



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118104003 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 28

(21) 申请号 202280068890.2

(22) 申请日 2022.10.17

(30) 优先权数据

2021-173274 2021.10.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/038615 2022.10.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/068229 JA 2023.04.27

(71) 申请人 松下新能源株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 池田智季 青谷正嗣 鎌谷伸宏

(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)

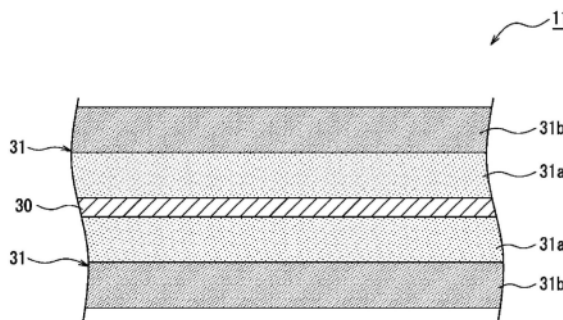
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池用正极及非水电解质
二次电池

(57) 摘要

在作为实施方式的一例的非水电解质二次电池用正极中,正极合剂层含有第1含锂过渡金属复合氧化物粒子和第2含锂过渡金属复合氧化物粒子作为正极活性物质,所述第1含锂过渡金属复合氧化物粒子是体积基准的中值粒径为 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 的非凝聚粒子,所述第2含锂过渡金属复合氧化物粒子是平均粒径为 $50\text{nm} \sim 2 \mu\text{m}$ 的一次粒子凝聚而成的、体积基准的中值粒径为 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 的二次粒子,并且正极合剂层具有形成于正极芯材侧的第1层和形成于第1层上的第2层。第1层至少含有第1复合氧化物粒子,该复合氧化物粒子的含量相对于第1层中含有的正极活性物质的总质量为80质量%以上。第2层至少含有第2复合氧化物粒子。



1. 一种非水电解质二次电池用正极,

其具备正极芯材和形成于所述正极芯材的表面的正极合剂层,

所述正极合剂层含有第1含锂过渡金属复合氧化物粒子和第2含锂过渡金属复合氧化物粒子作为正极活性物质,所述第1含锂过渡金属复合氧化物粒子是体积基准的中值粒径为 $2\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的非凝聚粒子,所述第2含锂过渡金属复合氧化物粒子是平均粒径为 $50\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ 的一次粒子凝聚而成的、体积基准的中值粒径为 $10\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 的二次粒子,并且所述正极合剂层具有形成于所述正极芯材侧的第1层和形成于所述第1层上的第2层,

所述第1层至少含有所述第1含锂过渡金属复合氧化物粒子,该第1含锂过渡金属复合氧化物粒子的含量相对于所述第1层中含有的正极活性物质的总质量为80质量%以上,

所述第2层至少含有所述第2含锂过渡金属复合氧化物粒子。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池用正极,其中,

所述第2层中的所述第1含锂过渡金属复合氧化物粒子与所述第2含锂过渡金属复合氧化物粒子的质量比为 $50:50 \sim 0:100$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池用正极,其中,

所述第1层在所述正极合剂层中所占的比例为10质量% ~ 50质量%。

4. 一种二次电池,其具备:

权利要求1 ~ 3中任一项所述的正极、

负极、和

非水电解质。

非水电解质二次电池用正极及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用正极以及使用了该正极的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、蓄电用途中的普及,要求有高容量、并且输出功率特性优异的非水电解质二次电池。由于正极对包括电池容量、输出功率特性等的电池特性有大的影响,因此对正极进行了大量的研究。例如,专利文献1~3中,公开了使用含锂过渡金属复合氧化物的单晶粒子和一次粒子凝聚而成的二次粒子作为正极活性物质的非水电解质二次电池用正极。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开平07-037576号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2018-045998号公报

[0007] 专利文献3:日本特开2020-053386号公报

发明内容

[0008] 在非水电解质二次电池中,在确保正极合剂层的高填充密度而实现高容量化的同时、提高输出功率特性是重要的课题。但是,一般而言,若提高正极合剂层的填充密度,则有输出功率特性降低的趋势,兼顾正极合剂层的高填充密度和电池的优异的输出功率特性并非易事。

