拍摄该截面。从SEM图像中,随机选择30个一次粒子对晶界进行观察,求得30个一次粒子各自的外接圆的直径,将其平均值作为平均粒径。

[0033] 各锂金属复合氧化物粒子,能够由后述的实施例所述的方法合成。合成第一锂金属复合氧化物粒子,例如,相比合成第二锂金属复合氧化物粒子的情况而言,能够通过提高合成含有Ni、Co、Mn、Al等的前驱体(金属复合氢氧化物)时所使用的碱性水溶液的pH、和/或提高前驱体的烧成温度来合成。碱性水溶液的优选的pH的一例为10~11,烧成温度的优选的一例为950~1100℃。合成第二锂金属复合氧化物粒子时,例如,使用pH为9~10的碱性水溶液,使烧成温度处于950℃以下。

[0034] 各锂金属复合氧化物粒子,例如,由属于空间群R-3m的具有六方晶的晶体结构的锂金属复合氧化物构成,优选以$LiNi_xCo_yMn_zO_2$(0.3<x<0.6,x+y+z=1)、或$LiNi_xCo_yAl_zO_2$(0.8<x<0.95,x+y+z=1)为主要成分而构成。在此,所谓主要成分,意思是构成锂金属复合氧化物粒子的成分之中质量最多的成分。还有,各锂金属复合氧化物粒子的组成可以彼此相同,也可以不同。

[0035] 正极合剂层31中,如上述,含有第一和第二锂金属复合氧化物粒子,但第一区域31a和第二区域31b中包含的材料互不相同。正极合剂层31中的第一锂金属复合氧化物粒子的含量,并非是均匀的,与第二区域31b相比在第一区域31a多。

[0036] 第一锂金属复合氧化物粒子与第二锂金属复合氧化物粒子相比,在正极11的制造工序中难以发生粒子裂纹,因此通过使其大量存在于作为正极合剂层31的表面侧的第一区域31a,由此在第一区域31a中确保电解液的流道。这种情况下可认为,电解液对第二区域31b的渗透性良好,循环特性提高。

[0037] 另外,优选第一区域31a中的第一锂金属复合氧化物粒子的质量相对于正极活性

物质的质量的比例,高于第二区域31b中的第一锂金属复合氧化物粒子的质量相对于正极活性物质的质量的比例。正极活性物质的含量,在第一区域31a和第二区域31b可以不同,但优选为实质上相同。正极活性物质的含量,例如,相对于正极合剂层31的质量为90～99.9质量%,优选为95～99质量%。

[0038] 在第一区域31a,作为正极活性物质,可以实质上只含有第一锂金属复合氧化物粒子。另外,第一锂金属复合氧化物粒子,例如,也可以只在第一区域31a含有,在第二区域31b不存在。第一区域31a存在第二锂金属复合氧化物粒子时,第一区域31a中的各复合氧化物粒子的质量比,优选为第一锂金属复合氧化物粒子＞第二锂金属复合氧化物粒子。

[0039] 另外,第二锂金属复合氧化物粒子的含量,与第一区域31a相比在第二区域31b多。优选第二区域31b中的第二锂金属复合氧化物粒子的质量相对于正极活性物质的质量的比例,高于第一区域31a中的第二锂金属复合氧化物粒子的质量相对于正极活性物质的质量的比例。

[0040] 第二锂金属复合氧化物粒子,与第一锂金属复合氧化物粒子相比,每单位体积能够填充更多,因此通过使用其能够使正极合剂层31高密度化,有助于电池的高容量化。能够在对于电解液的渗透性影响少的正极芯材30侧大量存在第二锂金属复合氧化物粒子,既能够维持良好的循环特性,又能够实现高容量化。

[0041] 在第二区域31b,作为正极活性物质,也可以实质上只含有第二锂金属复合氧化物粒子。另外,第二锂金属复合氧化物粒子,例如,可以只在第二区域31b含有,在第一区域31a不存在。在第二区域31b存在第一锂金属复合氧化物粒子时,第二区域31b的各复合氧化物粒子的质量比,优选为第一锂金属复合氧化物粒子＜第二锂金属复合氧化物粒子。

