



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108431998 B

(45) 授权公告日 2020.12.15

(21) 申请号 201680072424.6

(22) 申请日 2016.12.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108431998 A

(43) 申请公布日 2018.08.21

(30) 优先权数据
2015-240412 2015.12.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.07

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/005053 2016.12.02

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/098714 JA 2017.06.15

(73) 专利权人 株式会社村田制作所
地址 日本京都

(72) 发明人 松下忠史 秋山友哉 黄木淳史
佐藤隆史 仓塚真树

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240
代理人 玉昌峰 李罡

(51) Int.Cl.
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/525 (2006.01)
H01M 4/505 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2015045719 A1, 2015.04.02
CN 103311481 A, 2013.09.18
US 2015056511 A1, 2015.02.26
US 2014342230 A1, 2014.11.20

审查员 司莉敏

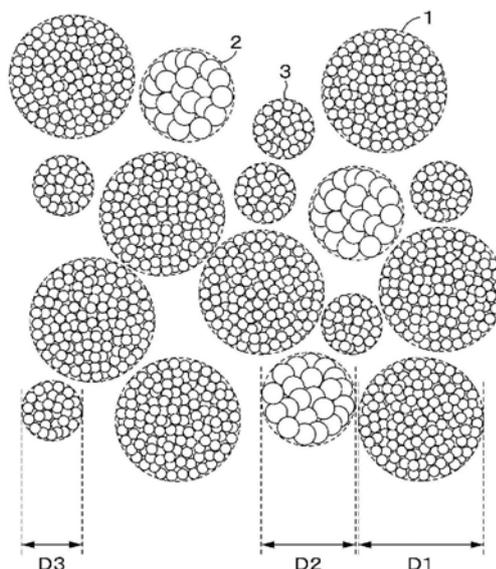
权利要求书3页 说明书24页 附图9页

(54) 发明名称

正极活性物质、正极、电池、电池组、电子设备、机动车辆、蓄电装置及电力系统

(57) 摘要

正极含有第一活性物质粒子、第二活性物质粒子和第三活性物质粒子，第二活性物质粒子是由一次粒子聚集而成的聚集粒子。第一活性物质粒子的平均粒径D1、第二活性物质粒子的平均粒径D2和第三活性物质粒子的平均粒径D3满足D1>D2>D3的关系。第一活性物质粒子的粒子崩解率α1和第三活性物质粒子的粒子崩解率α2为20%以下，且第二活性物质粒子的粒子崩解率β为70%以上。



1. 一种正极, 含有第一活性物质粒子、第二活性物质粒子和第三活性物质粒子, 所述第二活性物质粒子是由一次粒子聚集而成的聚集粒子, 所述第一活性物质粒子的平均粒径D1、所述第二活性物质粒子的平均粒径D2和所述第三活性物质粒子的平均粒径D3满足 $D1 > D2 > D3$ 的关系, 所述第一活性物质粒子的粒子崩解率 α_1 和所述第三活性物质粒子的粒子崩解率 α_2 为20%以下, 且所述第二活性物质粒子的粒子崩解率 β 为70%以上, 所述第一活性物质粒子的平均粒径D1为 $12\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下, 所述第二活性物质粒子的平均粒径D2为 $3\mu\text{m}$ 以上 $12\mu\text{m}$ 以下, 所述第三活性物质粒子的平均粒径D3为 $1\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下, 所述第一活性物质粒子的含量M1相对于所述第一活性物质粒子的含量M1和所述第三活性物质粒子的含量M3的总量的比率、即 $(M1 / (M1 + M3)) \times 100$ 为55vol%以上85vol%以下, 所述第三活性物质粒子的含量M3相对于所述第一活性物质粒子的含量M1和所述第三活性物质粒子的含量M3的总量的比率、即 $(M3 / (M1 + M3)) \times 100$ 为15vol%以上45vol%以下, 所述第二活性物质粒子的含量M2相对于所述第三活性物质粒子的含量M3的比率、即 $(M2 / M3) \times 100$ 为50vol%以下。

2. 根据权利要求1所述的正极, 其中,

所述第一活性物质粒子和所述第三活性物质粒子是由一次粒子聚集而成的聚集粒子。

3. 根据权利要求1所述的正极, 其中,

所述第一活性物质粒子和所述第三活性物质粒子是一次粒子。

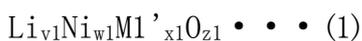
4. 根据权利要求1所述的正极, 其中,

所述第一活性物质粒子和所述第三活性物质粒子的平均压碎强度为300MPa以上,

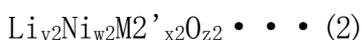
所述第二活性物质粒子的平均压碎强度为100MPa以下。

5. 根据权利要求2所述的正极, 其中,

所述第一活性物质粒子和所述第三活性物质粒子具有由下述式(1)表示的平均组成, 所述第二活性物质粒子具有由下述式(2)表示的平均组成,



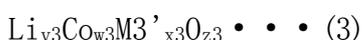
式中, $0 < v1 < 2$ 、 $w1 + x1 \leq 1$ 、 $0.2 \leq w1 \leq 1$ 、 $0 \leq x1 \leq 0.7$ 、 $0 < z1 < 3$, M1'是选自由过渡金属构成的元素组中的至少一种, 该过渡金属包括Co(钴)、Fe(铁)、Mn(锰)、Cu(铜)、Zn(锌)、Al(铝)、Cr(铬)、V(钒)、Ti(钛)、Mg(镁)、Zr(锆),



式中, $0 < v2 < 2$ 、 $w2 + x2 \leq 1$ 、 $0.65 \leq w2 \leq 1$ 、 $0 \leq x2 \leq 0.35$ 、 $0 < z2 < 3$, M2'是选自由过渡金属构成的元素组中的至少一种, 该过渡金属包括Co(钴)、Fe(铁)、Mn(锰)、Cu(铜)、Zn(锌)、Al(铝)、Cr(铬)、V(钒)、Ti(钛)、Mg(镁)、Zr(锆)。

6. 根据权利要求3所述的正极, 其中,

所述第一活性物质粒子和所述第三活性物质粒子具有由下述式(3)表示的平均组成, 所述第二活性物质粒子具有由下述式(4)表示的平均组成,



式中, $0 < v3 < 2$ 、 $w3 + x3 \leq 1$ 、 $0.8 \leq w3 \leq 1$ 、 $0 \leq x3 \leq 0.2$ 、 $0 < z3 < 3$, M3'是选自由过渡金属构成的元素组中的至少一种, 该过渡金属包括Ni(镍)、Fe(铁)、Mn(锰)、Cu(铜)、Zn(锌)、Al

(铝)、Cr(铬)、V(钒)、Ti(钛)、Mg(镁)、Zr(锆),



式中, $0 < v4 < 2$ 、 $w4 + x4 \leq 1$ 、 $0.65 \leq w4 \leq 1$ 、 $0 \leq x4 \leq 0.35$ 、 $0 < z4 < 3$, M4' 是选自由过渡金属构成的元素组中的至少一种, 该过渡金属包括Co(钴)、Fe(铁)、Mn(锰)、Cu(铜)、Zn(锌)、Al(铝)、Cr(铬)、V(钒)、Ti(钛)、Mg(镁)、Zr(锆)。

7. 一种正极活性物质, 含有第一活性物质粒子、第二活性物质粒子和第三活性物质粒子,

所述第二活性物质粒子是由一次粒子聚集而成的聚集粒子,

所述第一活性物质粒子的平均粒径D1、所述第二活性物质粒子的平均粒径D2和所述第三活性物质粒子的平均粒径D3满足 $D1 > D2 > D3$ 的关系,

所述第一活性物质粒子的粒子崩解率 α_1 和所述第三活性物质粒子的粒子崩解率 α_2 为20%以下, 且所述第二活性物质粒子的粒子崩解率 β 为70%以上,

所述第一活性物质粒子的平均粒径D1为12 μm 以上25 μm 以下,

所述第二活性物质粒子的平均粒径D2为3 μm 以上12 μm 以下,

所述第三活性物质粒子的平均粒径D3为1 μm 以上6 μm 以下,

所述第一活性物质粒子的含量M1相对于所述第一活性物质粒子的含量M1和所述第三活性物质粒子的含量M3的总量的比率、即 $(M1 / (M1 + M3)) \times 100$ 为55vol%以上85vol%以下,

所述第三活性物质粒子的含量M3相对于所述第一活性物质粒子的含量M1和所述第三活性物质粒子的含量M3的总量的比率、即 $(M3 / (M1 + M3)) \times 100$ 为15vol%以上45vol%以下,

所述第二活性物质粒子的含量M2相对于所述第三活性物质粒子的含量M3的比率、即 $(M2 / M3) \times 100$ 为50vol%以下。

8. 一种电池, 包括:

权利要求1所述的正极;

负极; 以及

电解质。

9. 一种电池组, 包括:

权利要求8所述的电池; 以及

控制所述电池的控制部。

10. 一种电子设备, 包括权利要求8所述的电池,

所述电子设备接收来自所述电池的电力供应。

11. 一种机动车辆, 包括:

权利要求8所述的电池;

转换装置, 接收来自所述电池的电力供应并转换成车辆的驱动力; 以及

控制装置, 基于与所述电池有关的信息执行与车辆控制有关的信息处理。

12. 一种蓄电装置, 包括权利要求8所述的电池,

所述蓄电装置向与所述电池连接的电子设备供应电力。

13. 根据权利要求12所述的蓄电装置, 其中,

所述蓄电装置包括电力信息控制装置, 所述电力信息控制装置经由网络与所述蓄电装置以外的设备之间收发信号,

所述蓄电装置基于由所述电力信息控制装置接收到的信息,执行所述电池的充放电控制。

14. 一种电力系统,包括权利要求8所述的电池,所述电力系统接收来自所述电池的电力供应。

15. 根据权利要求14所述的电力系统,其中,电力从发电装置或电力网供应给所述电池。

正极活性物质、正极、电池、电池组、电子设备、机动车辆、蓄电装置及电力系统

技术领域

[0001] 本技术涉及正极活性物质、正极、电池、电池组、电子设备、机动车辆、蓄电装置及电力系统。

背景技术

[0002] 由于锂离子二次电池等非水电解质二次电池与传统的水溶液电解液二次电池铅电池或镍镉电池相比具有更高的能量密度,因此,期望值越来越大,市场正在显著增长。特别是近年来,由于非水电解质二次电池的轻量且高能量密度的特性适合用于电动汽车和混合动力电动汽车,因此,技术领域正在积极进行用于改善非水电解质二次电池的特性的研究。

[0003] 例如,研究了使用多种电极活性物质的混合物作为非水电解质二次电池的电极活性物质。专利文献1记载有通过混合具有三种或更多种不同粒径的石墨粒子而得的石墨混合粒子。专利文献2记载有其中混合有三种或更多种彼此不同尺寸的尖晶石型锂锰氧化物粒子的正极活性材料。专利文献3记载有三种粒径不同的储氢合金粉末。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2014-67680号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2013-214493号公报

[0008] 专利文献3:日本特开平11-213995号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的技术问题

[0010] 本技术的目的在于提供一种能够提供提高正极中的活性物质的体积密度的正极活性物质、正极、包括该正极的电池、电池组、电子设备、机动车辆、蓄电装置及电力系统。

[0011] 解决技术问题的手段

[0012] 为了解决上述问题,本技术的正极包括第一活性物质粒子、第二活性物质粒子和第三活性物质粒子,第二活性物质粒子是由一次粒子聚集而成的聚集粒子,第一活性物质粒子的平均粒径 D_1 、第二活性物质粒子的平均粒径 D_2 和第三活性物质粒子的平均粒径 D_3 满足 $D_1 > D_2 > D_3$ 的关系,第一活性物质粒子的粒子崩解率 α 和第三活性物质粒子的粒子崩解率 α_2 为20%以下,且第二活性物质粒子的粒子崩解率 β 为70%以上。

[0013] 本技术的正极活性物质包括第一活性物质粒子、第二活性物质粒子和第三活性物质粒子,第二活性物质粒子是由一次粒子聚集而成的聚集粒子,第一活性物质粒子的平均粒径 D_1 、第二活性物质粒子的平均粒径 D_2 和第三活性物质粒子的平均粒径 D_3 满足 $D_1 > D_2 > D_3$ 的关系,第一活性物质粒子的粒子崩解率 α 和第三活性物质粒子的粒子崩解率 α_2 为20%以下,且第二活性物质粒子的粒子崩解率 β 为70%以上。

- [0014] 本技术的电池、电池组、电子设备、电动车辆、蓄电装置及电力系统包括上述正极。
[0015] 发明效果
[0016] 如上所述,根据本技术,能够提高正极中的活性物质的体积密度。

附图说明

- [0017] 图1是示出本技术的第一实施方式的正极活性物质的一种构成的示意图。
[0018] 图2的A是示出未因压制而崩解的正极活性物质粒子的一个例子的剖视图。图2的B是示出通过压制而崩解的正极活性物质粒子的一个例子的剖视图。
[0019] 图3的A是示出压制前的正极活性物质的状态的一个例子的示意图。图3的B是示出压制后的正极活性物质的状态的一个例子的示意图。
[0020] 图4是示出本技术的第二实施方式的非水电解质二次电池的一种构成例的剖视图。
[0021] 图5是将图4所示的卷绕电极体的一部分放大并示出的剖视图。
[0022] 图6是示出本技术的第三实施方式的非水电解质二次电池的一种构成例的分解立体图。
[0023] 图7是沿图6的VII-VII线的卷绕电极体的剖视图。
[0024] 图8是示出本技术的第四实施方式的电池组及电子设备的一种构成例的框图。
[0025] 图9是示出本技术的第五实施方式的蓄电系统的一种构成例的示意图。
[0026] 图10是示出本技术的第六实施方式的电动车辆的一种构成的示意图。

具体实施方式

- [0027] 将按以下顺序对本技术的实施方式进行说明:
[0028] 1第一实施方式(正极活性物质的示例)
[0029] 2第二实施方式(圆柱形电池的示例)
[0030] 3第三实施方式(层压膜型电池的示例)
[0031] 4第四实施方式(电池组和电子设备的示例)
[0032] 5第五实施方式(蓄电系统的示例)
[0033] 6第六实施方式(电动车辆的示例)
[0034] <1第一实施方式>
[0035] [正极活性物质的构成]
[0036] 如图1所示,本技术的第一实施方式的正极活性物质包含:第一活性物质粒子1、第二活性物质粒子2和第三活性物质粒子3。第一正极活性物质粒子1的平均粒径 $D1$ 、第二正极活性物质粒子2的平均粒径 $D2$ 和第三正极活性物质粒子3的平均粒径 $D3$ 满足 $D1 > D2 > D3$ 的关系。以下,将第一正极活性物质粒子1、第二正极活性物质粒子2和第三正极活性物质粒子3分别称为大粒子1、中粒子2和小粒子3。而且,在不区分大粒子1、中粒子2和小粒子3时,将其简称为活性物质粒子。而且,如图2的A和图2的B所示,有时,会改变附图标记而将其中产生裂纹1C的大粒子1表示为大粒子1A、1B,将产生裂纹2C的中粒子2表示为中粒子2A,将破裂的中粒子2表示为中粒子2B,将产生裂纹3C的小粒子3表示为小粒子3A、3B。
[0037] 大粒子1、中粒子2和小粒子3都是由一次粒子聚集的聚集粒子。构成中粒子2的一

