(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117751469 A
(43)申请公布日 2024.03.22

(21)申请号 202280051044.X

(22)申请日 2022.07.15

(30)优先权数据
2021-125806 2021.07.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.01.19

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/027862 2022.07.15

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/008232 JA 2023.02.02

(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本大阪府

(72)发明人 地藤大造 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(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)

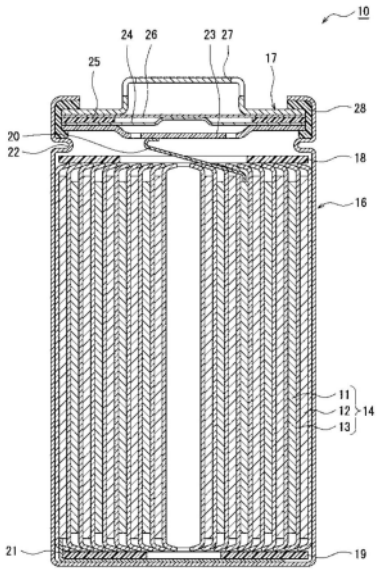
权利要求书1页 说明书15页 附图2页

(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

提供可以提高电池容量的正极活性物质。本发明的一个方式的非水电解质二次电池用正极活性物质包含通式$Li_aNi_bM1_{1-b}O_2$(式中,1.5≤a≤2.5、0.95≤b≤1.00,M1为选自Cu、Sr、Ca、Nb、Si和Al中的至少一种元素)所示的第1锂过渡金属复合氧化物,第1锂过渡金属复合氧化物在内部具有空隙,第1锂过渡金属复合氧化物的空隙率为2%~10%。



CN 117751469 A

1.一种非水电解质二次电池用正极活性物质,其包含通式$Li_aNi_bM1_{1-b}O_2$所示的第1锂过渡金属复合氧化物,式中,1.5≤a≤2.5、0.95≤b≤1.00,M1为选自Cu、Sr、Ca、Nb、Si和Al中的至少一种元素,

所述第1锂过渡金属复合氧化物在内部具有空隙,所述第1锂过渡金属复合氧化物的空隙率为2%～10%。

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,所述第1锂过渡金属复合氧化物具有归属于空间群Immm的晶体结构。

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活性物质,其中,所述第1锂过渡金属复合氧化物包含Li_2O和NiO。

4.根据权利要求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,其进一步包含通式$Li_cNi_{2-c-d}M2_dO_2$所示的第2锂过渡金属复合氧化物,式中,0<c≤0.5、0≤d≤0.5,M2为除Li、Ni以外的至少一种金属元素。

5.根据权利要求4所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,相对于所述第1锂过渡金属复合氧化物和所述第2锂过渡金属复合氧化物的总质量,所述第2锂过渡金属复合氧化物的含量为0.1质量%～20质量%。

6.根据权利要求4或5所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,所述第2锂过渡金属复合氧化物具备同步辐射X射线衍射(光能量16keV)的衍射角(2θ)21.40°～21.65°处具有峰顶的至少1个衍射峰。

7.根据权利要求4～6中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其进一步包含通式$Li_xNi_{1-y-z}Co_yM3_zO_2$所示的第3锂过渡金属复合氧化物,式中,0.97≤x≤1.2、0≤y≤0.2、0<z≤0.5,M3为选自Mn、W、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Al和Zr中的至少一种元素。

8.根据权利要求7所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,相对于所述第1锂过渡金属复合氧化物、所述第2锂过渡金属复合氧化物和所述第3锂过渡金属复合氧化物的总质量,所述第1锂过渡金属复合氧化物和所述第2锂过渡金属复合氧化物的含量为0.1质量%～15质量%。

9.根据权利要求7或8所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,所述第3锂过渡金属复合氧化物具有归属于空间群R-3m的晶体结构。

10.根据权利要求7～9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,在所述第3锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面,固着有含有选自Sr、Ca、W、Mg、Nb、Ti、Si、Al、B和Zr中的至少一种元素的化合物。

11.根据权利要求10所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,相对于所述第3锂过渡金属复合氧化物的除Li以外的金属元素,所述含有选自Sr、Ca、W、Mg、Nb、Al、B和Zr中的至少一种元素的化合物的量以该金属元素换算计为0.05mol%～1.0mol%。

12.一种非水电解质二次电池,其具备:包含权利要求1～11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] 本发明涉及一种非水电解质二次电池用正极活性物质、和使用该正极活性物质的非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 一直以来,使Li离子等在正极与负极之间移动而进行充放电的非水电解质二次电池受到广泛利用,近年来,谋求电池特性的日益提高。专利文献1中公开了一种二次电池,其在负极中包含Si系材料等不可逆性的负极活性物质,并在正极中包含Li_2NiO_2作为Li填补剂,从而在初始充电时向负极供给Li离子,抑制了初始充放电的容量维持率的降低。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本专利第6058151号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] Li_2NiO_2在初始充电时释放Li而变化为$LiNiO_2$,$LiNiO_2$对之后的充放电几乎不做贡献。因此,若正极含有的Li_2NiO_2的量过多,则电池容量变小。因此,本发明人等深入研究,发现根据Li_2NiO_2的形态,可以抑制正极含有的Li_2NiO_2的量,并向负极供给充分量的Li离子。专利文献1的技术未考虑最适宜的Li_2NiO_2的形态,仍有改善的余地。

[0008] 本发明的目的为提供可以提高电池容量的正极活性物质。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 本发明的一个方式的非水电解质二次电池用正极活性物质的特征在于:包含通式$Li_aNi_bM1_{1-b}O_2$(式中,1.5≤a≤2.5、0.95≤b≤1.00,M1为选自Cu、Sr、Ca、Nb、Si和Al中的至少一种元素)所示的第1锂过渡金属复合氧化物,第1锂过渡金属复合氧化物在内部具有空隙,第1锂过渡金属复合氧化物的空隙率为2%~10%。

[0011] 本发明的一个方式的非水电解质二次电池具备包含上述正极活性物质的正极、负极、和非水电解质。

[0012] 发明的效果

[0013] 根据本发明的正极活性物质,可以提高非水电解质二次电池的电池容量。

附图说明

[0014] 图1为实施方式的一例的非水电解质二次电池的截面图。

[0015] 图2为将实施方式的一例的电极体的截面的一部分扩大表示的图。

[0016] 图3为示意性表示实施方式的一例的第1锂过渡金属氧化物的截面的图。

具体实施方式

[0017] 非水电解质二次电池中,在初始充电时发现有如下现象:从正极移动至负极的Li离子的一部分保持被负极活性物质吸收的状态而在放电时不从负极释放、电池的容量维持率降低。该现象即使在作为负极活性物质使用通常的石墨等碳系材料时也能见到,使用含Si化合物等材料时特别显著。因此,为了抑制该容量维持率的降低,提出了在正极添加Li_2NiO_2,由正极供给用于填补负极的不可逆性的Li离子的方法。Li_2NiO_2在初始充电时作为供给Li离子的填补剂发挥作用。然而,Li_2NiO_2在初始充电时释放Li而变化为$LiNiO_2$,$LiNiO_2$对之后的充放电几乎不做贡献。因此,若正极含有的Li_2NiO_2的量过多,则电池容量变小。

[0018] 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Li_2NiO_2等上述通式$Li_aNi_bM1_{1-b}O_2$所示的第1锂过渡金属复合氧化物在内部具有空隙,并且其空隙率为2%~10%时,可以抑制正极含有的Li_2NiO_2的量,并向负极供给充分量的Li离子,因此电池容量提高。