[0009] 本发明的目的在于,提供在确保合剂层的高填充密度的同时、有助于电池的输出功率特性提高的非水电解质二次电池用正极。

[0010] 本发明的非水电解质二次电池用正极的特征在于,具备正极芯材和形成于正极芯材的表面的正极合剂层,正极合剂层含有第1含锂过渡金属复合氧化物粒子和第2含锂过渡金属复合氧化物粒子作为正极活性物质,上述第1含锂过渡金属复合氧化物粒子是体积基准的中值粒径为 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 的非凝聚粒子,上述第2含锂过渡金属复合氧化物粒子是平均粒径为 $50\text{nm} \sim 2 \mu\text{m}$ 的一次粒子凝聚而成、体积基准的中值粒径为 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 的二次粒子,并且所述正极合剂层具有形成于正极芯材侧的第1层和形成于第1层上的第2层,第1层至少含有第1含锂过渡金属复合氧化物粒子,该第1含锂过渡金属复合氧化物粒子的含量相对于第1层中含有的正极活性物质的总质量为80质量%以上,第2层至少含有第2含锂过渡金属复合氧化物粒子。

[0011] 本发明的非水电解质二次电池的特征在于,具备上述正极、负极和非水电解质。

[0012] 根据本发明的非水电解质二次电池用正极,可以在确保合剂层的高填充密度的同时,提高电池的输出功率特性。

附图说明

[0013] 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。

[0014] 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

[0015] 如上所述,在非水电解质二次电池中,兼顾正极合剂层的高填充密度和优异的输出功率特性是重要的课题。本发明人等为了解决该课题进行了深入研究,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,并且在形成于正极合剂层的芯材侧的第1层(下层)中含有大量非凝聚粒子,由此,在确保合剂层的高填充密度的同时,高效地改善电池的输出功率特性。

[0016] 需要说明的是,在仅使用非凝聚粒子作为正极活性物质的情况下,虽然输出功率特性提高,然而因正极活性物质的填充性的降低而使电池容量降低。另一方面,在仅使用二次粒子的情况下,在正极的压缩工序中容易发生粒子破裂,粒子之间的间隙因破裂的粒子而堵塞,虽然活性物质的填充密度变高,然而与仅使用非凝聚粒子作为正极活性物质的情况相比,输出功率特性降低。另外,在使用非凝聚粒子和二次粒子的混合物作为正极活性物质的情况下,也无法兼顾这些特性。

[0017] 以下,在参照附图的同时,对本发明的非水电解质二次电池用正极以及使用了该正极的非水电解质二次电池的实施方式的一例进行详细说明。需要说明的是,本发明中包含将以下说明的多个实施方式及变形例选择性地组合的情况。

[0018] 以下,例示出将卷绕型的电极体14收容于有底圆筒形状的外包装罐16中的圆筒形电池,然而电池的外包装体并不限于圆筒形的外包装罐,例如也可以是方形的外包装罐(方形电池)、由包含金属层及树脂层的层压片构成的外包装体(层压电池)。另外,电极体也可以是多个正极与多个负极夹隔着间隔件交替层叠而得的层叠型的电极体。

[0019] 图1是示意性地表示作为实施方式的一例的非水电解质二次电池10的剖面的图。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、非水电解质和收容电极体14及非水电解质的外包装罐16。电极体14具有正极11、负极12以及间隔件13,具有将正极11与负极12夹隔着间隔件13卷绕成螺旋状的卷绕结构。外包装罐16是轴向一方侧开口的有底圆筒形状的金属制容器,外包装罐16的开口由封口体17封堵。以下,为了说明的方便,将电池的封口体17侧设为上,将外包装罐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中的电解质盐。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了的卤素取代物。作为非水溶剂的一例,可以举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)以及它们的混合溶剂。电解质盐例如可以使用 LiPF_6 等锂盐。非水电解质并不限于液体电解质,也可以是固体电解质。

[0021] 构成电极体14的正极11、负极12以及间隔件13均为带状的长条物,以螺旋状卷绕,由此沿电极体14的径向交替地层叠。为了防止锂的析出,以比正极11大一圈的尺寸形成负极12。即,在长度方向及宽度方向(短边方向)比正极11更长地形成负极12。间隔件13至少以比正极11大一圈的尺寸形成,夹持正极11地配置2片。电极体14具有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。

[0022] 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穿过绝缘板18的贯穿孔向封口体17侧延伸,负极引线21穿过绝缘板19的外侧向外包装罐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电连接的作为封口体17的顶板的帽27成为正极端子。负极引线21通过焊接等连接于外包装罐16的底部内表面,外包装罐16成为负极端子。

[0023] 如上所示,外包装罐16是轴向一方侧开口的有底圆筒形状的金属制容器。在外包装罐16与封口体17之间设有衬垫28,确保电池内部的密闭性及外包装罐16与封口体17的绝缘性。在外包装罐16形成有侧面的一部分向内侧鼓出的、支承封口体17的开槽部22。开槽部22优选沿着外包装罐16的圆周方向形成为环状,利用其上表面支承封口体17。封口体17被利用开槽部22和铆接于封口体17的外包装罐16的开口端部固定于外包装罐16的上部。

