



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113272999 B

(45) 授权公告日 2024. 03. 15

(21) 申请号 201980085864.9

(22) 申请日 2019.11.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113272999 A

(43) 申请公布日 2021.08.17

(30) 优先权数据
2018-247348 2018.12.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.06.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/045909 2019.11.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/137296 JA 2020.07.02

(73) 专利权人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本大阪府

(72) 发明人 平塚秀和 渡边裕贵 堂上和范

(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)
H01M 4/505 (2006.01)
H01M 4/525 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101714630 A, 2010.05.26
CN 102576869 A, 2012.07.11
CN 104584283 A, 2015.04.29
CN 107123791 A, 2017.09.01
CN 1855588 A, 2006.11.01
JP 2011216214 A, 2011.10.27
JP 2013065467 A, 2013.04.11

审查员 王天昊

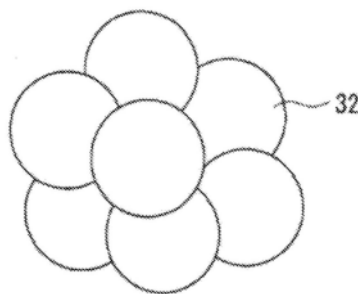
权利要求书1页 说明书15页 附图2页

(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

作为非水电解质二次电池的正极活性物质,使用包含含Ni的锂复合氧化物a、含Ni的锂复合氧化物b的正极活性物质,前述含Ni的锂复合氧化物a的平均一次粒径为1 μ m以上,且大于前述含Ni的锂复合氧化物b的平均一次粒径,前述含Ni的锂复合氧化物a的平均二次粒径为2 μ m ~ 6 μ m,含Ni的锂复合氧化物b的平均一次粒径为0.05 μ m以上、平均二次粒径为10 μ m ~ 20 μ m,前述含Ni的锂复合氧化物a包含Mn且包含B和A1中的至少任一者,前述含Ni的锂复合氧化物b包含Mn,前述含Ni的锂复合氧化物a与前述含Ni的锂复合氧化物b的比例以质量比计为5:95 ~ 55:45。通过使用该正极活性物质,能够提供高容量、良好的循环特性和高倍率放电特性的非水电解质二次电池。



1. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质, 其为包含含Ni的锂复合氧化物a、含Ni的锂复合氧化物b的正极活性物质,

所述含Ni的锂复合氧化物a的平均一次粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上, 且大于所述含Ni的锂复合氧化物b的平均一次粒径,

所述含Ni的锂复合氧化物a的平均二次粒径为 $2\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$,

含Ni的锂复合氧化物b的平均一次粒径为 $0.05\mu\text{m}$ 以上、平均二次粒径为大于 $10\mu\text{m}$ 且 $20\mu\text{m}$ 以下,

所述含Ni的锂复合氧化物a包含Mn且包含B和Al中的至少任一者, 所述含Ni的锂复合氧化物a含有相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为55摩尔%以上的Ni, 所述含Ni的锂复合氧化物a的微晶直径为 $100\text{nm} \sim 200\text{nm}$,

所述含Ni的锂复合氧化物b包含Mn, 且不含B和Al、或者B和Al的含量比所述含Ni的锂复合氧化物a少, 所述含Ni的锂复合氧化物b含有相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为55摩尔%以上的Ni, 所述含Ni的锂复合氧化物b的微晶直径为 $100\text{nm} \sim 200\text{nm}$,

所述含Ni的锂复合氧化物a与所述含Ni的锂复合氧化物b的比例以质量比计为5:95 ~ 55:45。

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, 所述含Ni的锂复合氧化物a中包含的B和Al以相对于所述含Ni的锂复合氧化物a的质量比计为200ppm ~ 1000ppm的范围。

3. 一种非水电解质二次电池, 其具备正极、负极和非水电解质, 所述正极包含权利要求1或2所述的非水电解质二次电池用正极活性物质。

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] 本申请涉及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。

背景技术

[0002] 近年来,已知具有包含平均二次粒径不同的两种正极活性物质作为非水电解质二次电池用正极活性物质的正极复合材料层(例如参照专利文献1)。通过这种具有粒径差的小颗粒与大颗粒的组合,从而使正极复合材料层中的正极活性物质的填充密度提高,能够实现电池的高容量化。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2011-113825号公报