[0019] 以下,边参照附图,边对本发明的正极活性物质、和使用该正极活性物质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,将以下说明的多个实施方式和变形例有选择性地组合也包含于本发明中。

[0020] 以下中,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,但电池的外装体并不限于圆筒形的外装罐,例如可以为方形的外装罐(方形电池)、可以为硬币形的外装罐(硬币形电池),也可以为包含金属层和树脂层的层压片构成的外装体(叠层电池)。此外,电极体也可以为多个正极与多个负极隔着分隔件交替层叠而成的层叠型的电极体。

[0021] 图1为示意性表示作为实施方式的一例的非水电解质二次电池10的截面的图。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、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、和分隔件13,具有将正极11与负极12隔着分隔件13卷绕成漩涡状的卷绕结构。外装罐16为在轴向一侧开口的有底圆筒形状的金属制容器,通过封口体17堵塞外装罐16的开口。以下为便于说明,以电池的封口体17侧为上,外装罐16的底部侧为下。

[0022] 构成电极体14的正极11、负极12和分隔件13均为带状的长条体,通过卷绕为漩涡状而在电极体14的径向交替层叠。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以比正极11的长边方向和宽度方向(短边方向)长地形成。分隔件13形成为至少比正极11大一圈的尺寸,以夹住正极11的方式配置2张。电极体14具有通过焊接等连接于正极11的正极引线20、与通过焊接等连接于负极12的负极引线21。

[0023] 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的顶板即盖体27成为正极端子。负极引线21通过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。

[0024] 如上所述,外装罐16为在轴向一侧开口的有底圆筒形状的金属制容器。外装罐16与封口体17之间设有垫片28,确保电池内部的密闭性和外装罐16与封口体17的绝缘性。在外装罐16上形成有侧面部的一部分向内侧凸出的、支撑封口体17的沟槽部22。沟槽部22优

选以沿着外装罐16的周向形成为环状,以其上表面支撑封口体17。通过沟槽部22和相对于封口体17铆接的外装罐16的开口端部,封口体17固定于外装罐16的上部。

[0025] 封口体17具有从电极体14侧依次层叠内部端子板23、下阀体24、绝缘构件25、上阀体26、和盖体27而成的结构。构成封口体17的各构件具有例如圆板形状或环形状,除绝缘构件25以外的各构件相互电连接。下阀体24与上阀体26通过各自的中央部连接,在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件25。电池发生异常而内压上升时,下阀体24以将上阀体26向盖体27侧挤压的方式变形并破裂,从而切断下阀体24与上阀体26之间的电流通路。内压进一步上升时,上阀体26破裂,从盖体27的开口部排出气体。

[0026] 以下,边参照图2边对构成非水电解质二次电池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进行详细说明。图2为将电极体14的截面的一部分扩大表示的示意图。

[0027] <正极>

[0028] 如图2所示,正极11具有正极芯体30和在正极芯体30的至少一个面上形成的正极合剂层31。正极芯体30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、将该金属配置于表层而成的薄膜等。优选的是,正极合剂层31包含正极活性物质、粘结剂和导电剂,形成于正极芯体30的两面。正极活性物质使用锂过渡金属复合氧化物。正极11可以如下制造:在正极芯体30上涂布包含正极活性物质、粘结剂、和导电剂等的正极合剂浆料,使涂膜干燥后压缩,将正极合剂层31形成于正极芯体30的两面,从而制造。

[0029] 作为正极合剂层31中包含的粘结剂,可以例示出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等氟树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺、丙烯酸类树脂、聚烯烃等。此外,可以将这些树脂、与羧甲基纤维素(CMC)或其盐等纤维素衍生物、聚环氧乙烷(PEO)等组合使用。相对于正极合剂层31的总质量,粘结剂的含量优选为0.1质量%~5质量%,更优选为0.5质量%~3质量%。

[0030] 作为正极合剂层31包含的导电剂,可以例示出炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨等颗粒状导电剂、气相成长碳纤维(VGCF)、电纺丝法碳纤维、聚丙烯腈(PAN)系碳纤维、沥青系碳纤维、石墨烯、碳纳米管(CNT)等纤维状导电剂等。相对于正极合剂层31的总质量,导电剂的含量优选为0.01质量%~5质量%,更优选为0.05质量%~3质量%。

[0031] 正极合剂层31中至少包含第1锂过渡金属复合氧化物。第1锂过渡金属复合氧化物(以下称为“复合氧化物(A)”)为通式$Li_aNi_bM1_{1-b}O_2$(式中,$1.5\leqslant a\leqslant 2.5$、$0.95\leqslant b\leqslant 1.00$,M1为选自Cu、Sr、Ca、Nb、Si和Al中的至少一种元素)所示的复合氧化物。复合氧化物(A)例如为Li_2NiO_2。

[0032] 正极合剂层31中优选进一步包含第2锂过渡金属复合氧化物(以下称为“复合氧化物(B)”)。复合氧化物(B)为通式$Li_cNi_{2-c-d}M2_dO_2$(式中,$0<c\leqslant 0.5$、$0\leqslant d\leqslant 0.5$,M2为除Li、Ni以外的至少一种金属元素)所示的复合氧化物。正极合剂层31中,通过共存复合氧化物(A,B),初始充放电时、以及循环试验的初始阶段时的电阻上升特异性地得到抑制。认为复合氧化物(B)保护复合氧化物(A)的颗粒表面,有效地抑制颗粒表面的劣化,并且抑制了复合氧化物(A)与电解质的副反应,结果电阻上升有效地得到抑制。需要说明的是,可以对复合氧化物(B)施加强剪切力、压缩力并与复合氧化物(A)混合,于复合氧化物(A)的表面上进行固定化处理。

[0033] 通过少量添加复合氧化物(B)便发挥上述效果,但出于谋求维持高容量且高效地抑制电阻上升的观点,复合氧化物(B)的添加量存在优选范围。相对于复合氧化物(A,B)的质量,复合氧化物(B)的含量优选为0.1质量%~20质量%,更优选为0.5质量%~20质量%,进一步优选为1质量%~15质量%,特别优选为2质量%~15质量%。若复合氧化物(B)的量在该范围内,则可以高效地抑制电阻上升。

[0034] 正极合剂层31中优选进一步包含第3锂过渡金属复合氧化物(以下称为“复合氧化物(C)”)。复合氧化物(C)为通式$Li_xNi_{1-y-z}Co_yM3_zO_2$(式中,0.97≤x≤1.2、0≤y≤0.2、0<z≤0.5,M3为选自Mn、W、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Al和Zr中的至少一种元素)所示的复合氧化物。将复合氧化物(A,B)与复合氧化物(C)组合使用时,可以实现更高容量且电阻上升得到高度抑制的非水电解质二次电池10。

[0035] 例如出于确保电池容量的观点,正极合剂层31中优选添加比复合氧化物(A,B)更多的复合氧化物(C)。相对于复合氧化物(A,B,C)的质量,复合氧化物(A,B)的含量优选为0.1质量%~15质量%,更优选为0.5质量%~15质量%,进一步优选为1质量%~15质量%,特别优选为1质量%~10质量%。复合氧化物(A,B)的量若在该范围内,则在初始充电时用于填补负极12的不可逆性的Li离子从正极11得到充分供给,抑制容量维持率的降低,并且有效地抑制电阻上升。

[0036] 需要说明的是,在不损害本发明目的的范围内,正极合剂层31可以包含复合氧化物(A,B,C)以外的复合氧化物(例如不满足上述各通式的锂过渡金属复合氧化物)。相对于正极合剂层31的总质量,优选以50质量%以上的量包含复合氧化物(A,B,C)。相对于正极合剂层31的总质量,复合氧化物(A,B,C)的总计含量的下限值优选为85质量%以上,更优选为90质量%以上,特别优选为95质量%以上。相对于正极合剂层31的总质量,复合氧化物(A,B,C)的总计含量的上限值例如为99质量%。