次粒子的平均粒径优选大于构成大粒子1和小粒子3的一次粒子的平均粒径。这是由于能够使中粒子2的平均压碎强度比大粒子1和小粒子3的平均压碎强度低,即,能够使中粒子2的粒子崩解率 β 比大粒子1的粒子崩解率 α_1 和小粒子3的粒子崩解率 α_2 更高的缘故。构成大粒子1和小粒子3的一次粒子的平均粒径例如为500nm以下。构成中粒子2的一次粒子的平均粒径例如大于500nm。另外,构成大粒子1和小粒子3的一次粒子的平均粒径可以彼此不同。

[0038] 大粒子1和小粒子3大致呈球形。中粒子2也可以具有大致球形,但由于大多数中粒子2在制备正极时被压制而崩解,因此,不特别限于球形,可以采用各种形状。例如,中粒子2可以是大致椭圆形、多面体形或不规则形状等。

[0039] (粒子崩解率)

[0040] 大粒子1的粒子崩解率 α_1 和小粒子3的粒子崩解率 α_2 为20%以下。如果大粒子1的粒子崩解率 α_1 和小粒子3的粒子崩解率 α_2 之中的任一方或两者均超过20%,则在使用该正极活性物质制备正极时,正极活性物质和电解液的反应性等较大,因此,有可能导致正极活性物质层中的成膜频繁,电池的输出降低,循环变差等。另外,如果大粒子1的粒子崩解率 α_1 和小粒子3的粒子崩解率 α_2 之中的任一方或两者均超过20%,则在涂布含有该正极活性物质的正极合剂浆料并干燥时,大粒子1和小粒子3难以形成六方最密堆积结构或具有近似于其的构造的粒子排列。因此,即使在干燥后通过压制而压缩正极,也可能难以提高正极中的活性物质的体积密度(以下简称为“正极体积密度”)。

[0041] 中粒子2的粒子崩解率 β 为70%以上。如果中粒子2的粒子崩解率 β 不足70%,则在涂布含有该正极活性物质的正极合剂浆料并干燥时,崩解的中粒子2的个数少,有可能难以充分填充正极活性物质层内的空隙,导致正极的体积密度降低。

[0042] (粒子崩解率的测量方法)

[0043] 大粒子1的粒子崩解率 α_1 通过以下方式求出。首先,使用正极活性物质制备正极。稍后将描述制备正极的方法。接着,使用日立制造的离子铣削系统E-3500制备正极的横截面,使用日立高新技术公司制造的扫描电子显微镜(以下称为“SEM”),拍摄该横截面SEM图像。然后,使用图像解析软件,从横截面SEM图像中随机地选出10个大粒子1,从这些大粒子1中,求出确认为崩解的粒子的数量(具体而言,求出在SEM图像中观察到的在表面上确认崩解的粒子)。接着,对10张横截面SEM图像进行上述崩解的大粒子1的数量的确认处理,求出(10×10)个大粒子1中,已确认崩解的大粒子1的比例 $(N/100) \times 100$,其中,N是已确定崩解的大粒子1的个数),作为粒子崩解率 α_1 。另外,小粒子3的粒子崩解率 α_2 和中粒子2的粒子崩解率 β 也如上述大粒子1的粒子崩解率 α_1 同样求出。

[0044] 这里使用的术语“崩解”是指(1)在SEM图像中观察到活性物质粒子完全因裂纹而分裂成两个或更多的状态(参见图2的B中的“产生裂纹1C的大粒子1B”、“产生裂纹3C的小粒子3B”),或(2)在SEM图像上观察到活性物质粒子崩解,构成活性物质粒子的一次粒子之间空隙增多的状态(参见图2的B中的“崩解后的中粒子2B”)。但是,在SEM图像中,虽然在活性物质粒子中观察到裂纹,但崩解并不包括活性物质粒子未因裂纹而破裂为两个以上的状态(参见图2的A中的“产生裂纹1C的大粒子1A”、“产生裂纹2C的中粒子2A”、“产生裂纹3C的小粒子3A”)。

[0045] 另外,在第一实施方式中,调整大粒子1、中粒子2和小粒子3的凝集状态,使得通过正极压制而崩解的大粒子1和小粒子3成为通常(1)的状态,而通过正极压制而崩解的中粒

子2成为通常(2)的状态。

[0046] (平均粒径)

[0047] 优选大粒子1的平均粒径D1为12 μm 以上25 μm 以下,小粒子3的平均粒径D3为1 μm 以上6 μm 以下。如果大粒子1的平均粒径D1和小粒子3的平均粒径D3在上述范围内,则在涂布包含该正极活性物质的正极合剂浆料并干燥时,由于大粒子1和中粒子2可以容易地形成六方最密堆积结构或与其接近的结构,因此,正极的体积密度提高。

[0048] 中粒子2的平均粒径D2优选为3 μm 以上12 μm 以下。如果中粒子2的平均粒径D2超过12 μm ,则在涂布含有该正极活性物质的正极合剂浆料并干燥时,中粒子2难以进入大粒子1和小粒子3之间的间隙,因此,有可能难以提高正极的体积密度。另一方面,如果中粒子2的平均粒径D2不足3 μm ,则在涂布含有该正极活性物质的正极合剂浆料并干燥之后,即使中粒子2因压制而崩解,也可能难以有效地填充大粒子1和小粒子3之间的间隙。另外,在制备含有该正极活性物质的正极合剂浆料时,由于需要大量的粘合剂,电池特性也可能变差。

[0049] (平均粒径的测量方法)

[0050] 大粒子1的平均粒径D1以下述方式求出。首先,使用日立高新技术公司制造的SEM拍摄正极活性物质的SEM图像。然后,使用图像分析软件,从SEM图像中随机地选出10个大粒子1,求出这些大粒子1各自的面积(在SEM图像上从一个方向观察大粒子1时的面积)。接下来,假设大粒子1是球形,通过以下算式求出粒径(直径):

$$[0051] \quad R = 2 \times (S/\pi)^{1/2}$$

[0052] 其中,S是从一个方向观察大粒子1时的面积。

[0053] 对10张SEM图像进行求出上述大粒子1的粒径的处理,并将所得(10 \times 10)个大粒子1的粒径简单地平均(算术平均),从而求得大粒子1的平均粒径D1。另外,中粒子2的平均粒径D2和小粒子3的平均粒径D3和上述大粒子1的平均粒径D1同样地求得。

[0054] 另外,在测量平均粒径时,SEM图像中的大粒子1、中粒子2和小粒子3按如下方式区分。由于大粒子1和小粒子3大小明显不同,因此,可以容易地在SEM图像中区分两者。另一方面,大粒子1和中粒子2能够基于(1)活性物质粒子的大小、(2)活性物质粒子的崩解性、以及(3)构成活性物质粒子(聚集粒子)的一次粒子的大小等来识别。而且,中粒子2和小粒子3也可以基于上述(1)至(3)等来识别。

[0055] (大粒子和小粒子的混合比)

[0056] 大粒子1的含量M1相对于大粒子1的含量M1和小粒子3的含量M3的总量的比率R1(= $(M1/(M1+M3)) \times 100$)为55体积%以上85体积%以下,小粒子3的含量M3相对于大粒子1的含量M1和小粒子3的含量M3的总量的比率R2(= $M3/(M1+M3) \times 100$)优选为15%以上45体积%以下。如果比率R1、R2脱离上述范围,则在涂布含有该正极活性物质的正极合剂浆料并干燥时,大粒子1和小粒子3难以成为具有六方最密堆积结构或与其接近的结构的二次粒子排列。因此,即使正极在干燥后通过压制而压缩,也可能难以提高正极的体积密度。

[0057] (大粒子和小粒子的混合比的计算方法)

[0058] 比率R1和R2通过下述方式求得。首先,与“平均粒径的测量方法”同样地,求出大粒子1的平均粒径D1和小粒子3的平均粒径D3。接下来,假定以求出的平均粒径D1作为粒径的真球形大粒子1和以求出的平均粒径D3作为粒径的真球形小粒子3被以六方最密堆积方式填充,通过几何填充计算来求得大粒子1的含量M1和小粒子3的含量M3。接下来,使用这些含

量M1和M3来求出比率R1和R2。

[0059] (中粒子和小粒子的混合比)

[0060] 中粒子2的含量M2相对于小粒子3的含量M3的比率R3(= (M2/M3) × 100) 优选为50vol%以下。如果比率R3超过50vol%，则在涂布含有该正极活性物质的正极合剂浆料并干燥时，会形成小粒子3存在于由大粒子1和中粒子2形成的间隙之中的状态。因此，即使在干燥后对正极压制并压缩，小粒子3也难以紧密堆积在由大粒子1和中粒子2形成的间隙之中，其结果是，有可能难以提高正极的体积密度。

[0061] (中粒子和小粒子的混合比的测量方法)

[0062] 比率R3通过下述方式求得。首先，和“平均粒径的测量方法”同样，从SEM图像中随机选出10个中粒子2，求出这些中粒子2各自的面积(在SEM图像上从一个方向观察中粒子2时的面积)。接下来，对10张SEM图像进行求出上述粒径的处理，求出(10×10)个中粒子2各自的面积。接下来，以和求出上述中粒子2的面积同样的方式，求出(10×10)个小粒子3各自的面积。接下来，使用已求得的中粒子2和小粒子3的面积，并假设中粒子2和小粒子3是球形，求出比率R3。

[0063] (平均压碎强度)

[0064] 大粒子1和小粒子3的平均压碎强度是用作衡量粒子崩解率 α_1 和 α_2 的物性值，优选为300MPa以上。如果大粒子1和小粒子3的平均压碎强度不足300MPa，则大粒子1的粒子崩解率 α_1 和小粒子3的粒子崩解率 α_2 会变得过高，因而有可能超出上述粒子崩解率 α_1 、 α_2 的范围。

[0065] 中粒子2的平均压碎强度是衡量粒子崩解率 β 的物性值，优选为100MPa以下。如果中粒子2的平均压碎强度超过100MPa，则中粒子2的粒子崩解率 β 会变得过低，有可能超出上述粒子崩解率 β 的范围。

[0066] (平均压碎强度的测量方法)

[0067] 大粒子1的平均压碎强度以下述方式求出。选出100个在上述大粒子1的平均粒径D1的范围内的二次粒子，使用岛津制作所制造的微压缩测试仪MCT510，分别逐个地测量该二次粒子的粒子破坏强度，对得到的破坏强度简单地进行平均(算术平均)，求出平均压碎强度。另外，中粒子2的平均压碎强度和小粒子3的平均压碎强度，也采用和上述大粒子1的平均压碎强度同样的方式求出。

[0068] (活性物质的组成)

[0069] 构成大粒子1、中粒子2和小粒子3的一次粒子含有能够吸留和释放电极反应物质锂的正极活性物质。为了提高能量密度，能够吸留和释放锂的正极活性物质优选含有锂和过渡金属元素和氧(O)的含锂化合物。这种含锂化合物，优选具有层状岩盐型结构的锂复合氧化物。锂复合氧化物更优选含有Ni作为过渡金属的物质。作为含有Ni的锂复合氧化物，可以举例如含有锂、镍、钴、锰和氧的锂复合氧化物(以下称为“NCM”)、含有锂、镍、钴、铝和氧的锂复合氧化物(以下称为“NCA”)等，优选使用NCA。这是由于能够特别提高正极的体积密度。

[0070] 优选大粒子1和小粒子3具有由下式(1)表示的平均组成：

[0071]
$$\text{Li}_{v1}\text{Ni}_{w1}\text{M1}'_{x1}\text{O}_{z1}\cdots (1)$$

[0072] (式中， $0 < v1 < 2$ 、 $w1 + x1 \leq 1$ 、 $0.2 \leq w1 \leq 1$ 、 $0 \leq x1 \leq 0.7$ 、 $0 < z1 < 3$ 、M1'是选自Co

(钴)、Fe(铁)、Mn(锰)、Cu(铜)、Zn(锌)、Al(铝)、Cr(铬)、V(钒)、Ti(钛)、Mg(镁)、Zr(锆)等过渡金属构成的元素组中的至少有一种以上。

[0073] 优选中粒子2具有由下式(2)表示的平均组成:



[0075] (式中, $0 < v2 < 2$ 、 $w2 + x2 \leq 1$ 、 $0.65 \leq w2 \leq 1$ 、 $0 \leq x2 \leq 0.35$ 、 $0 < z2 < 3$ 、 M'_2 是选自自由Co(钴)、Fe(铁)、Mn(锰)、Cu(铜)、Zn(锌)、Al(铝)、Cr(铬)、V(钒)、Ti(钛)、Mg(镁)、Zr(锆)等过渡金属构成的元素组中的至少一种以上。

[0076] [正极的制作方法]

[0077] 在下文中,参照图3的A和图3的B,对使用上述正极活性物质制作正极的方法的实例进行说明。

[0078] 首先,例如,通过混合上述正极活性物质、导电剂和粘合剂来制备正极合剂,并将该正极合剂分散在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等溶剂中,制作糊状的正极合剂浆料。接下来,如图3的A所示,将该正极合剂浆料21C涂覆到正极集电体21A上,并将溶剂干燥。此时,大粒子1和小粒子3具有排列成六方最密堆积结构或接近其的结构倾向。另一方面,中粒子2具有排列在以这种方式设置的大粒子1和小粒子3之间的间隙中的倾向。

[0079] 接着,通过辊压机等将干燥的正极合剂浆料21C压缩,形成正极活性物质层。这时,线性压力例如是10kN/cm。由此,如图3的B所示,包含在正极合剂浆料21C中的大粒子1和小粒子3稍微变形,但保持大致球形。如上所述,由于大粒子1的粒子崩解率 α_1 和小粒子3的粒子崩解率 α_2 低至20%以下,因此,大多数大粒子1和小粒子3不崩解,除了略微变形之外,大粒子1和小粒子3几乎与压制前相同(参见图2的A)。在少量崩解的大粒子1和小粒子3中,由于产生裂纹,大粒子1和小粒子3完全破裂成两个或更多个,但基本保持压制前的形状(参见图2的B)。另一方面,如上所述,由于中粒子2的粒子崩解率 β 高达70%以上,因此,大部分中粒子2破裂并崩解,填充了大粒子1与小粒子3之间的间隙(见图2的B)。少量未崩解的中粒子2除了稍微变形之外,与压制前的状态大致相同(参照图2的A)。由此,得到期望的正极21。

[0080] [效果]