[0024] 封口体17具有从电极体14侧起依次层叠内部端子板23、下阀体24、绝缘构件25、上阀体26以及帽27的结构。构成封口体17的各构件例如具有圆板形状或环形,除去绝缘构件25以外的各构件相互电连接。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。当电池中产生异常而使内压上升时,下阀体24以将上阀体26向帽27侧顶起的方式变形而断裂,由此下阀体24与上阀体26之间的电流路径被阻断。当内压进一步上升时,上阀体26断裂,从帽27的开口部排出气体。

[0025] 以下,对正极11、负极12以及间隔件13、特别是对正极11进行详细说明。

[0026] [正极]

[0027] 图2是正极11的剖视图。如图2所示,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。正极芯材30可以使用铝、铝合金等在正极11的电位范围中稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的膜等。正极芯材30的一例是厚度为10~20 μm 的铝或铝合金的箔。正极合剂层31包含正极活性物质、导电剂以及粘结剂,优选形成于正极芯材30的两面。

[0028] 作为正极合剂层31中含有的导电剂,可以例示出炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨、碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯等碳材料。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。

[0029] 作为正极合剂层31中含有的粘结剂,可以例示出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVdF)等含氟树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺、丙烯酸类树脂、聚烯烃等。另外,也可以并用这些树脂和羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚环氧乙烷(PEO)等。粘结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。

[0030] 在正极合剂层31中,作为正极活性物质,含有粒子状的含锂过渡金属复合氧化物。含锂过渡金属复合氧化物是在Li以外还含有Co、Mn、Ni、Al等的复合氧化物。构成含锂过渡金属复合氧化物的金属元素例如为选自Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Sn、Sb、W、Pb以及Bi中的至少1种。其中,优选含有选自Co、Ni以及Mn中的至少1种。作为合适的复合氧化物的一例,可以举出含有Ni、Co、Mn的复合氧化物、含有Ni、Co、Al的复合氧化物。

[0031] 正极合剂层31含有粒子形状彼此不同的2种含锂过渡金属复合氧化物粒子作为正极活性物质,并且具有形成于正极芯材30侧的第1层31a和形成于第1层31a上的第2层31b。可以在不损害本发明的目的的范围内,在正极合剂层31中可以包含第3层,然而正极合剂层

31优选为包含直接形成于正极芯材30上的作为下层的第1层31a和直接形成于第1层31a上的第2层31b的两层结构。在第1层31a和第2层31b中,分别含有上述2种含锂过渡金属复合氧化物粒子,或者含有2种复合氧化物粒子,其混合比在各层中不同。

[0032] 正极合剂层31的厚度例如在正极芯材30的一侧为50~150 μm 。第1层31a的厚度可以大于第2层31b的厚度,然而优选为第2层31b的厚度以下。由于准确地求出第1层31a与第2层31b的厚度比并不容易,因此根据质量比来评价各层在正极合剂层31中所占的比例。需要说明的是,第2层31b覆盖第1层31a的整个区域,正极芯材30上的各层的面积实质上相同。第1层31a在正极合剂层31中所占的比例优选为50质量%以下。

[0033] 正极合剂层31中作为上述2种含锂过渡金属复合氧化物粒子含有:作为非凝聚粒子的第1含锂过渡金属复合氧化物粒子(第1复合氧化物粒子);和作为平均粒径为50nm~2 μm 的一次粒子凝聚而成的二次粒子的第2含锂过渡金属复合氧化物粒子(第2复合氧化物粒子)。第1层31a至少含有第1复合氧化物粒子,第2层31b至少含有第2复合氧化物粒子。

[0034] 在正极合剂层31中,作为正极活性物质可以仅含有第1及第2复合氧化物粒子,也可以在不损害本发明的目的的范围中含有第3含锂过渡金属复合氧化物粒子。作为第3含锂过渡金属复合氧化物粒子的一例,可以举出不满足后述的粒径的条件的复合氧化物粒子。正极活性物质的含有率例如相对于正极合剂层31的总质量为90质量%以上,在第1层31a和第2层31b中可以相同,也可以不同。

[0035] 正极合剂层31中的导电剂、粘结剂的种类和含有率在第1层31a和第2层31b中可以相同,也可以不同。本实施方式中,在第1层31a和第2层31b中,使用同种的导电剂,导电剂的含有率实质上相同。另外,在第1层31a和第2层31b中,使用同种的粘结剂,粘结剂的含有率实质上相同。