[0037] [第1锂过渡金属复合氧化物(复合氧化物(A))]

[0038] 如上所述,复合氧化物(A)为通式$Li_aNi_bM1_{1-b}O_2$(式中,1.5≤a≤2.5、0.95≤b≤1.00,M1为选自Cu、Sr、Ca、Nb、Si和Al中的至少一种元素)所示的复合氧化物。金属元素M1的含量少于Li、Ni的含量,相对于除Li以外的金属元素的总摩尔量为5mol%以下,也可以实质上为0mol%。需要说明的是,复合氧化物(A)的组成可以使用ICP发光分光分析进行解析。

[0039] 复合氧化物(A)在内部具有空隙,复合氧化物(A)的空隙率为2%~10%。由此,可以提高非水电解质二次电池10的电池容量。机理的详细情况尚不明确,但推测复合氧化物(A)通过在内部具有空隙,容易诱发初始充电时的晶体结构变化,释放的Li的量增加。复合氧化物(A)的空隙率低于2%时,无法诱发复合氧化物(A)的晶体结构变化,释放的Li的量也不充分。复合氧化物(A)的空隙率高于10%时,复合氧化物(A)体积变大,释放的Li量的增加产生的效果通过正极复合材料层31的密度降低而相抵,电池容量几乎不增加,根据情况有时甚至降低。

[0040] 参照图3对复合氧化物(A)的内部的空隙进行说明。图3为示意性表示复合氧化物(A)的截面的图。复合氧化物(A)例如为多个一次颗粒聚集而成的二次颗粒35。复合氧化物(A)的体积基准的中值粒径(D50)优选为1μm~15μm、更优选为1μm~10μm。D50是指体积基准的粒度分布中频率从粒径小起累积至50%的粒径,也称为中位径。复合氧化物的二次颗粒的粒度分布可以通过使用激光衍射式的粒度分布测定装置(例如MicrotracBEL公司制

MT3000II)、以水为分散介质而测定。复合氧化物(A)的一次颗粒的粒径例如为0.05μm～1μm。对于一次颗粒的粒径,在通过扫描电子显微镜(SEM)观察的二次颗粒的截面画像中作为外接圆的直径而测定。此外,复合氧化物(A)的BET比表面积例如为$0.5m^2/g$～$2.5m^2/g$。BET比表面积依照JIS R1626记载的BET法(氮气吸附法)测定。

[0041] 图3所示的二次颗粒35在内部具有空隙37a、37b、37c和37d。空隙37a、37b和37c不与二次颗粒35的外部连接,而以封闭的状态存在于二次颗粒35的内部。另外,空隙37d在二次颗粒35的外缘与外部连接,二次颗粒35的外缘上的宽度W1和与宽度W1平行的方向上的空隙37d的最大宽度W2满足W1/W2≤0.9的关系。需要说明的是,凹部39在二次颗粒35的外缘上与外部连接,二次颗粒35的外缘上的宽度W3和与宽度W3平行的方向上的凹部39的最大宽度W4的关系为W3/W4>0.9,因此不是空隙。如此,本申请说明书中,空隙是指以封闭的状态存在于二次颗粒35的内部,或指在二次颗粒35的外缘上与外部连接,并在二次颗粒35的外缘上的宽度W_0和与宽度W_0平行的方向上的空隙的最大宽度W_m满足W_0/W_m≤0.9的关系。

[0042] 复合氧化物(A)的空隙率例如可以如下计算。

[0043] <复合氧化物(A)的空隙率的计算方法>

[0044] (1)使二次颗粒35的截面露出。作为使截面露出的方法,例如可以举出将二次颗粒35埋入树脂中,通过离子减薄装置(例如Hitachi High-Tech Corporation.制IM4000PLUS)进行加工来使二次颗粒35的截面露出的方法。

[0045] (2)使用扫描电子显微镜(SEM),对上述露出的二次颗粒35的截面的反射电子图像进行拍摄。

[0046] (3)将通过上述得到的截面画像读取至电脑中,使用图像解析软件(例如美国国立卫生研究所制ImageJ)进行二值化处理,得到将存在于颗粒截面的空隙设为白色,将由二次颗粒35的外缘包围的区域的内部空隙以外的区域变换为黑色的二值化处理图像。此时,以图3所示那样的、将空隙37d与凹部39区别的方式进行修正。

[0047] (4)由上述二值化处理图像测定空隙的面积与二次颗粒截面的面积(上述白色与黑色的面积的总计)。空隙率可以基于以下式子计算。

[0048] 空隙率＝空隙的面积/二次颗粒截面的面积×100

[0049] (5)对相同复合氧化物(A)中包含的10个二次颗粒35进行上述测定,将对10个二次颗粒各自算出的空隙率的平均值设为复合氧化物(A)的空隙率。

[0050] 复合氧化物(A)在初始充电时为了填补负极活性物质的不可逆性而向负极12供给Li离子,抑制容量维持率的降低。此外,复合氧化物(A)例如在初始充电时释放Li而变化为活性高的$LiNiO_2$。认为该$LiNiO_2$与电解质的副反应导致产生复合氧化物(A)的劣化、分解产物向负极12的沉积等,电池电阻上升,但通过复合氧化物(B)的效果,更有效地抑制电阻上升。

[0051] 复合氧化物(A)例如至少在初始充放电前具有归属于空间群Immm的晶体结构。另外,在初始充放电后,复合氧化物(A)具有通式$Li_aNi_bM1_{1-b}O_2$(0.5≤a≤1.5)所示的组成。需要说明的是,即使在初始充放电后,复合氧化物(A)在充放电时一定程度上释放、吸储Li,但为了确保电池容量,优选添加复合氧化物(C)。复合氧化物(A)可以包含组成类似的多种复合氧化物,也可以包含不满足上述通式的化合物,例如可以包含Li_2O和NiO。

[0052] 在正极合剂层31中,复合氧化物(B)例如以被多个复合氧化物(A)包围的状态存

在。并且,复合氧化物(A,B)的颗粒表面彼此相互接触。认为在该情况下,更加有效地表现复合氧化物(A,B)的相互作用,提高电阻上升的抑制效果。需要说明的是,复合氧化物(B)不限定于有意添加的物质,可以作为其他复合氧化物的副产物、或者其他正极材料的杂质而混入。

[0053] 复合氧化物(A)例如经由以下工序制造:第1工序,其将规定量的Li原料及Ni原料混合而得到混合物;第2工序,其将该混合物于500℃~800℃下进行10小时~30小时烧成。第1工序中,根据需要可以将原料粉碎,也可以在满足上述通式的范围内添加含有金属元素M1的原料。此外,第2工序中,可以将混合物成型为粒料状后进行烧成,也可以在烧成后进行破碎处理。第2工序的烧成例如在氮气等非活性气体气氛下进行。

[0054] 复合氧化物(A)的空隙率的调整方法没有特别限定,但复合氧化物(A)的空隙率例如可以通过相对于Ni原料的Li原料的比率、原料的粒径、纯度、金属元素M1的添加量、粒料的密度、烧成曲线、烧成时间进行调整。在不妨碍复合氧化物(A)的合成反应的范围内,可以通过减小相对于Ni原料的Li原料的比率、增大原料粒径、降低原料纯度、增加金属元素M1的添加量、降低粒料密度(或不进行成型)、缩短烧成时间来将空隙率调高。