[0042] 在第一区域31a,如上述,也可以含有第一和第二锂金属复合氧化物粒子。这种情况下,第一区域31a中的第一锂金属复合氧化物粒子、与第二锂金属复合氧化物粒子的优选的质量比为60:40～90:10,更优选为65:35～80:20。如果各复合氧化物粒子的质量比在该范围内,则能够容易地使高容量和优异的循环特性并立。

[0043] 在第二区域31b,也可以使第一和第二锂金属复合氧化物粒子的含量相同,但优选为第一锂金属复合氧化物粒子＜第二锂金属复合氧化物粒子、或只使用第二锂金属复合氧化物粒子作为正极活性物质。在第二区域31b含有第一锂金属复合氧化物粒子时,第二区域31b中的第一锂金属复合氧化物粒子与第二锂金属复合氧化物粒子的质量比为10:90～40:60,更优选为20:80～35:65。如果各复合氧化物粒子的质量比在该范围内,则能够容易地使高容量和优异的循环特性并立。

[0044] [负极]

[0045] 负极12具备负极芯材、和形成于负极芯材的表面的负极合剂层。负极芯材能够使用铜、铜合金等在负极12的电位范围稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等。负极芯材的一例,是厚度为5～15μm的铜或铜合金的箔。负极合剂层包括负极活物质和粘合剂,优选形成于负极芯材的两面。负极合剂层的厚度,例如,在负极芯材的单侧为30～100μm。负极12能够通过如下方式制作,在负极芯材上涂布含有负极活物质、粘合剂等的负极合剂浆料,使涂膜干燥后,进行压缩而将负极合剂层形成在负极芯材的两面。

[0046] 在负极合剂层中,作为负极活物质,包含例如可逆性地吸留、释放锂离子的碳系活物质。优选的碳系活物质是鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨等的天然石墨,块状人造石墨

(MAG)、石墨化中间相碳微球(MCMB)等的人造石墨等石墨。另外,在负极活物质中,也可以使用由Si和含Si化合物的至少一方构成的Si系活物质,也可以并用碳系活物质和Si系活物质。

[0047] 负极合剂层包含的粘合剂,能够使用PTFE、PVdF等的含氟树脂、PAN、聚酰亚胺、丙烯酸树脂、聚烯烃、丁苯橡胶(SBR)等。另外,负极合剂层中也可以包含CMC或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐、聚乙烯醇(PVA)等。粘合剂的含量,例如相对于负极活物质100质量份为0.1～10质量份,优选为0.5～5质量份。另外,也可以在负极合剂层中添加炭黑、乙炔黑、科琴黑等的导电剂。

[0048] [间隔件]

[0049] 间隔件13可使用具有离子渗透性和绝缘性的多孔性片材。作为多孔性片材的具体例,可列举微多孔薄膜、机织布、无纺布等。作为间隔件的材质,优选为聚乙烯、聚丙烯等的聚烯烃、纤维素等。间隔件13可以是单层结构,也可以具有层叠构造。另外,也可以在间隔件13的表面形成芳纶树脂等耐热性高的树脂层。

[0050] 在间隔件13与正极11和负极12的至少一方的界面,也可以形成含有无机物的填料的填料层。作为无机物的填料,可列举例如含有Ti、Al、Si、Mg等的金属的氧化物、磷酸化合物等。填料层能够将含有该填料的浆料涂布在正极11、负极12或间隔件13的表面而形成。

[0051] [非水电解液]

[0052] 非水电解液含有非水溶剂、和溶解于非水溶剂中的电解质盐。非水电解液的非水溶剂,以3:7～6:4的体积比含有环状碳酸酯和链状碳酸酯。由此,能够兼顾存储特性和循环特性。作为环状碳酸酯,可列举碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁二醇酯等。作为链状碳酸酯,可列举碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸异丙基甲酯等。

[0053] 非水电解液也可以含有环状碳酸酯和链状碳酸酯以外的非水溶剂。非水溶剂中的环状碳酸酯和链状碳酸酯的含量的合计,相对于非水溶剂的总体积优选为80体积%以上,更优选为90体积以上。非水溶剂也可以只由环状碳酸酯和链状碳酸酯构成。

[0054] 作为环状碳酸酯和链状碳酸酯以外的非水溶剂,可列举碳酸酯以外的酯类、醚类、乙腈等的腈类、二甲基甲酰胺等的酰胺类等。非水溶剂也可以含有将这些溶剂的氢的至少一部分用氟等的卤素原子取代的卤素取代体。作为卤素取代体,可列举氟代碳酸乙烯酯(FEC)等的氟化环状碳酸酯、氟化链状碳酸酯、氟丙酸甲酯(FMP)等的氟化链状羧酸酯等。