[0036] 第1复合氧化物粒子的体积基准的中值粒径(以下有时称作“D50”)为2~10 μm ,优选为3~8 μm 。第2复合氧化物粒子的D50为10~30 μm ,优选为12~20 μm 。D50意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达到50%的粒径。复合氧化物粒子的粒度分布可以使用激光衍射式的粒度分布测定装置(例如Microtra BEL株式会社制、MT3000II)以水作为分散介质进行测定。

[0037] 第1复合氧化物粒子是在内部不具有晶界的粒子,例如为单晶的一次粒子。复合氧化物粒子的结晶性可以使用扫描离子显微镜来确认。需要说明的是,在作为非凝聚粒子的第1复合氧化物粒子中,可以包含5个以下的一次粒子。本说明书中,所谓非凝聚粒子,意指由在内部不具有晶界的1个一次粒子构成的粒子以及由5个以下的一次粒子构成的粒子。

[0038] 第2复合氧化物粒子是平均粒径为50nm~2 μm 、优选为500nm~2 μm 的一次粒子凝聚多个而成的二次粒子。在第2复合氧化物粒子中,存在多个一次粒子的晶界。一次粒子可以通过利用扫描型电子显微镜(SEM)观察第2复合氧化物粒子来确认。需要说明的是,多个一次粒子以在第2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作用有强大的力时也不会散乱的强度相互固着。

[0039] 构成第2复合氧化物粒子的一次粒子的平均粒径通过解析粒子剖面的SEM图像而求出。例如,将正极11埋入树脂中,利用截面抛光仪(CP)加工制作剖面,利用SEM拍摄该剖面。从SEM图像中,随机地选择30个一次粒子而观察晶界,求出30个一次粒子各自的外接圆的直径,将其平均值设为平均粒径。

[0040] 各含锂过渡金属复合氧化物粒子可以利用后述的实施例中记载的方法来合成。第1复合氧化物粒子例如可以通过与合成第2复合氧化物粒子的情况相比,使合成包含Ni、Co、Mn、Al等的前体(金属复合氢氧化物)时使用的碱性水溶液的pH变高的方法来合成。或者,可以通过不是提高碱性水溶液的pH而是提高前体的烧成温度来合成,或通过在提高碱性水溶液的pH的基础上提高前体的烧成温度来合成。

[0041] 合成第1复合氧化物粒子时的碱性水溶液的合适的pH的一例为10~11,烧成温度的合适的一例为950~1100℃。在合成第2复合氧化物粒子时,例如使用pH为9~10的碱性水溶液,使烧成温度为950℃以下。

[0042] 各含锂过渡金属复合氧化物粒子例如包含具有属于空间群R-3m的六方晶的晶体结构的复合氧化物,优选以 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0.3 < x < 0.6$ 、 $x+y+z=1$)、或 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.8 < x < 0.95$ 、 $x+y+z=1$) 作为主成分构成。此处,所谓主成分,意指构成复合氧化物粒子的成分中质量最多的成分。需要说明的是,各复合氧化物粒子的组成可以彼此相同,也可以不同。

[0043] 如上所述,正极合剂层31具有包含至少含有第1复合氧化物粒子的第1层31a和至少含有第2复合氧化物粒子的第2层31b的两层结构。第1层31a中的第1复合氧化物粒子的含量相对于第1层31a中含有的正极活性物质的总质量为80质量%以上,也可以实质上为100质量%。

[0044] 作为非凝聚粒子的第1复合氧化物粒子与作为二次粒子的第2复合氧化物粒子相比,在正极11的制造工序中不易产生粒子破裂。因此,第1复合氧化物粒子咬入正极芯材30,正极芯材30与正极合剂层31的接触面积增加。因而可以认为,通过使第1复合氧化物粒子在作为正极合剂层31的下层的第1层31a中存在80质量%以上,正极芯材30与正极合剂层31之间的电阻减小,其结果是,电池的输出功率特性提高。

[0045] 在第1层31a中,作为正极活性物质,可以含有第2复合氧化物粒子。但是,其含量需要相对于第1层31a中含有的正极活性物质的总质量设为20质量%以下。若第1复合氧化物粒子在第1层31a的正极活性物质中所占的比例小于80质量%,则无法获得正极芯材30与正极合剂层31之间的电阻的减小效果,无法实现输出功率特性的提高。

[0046] 第1层31a在正极合剂层31中所占的比例相对于正极合剂层31的总质量优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上。通过将第1层的比例设为5质量%以上、或10质量%以上,正极芯材30与正极合剂层31之间的电阻有效地降低,电池的输出功率特性得到改善。第1层31a的比例的上限值没有特别限定,然而从高容量化的观点出发,相对于正极合剂层31的总质量优选为50质量%。