[0055] 作为Li原料的一例,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Ni原料的一例,可以举出NiO、$Ni(OH)_2$、$NiCO_3$、$NiSO_4$、$Ni(NO_3)_2$等。作为M1原料,例如可以举出M1的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐等。各原料的混合比例可以以复合氧化物(A)的组成满足上述通式的方式调整。例如,以相对于Ni的Li的摩尔比为2~2.1的方式将Li_2O和NiO混合,从而得到Li_2NiO_2。

[0056] 如上所述,复合氧化物(A)可以包含Li_2O和NiO。例如作为原料使用Li_2O和NiO时,有时它们作为未反应成分包含在复合氧化物(A)中。此外,以0.1:20的质量比将复合氧化物(A)与N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合,搅拌并于常温保存24小时的情况下,NMP中提取出的Li量优选为100μmol/g以下。通过该方法,可以测定复合氧化物(A)包含的、以容易通过NMP提取的状态存在的Li量。NMP中提取的Li量超过100μmol/g时,正极合剂浆料的性状有时恶化。

[0057] [第2锂过渡金属复合氧化物(复合氧化物(B))]

[0058] 如上所述,复合氧化物(B)为$Li_cNi_{2-c-d}M2_dO_2$(式中,$0<c\leqslant0.5$、$0\leqslant d\leqslant0.5$,M2为除Li、Ni以外的至少一种金属元素)所示的复合氧化物。金属元素M2的含量优选少于Li、Ni的含量,例如相对于金属元素的总摩尔量为不足10mol%,或为不足5mol%。作为金属元素M2的一例,可以举出选自Cu、Sr、Ca、Nb、Si和Al中的至少1种。

[0059] 对于复合氧化物(B),不发生由于充放电的Li的释放、吸储,其组成不变化。通过初始充电时释放Li的复合氧化物(A)的活性高,有时与电解质发生反应从而电池的电阻上升,但将复合氧化物(B)与复合氧化物(A)组合使用时,特异性地抑制电池的电阻上升。将这2种复合氧化物组合使用从而抑制电阻上升的机理尚不明确,但认为复合氧化物(B)保护复合氧化物(A)的颗粒表面,抑制Li释放后的复合氧化物(A)与电解质的副反应。复合氧化物(B)中可以包含组成类似的多种复合氧化物。上述通式中的c更优选为$0.1\leqslant c\leqslant0.5$,或为$0.2\leqslant c\leqslant0.4$。若c在该范围内,则更有效地抑制电阻上升。需要说明的是,复合氧化物(B)的组成可以由X射线衍射图鉴定,或使用ICP发光分光分析进行解析。

[0060] 复合氧化物(B)例如为具备在同步辐射X射线衍射(光能量16keV)的衍射角(2θ)21.40°~21.65°处具有峰顶的至少一个衍射峰的复合氧化物。该衍射峰在2θ=21.40°~

21.65°的范围内存在峰顶即可,也可以为峰的全体不存在于该范围的宽峰。复合氧化物(B)的X射线衍射图中,例如在2θ=21.40°～21.65°的范围内存在一个峰顶。

[0061] 对于复合氧化物(B)的X射线衍射图,使用同步辐射设施(爱知同步辐射中心的光路BL5S2)、通过以下条件进行的粉末X射线衍射法得到。

[0062] 光能量:16keV

[0063] 扫描范围:10°～90°

[0064] 解析光学系统:德拜-谢乐型

[0065] 将得到的数据使用鉴定解析软件PDXL(理学公司制)进行峰的寻找、复合氧化物(B)的鉴定。上述装置的测定中,NiO在21.36°处具有峰,随着上述通式中c的增加,峰向高角度侧偏移。上述通式中的c若在上述范围内,则在21.40°～21.65°处存在主峰。通过包含其他峰在内与JCPDS卡对照,从而可以鉴定复合氧化物(B)。

[0066] 复合氧化物(B)例如为比复合氧化物(A)粒径更小的颗粒,为多个一次颗粒聚集而成的二次颗粒。复合氧化物(B)的D50优选为1μm～15μm、更优选为1μm～10μm、特别优选为2μm～7μm。通过将复合氧化物(B)的粒径设为比复合氧化物(A)的粒径更小,可以得到各颗粒的良好的接触状态,电阻上升的抑制效果提高。另外,复合氧化物(B)的BET比表面积例如为$0.5m^2/g$～$2.5m^2/g$。

[0067] 对于复合氧化物(B),在正极合剂层31中,例如以被多个复合氧化物(A)包围的状态存在。并且,复合氧化物(A,B)的颗粒表面彼此相互接触。在该情况下,认为更有效地表现复合氧化物(A,B)的相互作用,电阻上升的抑制效果提高。需要说明的是,复合氧化物(B)不限定于有意添加的物质,可以作为其他复合氧化物的副产物、或者其他正极材料的杂质而混入。

[0068] 复合氧化物(B)例如经由以下工序制造:第1工序,将规定量的Li原料和Ni原料混合而得到混合物;第2工序,将该混合物于500℃～800℃下烧成10小时～30小时。第1工序中,可以根据需要将原料粉碎,也可以在复合氧化物(B)的X射线衍射图满足上述条件的范围内添加含有金属元素M2的原料。此外,第2工序中,可以将混合物以粒料状成形后进行烧成,也可以在烧成后进行破碎处理。第2工序的烧成例如在大气中或者氧气气氛下进行。

[0069] 作为Li原料的一例,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Ni原料的一例,可以举出NiO、$Ni(OH)_2$、$NiCO_3$、$NiSO_4$、$Ni(NO_3)_2$等。对于Li原料与Ni原料的混合比,例如以复合氧化物(B)的X射线衍射图满足上述条件的方式,并以上述通式中的c满足$0<c\leqslant0.5$的条件的方式调整。

[0070] [第3锂过渡金属复合氧化物(复合氧化物(C))]

[0071] 复合氧化物(C)为上述通式$Li_xNi_{1-y-z}Co_yM3_zO_2$(式中,$0.97\leqslant x\leqslant1.2$、$0\leqslant y\leqslant0.2$、$0<z\leqslant0.5$,M3为选自Mn、W、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Al和Zr中的至少一种元素)所示的复合氧化物,作为必须构成元素含有选自Mn、W、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Al和Zr中的至少一种金属元素M3。此外,复合氧化物(C)优选含有Co。但是,Co特别稀少且价格高,因此复合氧化物(C)可以实质上不含有Co。复合氧化物(C)含有Co时,相对于除Li以外的金属元素的总摩尔量,Co含量优选为20mol%以下,更优选为0.1mol%～10mol%,特别优选为0.5mol%～5mol%。需要说明的是,复合氧化物中的金属元素的摩尔比率可以通过电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析测定。

[0072] 对于复合氧化物(C),在除Li以外的金属元素中,优选Ni的含量为最多。相对于除Li以外的金属元素的总摩尔量,Ni含量优选为50mol%以上,更优选为70mol%以上,特别优选为80mol%以上。Ni含量的适宜的一例为80mol%～97mol%,或为85mol%～95mol%。即,上述通式中表示Ni含量的(1-y-z)的适宜的一例为0.80≤(1-y-z)≤0.97,或为0.85≤(1-y-z)≤0.95。

[0073] 如上所述,复合氧化物(C)的适宜的一例为相对于除Li以外的金属元素的总摩尔量含有80mol%以上的Ni的复合氧化物。通过提高复合氧化物(C)中的金属元素中Ni占据的比例,可以实现电池的高容量化。此外,富Ni的复合氧化物(C)与复合氧化物(B)的相容性良好,从改善循环特性的角度也是有效的。上述通式中表示Li含量的x为0.8≤x≤1.2,或为0.97≤x≤1.2,复合氧化物(C)可以为相对于过渡金属的Li的摩尔比超过1的锂过量型的复合氧化物。