[0006] 专利文献2:国际公开第2017/104178号

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 然而,作为对非水电解质二次电池要求的特性,不仅有高容量,还有循环特性、高倍率放电特性、降低Ni、Mn自正极活性物质的溶出量等。Ni、Mn自正极活性物质的溶出与电池的电阻上升、由电解液分解导致的气体发生等有关,有时会损害电池的可靠性。需要说明的是,为了确保电池的可靠性,例如,期望将非水电解质二次电池在60°C、充满电状态下保存96小时后自正极活性物质溶出的Ni、Mn的溶出量(实质上是堆积在负极上的Ni、Mn量)抑制至小于50ppm。

[0009] 本申请的目的是提供能够实现电池的高容量、良好的循环特性和高倍率放电特性且能够抑制Ni、Mn的溶出量的非水电解质二次电池用正极活性物质。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 作为本申请的一个方式的非水电解质二次电池用正极活性物质为包含含Ni的锂复合氧化物a、含Ni的锂复合氧化物b的正极活性物质,前述含Ni的锂复合氧化物a的平均一次粒径为1 μ m以上,且大于前述含Ni的锂复合氧化物b的平均一次粒径,前述含Ni的锂复合氧化物a的平均二次粒径为2 μ m~6 μ m,前述含Ni的锂复合氧化物b的平均一次粒径为0.05 μ m以上、平均二次粒径为10 μ m~20 μ m,前述含Ni的锂复合氧化物a包含Mn且包含B和Al中的至少任一者,所述含Ni的锂复合氧化物a含有相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为55摩尔%以上的Ni,所述含Ni的锂复合氧化物a的微晶直径为100nm~200nm,前述含Ni的锂复合氧化物b包含Mn,且不含B和Al、或者B和Al的含量比前述含Ni的锂复合氧化物a少,所述含Ni的锂复合氧化物b含有相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为55摩尔%以上的Ni,所述含Ni的锂复合氧化物b的微晶直径为100nm~200nm,前述含Ni的锂复合氧化物a与前述含Ni的锂复合氧化物b的比例以质量比计为5:95~55:45。

[0012] 作为本申请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。

[0013] 发明的效果

[0014] 根据作为本申请的一个方式的正极活性物质,能够实现电池的高容量、良好的循环特性和高倍率放电特性,并能够抑制Ni、Mn的溶出量。

附图说明

[0015] 图1是作为实施方式的一例的非水电解质二次电池的截面图。

[0016] 图2是示意性地示出作为实施方式的一例的含Ni的锂复合氧化物a的图。

[0017] 图3是示意性地示出作为实施方式的一例的含Ni的锂复合氧化物b的图。

具体实施方式

[0018] 作为本申请的一个方式的非水电解质二次电池用正极活性物质为包含含Ni的锂复合氧化物a、含Ni的锂复合氧化物b的正极活性物质,前述含Ni的锂复合氧化物a的平均一次粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上,且大于前述含Ni的锂复合氧化物b的平均一次粒径,前述含Ni的锂复合氧化物a的平均二次粒径为 $2\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$,且小于前述含Ni的锂复合氧化物b的平均二次粒径,前述含Ni的锂复合氧化物b的平均一次粒径为 $0.05\mu\text{m}$ 以上、平均二次粒径为 $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$,前述含Ni的锂复合氧化物a包含Mn且包含B和Al中的至少任一者,所述含Ni的锂复合氧化物a含有相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为55摩尔%以上的Ni,所述含Ni的锂复合氧化物a的微晶直径为 $100\text{nm} \sim 200\text{nm}$,前述含Ni的锂复合氧化物b包含Mn,且不含B和Al、或者B和Al的含量比前述含Ni的锂复合氧化物a少,所述含Ni的锂复合氧化物b含有相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为55摩尔%以上的Ni,所述含Ni的锂复合氧化物b的微晶直径为 $100\text{nm} \sim 200\text{nm}$,前述含Ni的锂复合氧化物a与前述含Ni的锂复合氧化物b的比例以质量比计为5:95 ~ 55:45。

[0019] 可以认为:由于一次粒径大、二次粒径小的含Ni的锂复合氧化物a的锂离子传导性高,因此能够实现电池的良好循环特性、高倍率放电特性。进而可以认为:由于包含B和Al中的至少任一者且微晶直径为 $100\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 的含Ni的锂复合氧化物a的晶体结构稳定化,因此,能够抑制Ni、Mn自含Ni的锂复合氧化物a的溶出量。需要说明的是,可以认为:由于一次粒径大、二次粒径小的含Ni的锂复合氧化物a会形成表面积小的颗粒,因此,Ni、Mn发生溶出的面积也降低,其结果,能够抑制Ni、Mn自含Ni的锂复合氧化物a的溶出量。

