



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119133384 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 13

(21) 申请号 202411142629.X

H01M 4/525 (2010.01)

(22) 申请日 2020.01.27

H01M 4/505 (2010.01)

(30) 优先权数据

H01M 4/62 (2006.01)

2019-065490 2019.03.29 JP

H01M 10/0525 (2010.01)

(62) 分案原申请数据

202080018312.9 2020.01.27

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 神贵志 铃木慎也 新名史治

鹤田翔 柳田胜功

(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 4/36 (2006.01)

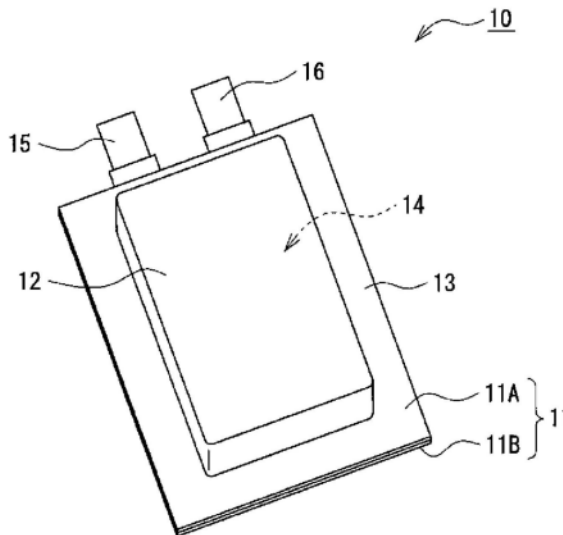
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池

(57) 摘要

非水电解质二次电池中,正极具有正极活性物质A。正极活性物质A包含:锂过渡金属复合氧化物,其用通式 $Li_aNi_bCo_cMn_dAl_eM_fO_g$ (式中,M为选自4族、5族和6族中的至少1种元素, $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $b \geq 0.82$ 、 $0 < c \leq 0.08$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.12$ 、 $0 \leq e \leq 0.05$ 、 $0.01 \leq f \leq 0.05$ 、 $1 \leq g \leq 2$)表示;第1层,其由通式 $Li_xM_yO_z$ (式中, $1 \leq x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $1 \leq z \leq 12$)所示的锂金属化合物构成、且形成于锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面;和,第2层,其由硼化合物构成、且形成于第1层上。第1层遍及其整个区域且不隔着第2层地形成于锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面。



1. 一种非水电解质二次电池,其具备:包含正极、负极和分隔件的电极体;以及非水电解质,

所述正极具有:正极活性物质A和正极活性物质B,

所述正极活性物质A包含:

锂过渡金属复合氧化物,其含有Ni、Co和Mn且含有选自Ti、Nb、W和Zr中的至少一种构成的金属M,Ni的含有率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为82摩尔%以上;

第1层,其由含有所述金属M的锂金属氧化物构成、且形成于所述锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面;和,

第2层,其由硼化合物构成、且形成于所述第1层上,

所述正极活性物质B含有选自Ti、Nb、W和Zr中的至少1种,

所述第1层遍及其整个区域且不隔着所述第2层地形成于所述锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面,

所述正极活性物质A、正极活性物质B为一次颗粒聚集而成的二次颗粒,

所述正极活性物质B的平均一次粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、且大于所述正极活性物质A的平均一次粒径,

所述正极活性物质B的平均二次粒径为 $2\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$ 、且小于所述正极活性物质A的平均二次粒径。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述第2层覆盖所述第1层的整个区域。

3. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述正极活性物质B包含形成于所述二次颗粒的表面的表层,所述表层由通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 所示的锂金属化合物构成,式中, $1 \leq x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $1 \leq z \leq 12$,

所述第1层由通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 所示的锂金属氧化物构成,式中, $1 \leq x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $1 \leq z \leq 12$,

所述正极活性物质B中的所述表层的含有率低于所述正极活性物质A中的所述第1层的含有率,

所述第1层的含有率是指第1层的通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 中的M的元素的摩尔数相对于正极活性物质A的除Li之外的金属元素的总摩尔数的比率,

所述表层的含有率是指表层的通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 中的M的元素的摩尔数相对于正极活性物质B的除Li之外的金属元素的总摩尔数的比率。

4. 根据权利要求3所述的非水电解质二次电池,其中,所述正极活性物质B包含形成于所述表层上的第2表层,所述第2表层由硼化合物构成。

非水电解质二次电池

[0001] 本申请是申请日为2020年01月27日、申请号为202080018312.9、发明名称为“非水电解质二次电池”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本公开涉及非水电解质二次电池,更详细地涉及:包含锂过渡金属复合氧化物作为正极活性物质的非水电解质二次电池。

背景技术

[0003] 以往,为了改善保存特性等电池性能,已知有在锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面存在有其他化合物的正极活性物质。例如,专利文献1中公开了一种正极活性物质,其是在锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面存在有4族~6族的元素中该元素的氧化物的熔点为750°C以上的规定元素的化合物(TiO_2 等)的状态下进行焙烧而制造的。另外,专利文献2中公开了一种正极活性物质,其是在锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面存在有硼酸化合物的状态下进行焙烧而制造的,其中,碳酸根离子的含量为0.15重量%以下,且硼酸根离子的含量为0.01重量%~5.0重量%。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2004-253305号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2010-040382号公报

发明内容

[0008] 然而,非水电解质二次电池中,要求降低正极中的电荷移动阻力、将电池的初始电阻抑制为较低。另外,非水电解质二次电池在高温环境下进行充放电的情况下,容易引起电阻的上升,但是抑制上述电阻上升是重要的课题。本公开的目的在于,提供:初始电阻低、能抑制高温循环时的电阻上升的非水电解质二次电池。