[0074] 复合氧化物(C)含有选自Mn、W、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Al和Zr中的至少一种金属元素M3。金属元素M3优选含有Mn和Al中的至少一者。相对于除Li以外的金属元素的总摩尔量,金属元素M3的含量在元素为多种时以总计计,优选为50mol%以下、更优选为0.1mol%～20mol%、进一步优选为0.5mol%～10mol%、特别优选为1mol%～10mol%。

[0075] 复合氧化物(C)例如具有归属于空间群R-3m的晶体结构。并且,复合氧化物(C)具有包含过渡金属层、Li层和氧层的层状结构。在该情况下,复合氧化物(A,B)的功能更有效地发挥作用,即使重复充放电也可以维持稳定的晶体结构。复合氧化物(C)例如为多个一次颗粒聚集而成的二次颗粒。复合氧化物(C)的D50优选为3μm～20μm,更优选为5μm～15μm。复合氧化物(C)的一次颗粒的粒径例如为0.05μm～1μm。此外,复合氧化物(C)的BET比表面积例如为$0.2m^2/g$～$2.0m^2/g$。

[0076] 此外,复合氧化物(C)的颗粒表面可以固着含有选自Sr、Ca、W、Mg、Nb、Al、B和Zr中的至少1种(以下称为“金属元素M4”)的化合物。含有金属元素M4的M4化合物可以分散存在于复合氧化物(C)的颗粒表面,也可以以覆盖颗粒表面整体的方式以层状存在。M4化合物的层的厚度例如为0.1nm～5nm。认为M4化合物保护复合氧化物(C)的表面,并且也保护复合氧化物(A,B)的表面,由此复合氧化物(A,B,C)的颗粒表面上的电解质的副反应得到抑制。

[0077] M4化合物为氧化物、氢氧化物、或为碳酸盐。作为M4化合物的具体例,可以举出SrO、CaO、$Sr(OH)_2$、$Ca(OH)_2$、$SrCO_3$、$CaCO_3$等。相对于构成复合氧化物(C)的除Li以外的金属元素的总摩尔量,M4化合物的量例如以金属元素M4换算计为0.05mol%～0.5mol%。M4化合物的存在可以通过能量色散型X射线分光法(TEM-EDX)确认。此外,对于金属元素M4,可以对将复合氧化物(C)溶解于氟硝酸而成的溶液使用ICP发光分光分析进行测定。

[0078] 复合氧化物(C)例如经以下工序制造:得到包含金属元素M3等的复合氧化物的第1工序;将该复合氧化物与Li原料混合而得到混合物的第2工序;将该混合物烧成的第3工序。在复合氧化物(C)的颗粒表面使M4化合物固着时,可以在第2工序中添加包含金属元素M4的原料(以下称为“M4原料”)。复合氧化物(C)和M4化合物的组成、粒径、BET比表面积等可以通过控制原料的混合比率、第3工序中的烧成条件等而调整。

[0079] 第1工序中,例如边将包含Ni、金属元素M3等金属元素的金属盐的溶液搅拌,边滴加氢氧化钠等碱溶液,将pH向碱侧(例如8.5～12.5)调整,从而使包含金属元素的复合氢氧化物析出(共沉淀)。之后,通过将该复合氢氧化物烧成,得到包含Ni、金属元素M3等的复合

氧化物。烧成温度没有特别限制,作为一例为300～600℃。

[0080] 第2工序中,将第1工序中得到的复合氧化物、Li原料、和根据需要的M4原料混合而得到混合物。作为Li原料的一例,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M4原料的一例,可以举出M4的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐等。第1工序中得到的复合氧化物与Li原料的混合比率例如以除Li以外的金属元素:Li的摩尔比为1:0.98～1:1.22的方式调整。此外,复合氧化物与M4原料的混合比率例如以除Li以外的金属元素:M4的摩尔比为1:0.0005～1:0.01的方式调整。

[0081] 第3工序中,将第2工序中得到的混合物以规定的温度和时间进行烧成,得到烧成物。对于混合物的烧成,例如通过多阶段烧成进行,该多阶段烧成包括:第1烧成工序,在烧成炉内、氧气气流下、以第1升温速度烧成至450℃以上且680℃以下的第1设定温度;第2烧成工序,在第1烧成工序后,在烧成炉内、氧气气流下,以第2升温速度烧成至超过680℃且800℃以下的第2设定温度。第1升温速度为1.5℃/min～5.5℃/min,第2升温速度比第1升温速度缓慢,可以为0.1℃/min～3.5℃/min。需要说明的是,升温速度可以在各烧成工序中设定多个。

[0082] 第1烧成工序中的第1设定温度的保持时间优选为0小时～5小时,更优选为0小时～3小时。需要说明的是,设定温度的保持时间是指,在达到设定温度后维持设定温度的时间。第2烧成工序中的第2设定温度的保持时间优选为1小时～10小时,更优选为1小时～5小时。混合物的烧成在氧气浓度60%以上的氧气气流中进行,烧成炉每10cm^3氧气气流的流量可以为0.2mL/min～4mL/min,以及混合物每1kg氧气气流的流量可以为0.3L/min以上。对于烧成物,可以进行水洗、脱水、干燥而除去杂质。

[0083] 需要说明的是,可以在第2工序中不添加M4原料,而在第3工序、烧成物水洗时或者干燥时添加M4原料,例如在真空气氛中,以150℃～400℃进行0.5小时～15小时的热处理,从而在复合氧化物(C)的颗粒表面固着M4化合物。

[0084] <负极>

[0085] 如图2所示,负极12具有负极芯体40、以及负极芯体40的至少一个面上形成的负极合剂层41。负极芯体40可以使用铜、铜合金等在负极的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置于表层的薄膜等。负极合剂层41含有负极活性物质和粘结剂,在负极芯体40的两面上形成是优选的。此外,负极合剂层41中可以添加导电剂。负极12可以如下制造:在负极芯体40上涂布包含负极活性物质和粘结剂等的负极合剂浆料,使涂膜干燥后压缩,将负极合剂层41形成于负极芯体40的两面,从而制造。

[0086] 负极合剂层41中,作为负极活性物质包含:碳系活性物质;选自金属元素M5(该金属元素M5为选自Si、Sn、Sb、Mg和Ge中的至少1种)以及含有金属元素M5的M5化合物中的至少一者。相对于负极活性物质的总质量,金属元素M5和M5化合物的含量优选为0.5质量%～30质量%,更优选为1质量%～15质量%。

[0087] 负极合剂层41中可以添加金属元素M5,但优选添加M5化合物。作为M5化合物的一例,可以举出SiC、SnO_2、含有氧化硅相和分散于该氧化硅相中的Si的第1硅材料(SiO)、含有硅酸锂相和分散于该硅酸锂相中的Si的第2硅材料(LSX)、含有碳相与分散于碳相的Si的第3硅材料(Si-C)等。其中,优选SiO、LSX、或者Si-C。

[0088] 碳系活性物质例如可以使用鳞片状石墨等天然石墨、块状人造石墨、石墨化中间

相碳微球等人造石墨等。相对于负极活性物质的质量,碳系活性物质(石墨)的含量优选为70质量%～99.5质量%、更优选为85质量%～99质量%。此外,碳系活性物质的D50优选为1μm～20μm、更优选为2μm～15μm。通过将碳系活性物质与M5化合物组合使用,在维持良好的循环特性的同时,可以谋求高容量化。