[0047] 第1层31a在正极合剂层31中所占的合适的比例为5~50质量%,更优选为10~50质量%。即,第1层31a与第2层31b的质量比优选为10:90~50:50。若第1层31a与第2层31b的质量比为该范围内,则易于兼顾正极合剂层31的高填充密度和电池的优异的输出功率特性。

[0048] 在第2层31b中,作为正极活性物质,可以含有第1复合氧化物粒子。但是,其含量相对于第2层31b中含有的正极活性物质的总质量优选为50质量%以下。第2层31b中的第2复合氧化物粒子的含量相对于第2层31b中含有的正极活性物质的总质量优选为50质量%以上。即,第2层31b中的第1复合氧化物粒子与第2复合氧化物粒子的质量比优选为50:50~0:100。第2层31b中的第2复合氧化物粒子的含量可以为80质量%以上,也可以实质上为100质

量%。通过在第2层31b中添加大量第2复合氧化物粒子,正极合剂层31的填充密度变高,可以实现电池的高容量化。

[0049] 在正极芯材30上涂布包含正极活性物质、导电剂以及粘结剂等的正极合剂浆料,使涂膜干燥后,进行压缩而在正极芯材30的两面形成正极合剂层31,由此可以制作正极11。作为正极合剂浆料,例如可以使用正极活性物质的种类不同的2种浆料。在将作为正极活性物质仅含有第1复合氧化物粒子的第1正极合剂浆料涂布于正极芯材30上后,在该涂膜上涂布作为正极活性物质仅含有第2复合氧化物粒子的第2正极合剂浆料,由此可以形成包含第1层31a和第2层31b的两层结构的正极合剂层31。

[0050] [负极]

[0051] 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。负极芯材可以使用铜、铜合金等在负极12的电位范围中稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的膜等。负极芯材的一例是厚度为5~15 μm 的铜或铜合金的箔。负极合剂层包含负极活性物质及粘结剂,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一侧为30~150 μm 。在负极芯材上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,进行压缩而在负极芯材的两面形成负极合剂层,由此可以制作负极12。

[0052] 在负极合剂层中,作为负极活性物质,例如含有能够可逆地吸留、释放锂离子的碳系活性物质。合适的碳系活性物质为鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨等天然石墨、块状人造石墨(MAG)、石墨化中间相碳微球(MCMB)等人造石墨等石墨。另外,负极活性物质也可以使用包含Si及含Si化合物中的至少一者的Si系活性物质,也可以并用碳系活性物质和Si系活性物质。

[0053] 负极合剂层中含有的粘结剂可以使用PTFE、PVdF等含氟树脂、PAN、聚酰亚胺、丙烯酸类树脂、聚烯烃、苯乙烯-丁二烯(SBR)等。另外,在负极合剂层中,可以含有CMC或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐、聚乙烯醇(PVA)等。粘结剂的含量例如相对于负极活性物质100质量份为0.1~10质量份,优选为0.5~5质量份。另外,在负极合剂层中,可以添加炭黑、乙炔黑、科琴黑等导电剂。

[0054] [间隔件]

[0055] 间隔件13可以使用具有离子透过性及绝缘性的多孔性片。作为多孔性片的具体例,可以举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为间隔件的材质,适合为聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、纤维素等。间隔件13可以为单层结构,也可以为多层结构。另外,在间隔件13的表面,可以形成有芳族聚酰胺树脂等耐热性高的树脂层。

[0056] 在间隔件13与选自正极11和负极12中的至少一者的界面,可以形成有包含无机物的填料的填料层。作为无机物的填料,例如可以举出含有Ti、Al、Si、Mg等金属元素的氧化物、磷酸化合物等。可以将含有该填料的浆料涂布于正极11、负极12、或间隔件13的表面而形成填料层。

[0057] 实施例

[0058] 以下,利用实施例对本发明进一步详细说明,然而本发明并不限于这些实施例。

[0059] <实施例1>

[0060] [非凝聚粒子(第1含锂过渡金属复合氧化物粒子)的合成]

[0061] 将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰以给定的比例混合,在pH10~11的碱性水溶液中均匀地

混合而合成出前体。然后,将该前体与碳酸锂混合,在1000℃的温度烧成15小时以上后,将烧成物粉碎,由此得到作为非凝聚粒子的第1含锂过渡金属复合氧化物粒子。该粒子的组成、粒径如下所示。

[0062] 组成: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$

[0063] D50:4.5 μm

[0064] [二次粒子(第2含锂过渡金属复合氧化物粒子)的合成]