[0009] 作为本公开的一方式的非水电解质二次电池具备:包含正极、负极和分隔件的电极体;以及非水电解质,前述正极至少具有正极活性物质A。前述正极活性物质A包含:锂过渡金属复合氧化物,其用通式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{Al}_e\text{M}_f\text{O}_g$ (式中,M为选自4族、5族和6族中的至少1种元素, $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $b \geq 0.82$ 、 $0 < c \leq 0.08$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.12$ 、 $0 \leq e \leq 0.05$ 、 $0.01 \leq f \leq 0.05$ 、 $1 \leq g \leq 2$)表示;第1层,其由通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (式中, $1 \leq x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $1 \leq z \leq 12$)所示的锂金属化合物构成、且形成于前述锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面;和,第2层,其由硼化合物构成、且形成于前述第1层上,前述第1层遍及其整个区域且不隔着前述第2层地形成于前述锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面。

[0010] 根据作为本公开的一方式的非水电解质二次电池,可以抑制高温循环时的电池电阻的上升。

附图说明

- [0011] 图1为作为实施方式的一例的非水电解质二次电池的立体图。
- [0012] 图2为作为实施方式的一例的电极体的立体图。
- [0013] 附图标记说明
- [0014] 10 非水电解质二次电池
- [0015] 11 外饰体
- [0016] 12 收纳部
- [0017] 13 封固部
- [0018] 14 电极体
- [0019] 15 正极引线
- [0020] 16 负极引线
- [0021] 20 正极
- [0022] 21 正极极耳
- [0023] 22 正极极耳层叠部
- [0024] 30 负极
- [0025] 31 负极极耳
- [0026] 32 负极极耳层叠部
- [0027] 40 分隔件

具体实施方式

[0028] 以往已知,通过使通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 所示的锂金属化合物存在于锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面,从而可以降低电池的初始电阻。认为该锂金属化合物作为锂离子导体发挥功能,有利于降低正极的电荷移动阻力。另一方面,使锂金属化合物存在于锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面时,无法抑制高温循环时的电池电阻的上升,有时反而使电阻上升。

[0029] 通过在锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面形成由锂金属化合物构成的第1层、和由硼化合物构成、且覆盖第1层的第2层,从而本发明人等成功地降低初始电阻,且抑制高温循环时的电阻上升。认为通过覆盖第1层的硼化合物的第2层存在,从而高温循环时包含M和硼的牢固的覆膜形成于正极活性物质的颗粒表面,由此,正极中的非水电解质的副反应、和正极活性物质中的金属的溶出被抑制,电池电阻的上升被抑制。

[0030] 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地进行说明。以下,示例了卷绕型的电极体14收纳于由层压片形成的外饰体11的非水电解质二次电池10,外饰体不限于此,例如也可以为圆筒形、方形、硬币形等外饰罐。另外,电极体可以为多个正极与多个负极隔着分隔件交替地层叠而成的层叠型的电极体。

[0031] 图1为示出作为实施方式的一例的非水电解质二次电池10的外观的立体图。如图1中示例,非水电解质二次电池10具备由2张层压薄膜11A、11B构成的外饰体11。另外,非水电解质二次电池10具备收纳于外饰体11的电极体14、和非水电解质。外饰体11例如包含:具有俯视大致长方形状、且收纳有电极体14和非水电解质的收纳部12、和形成于收纳部12的周围的封固部13。层压薄膜11A、11B通常由包含铝等的金属层的树脂薄膜构成。

[0032] 收纳部12可以形成在层压薄膜11A、11B中的至少一者中能收纳电极体14的凹坑而

设置。图1所示的例中,该凹坑仅形成于层压薄膜11A。封固部13将层压薄膜11A、11B的周缘部彼此接合而形成。图1所示的例中,以包围收纳部12的方式以大致相同的宽度以框状形成封固部13。

[0033] 非水电解质二次电池10具备与电极体14连接的一对电极引线(正极引线15和负极引线16)。图1所示的例中,正极引线15和负极引线16从外饰体11的相同的端部向外饰体11的外部被引出。

[0034] 非水电解质包含:非水溶剂、和溶解于非水溶剂的电解质盐。非水溶剂使用有例如酯类、醚类、腈类、酰胺类、和它们的2种以上的混合溶剂等。非水溶剂可以含有用氟等卤素原子取代了这些溶剂的氢的一部分的卤素取代体。需要说明的是,非水电解质不限于液体电解质,也可以为使用了凝胶状聚合物等的固体电解质。电解质盐使用有例如 LiPF_6 等锂盐。

[0035] 图2为作为实施方式的一例的电极体14的立体图。如图2中示例,电极体14为:包含正极20、负极30和分隔件40,正极20与负极30隔着分隔件40以漩涡状卷绕、成型为扁平状的卷绕型的电极体。正极20具有极板的一部分向电极体14的轴向突出的凸部即正极极耳21。同样地,负极30具有向与正极极耳21相同的方向突出的负极极耳31。正极极耳21和负极极耳31在各极板的长度方向上以恒定的间隔形成有多个。

[0036] 电极体14如下形成:以正极极耳21与负极极耳31沿极板的长度方向交替地排列的方式,隔着分隔件40使正极20与负极30重叠并卷绕而形成。电极体14中,正极极耳21彼此和负极极耳31彼此分别重叠,在电极体14的宽度方向一端部形成有正极极耳层叠部22,在宽度方向另一端部形成有负极极耳层叠部32。需要说明的是,在正极极耳层叠部22上焊接有正极引线15,在负极极耳层叠部32上焊接有负极引线16。

[0037] 以下,对于构成电极体14的正极20、负极30和分隔件40、特别是对于正极20进行详细说明。

[0038] [正极]

[0039] 正极20具有:正极芯体、和设置于正极芯体的表面的正极复合材料层。正极芯体可以使用铝等在正极20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。正极复合材料层优选包含正极活性物质、导电材料、和粘结材料,且设置于除连接有正极引线15的部分之外的正极芯体的两面。正极20例如可以如下制作:在正极芯体的表面涂布包含正极活性物质、导电材料、和粘结材料等的正极复合材料浆料,使涂膜干燥后,进行压缩,在正极芯体的两面形成正极复合材料层,从而可以制作。