[0089] SiO和LSX例如为D50小于石墨的D50的颗粒。SiO和LSX的D50更优选为1μm～15μm、更优选为3μm～10μm。SiO和LSX的颗粒表面可以形成由导电性高的材料构成的导电层。适宜的导电层的一例为由碳材料构成的碳覆膜。考虑到导电性的确保与Li离子向颗粒内部的扩散性,导电层的厚度优选为1nm～200nm、更优选为5nm～100nm。

[0090] SiO具有细微的Si颗粒分散于氧化硅相中的颗粒结构。适宜的SiO具有细微的Si颗粒大致均匀地分散于非晶质氧化硅的基质中的海岛结构,以通式SiO_x(0<x≤2)表示。氧化硅相由比Si颗粒更细微的颗粒的集合构成。出于兼顾电池容量与循环特性的观点,相对于SiO的总质量,Si颗粒的含有率优选为35质量%～75质量%。

[0091] 于氧化硅相中分散的Si颗粒的平均粒径例如在充放电前为500nm以下,优选为200nm以下、或为50nm以下。充放电后,例如为400nm以下、或为100nm以下。对于Si颗粒的平均粒径,使用SEM或透射型电子显微镜(TEM)观察SiO的颗粒截面,作为100个Si颗粒的最长径的平均值求出(对于LSX、Si-C也相同)。

[0092] LSX具有细微的Si颗粒分散于硅酸锂相中的颗粒结构。适宜的LSX具有细微的Si颗粒大致均一地分散于硅酸锂的基质中的海岛结构。硅酸锂相由比Si颗粒更细微的颗粒的集合组成。与SiO的情况同样地,相对于LSX的总质量,Si颗粒的含有率优选为35质量%～75质量%。此外,Si颗粒的平均粒径例如在充放电前为500nm以下、优选为200nm以下、或为50nm以下。

[0093] 硅酸锂相优选由通式$Li_{2z}SiO_{(2+z)}$(0<z<2)所示的化合物构成。即,硅酸锂相中不含有Li_4SiO_4(Z=2)。Li_4SiO_4为不稳定的化合物,与水反应显示碱性,因此有时会导致Si变质而招致充放电容量的降低。出于稳定性、制作容易性、Li离子导电性等观点,硅酸锂相优选以Li_2SiO_3(Z=1)或$Li_2Si_2O_5$(Z=1/2)为主成分。以Li_2SiO_3或$Li_2Si_2O_5$为主成分时,相对于硅酸锂相的总质量,该主成分的含量优选超过50质量%,更优选为80质量%以上。

[0094] Si-C具有碳相、和分散于碳相内的Si颗粒。从高容量化等角度,适宜的Si-C的Si颗粒的含量优选为30质量%以上且80质量%以下,优选为35质量%以上且75质量%以下,更优选为55质量%以上且70质量%以下。适宜的Si颗粒的平均粒径一般在充放电前为500nm以下,优选为200nm以下,更优选为100nm以下。充放电后,优选为400nm以下,更优选为100nm以下。

[0095] 负极合剂层41中包含的粘结剂可以与正极11的情况同样地使用氟树脂、PAN、聚酰亚胺、丙烯酸类树脂、聚烯烃等,但特别地优选使用苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)。此外,负极合剂层41进一步优选包含CMC或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐、聚乙烯醇(PVA)等。其中适宜将SBR与CMC或其盐、PAA或其盐组合使用。相对于负极活性物质的质量,粘结剂的含量例如为0.1质量%～5质量%。

[0096] <分隔件>

[0097] 如图2所示,分隔件13具有多孔质的基材50、在基材50的表面中朝向正极11侧的表面上形成的表层51。表层51为含有无机颗粒和粘结剂的层。表层51可以形成于基材50的两

面,但出于高容量化等观点,优选仅形成于朝向正极11侧的基材50的单面。分隔件13为介于正极11与负极12之间的防止两极电接触的多孔质片,具有离子透过性和绝缘性。分隔件13的空隙率例如为30%～70%。需要说明的是,分隔件13的空隙率由基材50的空隙率决定。

[0098] 基材50为树脂制的多孔质片。基材50的厚度优选为5μm～50μm,更优选为10μm～30μm。构成基材50的树脂没有特别限定,但作为具体例,可以举出聚乙烯、聚丙烯、乙烯与α烯烃的共聚物等聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚酰亚胺、氟树脂、纤维素等。基材50可以为单层结构,也可以具有聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯的3层结构等层叠结构。

[0099] 表层51与基材50同样地为多孔质,具有离子透过性和绝缘性。表层51的厚度没有特别限定,但优选薄于基材50的厚度,例如为0.5μm～10μm,更优选为1μm～6μm。表层51与正极合剂层31的表面相接,形成于基材50单面的约全部区域是优选的。表层51例如可以通过将含有无机颗粒和粘结剂的浆料涂布于基材50的整个表面后,使涂膜干燥而形成。

[0100] 表层51为以无机颗粒作为主成分的层。相对于表层51的总质量,无机颗粒的含量优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上。无机颗粒含量的适宜的范围优选为70质量%～99质量%、更优选为80质量%～98质量%、特别优选为85质量%～95质量%。表层51具有抑制导电性异物导致的分隔件13的损伤、异常发热时分隔件13的变形等的功能。进而,认为与正极11相接的表层51抑制由与复合氧化物(B)的相互作用导致的正极11上电解质的副反应,通过设置表层51,特异性地提高电池的循环特性和保存特性。

[0101] 作为表层51中包含的无机颗粒,可以举出金属氧化物、金属氮化物、金属氟化物、金属碳化物、氢氧化铝(勃姆石)、氢氧化镁等金属氢氧化物、碳酸钙、碳酸镁、碳酸钡等金属碳酸盐、硫酸钙、硫酸镁、硫酸钡等金属硫酸盐等颗粒。无机颗粒可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。无机颗粒的D50优选为0.01μm～10μm、更优选为0.05μm～5μm。

[0102] 金属氧化物的一例为氧化铝(矾土)、氧化钛、氧化镁、氧化锆、氧化镍、氧化硅、氧化锰等。金属氮化物的一例为氮化钛、氮化硼、氮化铝、氮化镁、氮化硅等。金属氟化物的一例为氟化铝、氟化锂、氟化钠、氟化镁、氟化钙、氟化钡等。金属碳化物的一例为碳化硅、碳化硼、碳化钛、碳化钨等。出于循环特性和保存特性的改善的观点,适宜的无机颗粒的一例为选自矾土、勃姆石和硫酸钡中的至少1种。

[0103] 对于表层51中包含的粘结剂,只要是能将无机颗粒彼此固着,并且能将无机颗粒相对于基材50固着,并且具有耐电解液性的物质就没有特别限定,例如可以使用与在正极合剂层31和负极合剂层41中使用的粘结剂同种的物质。作为具体例,可以举出PVDF、PTFE等氟树脂、PAN、丙烯酸类树脂等。此外,也可以使用芳族酰胺树脂这样的耐热性高的树脂。作为适宜的粘结剂的一例,可以举出选自芳族酰胺树脂和丙烯酸类树脂中的至少1种。

[0104] <非水电解质>

[0105] 非水电解质包含非水溶剂、以及非水溶剂中溶解的电解质盐。非水溶剂例如可以使用酯类、醚类、乙腈等腈类、二甲基甲酰胺等酰胺类、和这些的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的至少一部分以氟等卤素原子取代的卤素取代体。作为卤素取代体,可以举出氟代碳酸亚乙酯(FEC)等氟化环状碳酸酯、氟化链状碳酸酯、氟代丙酸甲酯(FMP)等氟化链状羧酸酯等。需要说明的是,非水电解质不限定于液体电解质,也可以是固体电解质。