[0081] 第一实施方式的正极活性物质包括大粒子1、中粒子2和小粒子3。中粒子2是由一次粒子聚集而成的聚集粒子,大粒子1的平均粒径 D_1 、中粒子2的平均粒径 D_2 和小粒子3的平均粒径 D_3 满足 $D_1 > D_2 > D_3$ 的关系。大粒子1的粒子崩解率 α_1 和小粒子3的粒子崩解率 α_2 为20%以下,并且中粒子2的粒子崩解率 β 为70%以上。当压制具有这种结构的正极活性物质以制备正极时,大粒子1和小粒子3容易以紧密堆积结构或与其接近的结构排列。而且,大多数中粒子2因压制而破裂并崩解,并填充大粒子1和小粒子3之间的间隙。因此,能够提高正极的体积密度。当使用该正极制造电池时,能够使电池高容量化。

[0082] 作为提高正极的体积密度的方法,通常已知有提高压制时的压制压力的方法、以及反复多次压制的方法。然而,当使用这些机械方法时,可能集电体会发生箔破裂,正极产生翘曲。因此,在该方法中,需要以正极本身易于压碎的方式进行设计。另一方面,在第一实施方式中,使用包含平均粒径不同的大粒子1、中粒子2和小粒子3的正电极活性物质,并将大粒子1和小粒子3以最密填充或近似于其的状态填充在正极内。另外,在压制时,使超过一定百分比的中粒子2崩解,并使用崩解的中粒子2填充存在于正极内的空隙部分。由此,能够提高正极的体积密度。因此,能够抑制集电体的箔破裂和正极的翘曲。

[0083] [变形例]

[0084] 在第一实施方式中,对大粒子、中粒子和小粒子是由一次粒子聚集的聚集粒子的情况进行了说明,但本技术不限于该示例。例如,大粒子和中粒子可以是作为非聚集粒子的一次粒子,中粒子也可以是由一次粒子聚集的聚集粒子。

[0085] 当大粒子和小粒子是一次粒子时,优选大粒子和小粒子具有由下式(3)表示的平均组成:

[0086] $Li_{v3}Co_{w3}M3'_{x3}O_{z3} \cdot \cdot \cdot$ (3)

[0087] (式中, $0 < v3 < 2$ 、 $w3 + x3 \leq 1$ 、 $0.8 \leq w3 \leq 1$ 、 $0 \leq x3 \leq 0.2$ 、 $0 < z3 < 3$,M3'是选自由Ni(镍)、Fe(铁)、Mn(锰)、Cu(铜)、Zn(锌)、Al(铝)、Cr(铬)、V(钒)、Ti(钛)、Mg(镁)、Zr(锆)等过渡金属构成的元素组中的至少一种以上。

[0088] 当中粒子是聚集粒子时,优选中粒子具有由下式(4)表示的平均组成:

[0089] $Li_{v4}Ni_{w4}M4'_{x4}O_{z4} \cdot \cdot \cdot$ (4)

[0090] (式中, $0 < v4 < 2$ 、 $w4 + x4 \leq 1$ 、 $0.65 \leq w4 \leq 1$ 、 $0 \leq x4 \leq 0.35$ 、 $0 < z4 < 3$,M4'是选自由Co(钴)、Fe(铁)、Mn(锰)、Cu(铜)、Zn(锌)、Al(铝)、Cr(铬)、V(钒)、Ti(钛)、Mg(镁)、Zr(锆)等过渡金属构成的元素组中的至少一种以上。

[0091] 另外,在本变形例的正极活性物质中,在SEM图像中,如下所示识别大粒子1、中粒子2和小粒子3。由于大粒子1和小粒子3的尺寸明显不同,因而在SEM图像中可以容易地识别两者。另一方面,大粒子1和中粒子2可以基于(1)活性物质粒子的大小、(2)活性物质粒子的崩解性、(3)构成活性物质粒子(聚集粒子)的一次粒子的大小、以及(4)活性物质粒子是否为聚集粒子等来识别。并且,中粒子2和小粒子3页可以基于上述(1)至(4)等来识别。

[0092] <第二实施方式>

[0093] 在第二实施方式中,对包括含有上述第一实施方式的正极活性物质的正极的非水电解质二次电池进行说明。

[0094] [电池的构成]

[0095] 以下,参照图4,对本技术的第二实施方式的非水电解质二次电池的一个构成例进行说明。该非水电解质二次电池例如是所谓的锂离子二次电池,其中负极的容量由电极反应物质锂(Li)的吸留和释放所引起的容量成分来表示。该非水电解质二次电池为所谓的圆筒型,具有卷绕电极体20,其由一对带状的正极21和带状的负极22经由隔膜23层叠在大致中空圆柱状的电池壳11的内部并卷绕而成。电池壳11由镀有镍(Ni)的铁(Fe)制成,其一端封闭而另一端开口。作为电解质的电解液被注入到电池壳11的内部,并使电解液浸泡正极21、负极22和隔膜23。一对绝缘板12、13垂直于卷绕的圆周表面而设置以夹住卷绕电极体20。

[0096] 在电池壳11的开口端处,借助密封垫圈17通过填缝密封而安装有电池盖14、设置在电池盖14内部的安全阀机构15和热敏电阻元件(正温度系数;PTC元件)16。由此,电池壳11的内部被密封。电池盖14由例如与电池壳11相同的材料构成。安全阀机构15与电池盖14电连接,在由于内部短路或从外部加热等而使得电池的内压达到一定值以上时,盘状板15A反转,并切断电池盖14和卷绕电极体20的电连接。密封垫圈17例如由绝缘材料构成,表面涂布有沥青。

[0097] 卷绕电极体20的中心插入有例如中心销24。由铝(Al)等制成的正极引线25连接到

卷绕电极体20的正极21,由镍等制成的负极引线26连接到负极22。正极引线25焊接到安全阀机构15而与电池盖14电连接,负极引线26焊接到电池壳11并与其电连接。

[0098] 以下,参照图5依次对构成非水电解质二次电池的正极21、负极22、隔膜23和电解液进行说明。

[0099] (正极)

[0100] 正极21具有例如在正极集电体21A的两个表面上设置正极活性物质层21B的构造。尽管未图示出,但可以将正极活性物质层21B仅设置在正极集电体21A的一个表面上。正极集电体21A由例如铝箔、镍箔或不锈钢箔等金属箔制成。正极活性物质层21B例如含有能够吸留和释放电极反应物质锂的正极活性物质。正极活性物质层21B可以根据需要进一步含有添加剂。添加剂例如可以使用导电剂和粘合剂中的至少一种。

[0101] (正极活性物质)

[0102] 正极活性物质是第一实施方式的正极活性物质。当观察正极21的截面SEM图像时,在压制后的正极21中,未因压制而崩解的大粒子1、中粒子2和小粒子3通常处于以下状态。

[0103] 未因压制而崩解的大粒子1:没有确认到产生裂纹,且确认到形状几乎与压制前相同(例如,近似球形),或确认到产生裂纹的状态,但大粒子1没有因该裂纹而破裂成两个或两个以上,保持着与压制前相同的形状(例如,近似球形)的状态(参见图2的A中的“未产生裂纹1C的大粒子1”“产生裂纹1C的大粒子1A”)。

[0104] 未因压制而崩解的中粒子2:与未因压制而崩解的大粒子1相同的状态(参见图2的A中的“未产生裂纹2C的中粒子2”、“产生裂纹2C的中粒子2A”)

[0105] 未因压制而崩解的小粒子3:与未因压制而崩解的大粒子1同样的状态(参见图2的A中的“未产生裂纹3C的小粒子3”、“产生裂纹3C的小粒子3A”)

[0106] 另外,正极21中的大粒子1的平均粒径D1、中粒子2的平均粒径D2和小粒子3的平均粒径D3在压制前后基本相同。

[0107] 另一方面,在对压制后的正极21的截面SEM图像进行观察的情况下,在压制后的正极21中,因压制而崩解的大粒子1、中粒子2和小粒子3通常处于以下状态。

[0108] 因压制而崩解的大粒子1:由于产生裂纹,大粒子1完全破裂成两个或更多,但处于几乎保持压制前的形状(参见图2的B中的“产生裂纹1C的大粒子1B”)的状态

[0109] 因压制而崩解的中粒子2:成为中粒子2破碎,且在构成中粒子2的一次粒子之间空隙增多的状态(参见图2的B中的“因崩解而破碎的中粒子2B”)

[0110] 因压制而崩解的小粒子3:和未因压制而崩解的大粒子1同样的状态(参见图2的B中的“产生裂纹3C的小粒子3B”)

[0111] (从崩解后的粒子中识别崩解前的粒子的识别方法)

[0112] 即使大粒子1和小粒子3崩解,如上所述,由于在压制前后粒子形状基本保持不变,因此,关于大粒子1和小粒子3,能够通过目测区分压制后的正极21的截面SEM图像所包含的崩解粒子在崩解前是大粒子1还是小粒子3。另一方面,如上所述,由于中粒子2崩解后会破碎,因此,关于中粒子2,难以通过目测区分压制后的正极21的截面SEM像所包含的崩解粒子是否是崩解前的中粒子2,但可以通过以下方法推断。

[0113] 首先,使用日立制造的离子铣削系统E-3500制备正极21的截面,并使用由日立高新技术公司制造的SEM拍摄该截面SEM图像。之后,使用图像分析软件,将破碎的粒子碎片的

面积相加,求出崩解前的粒子的面积S。接下来,假设二次粒子是球形的,则由以下表达式求出粒径(直径)R:

$$[0114] \quad R=2 \times (S/\pi)^{1/2}$$

[0115] 接着,对于10张SEM图像进行求出上述粒径的处理,将得到的(10×10)个二次粒子的粒径简单地进行平均(算术平均),求出二次粒子的平均粒径。接着,确认所得的二次粒子的平均粒径是否在上述中粒子2的平均粒径D2的范围内:3μm以上且12μm以下。如果能够确认求出的二次粒子的平均粒径在该平均粒径D2的范围内,则推断截面SEM图像所包含的崩解粒子为崩解前的中粒子2。

[0116] 粒子崩解率、平均粒径、比率R1、R2(大粒子与小粒子的混合比)和比率R3(中粒子与小粒子的混合比)的数值范围和上述第一实施方式相同。粒子崩解率、平均粒径以及比率R1、R2和R3可以通过以下方式,使用压制后的正极21中所含的大粒子、中粒子和小粒子求出。

[0117] (粒子崩解率的测量方法)

[0118] 压制后的正极21中的大粒子的粒子崩解率α1通过下述方式求出。首先,使用日立制造的离子铣削系统E-3500制备正极21的截面,并使用日立高新技术公司制造的SEM来拍摄该截面SEM图像。除了使用如此拍摄的截面SEM图像之外,和第一实施方式同样地求出大粒子1的粒子崩解率α1。另外,小粒子3的粒子崩解率α2和中粒子2的粒子崩解率β也可以和上述大粒子1的粒子崩解率α1同样地求出。

[0119] (平均粒径和比率R1、R2和R3的测量方法)

[0120] 平均粒径和比率R1、R2、R3的计算,除了使用和上述“粒子崩解率测量方法”同样形成的截面SEM图像以外,还可以采用和第一实施方式同样的方法求出。但是,在求出中粒子2的面积时,如果在所拍摄的截面SEM图像中存在未崩解的中粒子2,则使用该中粒子2求出中粒子2的面积。另一方面,在所拍摄的截面SEM图像中不存在未崩解的中粒子2时,如上述“从崩解后的粒子识别崩解前的粒子的识别方法”所述,将破碎的粒子片的面积相加,以求出崩解前的中粒子2的面积。另外,崩解粒子在崩解前是否是中粒子2,可以根据上述“从崩解后的粒子识别崩解前的粒子的识别方法”来推测。

[0121] (正极的体积密度)

[0122] 优选的正极21的体积密度,根据构成大粒子、中粒子和小粒子的正极活性物质的种类而不同。例如,在大粒子、中粒子和小粒子含有NCA的情况下,优选正极21的体积密度为3.65g/cm³以上。另外,在大粒子和小粒子含有NCM,中粒子含有NCA的情况下,优选正极21的体积密度为3.45g/cm³以上。在大粒子和小粒子含有氧化锂钴(LiCoO₂,下文中称为“LCO”),且中粒子含有NCA时,优选正极21的体积密度为3.80g/cm³以上。

[0123] (体积密度的测量方法)

[0124] 正极21的体积密度,可以在组装成电池之前从压制的正极21求出,或者可以通过拆卸电池从取出的正极21求出。但是,在使用拆卸电池后的正极21测量体积密度时,在将拆卸前的电池放电至2.5V之后,再使用拆卸电池后取出的正极21。

[0125] (粘合剂)

[0126] 粘合剂可以使用例如:聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯腈(PAN)、丁苯橡胶(SBR)和羧甲基纤维素(CMC)等树脂材料以及选自以这些树脂材料为主体的共聚

物等中的至少一种。

[0127] (导电剂)

[0128] 导电剂可以举例如石墨、碳黑、科琴黑等碳材料,混合使用其中的一种或两种以上。除了碳材料之外,还可以使用金属材料或导电性高分子材料等,只要是具有导电性的材料即可。

[0129] (负极)

[0130] 负极22具有例如在负极集电体22A的双面上设置负极活性物质层22B的构造。尽管未图示出,但负极活性物质层22B可以仅设置在负极集电体22A的一个表面上。负极集电体22a由例如铜箔、镍箔或不锈钢箔等金属箔构成。

[0131] 负极活性物质层22B含有能够吸留和释放锂的一种或两种以上的负极活性物质。负极活性物质层22B可根据需要进一步含有粘合剂和导电剂等添加剂。

[0132] 另外,在该非水电解质二次电池中,负极54或负极活性物质的电化学当量大于正极21的电化学当量,理论上优选充电期间在负极22上不沉积锂金属。

[0133] (负极活性物质)

[0134] 负极活性物质,可以列举例如:难石墨化碳、易石墨化碳、石墨,热分解碳、焦炭、玻璃碳、有机高分子化合物烧成体、碳纤维或活性碳等碳材料。其中,焦炭类包括:沥青焦炭、针状焦炭或石油焦炭等。有机高分子化合物烧成体是指在适当的温度下烧成而使酚醛树脂或呋喃树脂等高分子材料碳化而得的产物,其中一部分归类为难石墨化碳或易石墨化碳。这些碳材料是优选的,因为在充放电时产生的晶体结构的变化非常小,能够获得高的充放电容量,同时还能够获得良好的循环特性。尤其是石墨,电化学当量大,且能够获得高能量密度,因而优选。另外,难石墨化碳能够获得优异的循环特性,因而是优选的。此外,负极活性物质中,低充放电电位的,具体而言,充放电电位接近于锂金属的那些,由于能够容易地实现电池的高能量密度,因此是优选的。

[0135] 另外,能够提高容量的其他负极活性物质,也可以列举含有金属元素和类金属元素中的至少一种作为构成元素的材料(例如合金、化合物或混合物)。这是由于使用这种材料能够获得高能量密度。特别是当与碳材料一起使用时,不仅获得高能量密度,还能够获得优异的循环特性,因而更优选。另外,在本技术中,合金不仅包括由两种以上的金属元素构成的合金,还包括含有一种以上的金属元素和一种以上的类金属元素的合金。此外,也可以含有非金属元素。该结构包括固溶体、共晶(共熔混合物)、金属间化合物或它们中两种或更多种的混合物。