[0040] 作为正极复合材料层中所含的导电材料,可以示例炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨等碳材料。作为正极复合材料层中所含的粘结材料,可以示例聚四氟乙烯(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。可以组合使用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。

[0041] 正极复合材料层至少具有正极活性物质A作为正极活性物质。正极活性物质A包含:锂过渡金属复合氧化物;由锂金属化合物构成、且形成于锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面的第1层;和,由硼化合物构成、且形成于第1层上的第2层。正极活性物质A为一次颗粒聚集而成的二次颗粒。第1层遍及其整个区域且不隔着第2层地形成于锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面。

[0042] 正极活性物质A从颗粒内部起依次包含锂过渡金属复合氧化物/第1层/第2层。即,正极活性物质A可以说是,在由锂过渡金属复合氧化物形成的核颗粒的表面形成有由第1层和第2层形成的壳的核壳颗粒。通过在锂过渡金属复合氧化物的二次颗粒的表面形成由锂金属化合物形成的第1层,从而可以降低电池的初始电阻,通过形成覆盖第1层的由硼化合物形成的第2层,从而可以抑制高温循环时的电池电阻的上升。

[0043] 构成正极活性物质A的锂过渡金属复合氧化物(以下,有时称为“锂过渡金属复合氧化物A”)为通式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{Al}_e\text{M}_f\text{O}_g$ (式中,M为选自4族、5族和6族中的至少1种元素, $0.8 \leq a \leq 1.2$ 、 $b \geq 0.82$ 、 $0 < c \leq 0.08$ 、 $0.05 \leq d \leq 0.12$ 、 $0 \leq e \leq 0.05$ 、 $0.01 \leq f \leq 0.05$ 、 $1 \leq g \leq 2$)所示的复合氧化物。Ni的含有率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数,优选82~92摩尔%、更优选82~90摩尔%。

[0044] 锂过渡金属复合氧化物A中,Co的含量相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数,优选3~8摩尔%、更优选5~8摩尔%。Co的含量如果高于8摩尔%,则无法抑制高温循环时的电阻上升。另外,Mn的含量相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数,优选6~10摩尔%。Mn的含量如果低于5摩尔%,则无法抑制高温循环时的电阻上升。需要说明的是,锂过渡金属复合氧化物A在不有损本公开的目的的范围内可以含有除Li、Ni、Co、Mn、M以外的元素。

[0045] 上述第1层由通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (式中, $1 \leq x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $1 \leq z \leq 12$)所示的锂金属化合物构成。第1层可以以覆盖锂过渡金属复合氧化物A的二次颗粒表面的整个区域的方式形成,也可以分散存在于颗粒表面。

[0046] 上述通式中的M为选自4族、5族和6族中的至少1种元素,优选为选自Ti、Nb、W和Zr中的至少1种。即,锂过渡金属复合氧化物A优选含有选自Ti、Nb、W和Zr中的至少1种。另外,构成第1层的锂金属化合物优选含有选自Ti、Nb、W和Zr中的至少1种。适合的锂金属化合物例如为 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTiO_4 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 LiTiO_2 、 Li_3NbO_4 、 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ 、 Li_2ZrO_3 、 LiZrO_2 、 Li_4ZrO_4 、 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 。

[0047] 对于第1层的含有率,相对于正极活性物质A的除Li之外的金属元素的总摩尔数,以上述通式中的M的元素基准计优选0.001~1摩尔%、更优选0.01~0.5摩尔%。第1层的含有率如果为该范围内,则变得容易抑制高温循环时的电池电阻的上升。

[0048] 上述第2层如上述,由硼化合物构成、且形成于第1层上。第2层优选覆盖第1层的整个区域。即,第1层优选不在正极活性物质A的表面露出。第1层分散存在于锂过渡金属复合氧化物A的颗粒表面的情况下,第2层的一部分可以直接形成于锂过渡金属复合氧化物A的颗粒表面。第2层例如可以覆盖包含形成有第1层的区域的锂过渡金属复合氧化物A的二次颗粒表面的整个区域而形成。

[0049] 第2层不形成于锂过渡金属复合氧化物A的二次颗粒表面与第1层之间,而仅形成于面向与第1层的锂过渡金属复合氧化物A相反侧的表面。另外,构成第1层的锂金属化合物、与构成第2层的硼化合物彼此不混合存在,例如可以通过XPS确认第1层与第2层的边界。

[0050] 构成第2层的硼化合物只要为含有B的化合物就没有特别限定,优选氧化物或锂氧化物。作为硼化合物的一例,可以举出氧化硼(B_2O_3)、硼酸锂($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)等。第2层的含有率相对于正极活性物质A的除Li之外的金属元素的总摩尔数、以硼元素基准计优选0.1~1.5摩尔%、更优选0.5~1.0摩尔%。第2层的含有率如果为该范围内,则变得容易抑制高温循环时的电池电阻的上升。

[0051] 正极活性物质A的平均一次粒径例如为100nm~1000nm。另外,正极活性物质A的平均粒径(平均二次粒径)例如为8 μm ~15 μm 。需要说明的是,正极活性物质A的粒径与锂过渡金属复合氧化物A的粒径大致相等。

[0052] 正极活性物质的平均一次粒径通过解析利用扫描型电子显微镜(SEM)观察到的颗粒截面的SEM图像,从而求出。例如,将正极20或正极活性物质埋入树脂中,利用截面抛光机(CP)加工制作截面,用SEM拍摄该截面。从SEM图像选择随机30个一次颗粒,观察一次颗粒的晶界。然后,在特定一次颗粒的外形的基础上,求出30个一次颗粒各自的长径(最长直径),将它们的平均值作为平均一次粒径。