[0065] 除了分别将上述碱性水溶液的pH变更为9~10、将烧成温度变更为900℃以外,与第1含锂过渡金属复合氧化物粒子的情况同样地得到多个一次粒子凝聚而成的二次粒子(第2含锂过渡金属复合氧化物粒子)。该粒子的组成、粒径如下所示。

[0066] 组成: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$

[0067] 一次粒子的平均粒径:1.6 μm

[0068] 二次粒子的D50:14.1 μm

[0069] [正极的制作]

[0070] 在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,将作为非凝聚粒子的第1含锂过渡金属复合氧化物、乙炔黑(AB)和平均分子量约为110万的聚偏二氟乙烯(PVdF)以98:1:1的质量比混合,制备出固体成分浓度为70质量%的第1合剂浆料。另外,除了取代第1含锂过渡金属复合氧化物而使用作为二次粒子的第2含锂过渡金属复合氧化物以外,与制备第1合剂浆料的情况同样地制备出第2合剂浆料。

[0071] 将第1合剂浆料涂布在由铝箔制成的正极芯材的两面,接着将第2合剂浆料涂布于第1合剂浆料的涂膜上,将涂膜干燥、压缩(线压力3000N/m)后,切出给定的电极尺寸,制作出在正极芯材的两面形成有具有包含下层(第1层)和上层(第2层)的两层结构的正极合剂层的正极。需要说明的是,各合剂浆料以使下层与上层的质量比为1:1的方式涂布。

[0072] [负极的制作]

[0073] 作为负极活性物质,使用95质量份的石墨与5质量份的以SiO表示的氧化硅的混合物。将100质量份的负极活性物质、1质量份的羧甲基纤维素(CMC)和水混合,继而,混合以固体成分计为1.2质量份的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)的分散液,制备出负极合剂浆料。然后,将该负极合剂浆料涂布在由铜箔制成的负极芯材的两面,将涂膜干燥、压缩后,切出给定的电极尺寸,制作出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] 将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)以1:3的体积比(25℃)混合。在100质量份的混合溶剂中,添加碳酸亚乙烯酯(VC)5质量份,溶解 LiPF_6 ,使之成为1mol/L的浓度,制备出非水电解液。

[0076] [电池的制作]

[0077] 在上述正极及上述负极分别安装引线端子,夹隔着间隔件将正极及负极卷绕成螺旋状,由此制作出卷绕型的电极体。将该电极体收容于有底圆筒形状的外包装罐中,将负极引线焊接于外包装罐的底部内表面,将正极引线焊接于封口体的内部端子板。其后,向外包装罐中注入上述非水电解质,将外包装罐的开口缘部铆接固定于封口体,制作出电池容量2500mAh的非水电解质二次电池。

[0078] <实施例2>

[0079] 除了在正极的制作中,以使上层与下层的质量比为90:10的方式变更各合剂浆料的涂布量以外,与实施例1同样地制作出正极及非水电解质二次电池。

[0080] <比较例1>

[0081] 除了在正极的制作中,在正极芯材上涂布第2合剂浆料后涂布第1合剂浆料以外,与实施例1同样地制作出正极及非水电解质二次电池。

[0082] <比较例2>

[0083] 除了在正极的制作中,在正极芯材上涂布第2合剂浆料后涂布第1合剂浆料以外,与实施例2同样地制作出正极及非水电解质二次电池。

[0084] <比较例3>

[0085] 除了在正极的制作中,仅使用第2合剂浆料形成正极合剂层以外,与实施例1同样地制作出正极及非水电解质二次电池。

[0086] <比较例4>

[0087] 除了在正极的制作中,仅使用第1合剂浆料形成正极合剂层以外,与实施例1同样地制作出正极及非水电解质二次电池。

[0088] <比较例5>

[0089] 将非凝聚粒子(第1含锂过渡金属复合氧化物粒子)和二次粒子(第2含锂过渡金属复合氧化物粒子)以1:1的质量比混合,将所得的材料与AB、PVdF以98:1:1的质量比混合,加入适量的NMP作为分散介质,制备出固体成分浓度为70质量%的正极合剂浆料。除了仅使用该正极合剂浆料形成正极合剂层以外,与实施例1同样地制作出正极及非水电解质二次电池。

[0090] 对实施例及比较例的各正极、各电池,利用下述的方法进行了性能评价。将评价结果表示于表1中。

[0091] [正极合剂层的填充密度]

[0092] 测定正极的厚度和质量而算出正极合剂层的填充密度。

[0093] [输出功率特性]