[0136] 这样的负极活性物质可以举例如能够与锂形成合金的金属元素或类金属元素。具体而言,可以列举镁、硼、铝、钛、镓(Ga)、铟(In)、硅(Si)、锗(Ge)、锡、铅(Pb)、铋(Bi)、镉(Cd)、银(Ag)、锌、铪(Hf)、锆、钇(Y)、钯(Pd)或铂(Pt)。它们可以是结晶质或无定形物。

[0137] 负极活性物质优选含有短周期型周期表第4B族的金属元素或类金属元素作为构成元素的物质,更优选含有硅和锡中的至少一种作为构成元素的物质。硅和锡吸留和释放锂的能力大,且能够获得高能量密度。这样的负极活性物质可以列举例如:硅的单质、合金或化合物;锡的单质、合金或化合物;以及至少部分具有这些中的一个或多个相的材料。

[0138] 硅的合金可以列举例如除硅以外的第二构成元素,含有选自由锡、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锗、铋、锑(Sb)和铬组成的组中的至少一种。锡的合金可以列举例如除锡

以外的第二构成元素,含有选自自由硅、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锆、铋、锑和铬组成的组中的至少一种。

[0139] 锡的化合物或硅的化合物例如可以举出含有氧或碳的化合物,除锡或硅以外,还可以含有上述第二构成元素。

[0140] 其中,Sn系负极活性物质优选含有钴、锡和碳为构成元素,碳的含量为9.9质量%以上29.7质量%以下,且钴对锡和钴总量的比例为30质量%以上70质量%以下的含SnCoC材料。这是由于在这样的组成范围内能够获得高能量密度,同时还能够获得优异的循环特性的缘故。

[0141] 该含SnCoC材料可以根据需要进一步含有其他构成元素。其他构成元素,优选例如硅、铁、镍、铬、铟、铌、锆、钛、钼、铝、磷(P)、镓或铋,也可以含有2种以上。这是因为能够进一步改善容量或循环特性。

[0142] 另外,该含SnCoC材料具有含锡、钴和碳的相,并且优选该相具有低结晶性或非结晶的结构。另外,在该含SnCoC材料中,优选构成元素碳的至少一部分与其他构成元素金属元素或类金属元素结合。这是由于一般认为循环特性变差是由锡等的聚集或结晶引起的,但通过碳与其他元素的结合,能够抑制这种聚集或结晶化的缘故。

[0143] 作为检查元素的结合状态的测量方法,例如,可以举出X射线光电子能谱法(XPS)的例子。在XPS中,在能量校准装置中碳的1s轨道(C1s)的峰值出现在284.5eV,使得在石墨的情况下,金原子的4f轨道(Au 4f)峰值在84.0eV。另外,如果它是表面污染的碳,则出现在284.8eV。相反,当碳元素的电荷密度增加时,例如当碳键合到金属元素或类金属元素时,C1s的峰值出现在低于284.5eV的区域中。即,当由含SnCoC材料得到的C1s的复合波的峰值出现在低于284.5eV的区域时,含SnCoC材料中含有的碳的至少一部分与其他构成元素金属元素或类金属元素结合。

[0144] 另外,在XPS测量中,C1s的峰值用于校正光谱的能量轴。通常,由于表面存在表面污染碳,因此,将表面污染碳的C1s的峰值设定为284.8eV,并将其作为能量基准。在XPS测定中,C1s的峰的波形能够以包含表面污染碳的峰值和含SnCoC材料中的碳的峰值的方式得到,因此,通过使用例如市售的软件进行分析,分离表面污染碳的峰值和含SnCoC材料中的碳的峰值。在波形分析中,将存在于最低束缚能量侧的主峰位置定为能量基准(284.8eV)。

[0145] 其他的负极活性物质例如还可以举出能够吸留和释放锂的金属氧化物或高分子化合物等。金属氧化物可以列举例如:钛酸锂(Li₄Ti₅O₁₂)等含有钛和锂的锂钛氧化物、氧化铁、氧化钨或氧化钼等。高分子化合物可以列举例如:聚乙炔、聚苯胺或聚吡咯等。

[0146] (粘合剂)

[0147] 粘合剂可以使用例如:选自聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、苯乙烯丁二烯橡胶和羧甲基纤维素等树脂材料、以及以这些树脂材料为主体的共聚物等中的至少一种。

[0148] (导电剂)

[0149] 导电剂可以使用与正极活性物质层21B相同的碳材料等。

[0150] (隔膜)

[0151] 隔膜23将正极21和负极22隔开,防止由两个电极之间的接触引起的电流短路,并且允许锂离子通过。隔膜23由例如聚四氟乙烯、聚丙烯或聚乙烯等树脂制成的多孔膜构成,且可以具有由这些多孔膜中的两种或更多种层压而成的构造。其中,聚烯烃制的多孔膜由

于其防短路效果优异,且关闭效应能够提高电池安全性,因而是优选的。特别是聚乙烯,优选作为构成隔膜23的材料,这是由于其能够在100℃以上且160℃以下的范围内获得关闭效应,且电化学稳定性优异的缘故。另外,可以使用将具有化学稳定性的树脂与聚乙烯或聚丙烯共聚或共混而获得的材料。或者,多孔膜可以具有依次层压聚丙烯层、聚乙烯层和聚丙烯层而形成的三层以上的构造。

[0152] 另外,在隔膜23中,树脂层可以设置在作为基材的多孔膜的一个表面或双表面上。树脂层是承载有无机物质的多孔性的基体树脂层。由此,能够获得抗氧化性,并能够抑制隔膜23变差。基体树脂例如可以使用聚偏氟乙烯、六氟丙烯(HFP)、聚四氟乙烯等,也可以使用它们的共聚物。

[0153] 无机物质可以列举金属、半导体,或它们的氧化物、氮化物。例如,金属可以举出铝、钛等为例,半导体可以举出硅、硼等为例。另外,无机物质,优选实质上不具有导电性且热容量大的物质。这是因为,如果热容量大,则作为通电加热时的散热器有用,能够进一步抑制电池热失控。这种无机物可以列举:氧化铝(Al_2O_3)、勃姆石(氧化铝的一水合物)、滑石、氮化硼(BN)、氮化铝(AlN)、二氧化钛(TiO_2)、氧化硅(SiO_x)等氧化物或氮化物。另外,上述无机物质可以包含在作为基材的多孔膜中。

[0154] 无机物质的粒径优选在1nm至10 μ m的范围内。如果小于1nm,则难以得到,并且即使到手,成本也不合适。如果大于10 μ m,则电极之间的距离变大,在有限的空间里不能充分获得活性物质填充量,且电池容量变低。

[0155] 树脂层例如可以如下方式形成。即,将由基体树脂、溶剂和无机物构成的浆料涂布在基材(多孔膜)上,使其通过基体树脂的不良溶剂和上述溶剂的良溶剂浴中以引起相分离,然后使其干燥。

[0156] (电解液)

[0157] 浸泡有正极活性物质层21B、负极活性物质层22B和隔膜23的电解液含有溶剂和溶解在该溶剂中的电解质盐。为了改善电池特性,电解液可以含有已知的添加剂。

[0158] 溶剂可以使用碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等环状的碳酸酯,优选使用碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯中的任一种,特别是两者的混合物。这是由于循环特性能够得以改善的缘故。

[0159] 溶剂除了这些环状碳酸酯以外,优选使用碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯或碳酸甲丙酯等链状的碳酸酯的混合物。这是由于能够获得高离子传导性的缘故。

[0160] 溶剂进一步优选还含有2,4-二氟茴香醚或碳酸亚乙烯酯。这是由于2,4-二氟茴香醚能够提高放电容量,此外碳酸亚乙烯酯能够改善循环特性。因此,优选混合使用它们,以便改善放电容量和循环特性。

[0161] 除这些溶剂外,还可以列举:碳酸亚丁酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯,1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、乙酸甲酯、丙酸甲酯、乙腈、戊二腈、己二腈、甲氧基乙腈、3-甲氧基丙腈、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基恶唑烷酮、N,N-二甲基咪唑啉酮、硝基甲烷、硝基乙烷、环丁砜、二甲基亚砜或磷酸三甲酯等。

[0162] 另外,用氟取代这些非水溶剂的至少一部分氢之后的化合物,有时根据待组合的电极的种类而能够改善电极反应的可逆性,因而有时是优选的。

[0163] 电解质盐可以列举锂盐,可以单独使用一种电解质盐,也可以混合使用两种以上。

锂盐可列举出:LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、LiB(C₆H₅)₄、LiCH₃SO₃、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiC(SO₂CF₃)₃、LiAlCl₄、LiSiF₆、LiCl、二氟[草酸-0,0']硼酸锂、二草酸硼酸锂或LiBr等。其中,由于LiPF₆能够获得高离子传导率,同时能够改善循环特性,因而是优选的。

[0164] [电池电压]

[0165] 该非水电解质二次电池在完全充电时的开路电压(即,电池电压)例如可以设计在2.80V以上6.00V以下,或者3.60V以上6.00V以下,优选4.25V以上6.00V以下,或4.20V以上4.50V以下,更优选4.30V以上4.55V以下的范围内。例如,在使用层状岩盐型锂复合氧化物等作为正极活性物质的电池中,当完全充电时的开路电压设计为4.25V以上时,与4.20V电池相比,即使是相同的正极活性物质,每单位质量的锂释放量也会增加,因此,可相应地调节正极活性物质和负极活性物质的量,从而能够获得高能量密度。

[0166] [电池的动作]

[0167] 在具有上述构造的非水电解质二次电池中,当进行充电时,例如,锂离子从正极活性物质层21B释放,并经由电解液吸留在负极活性物质层22B中。此外,在进行放电时,例如,锂离子从负极活性物质层22B释放,并经由电解液吸留在正极活性物质层21B中。

[0168] [电池的制造方法]

[0169] 接下来,对本技术的第二实施方式的非水电解质二次电池的制造方法的一个例子进行说明。

[0170] 首先,和上述第一实施例同样地形成正极21。

[0171] 另外,例如,将负极活性物质和粘合剂混合以制备负极合剂,并将该负极合剂分散在N-甲基-2-吡咯烷酮等溶剂中,制备糊状的负极合剂浆料。接着,将该负极合剂浆料涂布在负极集电体22A上,使溶剂干燥后,利用辊压机等进行压缩成型而形成负极活性物质层22B,从而制作出负极22。

[0172] 接着,通过焊接等将正极引线25连接到正极集电体21A,并通过焊接等将负极引线26连接到负极集电体22A。接着,经由隔膜23卷绕正极21和负极22。接着,将正极引线25的前端部焊接在安全阀机构15上,将负极引线26的前端部焊接在电池壳11上,使用一对绝缘板12、13将卷绕的正极21和负极22夹在中间,并收纳在电池壳11的内部。接下来,在将正极21和负极22收纳在电池壳11的内部之后,将电解液注入电池壳11的内部,并使电解液浸泡隔膜23。接着,将电池盖14、安全阀机构15以及热敏电阻元件16借助密封垫圈17通过填缝密封而固定在电池壳11的开口端部。由此,得到图4所示的二次电池。

[0173] [效果]

[0174] 由于第二实施方式的电池采用包括第一实施方式的正电极活性物质的正极21,因此,能够增大电池的容量。

[0175] <3. 第三实施方式>

[0176] [电池的构成]

[0177] 在下文中,参照图6对本技术的第三实施方式的电池的一个构成例进行说明。该电池是所谓的层压膜型电池,具有扁平型或角型的形状。该电池将安装有正极引线31和负极引线32的卷绕电极体30容纳在膜状外装部件40的内部,从而能够实现小型化、轻量化和薄型化。

[0178] 正极引线31和负极引线32分别从外装部件40的内部向外部,例如向相同方向引

出。正极引线31和负极引线32各自分别由铝、铜、镍或不锈钢等金属材料构成,且各自具有薄板状或网格状。

[0179] 外装部件40由例如通过依次层压尼龙膜、铝箔和聚乙烯膜而得的矩形铝层压膜构成。外装部件40被设置为例如使得聚乙烯膜侧和卷绕电极体30彼此相对,且各个外边缘部分通过熔合或粘合剂彼此密合。在外装部件40和正极引线31以及负极引线32之间插入防止外部空气侵入的密合膜41。密合膜41由对正极引线31和负极引线32具有密合性的材料制成,例如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯或改性聚丙烯等聚烯烃树脂构成。

[0180] 需要说明的是,外装部件40可以由具有其他构造的层压膜、聚丙烯等高分子膜或金属膜构成,以代替上述铝层压膜。或者,也可以使用以铝膜作为芯材,其单面或双层面压有高分子膜的层压膜。

[0181] 图7是沿图6所示的卷绕电极体30的VII-VII线的剖视图。卷绕电极体30经由隔膜35和电解质层36层叠正极33和负极34并卷绕而成,最外周部由保护带37保护。

[0182] 正极33具有在正极集电体33A的单面或双面上设置有正极活性物质层33B的结构。负极34具有在负极集电体34A的单面或双面上设置有负极活性物质层34B的结构,并设置成负极活性物质层34B和正极活性物质层33B彼此相对。正极集电体33A、正极活性物质层33B、负极集电体34A、负极活性物质层34B以及隔膜35的构成分别与第二实施方式的正极集电体21A、正极活性物质层21B、负极集电体22A、负极活性物质层22B和隔膜23相同。

[0183] 电解质层36含有电解液和作为保持该电解液的保持体的高分子化合物,处于所谓的凝胶状。凝胶状的电解质层36能够获得高的离子传导率,同时能够防止电池漏液,因此是优选的。电解液是第一实施方式的电解液。高分子化合物可以列举例如:聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚物、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚磷腈、聚硅氧烷、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸,丁苯橡胶、丁腈橡胶、聚苯乙烯或聚碳酸酯。特别是从电化学稳定性的观点来看,优选聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯,聚六氟丙烯或聚环氧乙烷。

[0184] 另外,在凝胶状的电解质层36中也可以含有与第二实施方式的隔膜23的树脂层的说明所述的无机材料同样的无机物。这是由于能够进一步提高耐热性的缘故。

[0185] [电池的制造方法]

[0186] 接下来,对本技术的第三实施方式的非水电解质二次电池的制造方法的一个例子进行说明。

[0187] 首先,将包含溶剂、电解质盐、高分子化合物和混合溶剂的前驱溶液涂布到正极33和负极34中的每一个,并使混合溶剂挥发以形成电解质层36。接着,通过焊接将正极引线31连接到正极集电体33A的端部,并通过焊接将负极引线32连接到负极集电体34A的端部。接着,经由隔膜35层叠形成有电解质层36的正极33和负极34,形成层叠体,之后将该层叠体沿长边方向卷绕,将保护带37粘接在最外周部,从而形成卷绕电极体30。最后,例如,将卷绕电极体30夹在外装部件40之间,并通过热熔合等使外装部件40的外边缘彼此密合并密封。此时,在正极引线31和负极引线32与外装部件40之间插入密合膜41。由此,获得图6和图7所示的二次电池。

[0188] 此外,该二次电池可以按下述方式制作。首先,如上所述制作正极33和负极34,在正极33和负极34安装正极引线31和负极引线32。接下来,经由隔膜35层叠正极33和负极34