[0106] 非水电解质中,作为电解质盐含有磺酰亚胺盐。在具备含有复合氧化物(A,B)或复合氧化物(A,B,C)的正极11的非水电解质二次电池10中,通过向非水电解质添加磺酰亚胺盐,认为在正极活性物质的颗粒表面形成良好的保护覆膜,抑制颗粒表面上电解质的副反应,特异性地提高循环特性。磺酰亚胺盐的浓度优选为0.05mol/L～2.5mol/L,更优选为0.1mol/L～2.0mol/L,特别优选为0.1mol/L～1.5mol/L。磺酰亚胺盐的含量在该范围内时,能更有效地改善循环特性。

[0107] 非水电解质中添加的磺酰亚胺盐优选为磺酰亚胺锂。磺酰亚胺锂例如可以举出双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)、双(三氟甲磺酰)亚胺锂、双(九氟丁磺酰)亚胺锂、双(五氟乙磺酰)亚胺锂(LIBETI)等。其中,优选选自LiFSI和双(三氟甲磺酰)亚胺锂中的至少1种磺酰亚胺锂。磺酰亚胺盐可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0108] 非水电解质中,进而可以含有其他锂盐。作为其他锂盐的例子,可以举出$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、LiSCN、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li(P(C_2O_4)F_4)$、$LiPF_{6-x}(C_nF_{2n+1})_x$($1<x<6$,n为1或2)、$LiB_{10}Cl_{10}$、LiCl、LiBr、LiI、氯硼烷锂、低级脂肪族羧酸锂、$Li_2B_4O_7$、$Li(B(C_2O_4)F_2)$等硼酸盐类等。其中,出于离子传导性、电化学稳定性等观点,优选使用$LiPF_6$。

[0109] 非水电解质中,优选共存有磺酰亚胺锂和第2锂盐。在该情况下,特别优选LiFSI与$LiPF_6$的组合。在含有第2锂盐的情况下,磺酰亚胺锂的浓度例如也调整至上述范围内。作为具体例,将磺酰亚胺锂的浓度设为0.1mol/L～1.5mol/L,将锂盐的总计浓度设为1.5mol/L～2.5mol/L。磺酰亚胺锂的浓度例如为非水电解质中含有的锂盐浓度的30％～70％。

[0110] 此外,非水电解质中可以含有碳酸亚乙烯酯(VC)、亚硫酸亚乙酯(ES)、环己基苯(CHB)、邻三联苯(OTP)、丙磺酸内酯系化合物等添加剂。其中,出于高容量化等观点,优选添加VC。添加剂的浓度没有特别限制,作为一例为0.1质量％～5质量％。

[0111] 如上所述,非水溶剂可以使用酯类和醚类。作为酯类的例子,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)、碳酸乙基甲酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲基丙酯、碳酸乙基丙酯、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(EP)等链状羧酸酯等。

[0112] 作为醚类的例子,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、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、1,3,5-三噁烷、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、二异丙基醚、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。

[0113] 实施例

[0114] 以下,通过实施例对本发明进行进一步说明,但本发明并不受到这些实施例的限定。

[0115] [正极的制作]

[0116] 原料使用Li_2O、NiO,以上述那样调整条件并进行烧成,由此准备了包含空隙率

2.2%的Li_2NiO_2的复合氧化物(A1)。将复合氧化物(A1)、乙炔黑(AB)、和聚偏二氟乙烯(PVDF)以92:5:3的固体成分质量比进行混合,适量加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)后,将其混炼而制备正极合剂浆料。将该正极合剂浆料涂布于由铝箔形成的正极芯体,使涂膜干燥后,使用压延辊将涂膜压延,切割成规定的电极尺寸,得到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,正极的一部分上设有正极芯体的表面露出的露出部。复合氧化物(A1)包含主成分的Li_2NiO_2、和少量的Li_2O和NiO,通过X射线衍射法,确认晶体结构归属于空间群Immm。使用MicrotracBEL公司制MT3000II,以水为分散介质测定的复合氧化物(A1)的D50为10μm。

[0117] [非水电解质的制备]

[0118] 相对于将碳酸亚乙酯(EC)与碳酸乙基甲酯(EMC)以3:7的体积比(25℃、1个气压)混合而成的混合溶剂,以1mol/L的浓度溶解$LiPF_6$,制备非水电解质。

[0119] [试验电池单元的制作]

[0120] 作为负极,使用将Li箔切出为规定大小者。在制作的正极的露出部安装铝引线,在该负极的规定的位置安装镍引线,隔着聚烯烃制的分隔件使正极与负极相对而制作电极体。将该电极体收纳于外装体内,注入制备的非水电解质后,封住外装体的开口部而得到试验电池单元。

[0121] <实施例2>

[0122] 在正极的制作中,代替复合氧化物(A1),使用包含空隙率3.6%的Li_2NiO_2的复合氧化物(A2),除此以外,与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0123] <实施例3>

[0124] 在正极的制作中,代替复合氧化物(A1),使用包含空隙率4.8%的Li_2NiO_2的复合氧化物(A3),除此以外,与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0125] <实施例4>

[0126] 在正极的制作中,代替复合氧化物(A1),使用包含空隙率6.4%的Li_2NiO_2的复合氧化物(A4),除此以外,与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0127] <实施例5>

[0128] 在正极的制作中,代替复合氧化物(A1),使用包含空隙率8.2%的Li_2NiO_2的复合氧化物(A5),除此以外,与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0129] <比较例>

[0130] 在正极的制作中,代替复合氧化物(A1),使用包含空隙率1.1%的Li_2NiO_2的复合氧化物(A6),除此以外,与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0131] 对实施例和比较例的各试验电池单元,通过下述方法进行初次充电容量的评价。将评价结果与正极中使用的复合氧化物(A)的空隙率一同示于表1。表1所示的初次充电容量为将比较例的试验电池单元的充电容量设为基准(100)时的相对值。

[0132] [初次充电容量的评价]

[0133] 将试验电池单元在25℃的温度环境下,以0.3C进行恒流充电至电池电压成为4.3V,以4.3V进行恒压充电至电流值成为0.02C。将此时的充电容量设为初次充电容量。

[0134] [表1]

[0135]

	复合氧化物A的空隙率(%)	初次充电容量
实施例 1	2.2	106
实施例 2	3.6	109
实施例 3	4.8	110
实施例 4	6.4	111
实施例 5	8.2	111
比较例	1.1	100

[0136] 从表1所示的结果可以理解,实施例的试验电池单元与比较例的试验电池单元相比,初次充电容量均变大。也就是说,通过作为正极活性物质使用空隙率为2%～10%的复合氧化物,可以在初始充电时向负极供给充分量的Li,因此可以提高电池容量。

[0137] 此外,如下另行准备复合氧化物(B1),将复合氧化物(B1)与复合氧化物A的混合物作为正极活性物质,制作实施例6和7的试验电池单元。

[0138] [复合氧化物(B1)的合成]

[0139] 以Li与Ni的摩尔比成为0.3:1.7的方式称量Li_2O、NiO,将它们粉碎并混合而制作混合物。接着,将该混合物于氧气气氛下以650℃进行20小时烧成,进一步进行破碎而得到复合氧化物(B1)。使用上述同步辐射设施进行复合氧化物(B1)的X射线衍射测定时,在得到的X射线衍射图的2θ＝21.40°～21.65°范围内,确认到在21.48°处具有峰顶的1个峰。此外,对于复合氧化物(B1)的组成,通过与包含其他峰的JCPDS卡对照,确认为$Li_{0.3}Ni_{1.7}O_2$。复合氧化物(B1)的D50为5μm。