[0094] 对电池的输出功率特性利用直流电阻(DCR)进行了评价。将初始充放电后的电池以0.2It的电流值恒电流充电至电池电压为4.2V为止。继而,以4.2V恒电压充电至电流为0.05It为止。其后,以1.0It的电流值放电10秒,测定放电所致的电压的降低量,利用下式求出DCR。

[0095] $DCR(m\Omega) = (\text{电压的降低量}(mV) / \text{电流值}(A))$

[0096] [表1]

[0097]

	正极				电池
	正极活性物质		上层:下层 质量比	填充密度 g/cc	输出功率特性(DCR) mΩ
	上层	下层			
实施例 1	二次粒子	非凝聚粒子	50:50	3.5	28.8
实施例 2	二次粒子	非凝聚粒子	90:10	3.7	28.5
比较例 1	非凝聚粒子	二次粒子	50:50	3.5	33.2
比较例 2	非凝聚粒子	二次粒子	90:10	3.2	34.2
比较例 3	二次粒子		-	3.7	32.8
比较例 4	非凝聚粒子		-	3.1	29.2
比较例 5	非凝聚粒子/二次粒子 (质量比1:1)		-	3.6	31.3

[0098] 如表1所示,实施例的电池的DCR均低于比较例的电池,输出功率特性优异。另外,实施例的正极中确保了合剂层的高填充密度。根据实施例和比较例1~3可以理解,通过在

下层的正极活性物质中使用作为非凝聚粒子的第1复合氧化物粒子,电池的DCR降低。可以认为,由于非凝聚粒子在正极的压缩工序中不易发生粒子破裂,因此通过向下层中添加非凝聚粒子,非凝聚粒子咬入芯材,合剂层与芯材之间的电阻降低,其结果是,DCR被压低。

[0099] 另外,根据实施例和比较例2~4可以理解,通过在正极活性物质中使用作为二次粒子的第2复合氧化物粒子,合剂层的填充密度变高。可以推测,由于二次粒子在正极的压缩工序中易于发生粒子破裂,因此在使用二次粒子的情况下,粒子之间的间隙由破裂了的粒子填塞,由此使填充密度变高。换言之,在不使用二次粒子的情况下,合剂层的填充密度降低,无法实现电池的高容量化。需要说明的是,根据比较例4,若填充密度变低,则即使在向下层中添加了非凝聚粒子的情况下,也可以观察到DCR上升的趋势。

[0100] 另外,根据实施例2可以理解,若相对于合剂层的总质量而言的下层(含有非凝聚粒子的下层)的质量比为10%以上,则可以确保良好的输出功率特性。根据实施例1和比较例5,在将非凝聚粒子与二次粒子简单地混合而形成单层结构的合剂层的情况下,虽然可以获得高填充密度,然而输出功率特性大幅度降低。可以推测,该情况下,与实施例的情况相比无法充分地降低合剂层与芯材之间的电阻,其结果是,DCR上升。

[0101] 附图标记说明

[0102] 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外包装罐,17封口体,18、19绝缘板,20正极引线,21负极引线,22开槽部,23内部端子板,24下阀体,25绝缘构件,26上阀体,27帽,28衬垫,30正极芯材,31正极合剂层,31a第1层,31b第2层。