[0055] 作为碳酸酯以外的酯类,可列举γ－丁内酯(GBL)、γ－戊丙酯(GVL)等的环状羧酸酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯等的链状羧酸酯等。

[0056] 醚类含有环状醚和链状醚。作为环状醚类,可列举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、1,3－二恶烷、1,4－二恶烷、1,3,5－三恶烷、呋喃、2－甲基呋喃、1,8－桉树脑、冠醚等。作为链状醚类,可列举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。

[0057] 电解质盐优选锂盐。作为锂盐的例子,可列举$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、LiSCN、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li(P(C_2O_4)F_4)$、$LiPF_{6-x}(C_nF_{2n+1})_x$(1＜x＜6,n为1或2)、$LiB_{10}Cl_{10}$、LiCl、LiBr、LiI、氯硼烷锂、低级脂肪族羧酸锂、$Li_2B_4O_7$、$Li(B(C_2O_4)F_2)$等的硼酸盐类、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(C_1F_{2l+1}SO_2)(C_mF_{2m+1}SO_2)${l、m为0以上的整数}等的酰亚胺盐类等。锂盐可以单独使用其中一种,也可以多种混合使用。其中,从离子电导率、电化学的稳定性等的观点出发,优选使用$LiPF_6$。锂盐的浓度为例如0.8～2.6摩尔/L。

[0058] 实施例

[0059] 以下,通过实施例更详细地说明本发明,但本发明不受这些实施例限定。

[0060] ＜实施例1＞

[0061] [第一锂金属复合氧化物粒子的合成]

[0062] 以规定的比例混合硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰,在pH10～11的碱性水溶液中均匀混合而制作前驱体。接着,将该前驱体与碳酸锂混合,以1000℃的温度烧成15小时后,经粉碎而得到作为非凝聚粒子的第一锂金属复合氧化物粒子。该粒子的组成、D50如下述。

[0063] 组成:$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$

[0064] D50:4.5μm

[0065] [第二锂金属复合氧化物粒子的合成]

[0066] 将上述碱性水溶液中的pH变更为9～10,将烧成温度变更为900℃,以除此以外均与第一锂金属复合氧化物粒子的情况同样的方式,得到一次粒子凝聚而成的作为二次粒子的第二锂金属复合氧化物粒子。该粒子的组成、一次粒子的平均粒径、及二次粒子的D50如下述。

[0067] 组成:$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$

[0068] 一次粒子的平均粒径:1.6μm

[0069] 二次粒子(第二锂金属复合氧化物粒子)的D50:14.1μm

[0070] [正极的制作]

[0071] 以98:1:1的质量比,混合第一锂金属复合氧化物粒子、乙炔黑(AB)、聚偏二氟乙烯(PVdF),作为分散介质适量添加N－甲基－2－吡咯烷酮(NMP),制备固体成分浓度为70质量%的第一正极合剂浆料。另外,使用第二锂金属复合氧化物粒子代替第一锂金属复合氧化物粒子,以除此以外均与制造第一正极合剂浆料的情况同样的方式,制备第二正极合剂浆料。接着,在由铝箔构成的正极芯材的两面涂布第二正极合剂浆料,接着,在第二正极合剂浆料的涂膜上涂布第一正极合剂浆料,并干燥涂膜,进行压缩(线压3000N/m)后,切割成规定的电极尺寸,制作在正极芯材的两面形成有正极合剂层的正极。第一正极合剂浆料与第二正极合剂浆料的涂布量为相同值。

[0072] [负极的制作]

[0073] 作为负极活物质,使用95质量份的石墨粉末和5质量份的以SiO_x表示的含Si化合物的混合物。将100质量份的负极活物质、1质量份的羧甲基纤维素钠(CMC－Na)和水混合,此外再混合1.2质量份的丁苯橡胶(SBR)的分散体,制备负极合剂浆料。接着,在由铜箔构成的负极芯材的两面涂布该负极合剂浆料,干燥、压缩涂膜后,切割成规定的电极尺寸,制作在负极芯材的两面形成有负极合剂层的负极。

[0074] [非水电解液的制备]