并卷绕,将保护带37粘接到最外周部分而形成卷绕体。接着,卷绕体被外装部件40夹持,除一侧以外的外周缘部热熔合而形成袋状,并收纳在外装部件40的内部。接着,准备含有溶剂、电解质盐、高分子化合物的原料即单体、聚合引发剂,并根据需要含有阻聚剂等其他材料的电解质用组合物,注入外装部件40的内部。

[0189] 接下来,在将用于电解质的组合物注入到外装部件40中之后,将外装部件40的开口部在真空环境中热熔合并密封。接着,通过加热使单体聚合而得到高分子化合物,形成凝胶状的电解质层36。由此,获得图6所示的二次电池。

[0190] <4. 第四实施方式>

[0191] 在第四实施方式中,对包括第二或第三实施方式的非水电解质二次电池的电池组和电子设备进行说明。

[0192] [电池组和电子设备的构成]

[0193] 以下,将参照图8对本技术的第四实施方式的电池组300和电子设备400的一个示例进行说明。电子设备400包括电子设备主体的电子电路401和电池组300。电池组300经由正极端子331a和负极端子331b与电子电路401电连接。电子设备400例如,具有允许用户可拆卸地附接电池组300的构成。另外,电子设备400的构成不限于此,也可以具有电池组300内置于电子设备400内的构成,使得用户不能从电子设备400取出电池组300。

[0194] 在对电池组300充电时,电池组300的正极端子331a和负极端子331b分别连接到充电器(未图示出)的正极端子和负极端子。另一方面,在对电池组300放电时(使用电子设备400时),电池组300的正极端子331a和负电极端子331b分别连接到电子电路401的正极端子和负极端子。

[0195] 电子设备400可以列举例如:笔记本电脑、平板电脑、移动电话(例如智能手机等)、便携式信息终端(个人数字助理:PDA)、显示装置(LCD、EL显示器、电子纸等)、成像设备(例如,数码相机、数码摄像机等)、音频设备(例如,便携式音频播放器)、游戏机、无绳电话子母机、电子书、电子词典、收音机、耳机、导航仪、存储卡、起搏器、助听器、电动工具、电动剃须刀、冰箱、空调、电视机、音响、热水器、微波炉、洗碗机、洗衣机、干燥机、照明设备、玩具、医疗设备、机器人、负荷调节器、交通信号灯等,但不限于此。

[0196] (电子电路)

[0197] 电子电路401例如包括CPU、外部设备逻辑单元、接口部和存储部等,并控制整个电子设备400。

[0198] (电池组)

[0199] 电池组300包括组装电池301和充放电电路302。组装电池301通过串联和/或并联连接多个二次电池301a而构成。多个二次电池301a例如连接成n个并联m个串联(n、m为正整数)。图8示出了六个二次电池301a以2并联3串联(2P3S)方式连接的例子。二次电池301a使用第二或第三实施方式的非水电解质二次电池。

[0200] 充放电电路302是控制组装电池301的充放电的控制部。具体而言,充电时,充放电电路302控制组装电池301的充电。另一方面,放电时(即,使用电子设备400时),充放电电路302控制对电子设备400的放电。

[0201] [变形例]

[0202] 在上述第四实施方式中,以电池组300包括由多个二次电池301a构成的组装电池

301的情况为例进行了说明,但电池组300也可以采用包括一个二次电池301a以替代组装电池301的构成。

[0203] <5. 第五实施方式>

[0204] 在第五实施方式中,将对蓄电装置中包含第二或第三实施方式的非水电解质二次电池的蓄电系统进行说明。该蓄电系统只要是使用电力的,可以是任何系统,也包括单纯的电力设备。该电力系统例如包括智能电网、家庭能源管理系统(HEMS)、车辆等,还能够储存电力。

[0205] [蓄电系统的构成]

[0206] 以下,将参照图9,对第五实施方式的蓄电系统(电力系统)100的构成例进行说明。该蓄电系统100是住宅用的蓄电系统,经由电力网109、信息网112、智能电表107、电力集线器108等从火力发电102a、核电力发电102b、水力发电102c等集中型电力系统102向蓄电装置103供应电力。同时,从家用发电装置104等独立电源向蓄电装置103供应电力。供应到蓄电装置103的电力被储存。使用蓄电装置103供应在住宅101中使用的电力。类似的蓄电系统不仅能够用于住宅101,而且能够用于建筑物。

[0207] 住宅101中设置有:家用发电装置104、消耗电力装置105、蓄电装置103、控制各装置的控制装置110、智能电表107、电力集线器108、以及用于取得各种信息的传感器111。各种装置通过电力网109和信息网112连接。家用发电装置104利用太阳能电池、燃料电池等,将所发电力供应到电力消耗装置105和/或蓄电装置103。电力消耗装置105是电冰箱105a、空调105b、电视接收机105c、浴缸105d等。此外,电力消耗装置105包括电动车辆106。电动车辆106是电动汽车106a、混合动力汽车106b、电动摩托车106c等。

[0208] 蓄电装置103包括第二或第三实施方式的非水电解质二次电池。智能电表107具有测量商用电力的使用量并将所测量的使用量发送给电力公司的功能。电力网109可以是直流供应电力、交流供应电力、非接触供应电力中的任何一种或多种的组合。

[0209] 各种传感器111例如是人体传感器、照度传感器、物体检测传感器、功耗传感器、振动传感器、接触传感器、温度传感器、红外线传感器等。由各种传感器111获取的信息被发送到控制装置110。基于来自传感器111的信息,掌握天气的状态、人的状态等,并能够自动控制电力消耗装置105以使能量消耗最小化。此外,控制装置110能够经由互联网将住宅101的信息发送给外部的电力公司等。

[0210] 电力集线器108执行电力线的分支、直流/交流转换等的处理。与控制装置110连接的信息网112的通信方式,有使用UART(Universal Asynchronous Receiver-Transceiver:异步串行通信用收发电路)等的通信接口的方法;利用基于蓝牙(Bluetooth:注册商标)、ZigBee、Wi-Fi等无线通信标准的传感器网络的方法。蓝牙(Bluetooth:注册商标)系统应用于多媒体通信,能够执行一对多连接的通信。ZigBee是使用IEEE(Institute of Electrical and Electronics Engineers:电气和电子工程师协会)802.15.4的物理层。IEEE802.15.4是被称为PAN(Personal Area Network:个人区域网络)或W(Wireless:无线)PAN的短程无线网络标准的名称。

[0211] 控制装置110与外部服务器113连接。该服务器113可以由住宅101、电力公司或服务提供商中任一方来管理。由服务器113收发的信息例如是电力消耗信息、生活模式信息、电费、天气信息、自然灾害信息、与电力交易相关的信息。这些信息可以从家庭内的电力消

耗设备(例如,电视接收机)收发,但也可以从家庭外部的设备(例如,移动电话等)收发。这些信息可以显示在具有显示功能的设备上,例如电视接收机、移动电话、PDA(Personal Digital Assistants:个人数字助理)等。

[0212] 控制各个单元的控制装置110由CPU(Central Processing Unit:中央处理单元)、RAM(Random Access Memory:随机存取存储器)、ROM(Read Only Memory:只读存储器)等组成,在该示例中,容纳在蓄电装置103中。控制装置110与蓄电装置103、家用发电装置104、电力消耗装置105、各种传感器111、服务器113和信息网112连接,具有例如调整商用电力的使用量和发电量的功能。另外,它还可以具有在电力市场上进行电力交易的功能等。

[0213] 如上所述,不仅能够将火力发电102a、核能发电102b、水力发电102c等集中型电力系统102的电力,还能够将家用发电装置104(太阳能发电、风力发电)发电的电力储存在蓄电装置103中。因此,即使家用发电装置104的发电电力发生变动,也能够使向外部输送的电力量保持固定,或仅根据需要进行放电等控制。例如,也可以采用下述这样的方法:由太阳能发电获得的电力被储存在蓄电装置103中,同时在夜间将电费便宜的深夜电力储存在蓄电装置103中,在白天电费高的时间段将储存在蓄电装置103里的电力放电而利用。

[0214] 另外,在该示例中,以控制装置110容纳在蓄电装置103内为例进行了说明,但也可以容纳在智能电表107内,或者可以单独构成。此外,蓄电系统100可以用于集体住宅中的多个家庭,或者可以用于多个独立式住宅。

[0215] <6.第六实施方式>

[0216] 在第六实施方式中,将对第二或第三实施方式的非水电解质二次电池的电动车辆进行说明。

[0217] [电动车辆的构成]

[0218] 参考图10,对本技术的第六实施方式的电动车辆的一个构成进行说明。该混合动力车辆200是采用串联式混合动力系统的混合动力车辆。串联式混合动力系统是通过使用由发动机驱动的发电机产生的电力,或者暂时储存在电池中的电力,而利用电力驱动力转换装置203行驶的车辆。

[0219] 该混合动力车辆200安装有:发动机201、发电机202、电力驱动力转换装置203、驱动轮204a、驱动轮204b、车轮205a、车轮205b、电池208、车辆控制装置209、各种传感器210、充电接口211。电池208可以使用第二或第三实施方式的非水电解质二次电池。

[0220] 混合动力车辆200以电力驱动力转换装置203作为动力源行驶。电力驱动力转换装置203的一个例子是电机。电力驱动力转换装置203通过电池208的电力来操作,该电力驱动力转换装置203的旋转力传递到驱动轮204a和204b。另外,通过对所需部分使用直流-交流(DC-AC)或逆变转换(AC-DC转换),电力驱动力转换装置203可以应用于交流电机或直流电机。各种传感器210通过车辆控制装置209控制发动机转速,或控制节气门(未图示出)的开度(节气门开度)。各种传感器210包括速度传感器、加速度传感器、发动机转速传感器等。

[0221] 发动机201的旋转力传递到发电机202,通过该旋转力而由发电机202产生的电力能够蓄积在电池208中。

[0222] 当混合动力车辆200通过未图示的制动机构减速时,减速时的阻力作为旋转力而施加到电力驱动力转换装置203,通过该旋转力而由电力驱动力转换装置203产生的再生电力蓄积在电池208中。

[0223] 电池208经由充电接口211连接到混合动力车辆200外部的电源,能够以充电接口211作为输入接口接收来自该外部电源的电力供应,并蓄积所接收的电力。

[0224] 虽然未图示,但也可以包括信息处理装置,该信息处理装置基于非水电解质二次电池的信息进行与车辆控制有关的信息处理。这样的信息处理装置,例如有基于非水电解质二次电池的剩余量相关的信息来进行电池剩余量显示的信息处理装置等。

[0225] 另外,以上是使用由发动机驱动的发电机产生的电力、或者暂时储存在电池中的电力,利用电机行驶的串联式混合动力车辆的示例。然而,该技术也可以有效地应用于适当转换下述三种方式使用的并联式混合动力车:以发动机和电机的输出中的任一项作为驱动源,仅依靠发动机行驶,或仅依靠电机行驶,或同时依靠发动机和电机行驶这三种方式。此外,本技术可以有效地应用于仅通过驱动电机驱动而不使用发动机行驶的所谓的电动车辆。

[0226] 实施例

[0227] 以下,将通过实施例具体描述本技术,但本技术不仅限于这些实施例。

[0228] 在本实施例中,大粒子、中粒子和小粒子的平均粒径D1、D2、D3、粒子崩解率 α_1 、 β 、 α_2 和比率R1、R2是通过上述第一实施方式中所述的测量方法获得的。

[0229] [实施例1]

[0230] 首先,准备下述大粒子、中粒子和小粒子的混合物作为正极活性物质(参照表1)。

[0231] 大粒子:是由 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 构成的平均粒径为300nm的一次粒子聚集而成的聚集粒子,该聚集粒子的平均粒径D1、粒子崩解率 α_1 分别为 $17\mu\text{m}$ 、10%,是基本上呈球形的正极活性物质粒子

[0232] 中粒子:是由 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 构成的平均粒径为800nm的一次粒子聚集而成的聚集粒子,该聚集粒子的平均粒径D2、粒子崩解率 β 分别为 $7\mu\text{m}$ 、80%,是基本上呈球形的正极活性物质粒子

[0233] 小粒子:是由 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 构成的平均粒径为300nm的一次粒子聚集而成的聚集粒子,该聚集粒子的平均粒径D3、粒子崩解率 α_2 分别为 $4\mu\text{m}$ 、10%,是基本上呈球形的正极活性物质粒子

[0234] 其中,使得构成中粒子的一次粒子的平均粒径大于构成大粒子和中粒子的一次粒子的平均粒子的原因在于,一次粒子的粒径越大,越容易引起正极压制时的粒子崩解。考虑到这样的特性,在实施例1中,根据一次粒子的平均粒径来调整各粒子的粒子崩解率 α_1 、 α_2 、 β 。

[0235] 另外,调整混合比以使大粒子、中粒子和小粒子满足以下关系(a)、(b)和(c):

[0236] (a) 大粒子的含量M1相对于大粒子含量M1和小粒子含量M3的总量之比R1($= (M1/(M1+M3)) \times 100$)为75体积%。

[0237] (b) 小粒子的含量M3相对于大粒子含量M1和小粒子含量M3的总量之比R2($= (M3/(M1+M3)) \times 100$)为25体积%。

[0238] (c) 中粒子的含量M2相对于小粒子含量M3的比例R3($= (M2/M3) \times 100$)为30体积%。

[0239] 接着,将准备的正极活性物质97质量份、作为导电剂的石墨1.5质量份和作为粘合剂的聚偏氟乙烯(PVDF)1.5质量份混合,制备了正极合剂。将该正极合剂分散在溶剂N-甲

基-2-吡咯烷酮中,制成糊状的正极合剂浆料。接着,将正极合剂浆料均匀地涂布在由厚度15 μm 的带状铝箔构成的正极集电体的一面上,并进行干燥,然后进一步涂布在另一面上并干燥,使用辊压机压制而形成正极活性物质层。此时,辊压机的线压为10kN/cm。由此,获得了预期的正极。

[0240] [实施例2、比较例1]

[0241] 如表1所示,除了改变中粒子的含量M2相对于小粒子的含量M3的比例R3以外,其他与实施例1同样,从而获得正极。

[0242] [实施例3至5、比较例2至4]

[0243] 如表1所示,除了改变大粒子的粒子崩解率 α_1 、中粒子的粒子崩解率 β 和小粒子的粒子崩解率 α_2 以外,其他与实施例1同样,从而获得正极。

[0244] [实施例6至10、比较例5至10]

[0245] 如表1所示,除了改变大粒子的平均粒径D1、中粒子的平均粒径D2、小粒子的平均粒径D3以外,其他和实施例1同样,从而获得正极。

[0246] [实施例11]

[0247] 如表1所示,除了使用由 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 构成的平均粒径为300nm的一次粒子聚集而成的聚集粒子作为大粒子和小粒子以外,其他和实施例1同样,从而获得正极。

[0248] [实施例12、比较例11]

[0249] 如表1所示,除了改变中粒子的粒子崩解率 β 以外,其他和实施例11同样,从而获得正极。

[0250] [比较例12]

