



(10) 申请公布号 CN 118382941 A

(43) 申请公布日 2024.07.23

(21) 申请号 202280082271.9

(22) 申请日 2022.12.19

(30) 优先权数据

2021-206661 2021.12.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/046745 2022.12.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/120493 JA 2023.06.29

(71) 申请人 松下新能源株式会社

地址 日本

(72) 发明人 浦田翔

(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)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

二次电池用正极和二次电池

(57) 摘要

作为本发明的一个方式的二次电池用正极的特征在于,具备正极集电体和配置于上述正极集电体上的正极合剂层,上述正极合剂层包含由单晶粒子的含锂复合氧化物构成的正极活性物质A和由多晶粒子的含锂复合氧化物构成的正极活性物质B,上述正极活性物质A具有被覆上述单晶粒子的表面的碳质被膜,相对于上述单晶粒子的含锂复合氧化物的质量,被覆于上述单晶粒子的表面的上述碳质被膜的被覆量为1质量%以上且10质量%以下,在上述正极活性物质B中,在上述多晶粒子的表面未被覆碳质被膜。

1. 一种二次电池用正极, 其具备正极集电体和配置在所述正极集电体上的正极合剂层,

所述正极合剂层包含由单晶粒子的含锂复合氧化物构成的正极活性物质A和由多晶粒子的含锂复合氧化物构成的正极活性物质B,

所述正极活性物质A具有被覆所述单晶粒子的表面的碳质被膜, 相对于所述单晶粒子的含锂复合氧化物的质量, 被覆于所述单晶粒子的表面的所述碳质被膜的被覆量为1质量%以上且10质量%,

在所述正极活性物质B中, 在所述多晶粒子的表面被覆碳质被膜的情况下, 被覆于所述多晶粒子的表面的所述碳质被膜的被覆量少于被覆于所述单晶粒子的表面的所述碳质被膜的被覆量。

2. 根据权利要求1所述的二次电池用正极, 其中, 在所述正极活性物质B中, 在所述多晶粒子的表面被覆碳质被膜的情况下, 相对于所述多晶粒子的含锂复合氧化物的质量, 被覆于所述多晶粒子的表面的所述碳质被膜的被覆量为3质量%以下。

3. 根据权利要求1所述的二次电池用正极, 其中, 在所述正极活性物质B中, 在所述多晶粒子的表面未被覆碳质被膜。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的二次电池用正极, 其中, 所述正极活性物质A与所述正极活性物质B的含有比例以质量比计为2:8~8:2的范围。

5. 一种二次电池, 其具备权利要求1~4中任一项所述的二次电池用正极。

## 二次电池用正极和二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池用正极和二次电池。

### 背景技术

[0002] 作为锂离子二次电池等二次电池用的正极活性物质,例如在专利文献1~3中公开了为了改善电池性能而使用包含单晶粒子和多晶粒子的正极活性物质。另外,在专利文献4~5中公开了用碳被覆正极活性物质的粒子表面的技术。

[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

[0008] 专利文献4:日本特开平11-283623号公报

[0009] 专利文献5:日本特开2203-229127号公报

### 发明内容

[0010] 然而,在制作正极时,为了提高包含正极活性物质的正极合剂层的密度,对正极进行压缩,但如果使用包含单晶粒子和多晶粒子的正极活性物质,则在压缩时,多晶粒子有时会破裂。如果多晶粒子破裂,则正极活性物质的性能劣化,充放电循环特性的降低变得显著。

[0011] 因此,本发明的目的在于提供即使使用包含单晶粒子和多晶粒子的正极活性物质,也能够抑制二次电池的充放电循环特性降低的二次电池用正极和二次电池。

[0012] 作为本发明的一个方式的二次电池用正极的特征在于,具备正极集电体和配置于上述正极集电体上的正极合剂层,上述正极合剂层包含由单晶粒子的含锂复合氧化物构成的正极活性物质A和由多晶粒子的含锂复合氧化物构成的正极活性物质B,上述正极活性物质A具有被覆上述单晶粒子的表面的碳质被膜,相对于上述单晶粒子的含锂复合氧化物的质量,被覆于上述单晶粒子的表面的上述碳质被膜的被覆量为1质量%以上且10质量%以下,在上述正极活性物质B中,在上述多晶粒子的表面被覆碳质被膜的情况下,被覆于上述多晶粒子的表面的上述碳质被膜的被覆量少于被覆于上述单晶粒子的表面的上述碳质被膜的被覆量。