[0053] 对于平均二次粒径,也可以由颗粒截面的SEM图像求出。具体而言,从上述SEM图像随机选择30个二次颗粒,观察选出的30个二次颗粒的晶界。然后,在特定二次颗粒的外形的基础上,求出30个二次颗粒各自的长径(最长直径),将它们的平均值作为平均二次粒径。

[0054] 正极活性物质A例如按照下述的工序制造。

[0055] (1) 将镍钴锰复合氢氧化物以400 $^{\circ}\text{C}$ ~600 $^{\circ}\text{C}$ 进行焙烧,得到镍钴锰复合氧化物。

[0056] (2) 将该复合氧化物、与氢氧化锂等锂化合物、与包含选自第4族、第5族和第6族中的金属元素的化合物以规定的摩尔比混合,在氧气气氛中,在700 $^{\circ}\text{C}$ ~900 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行焙烧,得到 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 所示的锂金属化合物(第1层)固着于锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面的前体。

[0057] (3) 将该前体与硼化合物以规定的摩尔比混合,在氧气气氛中,在150 $^{\circ}\text{C}$ ~400 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行焙烧。

[0058] 正极20优选具有正极活性物质A和正极活性物质B作为正极活性物质。正极活性物质B与正极活性物质A同样地,优选为一次颗粒聚集而成的二次颗粒。正极活性物质B的平均一次粒径为0.5 μm 以上、且大于正极活性物质A的平均一次粒径。正极活性物质B的平均一次粒径例如为0.5 μm ~4 μm 。另外,正极活性物质B的平均二次粒径为2 μm ~7 μm 、且小于正极活性物质A的平均二次粒径。正极活性物质B可以仅由一次颗粒构成而不是二次颗粒。通过组合使用正极活性物质B,从而可以进一步抑制高温循环时的电阻上升。

[0059] 构成正极活性物质B的锂过渡金属复合氧化物(以下,有时称为“锂过渡金属复合氧化物B”)为通式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{M}_e\text{O}_f$ (式中,M为选自4族、5族和6族中的至少1种元素,0.8 $\leq a \leq 1.2$ 、 $b \geq 0.80$ 、 $0 < c \leq 0.15$ 、 $0 < d \leq 0.15$ 、 $0 \leq e \leq 0.05$ 、 $1 \leq f \leq 2$)所示的复合氧化物。锂过渡金属复合氧化物B可以与锂过渡金属复合氧化物A为同样的组成。需要说明的是,正极活性物质B中的Co量与正极活性物质A中的Co量相比,优选等同或多。

[0060] 正极活性物质B优选包含表层,所述表层由通式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (式中, $1 \leq x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $1 \leq z \leq 12$)所示的锂金属化合物构成、且形成于锂过渡金属复合氧化物B的二次颗粒的表面。该表层为相当于正极活性物质A的第1层的层,且可以以覆盖锂过渡金属复合氧化物B的二次颗粒表面的整个区域的方式形成,也可以分散存在于颗粒表面。上述通式中的M为选自4族、5族和6族中的至少1种元素,优选为选自Ti、Nb、W和Zr中的至少1种。适合的锂金属化合物为 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTiO_4 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 LiTiO_2 、 Li_3NbO_4 、 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ 、 Li_2ZrO_3 、 LiZrO_2 、 Li_4ZrO_4 、 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 。

[0061] 正极活性物质B中的表层的含有率优选低于正极活性物质A中的第1层的含有率。表层的含有率相对于正极活性物质B的除Li之外的金属元素的总摩尔数,以上述通式中的M

的元素基准计优选0.001~1.0摩尔%、更优选0.01~0.5摩尔%。相对于正极活性物质A中的第1层的含有率,正极活性物质B中的第1层的含有率之比优选1.1以上。

[0062] 正极活性物质B优选还包含形成于上述表层上的第2表层。第2表层为相当于正极活性物质A的第2层的层,且由硼化合物构成。第2表层优选覆盖上述表层(以下,记作“第1表层”)的整个区域。第1表层分散存在于锂过渡金属复合氧化物B的颗粒表面的情况下,第2表层的一部分可以直接形成于锂过渡金属复合氧化物B的颗粒表面。

[0063] 第2表层不形成于锂过渡金属复合氧化物B的二次颗粒表面与第1表层之间,仅形成于面向与第1表层的锂过渡金属复合氧化物A相反侧的表面。即,第1表层遍及其整个区域且不隔着第2表层地形成于锂过渡金属复合氧化物B的颗粒表面。

[0064] 构成第2表层的硼化合物只要为含有B的化合物就没有特别限定,优选氧化物或锂氧化物。作为硼化合物的一例,可以举出氧化硼(B_2O_3)、硼酸锂($Li_2B_4O_7$)等。正极活性物质B中的第2表层的含有率可以低于正极活性物质A中的第2层的含有率。第2层的含有率相对于正极活性物质B的除Li之外的金属元素的总摩尔数,以硼元素基准计优选0.1~1.5摩尔%、更优选0.5~1.0摩尔%。

[0065] 正极活性物质B例如按照下述的工序制造。

[0066] (1) 将镍钴锰复合氢氧化物以400°C~600°C进行焙烧,得到镍钴锰复合氧化物。

[0067] (2) 将该复合氧化物、与氢氧化锂等锂化合物、与包含选自第4族、第5族和第6族中的金属元素的化合物以规定的摩尔比混合,进一步以规定的浓度加入氢氧化钾等碱成分,在氧气气氛中,在650°C~850°C的条件下进行焙烧,得到 $Li_xM_yO_z$ 所示的锂金属化合物(第1表层)固着于锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面的前体。

[0068] (3) 将该前体与硼化合物以规定的摩尔比混合,在氧气气氛中,在150°C~400°C的条件下进行焙烧。

[0069] [负极]