[0251] 如表1所示,除了使用由 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 构成的平均粒径为800nm的一次粒子聚集而成的聚集粒子作为中粒子,并改变中粒子的粒子崩解率 β 以外,其他和实施例11同样,从而获得正极。

[0252] [实施例13]

[0253] 如表1所示,除了使用由 LiCoO_2 构成的平均粒径为17 μm 的一次粒子(非聚集粒子)作为大粒子,并使用由 LiCoO_2 构成的平均粒径为4 μm 的一次粒子(非聚集粒子)作为小粒子以外,其他与实施例1同样,从而获得正极。

[0254] [比较例13]

[0255] 如表1所示,除改变中粒子的粒子崩解率 β 以外,其他与实施例13同样,从而获得正极。

[0256] [评价]

[0257] 求出如上所述得到的正极的体积密度,结果如表1所示。

[0258] 表1示出实施例1至13、比较例1至13的正极的构成和评价结果。

[0259] [表1]

	正极活性物质粒子的种类 大粒子 / 中粒子 / 小粒子	平均粒径			粒子崩解率			R3 [vol%]	体积密度 [g/cm ³]
		D1 [μm]	D2 [μm]	D3 [μm]	α1 [%]	β [%]	α2 [%]		
实施例 1	NCA/NCA/NCA	17	7	4	10	80	10	30	3.73
实施例 2	NCA/NCA/NCA	17	7	4	10	80	10	50	3.67
实施例 3	NCA/NCA/NCA	17	7	4	20	80	10	30	3.70
实施例 4	NCA/NCA/NCA	17	7	4	10	80	20	30	3.71
实施例 5	NCA/NCA/NCA	17	7	4	10	70	10	30	3.70
实施例 6	NCA/NCA/NCA	25	7	4	10	80	10	30	3.69
实施例 7	NCA/NCA/NCA	17	12	4	10	80	10	30	3.67
实施例 8	NCA/NCA/NCA	17	7	6	10	80	10	30	3.66
实施例 9	NCA/NCA/NCA	17	3	1	10	80	10	30	3.69
实施例 10	NCA/NCA/NCA	12	7	4	10	80	10	30	3.66
实施例 11	NCM/NCA/NCM	17	7	4	10	80	10	30	3.53
实施例 12	NCM/NCA/NCM	17	7	4	10	70	10	30	3.48
实施例 13	LCO/NCA/LCO	17	7	4	10	80	10	30	3.95
比较例 1	NCA/NCA/NCA	17	7	4	10	80	10	70	3.61
比较例 2	NCA/NCA/NCA	17	7	4	30	80	10	30	3.63
比较例 3	NCA/NCA/NCA	17	7	4	10	80	30	30	3.64
比较例 4	NCA/NCA/NCA	17	7	4	10	40	10	30	3.62
比较例 5	NCA/NCA/NCA	17	4	6	10	80	10	30	3.62
比较例 6	NCA/NCA/NCA	30	7	4	10	80	10	30	3.63
比较例 7	NCA/NCA/NCA	17	17	4	10	80	10	30	3.62
比较例 8	NCA/NCA/NCA	17	7	12	10	80	10	30	3.56
比较例 9	NCA/NCA/NCA	17	2	1	10	80	10	30	3.63
比较例 10	NCA/NCA/NCA	7	3	1	10	80	10	30	3.58
比较例 11	NCM/NCA/NCM	17	7	4	10	50	10	30	3.42
比较例 12	NCM/NCM/NCM	17	7	4	10	10	10	30	3.37
比较例 13	LCO/NCA/LCO	17	7	4	10	30	10	30	3.72

[0261] D1:大粒子的平均粒径、D2:中粒子的平均粒径、D3:小粒子的平均粒径

[0262] α1:大粒子的粒子崩解率、α2:小粒子的粒子崩解率、β:中粒子的粒子崩解率

[0263] R3:中粒子的含量M2对小粒子的含量M3的比率R3(=(M2/M3)×100)

[0264] 由表1可知下述情况:

[0265] 在实施例1至13中,大粒子、中粒子、小粒子的平均粒径D1、D2、D3满足于D1=12~25μm,D2=3~12μm,D3=1~6μm的关系,调整大粒子、中粒子、小粒子的混合比率使其满足于R1=55~85vol%、R2=15~45vol%、R3≤50vol%的关系,且大粒子、中粒子、小粒子的粒子崩解率α1、β、α2满足于α1≤20%、70%≤β、α2≤20%的关系。因此,正极的体积密度得以增大。

[0266] 在比较例1中,不调整中粒子和小粒子的混合比例以满足R3≤50vol%的关系。因此,正极的体积密度没有增大。在比较例2至4中,大粒子、中粒子和小粒子的粒子崩解率α1、β、α2不满足α1、α2≤20%、70%≤β的关系。因此,正极的体积密度没有增大。

[0267] 在比较例5中,大粒子、中粒子、小粒子的平均粒径D1、D2、D3不满足D1>D2>D3的关系。因此,正极的体积密度没有增大。

[0268] 在比较例6至10中,大粒子、中粒子、小粒子的平均粒径D1、D2、D3不满足D1=12~25μm,D2=3~12μm,D3=1~6μm的关系。因此,正极的体积密度没有增大。

[0269] 在比较例11至13中,中粒子的粒子崩解率β不满足70%≤β的关系。因此,正极的体

积密度没有增大。

[0270] 在实施例11和12以及比较例11和12中,存在正极的体积密度与其他实施例和比较例相比变低的趋势。这主要是由于NCM的合成温度比NCA更高,前者的一次粒子之间的烧结进展等的两者的合成条件不同,由NCM组成的一次粒子聚集形成的二次粒子具有难以崩解的粒子性状。

[0271] 在实施例13、比较例13中,使用LCO代替NCA作为大粒子和小粒子的材料,但只要大粒子、中粒子和小粒子满足上述关系,就能够使正极的体积密度增大。另外,当使用LCO作为大粒子和小粒子的材料时,与使用NCA作为大粒子和小粒子的材料的情况相比,存在正极的体积密度增大的趋势。这是由于以下原因。即,在使用由LCO构成的一次粒子作为大粒子和小粒子时,与使用由NCA构成的一次粒子聚集而成的二次粒子的情况相比,正极活性物质紧密堆积在大粒子和小粒子上。此外,由LCO制成的大粒子和小粒子的表面粗糙度小于由NCA制成的大粒子和小粒子的表面粗糙度。因此,在压制时大粒子和小粒子更易于压碎,并显示出上述趋势。另外,由于由LCO制成的粒子是一次粒子而不是聚集粒子,因此,难以使用LCO作为必需是聚集粒子的中粒子的材料。

[0272] 以上具体描述了本技术的实施方式及其变形例,但本技术不限于上述实施方式,其变形例和实施例,可以基于本技术的技术思想进行各种修改。

[0273] 例如,上述实施方式、其变形例以及实施例中引用的构成、方法、步骤、形状、材料和数值等仅仅是示例,可以根据需要采用与其不同的构成、方法、步骤、形状、材料和数值等。

[0274] 此外,只要不偏离本技术的主旨,上述实施方式、其变形例以及实施例的构成、方法、步骤、形状、材料和数值等可彼此组合。

[0275] 另外,在上述实施方式和实施例中,对本技术应用于圆柱形和层压膜型电池的示例进行了说明,但电池的形状不受特别限制。例如,本技术可以应用于安装在智能手表、头戴式显示器、iGlass(注册商标)等可穿戴终端上的柔性电池、角型和硬币型等电池等之中。

[0276] 另外,在上述实施方式和实施例中,对本技术应用于具有卷绕构造的电池的示例进行了说明,但电池的构造不限于此,本技术也可以应用于具有正极和负极的折叠构造或堆叠构造的电池等之中。

[0277] 另外,在上述实施方式和实施例中,以电极包括集电体和活性物质层的构成为例进行了说明,但电极的构成不限于此。例如,电极可以仅由活性物质层构成。

[0278] 另外,在上述实施方式和实施例中,对正极包括粘合剂和导电剂的示例进行了说明,但粘合剂和导电剂可以根据需要添加,其中的至少一种也可以不包含在正极里。

[0279] 在上述实施方式和实施例中,描述了将本技术应用于正极活性物质和正极的示例,但本技术不限于此,也可以应用于负极活性物质和负极。

[0280] 在上述实施方式和实施例中,描述了大粒子和小粒子基本上为球形的示例,但本技术不限于此,大粒子和小粒子的形状也可以是例如大致椭圆形状或多面体形状等。

[0281] 另外,本技术也可以采用下述构成:

[0282] (1)

[0283] 一种正极,

[0284] 含有第一活性物质粒子、第二活性物质粒子和第三活性物质粒子,

[0285] 所述第二活性物质粒子是由一次粒子聚集而成的聚集粒子，

[0286] 所述第一活性物质粒子的平均粒径D1、所述第二活性物质粒子的平均粒径D2和所述第三活性物质粒子的平均粒径D3满足 $D1 > D2 > D3$ 的关系，

[0287] 所述第一活性物质粒子的粒子崩解率 α_1 和所述第三活性物质粒子的粒子崩解率 α_2 为20%以下，且所述第二活性物质粒子的粒子崩解率 β 为70%以上。

[0288] (2)

[0289] 根据(1)所述的正极，所述第一活性物质粒子和所述第三活性物质粒子是由一次粒子聚集而成的聚集粒子。

[0290] (3)

[0291] 根据(1)所述的正极，所述第一活性物质粒子和所述第三活性物质粒子是一次粒子。

[0292] (4)

[0293] 根据(1)至(3)中任一项所述的正极，其中，

[0294] 所述第一活性物质粒子的平均粒径D1为 $12\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下，

[0295] 所述第二活性物质粒子的平均粒径D2为 $3\mu\text{m}$ 以上 $12\mu\text{m}$ 以下，

[0296] 所述第三活性物质粒子的平均粒径D3为 $1\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下。

[0297] (5)

[0298] 根据(1)至(4)中任一项所述的正极，其中，

[0299] 所述第一活性物质粒子的含量M1相对于所述第一活性物质粒子的含量M1和所述第三活性物质粒子的含量M3的总量的比率($M1 / (M1 + M3) \times 100$)为55vol%以上85vol%以下，

[0300] 所述第三活性物质粒子的含量M3相对于所述第一活性物质粒子的含量M1和所述第三活性物质粒子的含量M3的总量的比率($M3 / (M1 + M3) \times 100$)为15vol%以上45vol%以下，

[0301] 所述第二活性物质粒子的含量M2相对于所述第三活性物质粒子的含量M3的比率($M2 / M3 \times 100$)为50vol%以下。

[0302] (6)

[0303] 根据(1)至(5)中任一项所述的正极，其中，

[0304] 所述第一活性物质粒子和所述第三活性物质粒子的平均压碎强度为300MPa以上，

[0305] 所述第二活性物质粒子的平均压碎强度为100MPa以下。

[0306] (7)

[0307] 根据(2)所述的正极，所述第一活性物质粒子和所述第三活性物质粒子具有由下述式(1)表示的平均组成，所述第二活性物质粒子具有由下述式(2)表示的平均组成，

[0308] $\text{Li}_{v1}\text{Ni}_{w1}\text{M1}'_{x1}\text{O}_{z1} \cdots (1)$

[0309] (式中， $0 < v1 < 2$ 、 $w1 + x1 \leq 1$ 、 $0.2 \leq w1 \leq 1$ 、 $0 \leq x1 \leq 0.7$ 、 $0 < z1 < 3$ ，M1'是选自由Co(钴)、Fe(铁)、Mn(锰)、Cu(铜)、Zn(锌)、Al(铝)、Cr(铬)、V(钒)、Ti(钛)、Mg(镁)、Zr(锆)等过渡金属构成的元素组中的至少一种以上。)

[0310] $\text{Li}_{v2}\text{Ni}_2\text{M2}'_{x2}\text{O}_{z2} \cdots (2)$

[0311] (式中， $0 < v2 < 2$ 、 $w2 + x2 \leq 1$ 、 $0.65 \leq w2 \leq 1$ 、 $0 \leq x2 \leq 0.35$ 、 $0 < z2 < 3$ ，M2'是选自由

Co(钴)、Fe(铁)、Mn(锰)、Cu(铜)、Zn(锌)、Al(铝)、Cr(铬)、V(钒)、Ti(钛)、Mg(镁)、Zr(锆)等过渡金属构成的元素组中的至少一种以上。)

[0312] (8)

[0313] 根据(3)所述的正极,所述第一活性物质粒子和所述第三活性物质粒子具有由下述式(3)表示的平均组成,所述第二活性物质粒子具有由下述式(4)表示的平均组成,

[0314] $Li_{v3}Co_{w3}M3'_{x3}O_{z3} \cdot \cdot \cdot$ (3)

[0315] (式中, $0 < v3 < 2$ 、 $w3 + x3 \leq 1$ 、 $0.8 \leq w3 \leq 1$ 、 $0 \leq x3 \leq 0.2$ 、 $0 < z3 < 3$,M3'是选自由Ni(镍)、Fe(铁)、Mn(锰)、Cu(铜)、Zn(锌)、Al(铝)、Cr(铬)、V(钒)、Ti(钛)、Mg(镁)、Zr(锆)等过渡金属构成的元素组中的至少一种以上。)

[0316] $Li_{v4}Ni_{w4}M4'_{x4}O_{z4} \cdot \cdot \cdot$ (4)

[0317] (式中, $0 < v4 < 2$ 、 $w4 + x4 \leq 1$ 、 $0.65 \leq w4 \leq 1$ 、 $0 \leq x4 \leq 0.35$ 、 $0 < z4 < 3$,M4'是选自由Co(钴)、Fe(铁)、Mn(锰)、Cu(铜)、Zn(锌)、Al(铝)、Cr(铬)、V(钒)、Ti(钛)、Mg(镁)、Zr(锆)等过渡金属构成的元素组中的至少一种以上。)

[0318] (9)

[0319] 一种正极活性物质,

[0320] 含有第一活性物质粒子、第二活性物质粒子和第三活性物质粒子,

[0321] 所述第二活性物质粒子是由一次粒子聚集而成的聚集粒子,

[0322] 所述第一活性物质粒子的平均粒径D1、所述第二活性物质粒子的平均粒径D2和所述第三活性物质粒子的平均粒径D3满足 $D1 > D2 > D3$ 的关系,

[0323] 所述第一活性物质粒子的粒子崩解率 α_1 和所述第三活性物质粒子的粒子崩解率 α_2 为20%以下,且所述第二活性物质粒子的粒子崩解率 β 为70%以上。

[0324] (10)

[0325] 一种电池,包括:

[0326] (1)至(8)中任一项所述的正极;

[0327] 负极;以及

[0328] 电解质。

[0329] (11)

[0330] 一种电池组,包括:

[0331] (10)所述的电池;以及

[0332] 控制所述电池的控制部。

[0333] (12)

[0334] 一种电子设备,

[0335] 包括(10)所述的电池,所述电子设备接收来自所述电池的电力供应。

[0336] (13)

[0337] 一种机动车辆,包括:

[0338] (10)所述的电池;