[0013] 作为本发明的一个方式的二次电池的特征在于,具备上述二次电池用正极。

[0014] 根据本发明,即使使用包含单晶粒子和多晶粒子的正极活性物质,也能够抑制二次电池的充放电循环特性的降低。

### 附图说明

[0015] 图1是作为实施方式的一个例子的二次电池的示意截面图。

## 具体实施方式

[0016] 以下,对作为本发明的一个方式的二次电池的一个例子进行说明。

[0017] 图1是作为实施方式的一个例子的二次电池的示意截面图。图1所示的二次电池10具备:正极11和负极12隔着隔膜13卷绕而成的卷绕型的电极体14、电解质、分别配置于电极体14的上下的绝缘板18、19、以及收纳上述构件的电池壳体15。电池壳体15由有底圆筒形状的壳体主体16和堵塞壳体主体16的开口部的封口体17构成。需要说明的是,可以代替卷绕型的电极体14而应用正极和负极隔着隔膜交替层叠而成的层叠型的电极体等其他形态的电极体。另外,作为电池壳体15,可以例示圆筒形、方形、硬币形、纽扣形等金属制壳体、将树脂片层压而形成的树脂制壳体(所谓层压型)等。

[0018] 电解质可以为水系电解质,优选为包含非水溶剂和溶解于非水溶剂中的电解质盐的非水电解质。非水溶剂例如可以使用酯类、醚类、腈类、酰胺类和它们中的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用氟等卤素原子取代而成的卤素取代物。电解质盐例如使用 $\text{LiPF}_6$ 等锂盐。需要说明的是,电解质并不限于液体电解质,也可以是使用了凝胶状聚合物等的固体电解质。

[0019] 壳体主体16例如有底圆筒形状的金属制容器。在壳体主体16与封口体17之间设置垫片28,确保电池内部的密闭性。壳体主体16例如具有侧面部的一部分向内侧伸出的、支撑封口体17的伸出部22。伸出部22优选沿着壳体主体16的周向形成为环状,在其上表面支撑封口体17。

[0020] 封口体17具有从电极体14侧起依次层叠有过滤器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状,除了绝缘构件25以外的各构件相互电连接。下阀体24和上阀体26在各自的中央部相互连接,在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件25。如果二次电池10的内压因内部短路等引起的发热而上升,则例如下阀体24以将上阀体26向盖27侧上推的方式变形而断裂,下阀体24与上阀体26之间的电流路径被切断。如果内压进一步上升,则上阀体26断裂,气体从盖27的开口部排出。

[0021] 在图1所示的二次电池10中,安装于正极11的正极引线20通过绝缘板18的贯通孔向封口体17侧延伸,安装于负极12的负极引线21通过绝缘板19的外侧向壳体主体16的底部侧延伸。正极引线20通过焊接等连接到封口体17的底板即过滤器23的下表面,与过滤器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通过焊接等连接到壳体主体16的底部内表面,壳体主体16成为负极端子。

[0022] 以下,对正极11、负极12、隔膜13进行详述。

[0023] [正极]

[0024] 正极11具有正极集电体和配置于正极集电体上的正极合剂层。正极集电体可以使用铝等在正极11的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置在表层的膜等。正极合剂层优选设置于正极集电体的两面。正极合剂层包含正极活性物质。另外,正极合剂层可以包含粘接材料、导电材料等。正极11例如可以通过如下方式制作:在正极集电体上涂布包含正极活性物质、粘接材料和导电材料等的正极合剂浆料,使涂膜干燥后,进行压缩,在正极集电体上形成正极合剂层。

[0025] 作为正极合剂层中所含的导电材料,可举出炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨等碳材料等。作为正极合剂层中所含的粘接材料,可举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)等氟