[0070] 负极30具有:负极芯体、和设置于负极芯体的表面的负极复合材料层。负极芯体可以使用铜等在负极30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。负极复合材料层优选包含负极活性物质和粘结材料,例如设置于除连接有负极引线16的部分之外的负极芯体的两面。负极30例如可以如下制作:在负极芯体的表面涂布包含负极活性物质和粘结材料等的负极复合材料浆料,使涂膜干燥后,进行压缩,在负极芯体的两面形成负极复合材料层,从而可以制作。

[0071] 负极复合材料层中,包含例如可逆地吸储/释放锂离子的碳系活性物质作为负极活性物质。适合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)、石墨化中间相碳微珠(MCMB)等人造石墨等石墨。另外,负极活性物质可以使用由Si和含Si化合物中的至少一者构成的Si系活性物质,也可以组合使用碳系活性物质与Si系活性物质。

[0072] 负极复合材料层中所含的粘结材料中,与正极20的情况同样地,也可以使用氟树脂、PAN、聚酰亚胺、丙烯酸类树脂、聚烯烃等,优选使用丁苯橡胶(SBR)。另外,负极复合材料层优选还包含CMC或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐、聚乙烯醇(PVA)等。其中,适合地组合使用SBR、与CMC或其盐、PAA或其盐。

[0073] [分隔件]

[0074] 分隔件40使用有具有离子透过性和绝缘性的多孔性片。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。作为分隔件40的材质,适合的是,聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、纤维素等。分隔件40可以为单层结构、层叠结构,均可。在分隔件的表面可以形成有耐热层等。

[0075] 实施例

[0076] 以下,根据实施例,对本公开进一步进行说明,但本公开不限于这些实施例。

[0077] <实施例1>

[0078] [正极活性物质A的合成]

[0079] 将通过共沉得到的镍钴锰复合氢氧化物以500°C进行焙烧,得到镍钴锰复合氧化物。接着,将该复合氧化物与氢氧化锂与氧化锆(ZrO_2)以Ni、Co、Mn的总量与Li与Zr的摩尔比成为1:1.08:0.01的方式进行混合。将该混合物在氧气气氛中,在800°C、20小时的条件下进行焙烧,并粉碎,从而得到正极活性物质前体。将该前体与硼酸(H_3BO_3)以Ni、Co、Mn的总量与B的摩尔比成为1:0.01的方式进行混合,将该混合物在氧气气氛中,在300°C、3小时的条件下进行焙烧,从而得到上述锂金属化合物(第1层)的表面被硼化合物(第2层)所覆盖的正极活性物质A。

[0080] 通过ICP,确认了正极活性物质A的组成为 $Li_{1.03}Ni_{0.85}Co_{0.08}Mn_{0.07}Zr_{0.01}O_2$ 。正极活性物质A的平均一次粒径为800nm、平均粒径(平均二次粒径)为12.1 μm 。

[0081] [正极的制作]

[0082] 将正极活性物质A与乙炔黑与聚偏二氟乙烯(PVdF)以96.3:2.5:1.2的质量比进行混合,使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为分散介质,制备正极复合材料浆料。接着,将正极复合材料浆料涂布于由铝箔形成的正极芯体的两面,使涂膜干燥、压缩后,切成规定的电极尺寸,制作在正极芯体的两面形成有正极复合材料层的正极。

[0083] [负极的制作]

[0084] 作为负极活性物质,使用天然石墨。将负极活性物质与羧甲基纤维素的钠盐(CMC-Na)与丁苯橡胶(SBR)以100:1:1的质量比进行混合,使用水作为分散介质,制备负极复合材料浆料。接着,将负极复合材料浆料涂布于由铜箔形成的负极芯体的两面,使涂膜干燥、压缩后,切成规定的电极尺寸,制作在负极芯体的两面形成有负极复合材料层的负极。

[0085] [非水电解液的制备]

[0086] 使 $LiPF_6$ 以1mol/L的浓度溶解于以3:3:4的体积比混合有碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合溶剂。进一步,使碳酸亚乙烯酯(VC)以2质量%的浓度溶解于该混合溶剂,制备非水电解液。

[0087] [电池的制作]

[0088] 将安装有铝制的正极引线的上述正极、和安装有镍制的负极引线的上述负极隔着聚乙烯制的分隔件以漩涡状卷绕,成型为扁平状,制作卷绕型的电极体。将该电极体收纳于由铝层压体构成的外饰体内,注入上述非水电解液后,将外饰体的开口部封固,制作650mAh的非水电解质二次电池。

[0089] <实施例2>

[0090] 正极活性物质A的合成中,使用氧化钛(TiO_2)代替 ZrO_2 ,将镍钴锰复合氧化物与氢氧化锂与氧化钛(TiO_2)以Ni、Co、Mn的总量与Li与Ti的摩尔比成为1:1.08:0.03的方式进行

混合,除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池。

[0091] <实施例3>

[0092] 正极活性物质A的合成中,使用氧化铌(Nb_2O_5)代替 ZrO_2 ,除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池。

[0093] <实施例4>

[0094] 正极活性物质A的合成中,使用氧化钨(WO_3)代替 ZrO_2 ,除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池。

[0095] <实施例5>

[0096] [正极活性物质B的合成]

[0097] 将通过共沉得到的镍钴锰复合氢氧化物以 500°C 进行焙烧,得到镍钴锰复合氧化物。接着,将该复合氧化物与氢氧化锂与 TiO_2 以Ni、Co、Mn的总量与Li与Ti的摩尔比成为1:1.08:0.03的方式进行混合。进一步,对于该混合物加入10质量%的氢氧化钾,在氧气气氛中,在 750°C 、40小时的条件下进行焙烧后,进行粉碎、水洗、干燥,从而得到正极活性物质B。

[0098] 通过ICP,确认了正极活性物质B的组成为 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.07}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$ 。正极活性物质B的平均一次粒径为 $2\mu\text{m}$ 、平均二次粒径为 $5\mu\text{m}$ 。