[0339] 转换装置,接收来自所述电池的电力供应并转换成车辆的驱动力;以及

[0340] 控制装置,基于与所述电池有关的信息执行与车辆控制有关的信息处理。

[0341] (14)

- [0342] 一种蓄电装置，
- [0343] 包括(10)所述的电池，
- [0344] 所述蓄电装置向与所述电池连接的电子设备供应电力。
- [0345] (15)
- [0346] 根据(14)所述的蓄电装置，
- [0347] 所述蓄电装置包括电力信息控制装置，所述电力信息控制装置经由网络与其他设备之间收发信号的电力信息控制装置，
- [0348] 基于由所述电力信息控制装置接收到的信息，执行所述电池的充放电控制。
- [0349] (16)
- [0350] 一种电力系统，
- [0351] 包括(10)所述的电池，所述电力系统接收来自所述电池的电力供应。
- [0352] (17)
- [0353] 根据(16)所述的电力系统，电力从发电装置或电力网供应给所述电池。
- [0354] 附图标记说明
- [0355] 1 大粒子(第一活性物质粒子)
- [0356] 2 中粒子(第二活性物质粒子)
- [0357] 3 小粒子(第三活性物质粒子)
- [0358] 11 电池壳
- [0359] 12、13 绝缘板
- [0360] 14 电池盖
- [0361] 15 安全阀机构
- [0362] 15A 盘状板
- [0363] 16 热敏电阻元件
- [0364] 17 垫圈
- [0365] 20 卷绕电极体
- [0366] 21 正极
- [0367] 21A 正极集电体
- [0368] 21B 正极活性物质层
- [0369] 22 负极
- [0370] 22A 负极集电体
- [0371] 22B 负极活性物质层
- [0372] 23 隔膜
- [0373] 24 中心销
- [0374] 25 正极引线
- [0375] 26 负极引线。

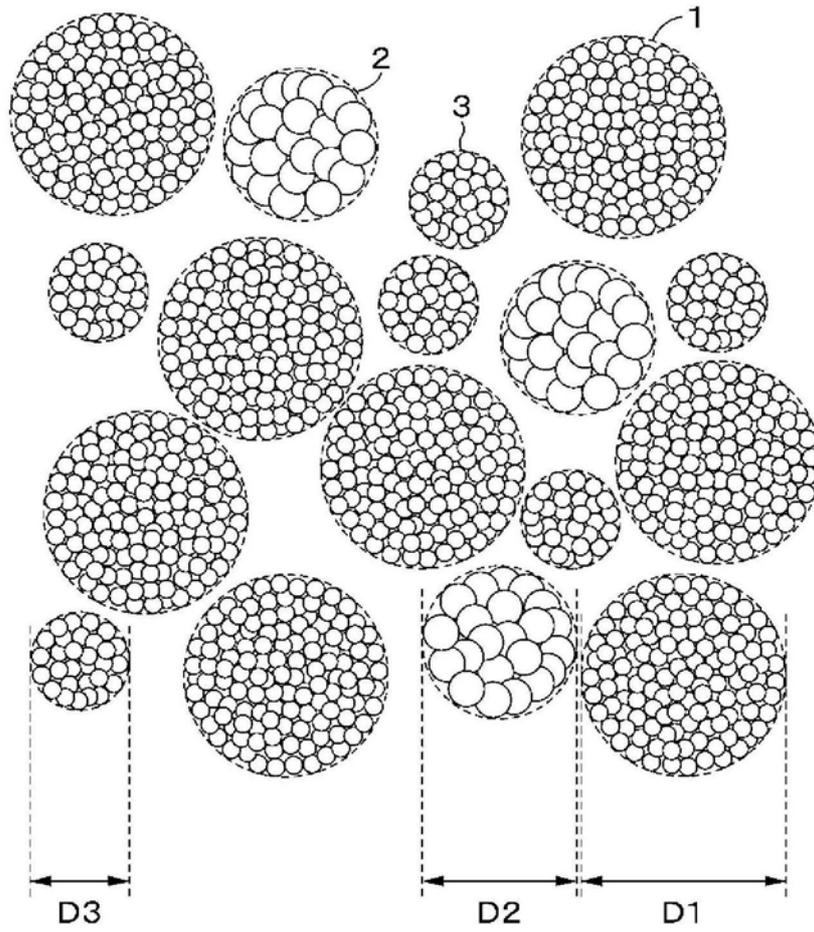


图1

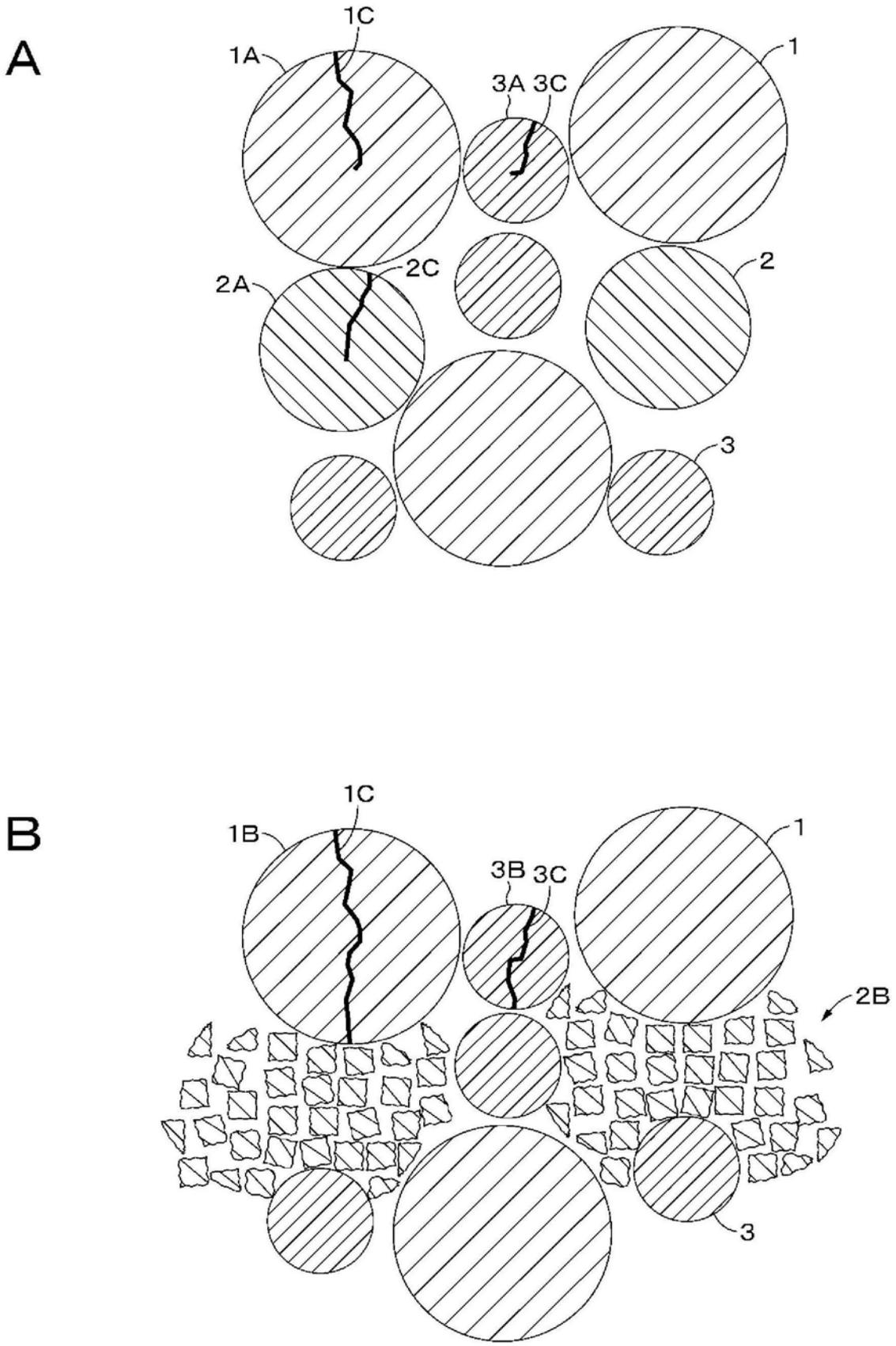
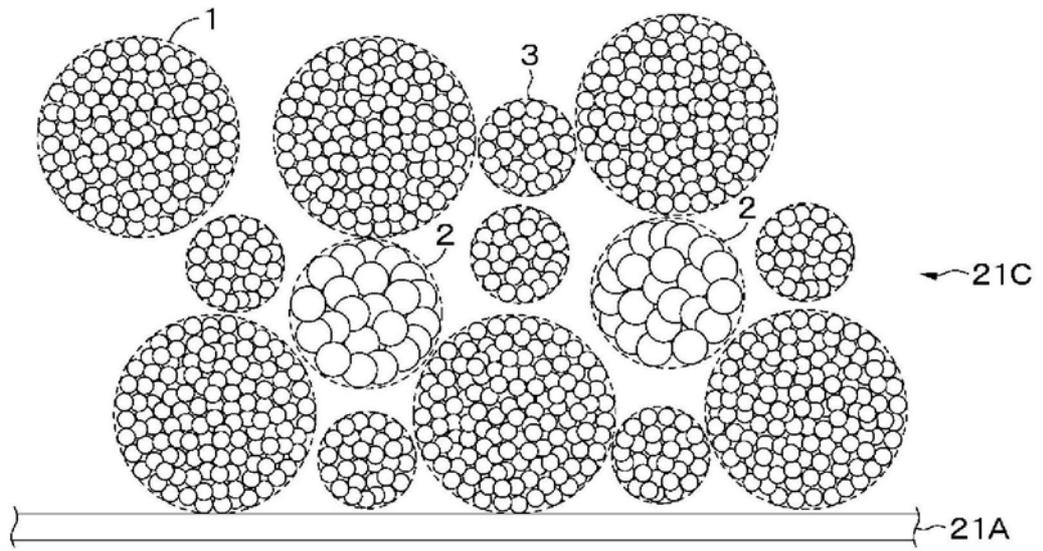