树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺、丙烯酸树脂、聚烯烃、羧甲基纤维素(CMC)或其盐等纤维素衍生物、聚环氧乙烷(PEO)等。

[0026] 正极活性物质具有正极活性物质A和正极活性物质B。正极活性物质A具有单晶粒子的含锂复合氧化物和被覆该含锂复合氧化物的单晶粒子的表面的碳质被膜。正极活性物质B具有多晶粒子的含锂复合氧化物。

[0027] 单晶粒子的含锂复合氧化物由单一的粒子构成,在通过SEM观察到的粒子截面中未确认到一次粒子的晶界。另一方面,多晶粒子的含锂复合氧化物由一次粒子凝聚而成的二次粒子构成,在通过SEM观察到的粒子截面中确认到一次粒子的晶界。

[0028] 在正极活性物质A中,相对于单晶粒子的含锂复合氧化物的质量,被覆于含锂复合氧化物的单晶粒子的表面的碳质被膜的被膜量为1质量%以上且10质量%以下,优选为2质量%以上且10质量%以下。另一方面,正极活性物质B可以具有被覆含锂复合氧化物的多晶粒子的表面的碳质被膜,但在该情况下,该碳质被膜的被覆量必须少于被覆于含锂复合氧化物的单晶粒子的表面的碳质被膜的被膜量。如上所述,在制作正极11时,对正极11进行压缩。该压缩例如以提高正极合剂层的密度、提高体积能量密度等为目的,因此在压缩时对正极合剂层施加高的压力。因此,由于制作正极时的压缩,多晶粒子的含锂复合氧化物有时会产生裂纹。如果多晶粒子破裂,则破裂的部位成为新生面,劣化从其新生面开始进行,因此正极活性物质的性能劣化变快。其结果,电池的充放电循环特性容易降低。但是,在本实施方式中,认为通过制作正极时的压缩,例如用碳质被膜进行了被覆的单晶粒子的表面比多晶粒子的表面更容易滑动,因此由不易破裂的单晶粒子施加于多晶粒子的应力得以缓和。其结果,认为由于多晶粒子的破裂受到抑制,所以正极活性物质的性能劣化受到抑制,进而电池的充放电循环特性的降低得以抑制。

[0029] 被覆于含锂复合氧化物的单晶粒子的表面的碳质被膜的厚度例如优选为0.5nm以上且10nm以下,更优选为0.8nm以上且8nm以下,进一步优选为1nm以上且5nm以下。如果碳质被膜的厚度小于上述下限值,则有时压缩时的滑动性降低。另外,如果碳质被膜的厚度超过上述上限值,则有时阻碍正极活性物质的锂离子的脱嵌。单晶粒子中的碳质被膜的被覆率优选为80%以上,更优选为90%以上,进一步优选为95%以上。如果碳质被膜的被覆率小于上述下限值,则有时压缩时的滑动性降低。碳质被膜的厚度和被覆率使用透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope,TEM)、能量分散型X射线分析装置(Energy Dispersive X-ray microanalyzer,EDX)等来测定。

[0030] 在正极活性物质B中,如果被覆含锂复合氧化物的多晶粒子的表面的碳质被膜的被覆量变多,则在正极的压缩时,单晶粒子与多晶粒子的滑动容易度之差变小,因此施加于多晶粒子的应力的缓和效果降低,有时会发生多晶粒子的破裂。因此,在正极活性物质B中,被覆含锂复合氧化物的多晶粒子的表面的碳质被膜的被覆量比被覆含锂复合氧化物的单晶粒子的表面的碳质被膜的被覆量少,且相对于多晶粒子的含锂复合氧化物的质量,优选为3质量%以下,更优选为1质量%以下。此外,在正极活性物质B中,优选含锂复合氧化物的多晶粒子的表面未被碳质被膜被覆。即,优选多晶粒子的表面整体露出。