[0075] 按6:4的体积比(25℃)混合碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)而制备混合溶剂。在100质量份的混合溶剂中添加5质量份的碳酸亚乙烯酯(VC),使$LiPF_6$溶解而达到1摩尔/L的浓度,制备非水电解液。

[0076] [电池的制作]

[0077] 在上述正极和上述负极上分别安装引线端子,经由间隔件而将正极和负极卷绕成涡旋状,制作卷绕型的电极体。将该电极体收容在有底圆筒形状的外装罐中,并焊接在负极引线的外装罐的底部内表面,将正极引线焊接在封口体的内部端子板上。其后,在外装罐中注入上述非水电解液,并将外装罐的开口边缘部铆接固定在封口体上,制作电池容量2500mAh的圆筒形二次电池。

[0078] <实施例2>

[0079] 在非水电解液的制备中,按5:5的体积比(25℃)混合EC:DMC而制备混合溶剂,除此以外以与实施例1同样的方式制作正极和非水电解质二次电池。

[0080] <实施例3>

[0081] 在非水电解液的制备,按4:6的体积比(25℃)混合EC:DMC而制备混合溶剂,除此以外以与实施例1同样的方式制作正极和非水电解质二次电池。

[0082] <实施例4>

[0083] 在非水电解液的制备中,按3:7的体积比(25℃)混合EC:DMC而制备混合溶剂,除此以外以与实施例1同样的方式制作正极和非水电解质二次电池。

[0084] <比较例1>

[0085] 在正极的制作中,将第一正极合剂浆料涂布在正极芯材的两面,再度将第一正极合剂浆料涂布在第一正极合剂浆料的涂膜上,在非水电解液的制备中,按5:5的体积比(25℃)混合EC:DMC而制备混合溶剂,除此以外以与实施例1同样的方式制作正极和非水电解质二次电池。

[0086] <比较例2>

[0087] 在正极的制作中,将第一正极合剂浆料涂布在正极芯材的两面之后,将第二正极合剂浆料涂布在第一正极合剂浆料的涂膜上,在非水电解液的制备中,按5:5的体积比(25℃)混合EC:DMC而制备混合溶剂,除此以外以与实施例1同样的方式制作正极和非水电解质二次电池。

[0088] <比较例3>

[0089] 在正极的制作中,将第二正极合剂浆料涂布在正极芯材的两面,再度将第二正极合剂浆料涂布在第二正极合剂浆料的涂膜上,在非水电解液的制备中,按5:5的体积比(25℃)混合EC:DMC而制备混合溶剂,除此以外以与实施例1同样的方式制作正极和非水电解质二次电池。

[0090] <比较例4>

[0091] 在非水电解液的制备中,按2:8的体积比(25℃)混合EC:DMC而制备混合溶剂,除此以外以与实施例1同样的方式制作正极和非水电解质二次电池。

[0092] <比较例5>

[0093] 在非水电解液的制备中,按7:3的体积比(25℃)混合EC:DMC而制备混合溶剂,除此以外以与实施例1同样的方式制作正极和非水电解质二次电池。

[0094] 对于实施例和比较例的正极和电池,以下述的方法进行评价。评价结果显示在表1中。

[0095] [正极合剂层的密度(填充密度)]

[0096] 测量正极的厚度和质量,计算正极合剂层的密度。

[0097] [存储特性]

[0098] 在25℃的温度条件下,以0.2It的电流进行定电流充电直至电池电压达到4.2V。再以4.2V进行定电压充电直至电流达到0.05It。接着,以0.2It的电流进行恒流放电直至电池电压达到2.5V,测量初始放电容量。其后,以0.2It的电流进行定电流充电直至电池电压达到4.2V后,以4.2V进行定电压充电直至电流达到0.05It,将此状态的电池在55℃的温度条件下静置60天。接下来,放冷至25℃后,在25℃的温度条件下,以0.2It的电流进行定电流充电直至电池电压达到4.2V。再以4.2V进行定电压充电直至电流达到0.05It。接着,以0.2It的电流进行恒流放电直至电池电压达到2.5V,测量存储后放电容量。存储特性运用下式计算。还有,It(A)＝额定容量(Ah)/1(h)。

[0099] 存储特性(%)＝(存储后放电容量/初始放电容量)×100

[0100] [循环特性(容量保持率)]