[0140] <实施例6>

[0141] 在正极的制作中,代替复合氧化物(A1),使用将复合氧化物(A1,B1)以98:2的质量比混合而成者,除此以外,与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0142] <实施例7>

[0143] 在正极的制作中,代替复合氧化物(A6),使用将复合氧化物(A6,B1)以98:2的质量比混合而成者,除此以外,与实施例5同样地制作试验电池单元。

[0144] 对实施例1、5、6和7的试验电池单元通过下述方法进行电阻上升率的评价。将评价结果与正极的构成一同示于表2。表2所示的电阻上升率为将实施例1的试验电池单元的电阻上升率设为基准(100)时的相对值。

[0145] [电阻上升率的评价]

[0146] 使用HIOKI E.E.CORPORATION制电池测试仪BT3562(测定源频率:1kHz)求出下述循环试验的1个循环后的电阻与15个循环后的电阻,通过下述式算出电阻上升率。

[0147] 电阻上升率＝(15个循环后的电阻-1个循环后的电阻)/(1个循环后的电阻)

[0148] <循环试验>

[0149] 在25℃的温度环境下,对试验电池单元以0.3C进行恒定电流充电至电池电压为4.3V,以4.3V进行恒定电压充电至电流值为0.02C。之后,以0.05C进行恒定电流放电至电池

电压为2.5V。将该充放电循环重复15个循环。

[0150] [表2]

[0151]

	正极			电阻上升率
	复合氧化物A 含量（质量%）	复合氧化物A 的空隙率（%）	复合氧化物B1 含量（质量%）	
实施例 1	100	2.2	0	100
实施例 6	98	2.2	2	98.0
实施例 5	100	8.2	0	101.0
实施例 7	98	8.2	2	98.1

[0152] 从表2所示的结果中可以理解,实施例6的试验电池单元相比实施例1的试验电池单元,15个循环后的电阻上升抑制到较低水平。也就是说,使用包含复合氧化物(A1)和复合氧化物(B1)的正极时特异性地抑制电池的电阻上升。

[0153] 另外,实施例5的试验电池单元与实施例1的试验电池单元相比,15个循环后的电阻上升大。认为这是由于空隙率高的复合氧化物(A5)的充电容量大,活性高的$LiNiO_2$较多地存在,因此容易引起与电解质的副反应,并且如上述说明的那样,与外部连接的空隙37d的存在的数量也增加,变得容易引起以其作为活性点的副反应。即使在那样的情况下,如实施例7这样混合复合氧化物(B1),从而也有效地保护了容易引起副反应的复合氧化物(A5)的颗粒表面,结果可以保持与实施例6几乎同等的电阻上升。

[0154] 附图标记说明

[0155] 10非水电解质二次电池、11正极、12负极、13分隔件、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沟槽部、23内部端子板、24下阀体、25绝缘构件、26上阀体、27盖体、28垫片、30正极芯体、31正极合剂层、40负极芯体、41负极合剂层

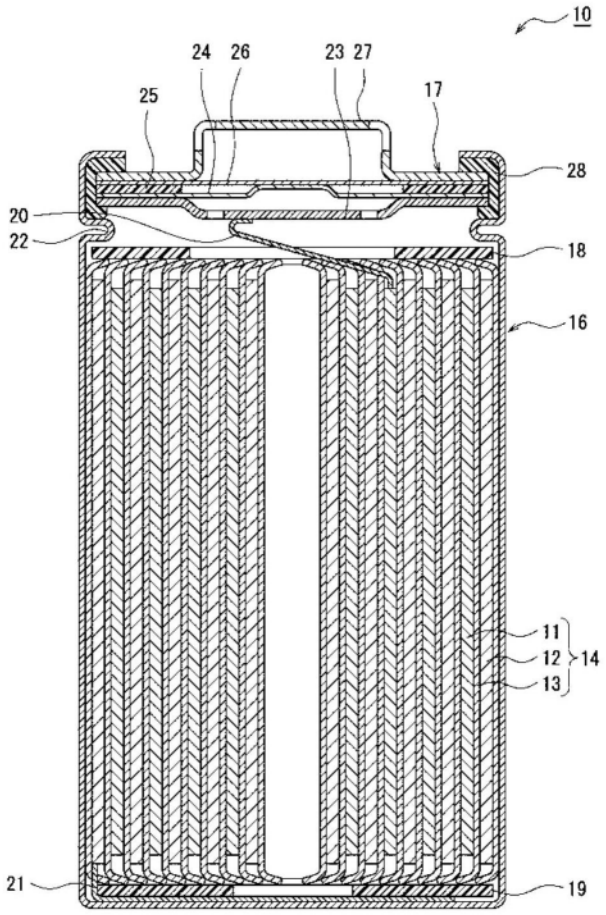


图1

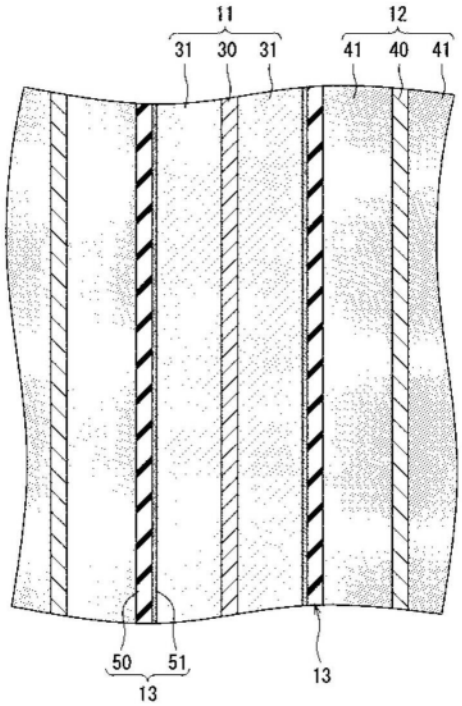


图2

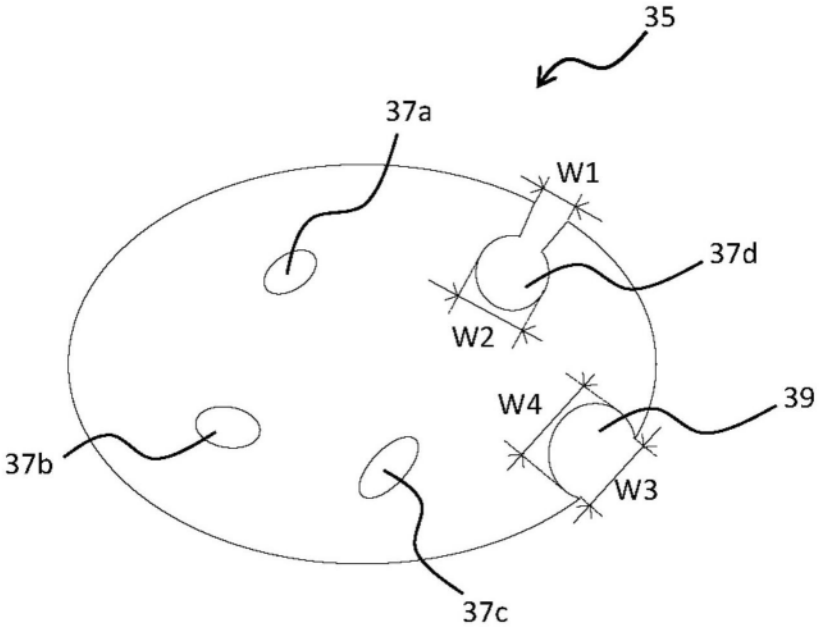


图3