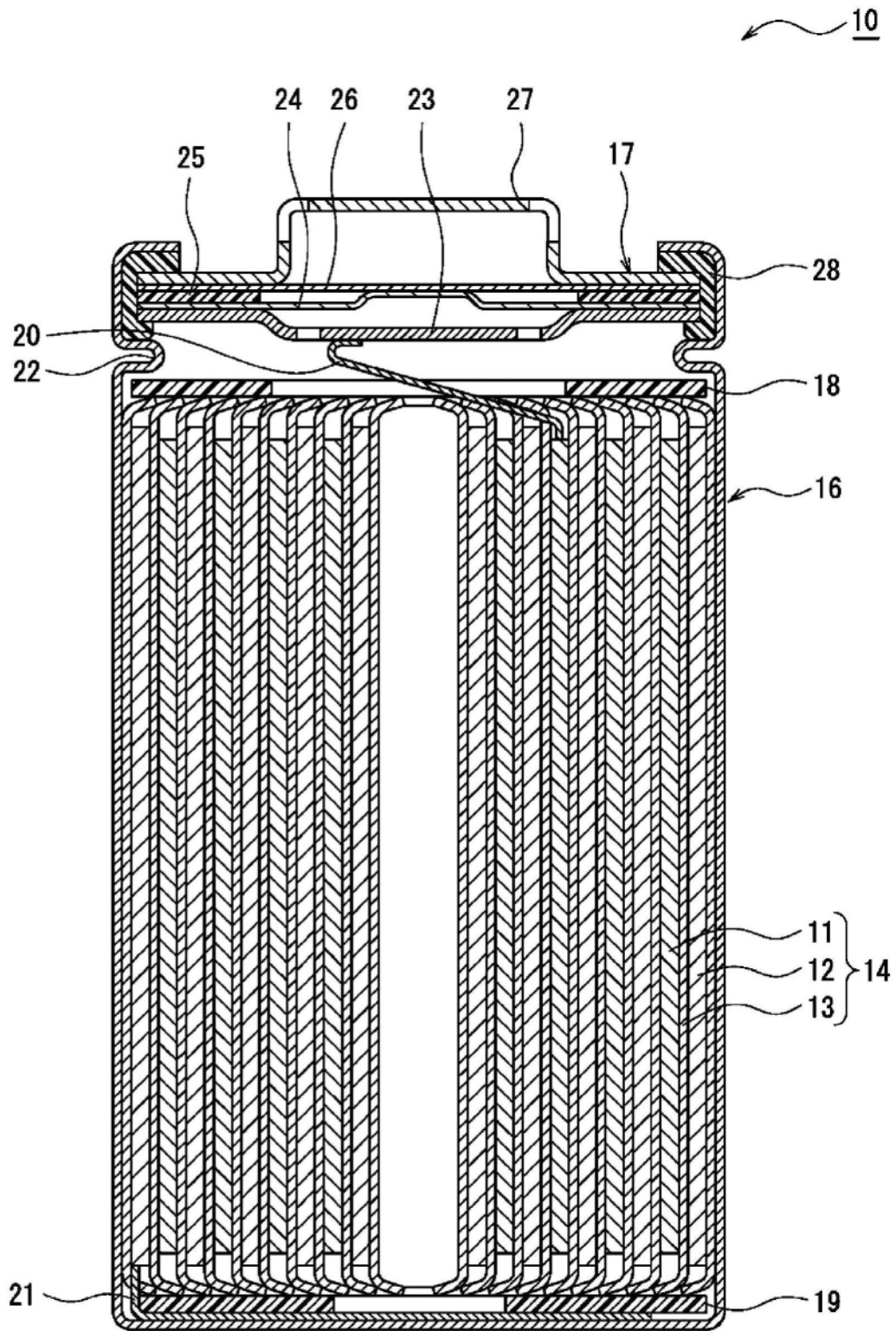


图1

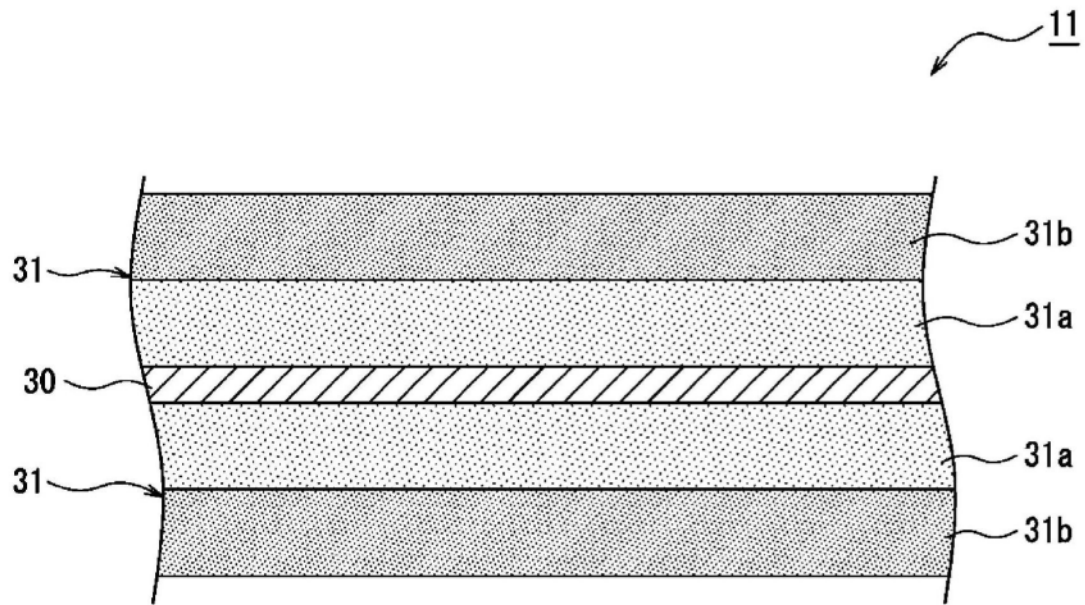


图2