[0101] 在45℃的温度条件下,以0.2It的电流进行定电流充电直至电池电压达到4.2V。再以4.2V进行定电压充电直至电流达到0.05It。其后,以0.2It的电流进行恒流放电直至电池电压达到2.5V。此充放电进行300个循环,由下式计算容量保持率。

[0102] 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

[0103] [表1]

[0104]

	正极活性物质		非水电解液	评价结果		
	第一区域	第二区域	EC:DMC [体积比]	存储特性 [%]	容量保持率 [%]	填充密度 [g/cm³]
实施例 1	非凝聚粒子	二次粒子	6:4	97	88	3.5
实施例 2	非凝聚粒子	二次粒子	5:5	96	88	3.5
实施例 3	非凝聚粒子	二次粒子	4:6	93	90	3.5
实施例 4	非凝聚粒子	二次粒子	3:7	92	91	3.5
比较例 1	非凝聚粒子	非凝聚粒子	5:5	96	89	3.2
比较例 2	二次粒子	非凝聚粒子	5:5	94	74	3.5
比较例 3	二次粒子	二次粒子	5:5	88	71	3.7
比较例 4	非凝聚粒子	二次粒子	2:8	68	80	3.5
比较例 5	非凝聚粒子	二次粒子	7:3	87	64	3.5

[0105] 如表1所示,实施例的电池,存储特性和循环特性优异。此外,实施例的电池,正极活性物质的填充密度高,能够实现电池的高容量化。另一方面,比较例的电池,存储特性、容量保持率和填充密度的至少1个低。因此可知,作为正极活性物质并用特定的非凝聚粒子和特定的二次粒子,同时使非凝聚粒子的含量在表面侧多于在正极合剂层的芯材侧,并且,使非水电解液中的环状碳酸酯和链状碳酸酯的比例在特定的范围,则能够得到高容量,且兼顾了存储特性和循环特性的非水电解质二次电池。

[0106] 还有,通过提高电解质盐的浓度,来代替提高环状碳酸酯相对于链状碳酸酯的比例,因为非水电解液的粘度变高,所以也可发挥与本实施方式同样的效果。例如,通过使电解质盐的浓度为1.8～2.6摩尔/L,无论非水溶剂的混合比率,都能够使电池的循环特性提

高。

[0107] 符号说明

[0108] 10非水电解质二次电池,11正极,12负极,13间隔件,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凹槽部,23内部端子板,24下阀体,25绝缘构件,26上阀体,27盖帽,28垫片,30正极芯材,31正极合剂层,31a第一区域,31b第二区域