[0099] 正极的制作中,使用以7:3的质量比混合有正极活性物质A与正极活性物质B的物质作为正极活性物质,除此之外,与实施例2同样地制作非水电解质二次电池。

[0100] <实施例6>

[0101] 正极活性物质B的合成中,将镍钴锰复合氧化物与氢氧化锂与氧化钛以Ni、Co、Mn的总量与Li与Ti的摩尔比成为1:1.08:0.01的方式进行混合,除此之外,与实施例4同样地制作非水电解质二次电池。

[0102] <实施例7>

[0103] [正极活性物质B的合成]

[0104] 将通过共沉得到的镍钴锰复合氢氧化物以 500°C 进行焙烧,得到镍钴锰复合氧化物。接着,将该复合氧化物与氢氧化锂与 TiO_2 以Ni、Co、Mn的总量与Li与Ti的摩尔比成为1:1.08:0.01的方式进行混合。进一步,对于该混合物以10质量%加入氢氧化钾,在氧气气氛中,在 750°C 、40小时的条件下进行焙烧后,进行粉碎、水洗、干燥,从而得到正极活性物质前体。将该前体与 H_3BO_3 以Ni、Co、Mn的总量与B的摩尔比成为1:0.01的方式进行混合,将该混合物在氧气气氛中,在 300°C 、3小时的条件下进行焙烧,从而得到上述锂金属化合物(第1表层)的表面被硼化合物(第2表层)所覆盖的正极活性物质B。正极活性物质B的平均一次粒径为 $2\mu\text{m}$ 、平均二次粒径为 $5\mu\text{m}$ 。

[0105] 正极的制作中,使用以7:3的质量比混合有正极活性物质A与正极活性物质B的物质作为正极活性物质,除此之外,与实施例2同样地制作非水电解质二次电池。

[0106] <比较例1>

[0107] 正极活性物质A的合成中,不混合 TiO_2 ,不进行 H_3BO_3 的混合和其后的焙烧,除此之外,与实施例2同样地制作非水电解质二次电池。正极活性物质A的平均一次粒径为 740nm 、平均二次粒径为 $11.1\mu\text{m}$ 。

[0108] <比较例2>

[0109] 正极活性物质A的合成中,不混合 TiO_2 ,除此之外,与实施例2同样地制作非水电解

质二次电池。正极活性物质A的平均一次粒径为740nm、平均二次粒径为11.1 μm 。

[0110] <比较例3>

[0111] 正极活性物质A的合成中,不进行 H_3BO_3 的混合和其后的焙烧,除此之外,与实施例2同样地制作非水电解质二次电池。正极活性物质A的平均一次粒径为740nm、平均二次粒径为12.1 μm 。

[0112] <比较例4>

[0113] 正极活性物质A的合成中,以Ni、Co、Mn的摩尔比成为0.82:0.12:0.06的方式合成镍钴锰复合氢氧化物,除此之外,与实施例2同样地制作非水电解质二次电池。

[0114] <比较例5>

[0115] 正极活性物质A的合成中,将镍钴锰复合氧化物与 TiO_2 与 H_3BO_3 进行混合,在氧气气氛中,在300 $^\circ\text{C}$ 、3小时的条件下进行焙烧,除此之外,与实施例2同样地制作非水电解质二次电池。X正极活性物质A的平均一次粒径为700nm、平均二次粒径为11.8 μm 。

[0116] <比较例6>

[0117] 正极活性物质A的合成中,将镍钴锰复合氧化物与氢氧化锂与 H_3BO_3 以Ni、Co、Mn的总量与Li与B的摩尔比成为1:1.08:0.01的方式进行混合,在氧气气氛中,在300 $^\circ\text{C}$ 、3小时的条件下进行焙烧,得到硼化合物固着于锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面的正极活性物质前体。将该前体与氧化钛以Ni、Co、Mn的总量与Ti的摩尔比成为1:0.03的方式进行混合,将该混合物在氧气气氛中,在300 $^\circ\text{C}$ 、3小时的条件下进行焙烧,从而得到正极活性物质A。使用该正极活性物质A制作正极,除此之外,与实施例2同样地制作非水电解质二次电池。

[0118] <比较例7>

[0119] 正极活性物质A的合成中,使用氧化钨(WO_3)代替 TiO_2 ,将镍钴锰复合氧化物与氢氧化锂与氧化钨(WO_3)以Ni、Co、Mn的总量与Li与W的摩尔比成为1:1.08:0.01的方式进行混合,除此之外,与比较例3同样地制作非水电解质二次电池。