[0031] 单晶粒子的含锂复合氧化物和多晶粒子的含锂复合氧化物可以是相同的组成,也可以是不同的组成,没有特别限制。这些含锂复合氧化物例如可以包含Ni、Co、Mn、Al、Zr、B、Mg、Sc、Y、Ti、Fe、Cu、Zn、Cr、Pb、Sn、Na、K、Ba、Sr、Ca、W、Mo、Nb或Si等。其中,例如,从实现电池

的高容量化的方面出发,相对于除了锂以外的金属元素的总摩尔量,优选包含85摩尔%以上的Ni,从进一步抑制充放电循环特性的降低等方面出发,优选包含Al和Mn中的至少任一者。

[0032] 单晶粒子的平均粒径例如优选为 $2\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 的范围。在平均粒径满足上述范围的情况下,与不满足上述范围的情况相比,有时正极合剂层的密度提高。多晶粒子的平均粒径例如优选为 $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 的范围。在多晶粒子的平均粒径满足上述范围的情况下,与上述范围外的情况相比,有时正极合剂层的密度提高。单晶粒子的平均粒径和多晶粒子的平均粒径是通过激光衍射法测定的体积平均粒径,是在粒径分布中体积累积值为50%的中值粒径。单晶粒子的平均粒径和多晶粒子的平均粒径例如可以使用Microtrac BEL株式会社MT3000II,通过激光衍射法进行测定。

[0033] 多晶粒子例如优选每1个粒子由10000~5000000个一次粒子构成。通过使多晶粒子的每1个粒子由10000~5000000个一次粒子构成,例如,有时多晶粒子的微细化受到抑制,充放电循环特性的降低进一步受到抑制。

[0034] 从进一步抑制充放电循环特性的降低的方面出发,正极合剂层内的正极活性物质A和正极活性物质B的含有比例例如以质量比计优选为2:8~8:2的范围。相对于正极合剂层的总量,正极活性物质A和正极活性物质B的总量为90质量%以上,更优选为95质量%以上。

[0035] 对含锂复合氧化物的制造方法的一个例子进行说明。

[0036] 含锂复合氧化物例如是通过将Li化合物与Li以外的金属化合物混合,并将该混合物在氧气氛下烧成而得到的。Li化合物例如可举出氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂等。Li以外的金属化合物为Ni、Co、Al等的金属氧化物、金属氢氧化物等。Li以外的金属化合物可以包含一种金属元素,也可以包含多种金属元素。

[0037] 单晶粒子、多晶粒子的制备例如可以通过调整Li化合物与Li以外的金属化合物的混合比例来进行。在以单晶粒子的形式得到含锂复合氧化物的情况下,例如优选将Li以外的金属化合物与Li化合物的混合比例设为Li以外的金属元素:Li以摩尔比计成为1.0:1.02~1.0:1.2的范围的比例。另外,在以多晶粒子的形式得到含锂复合氧化物的情况下,例如优选将Li以外的金属化合物与Li化合物的混合比例设为Li以外的金属元素:Li以摩尔比计成为1.0:1.025~1.0:1.15的范围的比例。即使混合比例不满足上述范围,例如,通过如下调整烧成温度,也能够分别制作单晶粒子和多晶粒子。

[0038] 例如,在以单晶粒子的形式得到含锂复合氧化物的情况下,优选将原料混合物的烧成温度设为 $900^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 的范围。此时的烧成温度优选为20小时~150小时。另外,例如,在以多晶粒子的形式得到含锂复合氧化物的情况下,原料混合物的烧成温度优选设为 $500^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 的范围。此时的烧成温度优选为10小时~150小时。

[0039] 作为在单晶粒子、多晶粒子的粒子表面被覆碳质被膜的方法,例如可举出如下方法:将单晶粒子等粒子与炭黑、乙炔黑、科琴黑、炉法炭黑、石墨、碳纳米管等碳材料用行星磨进行干式混合后,将所得到的试样在非活性气氛中于规定温度下烧成规定时间。烧成温度例如为 $400 \sim 700^{\circ}\text{C}$ ,烧成时间例如为30分钟以上。作为其他方法,例如可举出通过使用乙炔、甲烷等烃气体的CVD法在粒子表面形成碳质被膜的方法、将煤沥青、石油沥青、酚醛树脂等与单晶粒子等粒子混合并进行热处理从而在粒子表面形成碳质被膜的方法等。需要说明的是,碳质被膜的被覆方法并不限于这些方法。