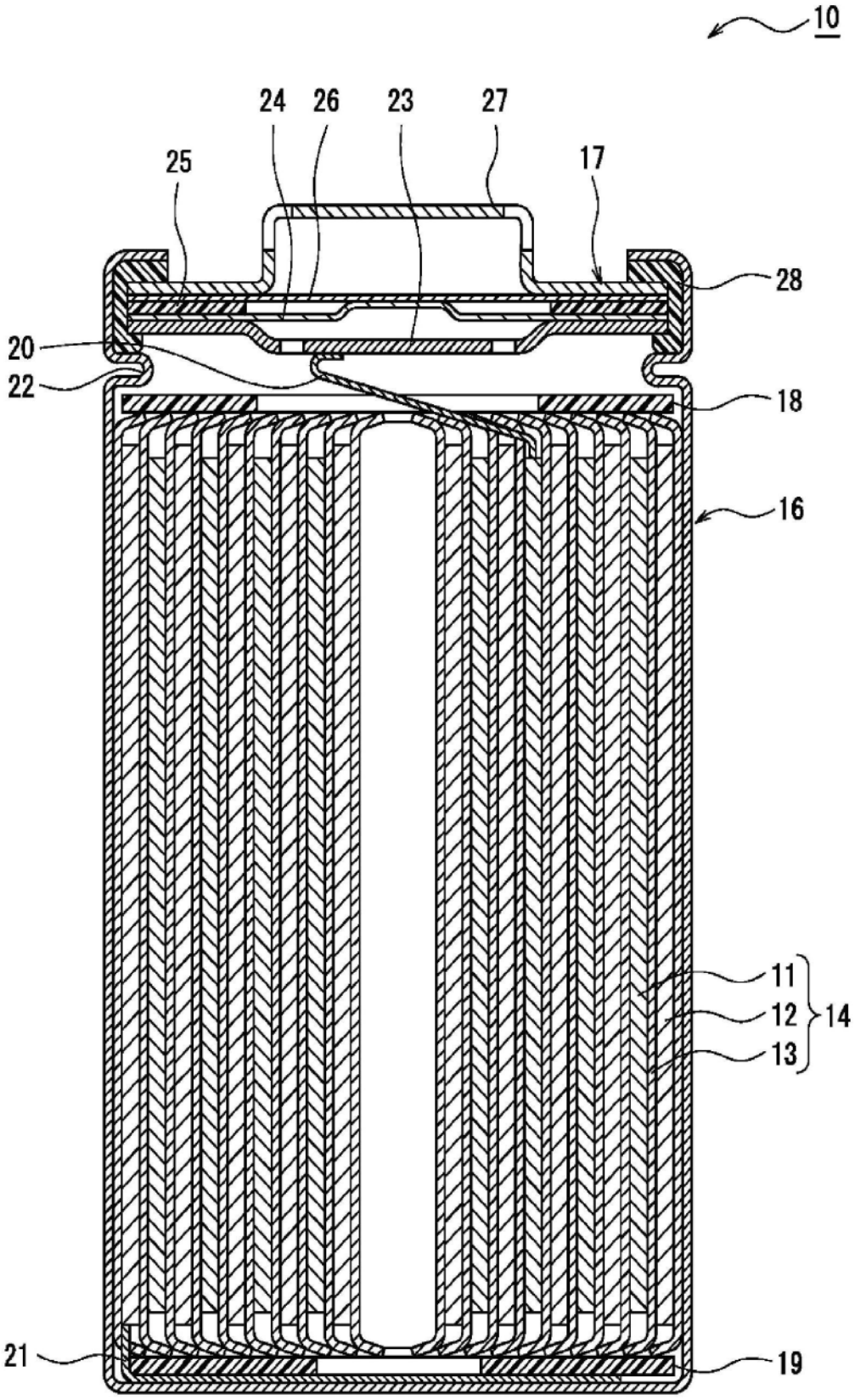


图1

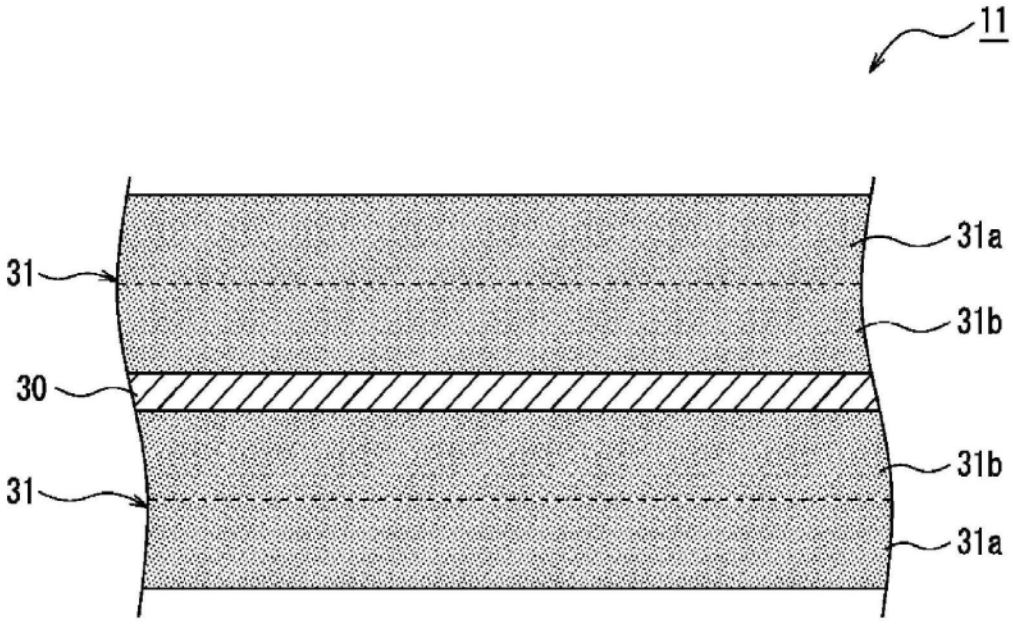


图2