[0120] <比较例8>

[0121] 正极活性物质A的合成中,使用氧化钨(WO_3)代替 TiO_2 ,除此之外,与比较例4同样地制作非水电解质二次电池。

[0122] <比较例9>

[0123] 正极活性物质A的合成中,使用氧化钨(WO_3)代替 TiO_2 ,除此之外,与比较例5同样地制作非水电解质二次电池。

[0124] <比较例10>

[0125] 正极活性物质A的合成中,使用氧化钨(WO_3)代替 TiO_2 ,除此之外,与比较例6同样地制作非水电解质二次电池。

[0126] <比较例11>

[0127] 正极活性物质A的合成中,使用氧化铌(Nb_2O_5)代替 TiO_2 ,除此之外,与比较例3同样地制作非水电解质二次电池。

[0128] <比较例12>

[0129] 正极活性物质A的合成中,使用氧化铌(Nb_2O_5)代替 TiO_2 ,除此之外,与比较例4同样地制作非水电解质二次电池。

[0130] <比较例13>

[0131] 正极活性物质A的合成中,使用氧化铌(Nb_2O_5)代替 TiO_2 ,除此之外,与比较例5同样地制作非水电解质二次电池。

[0132] <比较例14>

[0133] 正极活性物质A的合成中,使用氧化铌(Nb_2O_5)代替 TiO_2 ,除此之外,与比较例6同样地制作非水电解质二次电池。

[0134] <比较例15>

[0135] 正极活性物质A的合成中,使用氧化锆(ZrO_2)代替 TiO_2 ,除此之外,与比较例3同样地制作非水电解质二次电池。

[0136] <比较例16>

[0137] 正极活性物质A的合成中,使用氧化锆(ZrO_2)代替 TiO_2 ,除此之外,与比较例4同样地制作非水电解质二次电池。

[0138] <比较例17>

[0139] 正极活性物质A的合成中,使用氧化锆(ZrO_2)代替 TiO_2 ,除此之外,与比较例5同样地制作非水电解质二次电池。

[0140] <比较例18>

[0141] 正极活性物质A的合成中,使用氧化锆(ZrO_2)代替 TiO_2 ,除此之外,与比较例6同样地制作非水电解质二次电池。

[0142] <比较例19>

[0143] 正极活性物质A的合成中,将镍钴锰复合氧化物与氢氧化锂与氧化钛(TiO_2)以Ni、Co、Mn的总量与Li与Ti的摩尔比成为1:1.08:0.1的方式进行混合,除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池。对于正极活性物质A,以XRD测定,结果确认了在锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面附着有 Li_2TiO_3 。

[0144] <比较例20>

[0145] 正极活性物质A的合成中,将镍钴锰复合氧化物与氢氧化锂与氧化铌(NbO_2)以Ni、Co、Mn的总量与Li与Nb的摩尔比成为1:1.08:0.1的方式进行混合,除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池。对于正极活性物质A,以XRD测定,结果确认了在锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面附着有 Li_3NiO_4 。

[0146] <比较例21>

[0147] 正极活性物质A的合成中,将镍钴锰复合氧化物与氢氧化锂与氧化锆(ZrO_2)以Ni、Co、Mn的总量与Li与Zr的摩尔比成为1:1.08:0.1的方式进行混合,除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池。对于正极活性物质A,以XRD测定,结果确认了在锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面附着有 Li_2ZrO_3 。

[0148] [高温循环试验后的电阻上升率的评价]

[0149] 对于实施例和比较例的各电池,在25°C的温度环境下,以0.5It的恒定电流进行充电直至初始容量的一半,然后停止充电,放置15分钟。之后,以0.1It的恒定电流进行10秒充电,测定此时的电压后,使10秒的充电容量量放电。以0.1It~2It的电流值重复该充放电和电压测定。由测得的电压值与电流值的关系求出电阻值,作为循环试验前的电阻值。

[0150] 在下述条件下进行循环试验,通过上述方法求出150个循环后的电阻值,算出150个循环后的电阻值相对于循环试验前的电阻值的上升率。评价结果作为将实施例1的电池

的上升率设为100的相对值示于表1。

[0151] (循环试验)

[0152] 对于各电池,在60°C的温度环境下、以0.5It的恒定电流进行恒定电流充电直至电池电压成为4.2V,以4.2V进行恒定电压充电直至电流值成为1/50It。之后,以0.5It的恒定电流进行恒定电流放电直至电池电压成为2.5V。重复该充放电循环150个循环。

[0153] [表1]

[0154]

	正极活性物质A				层配置	正极活性物质B			电阻上升率
	Ni/Co/Mn	第1层	第2层	有无		第1层	第2层		
		有(M:Zr)	有			颗粒/第1/第2	有	颗粒/第1/第2	
实施例 1	85/8/7	有(M:Ti)	有	无	颗粒/第1/第2	-	-	100	
实施例 2	85/8/7	有(M:Nb)	有	无	颗粒/第1/第2	-	-	123	
实施例 3	85/8/7	有(M:W)	有	无	颗粒/第1/第2	-	-	149	
实施例 4	85/8/7	有(M:Ti)	有	有	颗粒/第1/第2	有(A=B)	无	140	
实施例 5	85/8/7	有(M:Ti)	有	有	颗粒/第1/第2	有(A>B)	无	90	
实施例 6	85/8/7	有(M:Ti)	有	有	颗粒/第1/第2	有(A>B)	有	86	
实施例 7	85/8/7	无	无	无	颗粒/第1/第2	有(A>B)	有	75	
比较例 1	85/8/7	无	有	无	颗粒/第2	-	-	302	
比较例 2	85/8/7	有(M:Ti)	有	无	颗粒/第1	-	-	231	
比较例 3	85/8/7	有(M:Ti)	有	有	颗粒/第1/第2	-	-	284	
比较例 4	82/12/6	有(M:Ti)	有	有	混合层	-	-	204	
比较例 5	85/8/7	有(M:Ti)	有	有	颗粒/第2/第1	-	-	185	
比较例 6	85/8/7	有(M:W)	有	有	颗粒/第1	-	-	221	
比较例 7	85/8/7	有(M:W)	有	有	颗粒/第1/第2	-	-	290	
比较例 8	82/12/6	有(M:W)	有	有	混合层	-	-	241	
比较例 9	85/8/7	有(M:W)	有	有	颗粒/第2/第1	-	-	231	
比较例 10	85/8/7	有(M:Nb)	有	有	颗粒/第1	-	-	254	
比较例 11	85/8/7	有(M:Nb)	有	有	颗粒/第1/第2	-	-	296	
比较例 12	82/12/6	有(M:Nb)	有	有	混合层	-	-	231	
比较例 13	85/8/7	有(M:Nb)	有	有	颗粒/第2/第1	-	-	235	
比较例 14	85/8/7	有(M:Zr)	有	有	颗粒/第1	-	-	240	
比较例 15	85/8/7	有(M:Zr)	有	有	颗粒/第1/第2	-	-	278	
比较例 16	82/12/6	有(M:Zr)	有	有	混合层	-	-	179	
比较例 17	85/8/7	有(M:Zr)	有	有	颗粒/第2/第1	-	-	191	
比较例 18	85/8/7	有(M:Ti)	有	有	颗粒/第1/第2	-	-	206	
比较例 19	85/8/7	有(M:Ti)	有	有	颗粒/第1/第2	-	-	242	
比较例 20	85/8/7	有(M:Nb)	有	有	颗粒/第1/第2	-	-	250	
比较例 21	85/8/7	有(M:Zr)	有	有	颗粒/第1/第2	-	-	235	