[0040] 例如,从提高电池的体积能量密度等方面考虑,正极合剂层的密度优选为3.55g/cc以上,更优选为3.60g/cc以上。

[0041] [负极]

[0042] 负极12具有负极集电体和设置于负极集电体的表面的负极合剂层。负极集电体可以使用铜等在负极12的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置在表层的膜等。负极合剂层优选设置于负极集电体的两面。负极合剂层例如包含负极活性物质和粘接材料。负极12例如可以通过在负极集电体上涂布包含负极活性物质和粘接材料等的负极合剂浆料,使涂膜干燥后,进行压缩而在负极集电体上形成负极合剂层来制作。

[0043] 负极活性物质只要是例如能够可逆地吸储、释放锂离子的物质就没有特别限定,优选包含碳系活性物质。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,负极活性物质可以包含由Si和含Si的化合物中的至少一者构成的Si系活性物质。

[0044] 粘接材料例如与正极11的情况同样地,可以使用氟树脂、PAN、聚酰亚胺、丙烯酸树脂、聚烯烃等,可举出苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、CMC或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐、聚乙烯醇(PVA)等。

[0045] [隔膜]

[0046] 隔膜13例如使用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,可举出微多孔薄膜、机织布、无纺布等。作为隔膜13的材质,聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、纤维素等是适宜的。隔膜13可以是单层结构、层叠结构中的任一种。也可以在隔膜13的表面形成耐热层等。

[0047] 实施例

[0048] 以下,通过实施例进一步说明本发明,但本发明并不限定于这些实施例。

[0049] <实施例>

[0050] [单晶粒子的含锂复合氧化物的制作]

[0051] 将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰以规定的比例混合,在pH10~11的碱性水溶液中均匀混合,得到了前体。将该前体与碳酸锂混合,在氧气氛中于1000°C下烧成15小时,将所得到的烧成物粉碎,由此得到了单晶粒子的含锂复合氧化物。通过ICP对该含锂复合氧化物的组成进行分析,结果为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。

[0052] [碳质被膜对单晶粒子的表面的被覆]

[0053] 以95:5的质量比称量上述单晶粒子的含锂复合氧化物和乙炔黑,用行星磨以200rpm进行24小时的干式搅拌处理。将所得到的试样在氩气氛中、550°C下热处理1小时,得到了在含锂复合氧化物的单晶粒子的表面被覆有乙炔黑的碳质被膜的正极活性物质A。

[0054] [多晶粒子的含锂复合氧化物的制作]

[0055] 将通过共沉淀得到的 $\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 所示的镍钴铝复合氢氧化物在500°C下进行烧成,得到了镍钴铝复合氧化物。接下来,将氢氧化锂和所得到的镍钴铝复合氧化物以Li与Ni、Co、Mn的总量的摩尔比成为1.05:1的方式混合。将该混合物在氧气氛中于750°C下烧成3小时后,进行粉碎,由此得到了多晶粒子的含锂复合氧化物(二次粒子的平均粒径为10 $\mu\text{m}$ )。通过ICP对该含锂复合氧化物的组成进行分析,结果为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 。将该多晶粒子的含锂复合氧化物作为正极活性物质B。

[0056] [正极的制作]

[0057] 将50质量份正极活性物质A、50质量份正极活性物质B、炭黑0.8质量份和聚偏氟乙烯0.7质量份混合,在该混合物中加入适量的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),由此制备正极合剂浆料。将该正极合剂浆料涂布于由厚度15 $\mu\text{m}$ 的铝箔形成的正极集电体的两面,使涂膜干燥。正极合剂浆料涂布量以两面合计计设为560 $\text{g}/\text{m}^2$ 。使用辊将所得到的正极压缩至正极厚度为171 $\mu\text{m}$ 、正极密度为3.59 $\text{g}/\text{cc}$ ,切断成规定的电极尺寸。将其作为实施例的正极。

[0058] [负极的制作]