图2

A



B

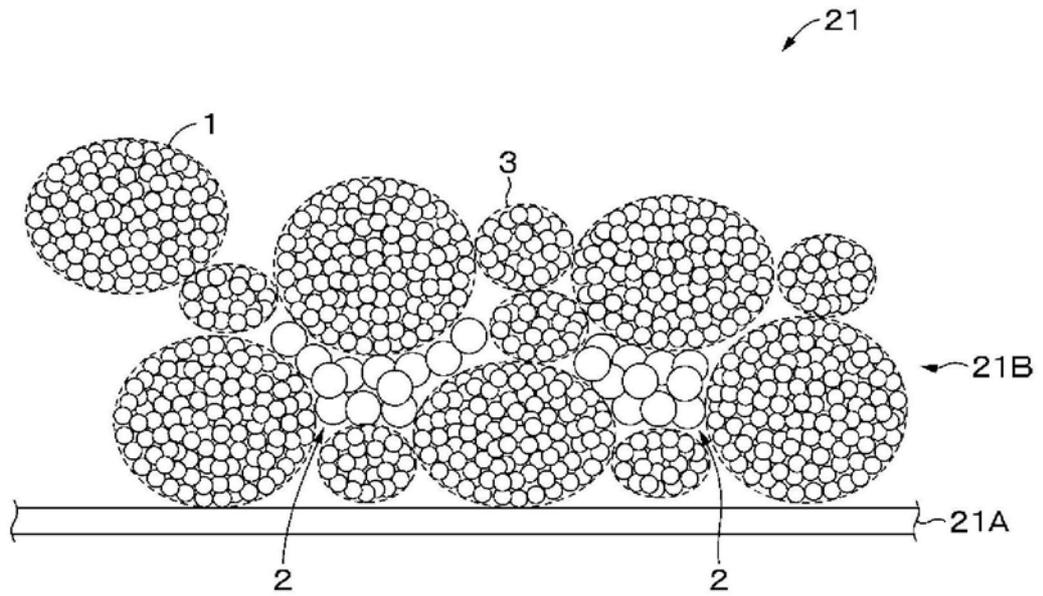


图3

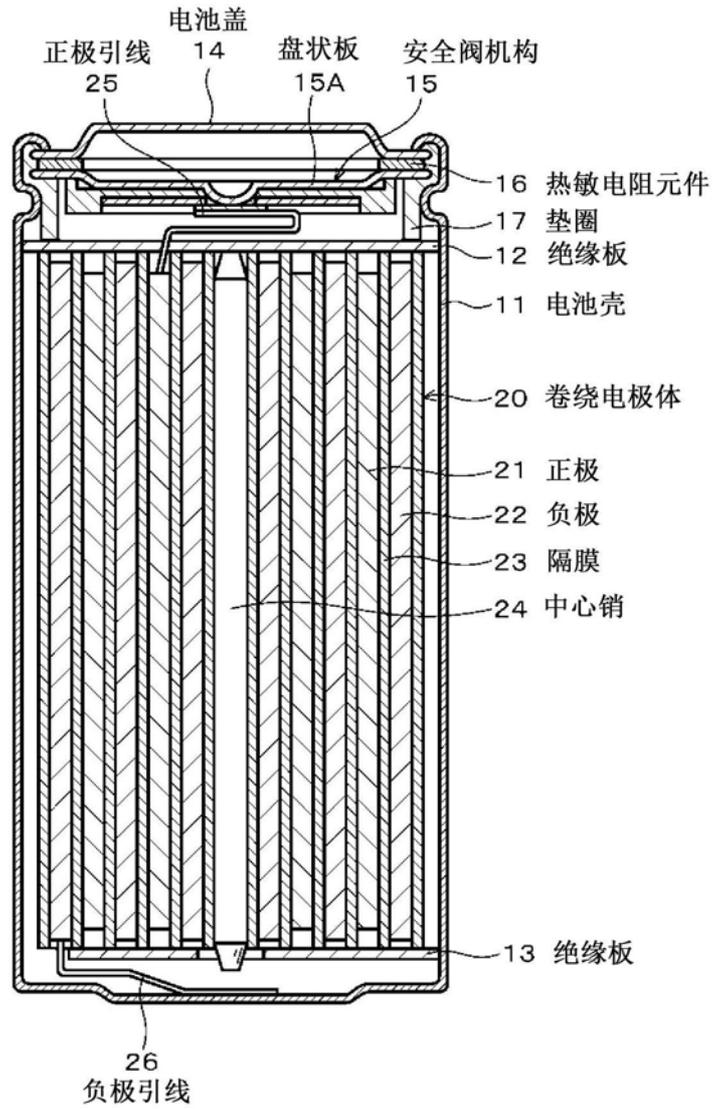


图4

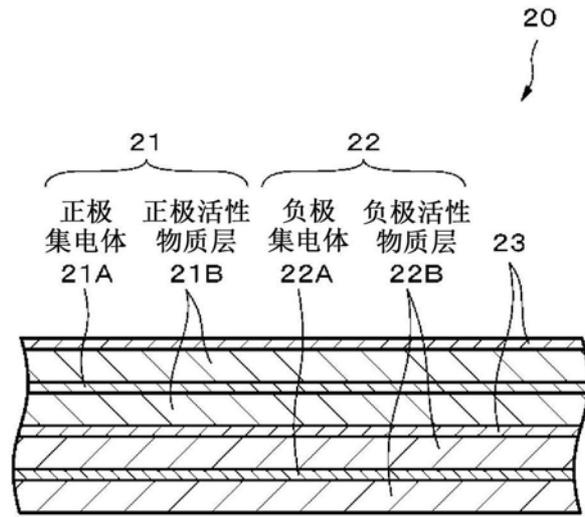


图5

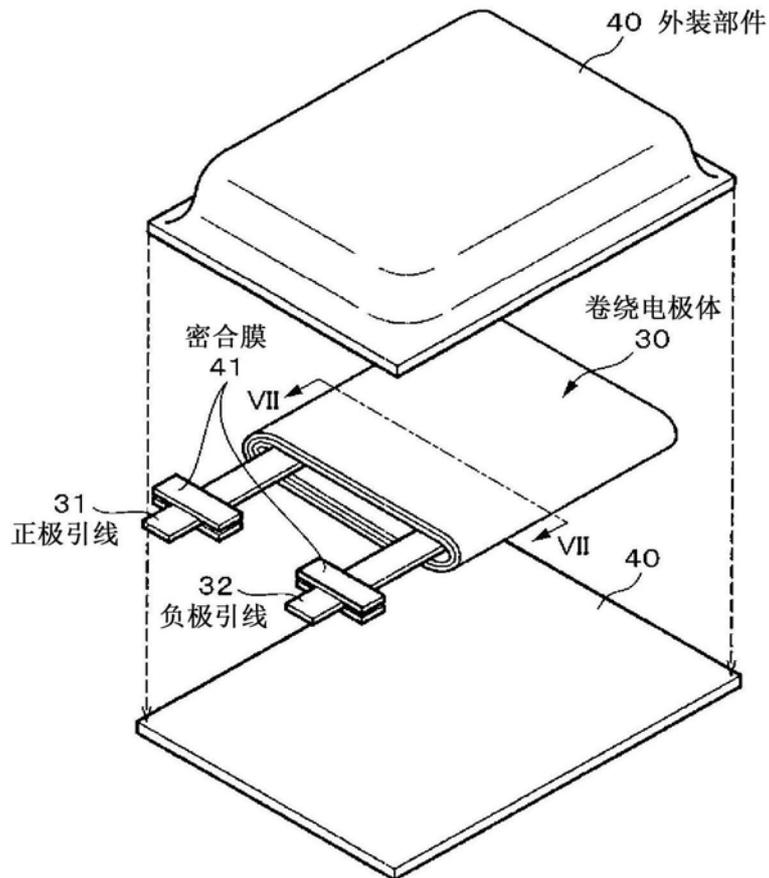


图6

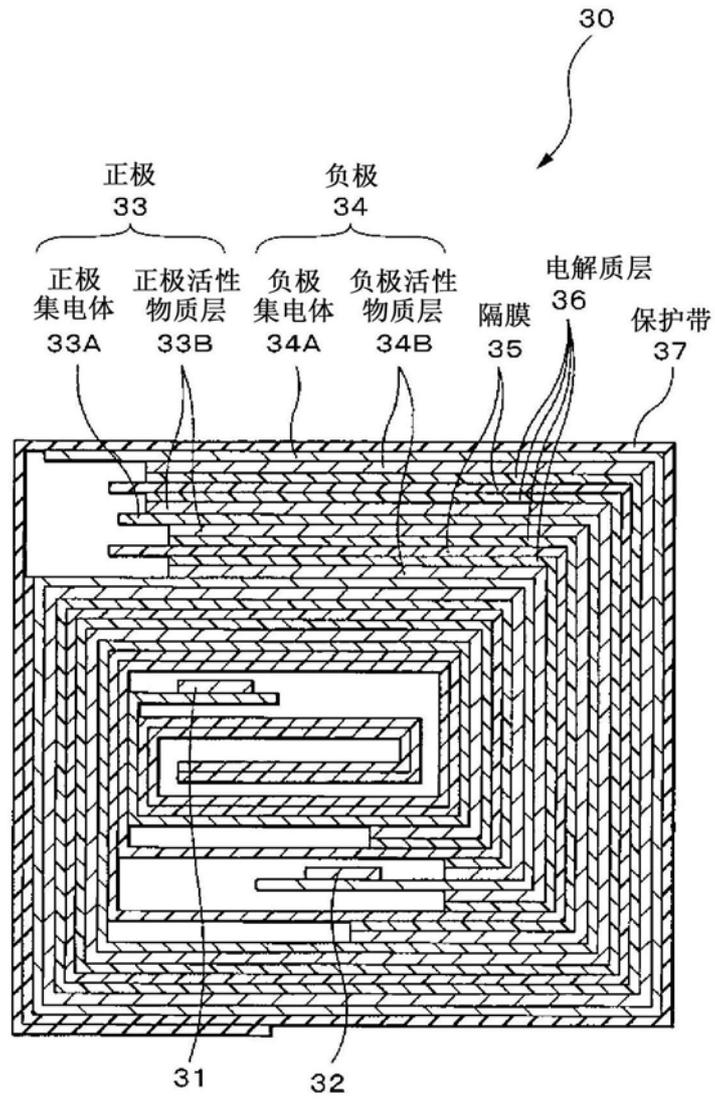


图7

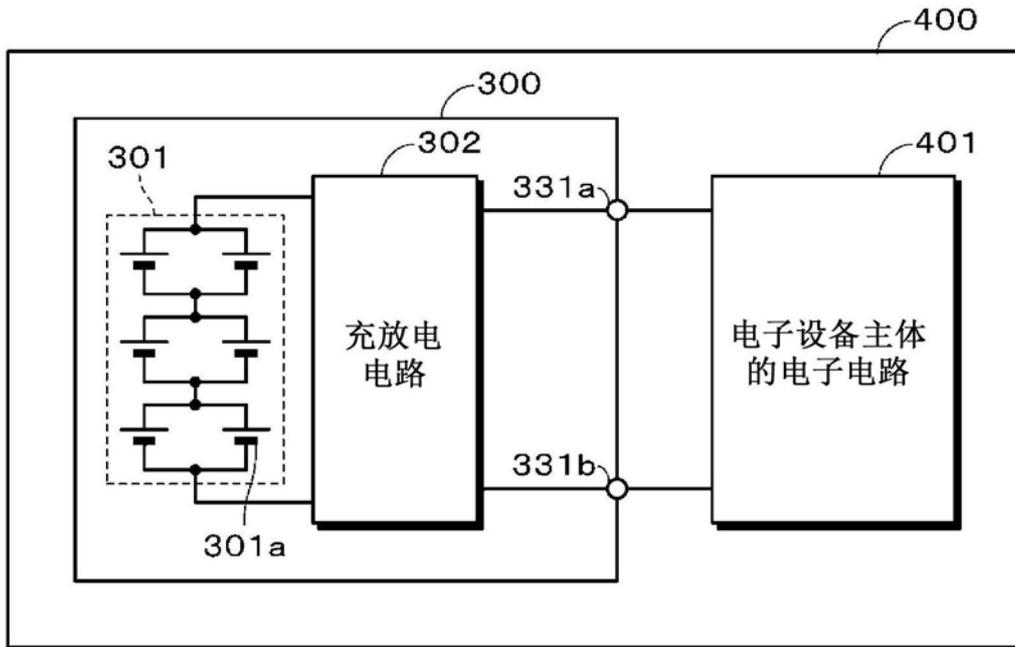


图8

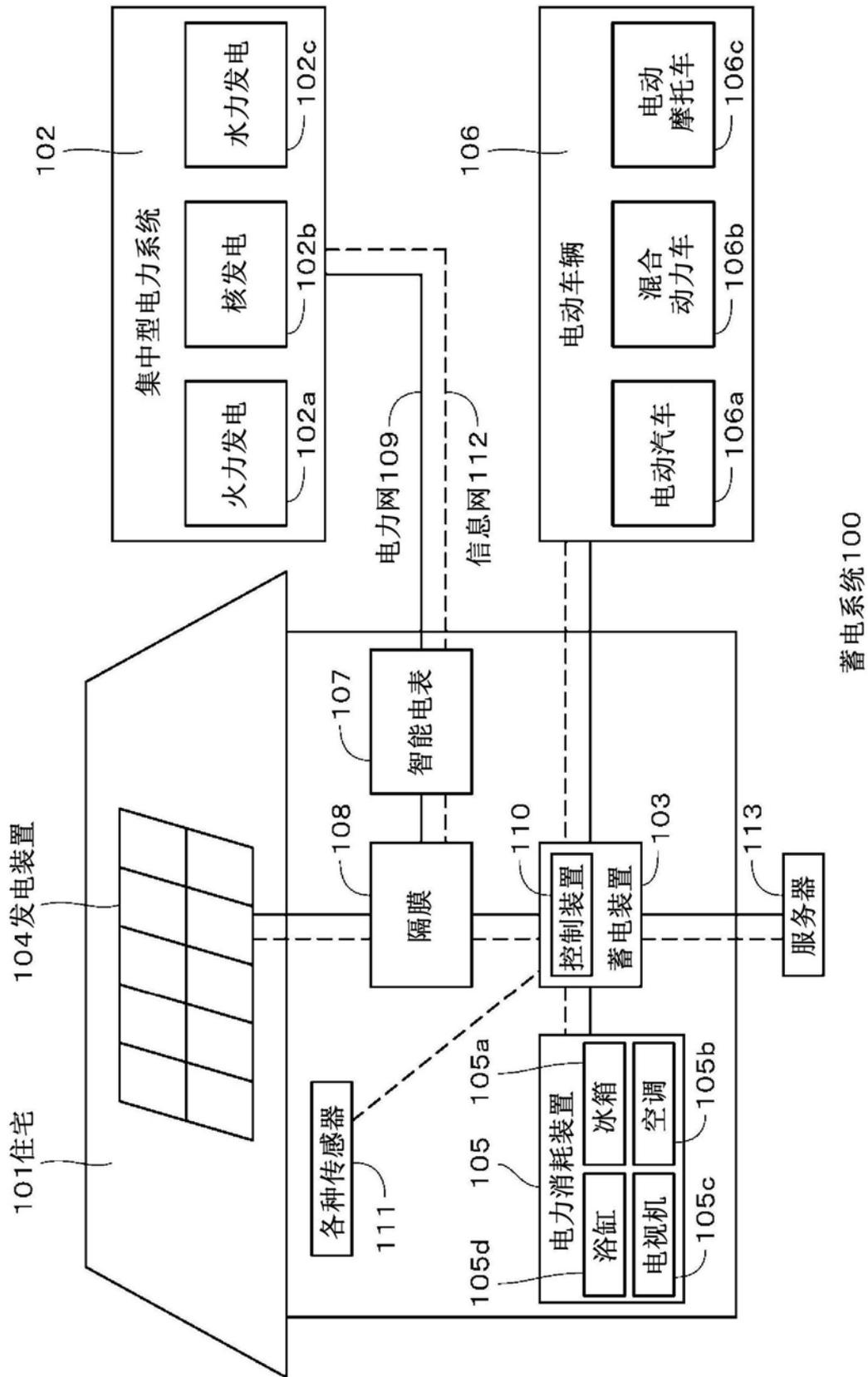


图9

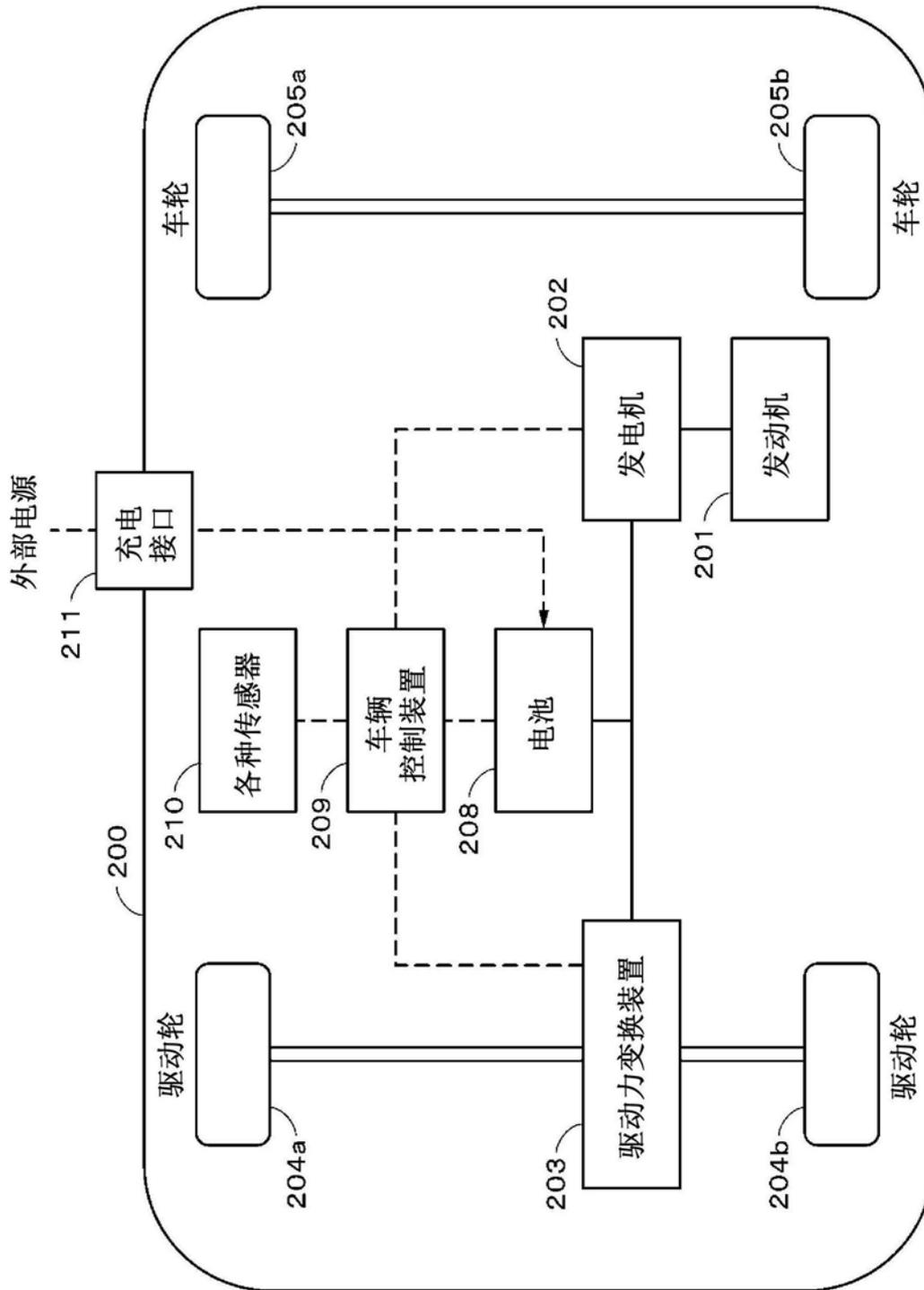


图10