[0155] 如表1所示,实施例的电池与比较例的电池相比,高温循环试验后的电阻上升率均

低。另外,组合使用正极活性物质A与B的情况下(参照实施例4~6),可以进一步抑制电阻的上升。另一方面,第1层和第2层中的至少一者不存在于锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面的情况下(比较例1~3、7、11、15)、不具有颗粒/第1层/第2层的层配置的情况下(比较例5、6、9、10、13、14、17、18)、和锂过渡金属复合氧化物不具有规定的组成的情况下(比较例4、8、12、16)在高温循环试验后电池电阻大幅上升。

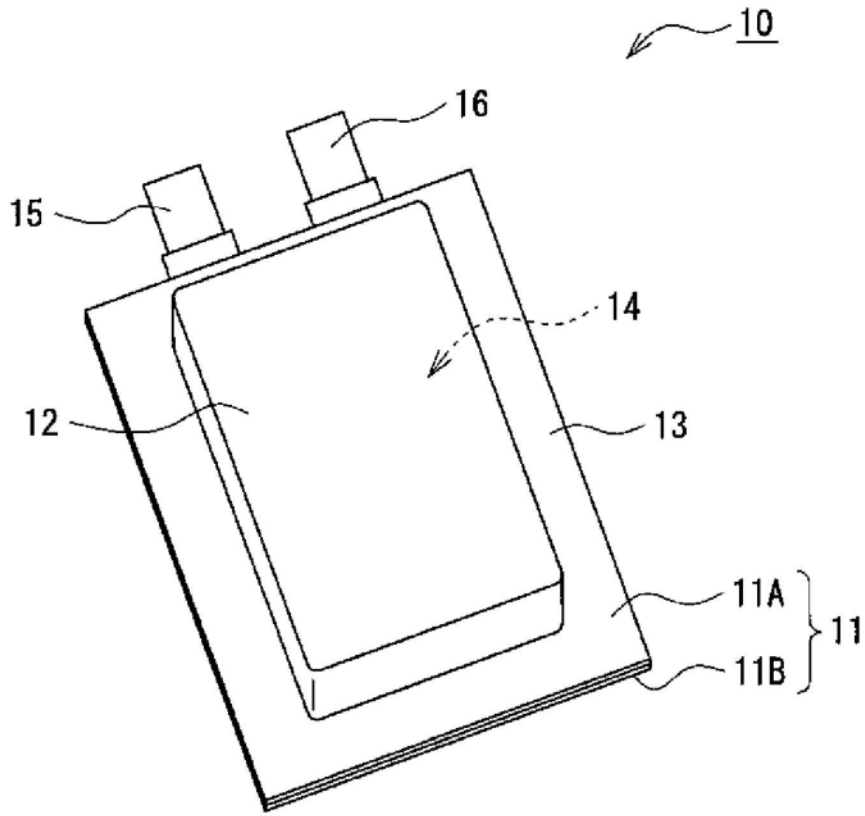


图1

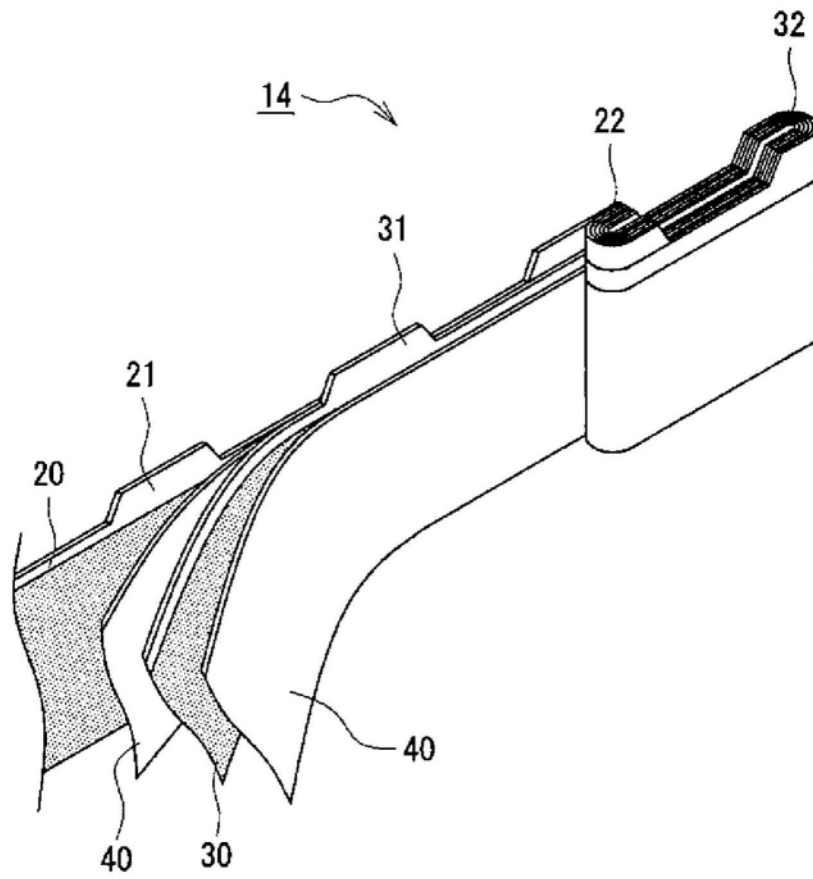


图2