[0059] 将石墨粒子95质量份、Si氧化物5质量份、羧甲基纤维素(CMC)1质量份、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)1质量份和水混合,制备负极合剂浆料。将该负极合剂浆料涂布于由厚度10 $\mu\text{m}$ 的铜箔形成的负极集电体的两面,使涂膜干燥。负极合剂浆料涂布量以两面合计计为282 $\text{g}/\text{m}^2$ 。使用辊将所得到的负极压缩至负极厚度为138 $\mu\text{m}$ ,切断成规定的电极尺寸。

[0060] [非水电解质的制备]

[0061] 向将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)以20:60:20的体积比混合而成的混合溶剂中添加2质量%的碳酸亚乙烯酯(VC)。向该溶剂中以1.3摩尔/升的浓度溶解六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ ),制备非水电解质。

[0062] [电池的制作]

[0063] 在上述正极上安装铝引线,在上述负极上安装镍引线,隔着聚烯烃制的隔膜将正极和负极卷绕成螺旋状后,在径向上进行压制成形,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装体内,注入上述非水电解质后,将外装体的开口部密封,得到了非水电解质二次电池。

[0064] <比较例1>

[0065] 将未被覆碳质被膜的实施例1的单晶粒子的含锂复合氧化物设为正极活性物质A,将在实施例1的多晶粒子的含锂复合氧化物上被覆碳质被膜而成的活性物质设为正极活性物质B,除此以外,与实施例同样地操作,制作非水电解质二次电池。正极活性物质B的具体制造方法如下。以95:5的质量比称量实施例1的多晶粒子的含锂复合氧化物和乙炔黑,利用行星磨以200rpm进行24小时的干式搅拌处理。然后,将所得到的碳复合体试样在氩气氛中、于550 $^{\circ}\text{C}$ 下进行1小时热处理,在含锂复合氧化物的多晶粒子的表面被覆乙炔黑的碳质被膜,得到了正极活性物质B。

[0066] <比较例2>

[0067] 将未被覆碳质被膜的实施例1的单晶粒子的含锂复合氧化物设为正极活性物质A,除此以外,与实施例同样地操作,制作非水电解质二次电池。

[0068] <比较例3>

[0069] 使用比较例1的正极活性物质B作为正极活性物质B,除此以外,与实施例同样地操作,制作非水电解质二次电池。

[0070] <比较例4>

[0071] 仅使用比较例3的正极活性物质B作为正极活性物质,除此以外,与实施例同样地操作,制作非水电解质二次电池。

[0072] <比较例5>

[0073] 仅使用实施例1的正极活性物质A作为正极活性物质,除此以外,与实施例同样地

操作,制作正极,结果无法压缩至正极密度成为3.59g/cc。因此,在比较例5中,未进行以下的充放电循环试验。

[0074] [充放电循环试验]

[0075] 将实施例和比较例1~4的非水电解质二次电池在25°C的温度环境下以0.5C的恒流进行恒流充电直至电池电压成为4.2V,以4.2V的电压进行恒压充电直至电流值成为1/50C。然后,以0.5C的恒流进行恒流放电直至电池电压成为2.5V。将该充放电循环重复300次循环。然后,通过下式求出充放电循环中的容量维持率。

[0076] 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

[0077] [表1]

	碳质被膜的被覆量		容量维持率
	单晶粒子	多晶粒子	
实施例	5.3wt%	0wt%	85%
[0078] 比较例 1	0wt%	5.3wt%	76%
比较例 2	0wt%	0wt%	75%
比较例 3	5.3wt%	5.3wt%	80%
比较例 4	—	5.3wt%	70%
比较例 5	5.3wt%	—	—

[0079] 如表1所示,实施例与比较例1~4相比,充放电循环试验后的容量维持率显示出高的值。因此,根据实施例,即使使用包含单晶粒子和多晶粒子的正极活性物质,也能够抑制二次电池的充放电循环特性的降低。

[0080] 附图标记说明

[0081] 10:二次电池,11:正极,12:负极,13:隔膜,14:电极体,15:电池壳体,16:壳体主体,17:封口体,18、19:绝缘板,20:正极引线,21:负极引线,22:伸出部,23:过滤器,24:下阀体,25:绝缘构件,26:上阀体,27:盖,28:垫片。

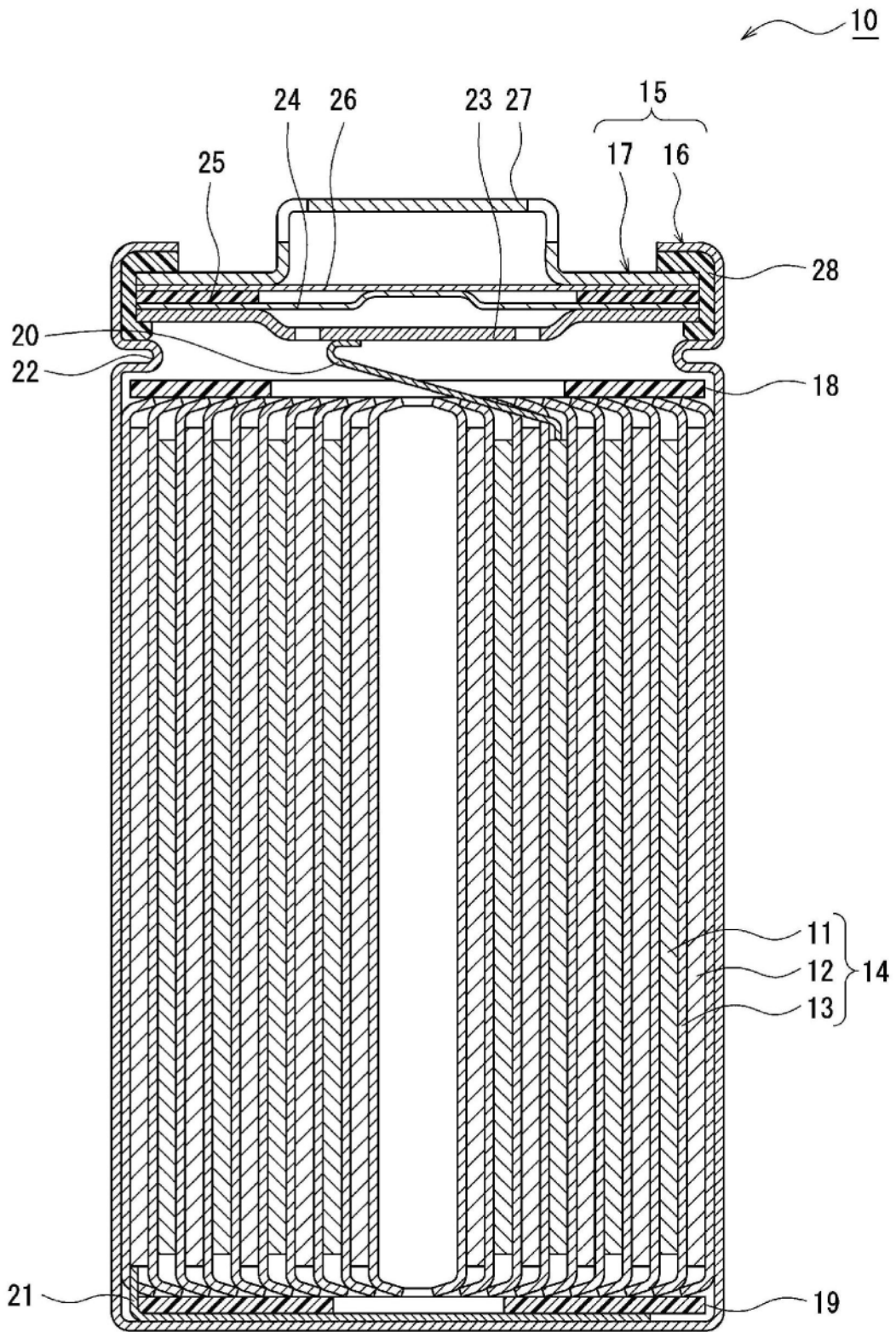


图1