[0020] 并且,通过将含Ni的锂复合氧化物a与一次粒径比该氧化物a小且二次粒径比该氧化物a大的含Ni的锂复合氧化物b以规定的质量比进行混合,从而能够提高正极复合材料层中的正极活性物质的填充密度,因此能够实现电池的高容量。即,通过组合使用含Ni的锂复合氧化物b,能够得到具有仅利用含Ni的锂复合氧化物a或仅利用含Ni的锂复合氧化物b时无法实现的填充密度的正极。需要说明的是,可以认为:虽然含Ni的锂复合氧化物b的表面积变大,但通过具有上述规定的一次粒径和二次粒径,从而使Ni、Mn的溶出主要发生在颗粒表面,能够抑制Ni、Mn自颗粒内部的溶出。因此,通过组合使用含Ni的锂复合氧化物a、含Ni的锂复合氧化物b,能够实现电池的高容量、良好的循环特性和高倍率放电特性,并能够抑制Ni、Mn自正极活性物质的溶出量。

[0021] 以下,针对本申请所述的非水电解质二次电池的实施方式的一例进行详细说明。

以下,例示出卷绕型的电极体被容纳至圆筒形的电池壳体而得的圆筒形电池,但电极体不限于卷绕型,也可以是多个正极与多个负极隔着分隔件交替地1片片层叠而成的层叠型。此外,电池壳体不限于圆筒形,也可以是方形(方形电池)、硬币形(硬币形电池)等的金属制壳体、由树脂薄膜构成的树脂制壳体(层压电池)等。

[0022] 图1是作为实施方式的一例的非水电解质二次电池的截面图。如图1中例示的那样,非水电解质二次电池10具备电极体14、非水电解质、以及容纳电极体14和非水电解质的电池壳体15。电极体14具备正极11、负极12、以及夹在正极11与负极12之间的分隔件13。电极体14具有正极11与负极12隔着分隔件13卷绕而成的卷绕结构。电池壳体15由有底圆筒形状的外包装罐16和封堵外包装罐16的开口部的封口体17构成。

[0023] 外包装罐16为例如有底圆筒形状的金属制容器。在外包装罐16与封口体17之间设置有垫片28,从而确保电池内部的密闭性。外包装罐16具有例如由侧面部的一部分向内侧鼓起而成的、用于支承封口体17的凹槽部22。凹槽部22优选沿着外包装罐16的圆周方向形成环状,用其上表面来支承封口体17。

[0024] 封口体17具有从电极体14侧起依次层叠有底板23、下阀塞24、绝缘部件25、上阀塞26和盖体27的结构。构成封口体17的各部件具有例如圆板形状或环形状,除了绝缘部件25之外的各部件相互电连接。下阀塞24与上阀塞26在各自的中央部相互连接,在各自的周边部之间夹设有绝缘部件25。若因异常发热而导致电池的内压上升,则下阀塞24以将上阀塞26向盖体27侧顶起的方式发生变形并断裂,由此阻断下阀塞24与上阀塞26之间的电路。若内压进一步上升,则上阀塞26断裂,从盖体27的开口部排出气体。

[0025] 非水电解质二次电池10具备在电极体14的上下分别配置的绝缘板18、绝缘板19。在图1所示的例子中,安装于正极11的正极引线20穿过绝缘板18的贯穿孔向封口体17侧延伸,安装于负极12的负极引线21穿过绝缘板19的外侧向外包装罐16的底部侧延伸。正极引线20通过焊接等而连接于封口体17的底板23的下表面,与底板23电连接的封口体17的盖体27成为正极端子。负极引线21通过焊接等而连接于外包装罐16的底部内表面,外包装罐16成为负极端子。

[0026] 以下,针对构成非水电解质二次电池10的正极11、负极12、分隔件13和非水电解质进行详细说明。

[0027] [正极]

[0028] 正极11具有正极集电体和正极集电体的两面形成的正极复合材料层。正极集电体可以使用铝、铝合金等在正极11的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等。正极复合材料层包含正极活性物质、导电材料和粘结材料。正极复合材料层的厚度例如在集电体的单侧为 $10\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 。正极11可通过在正极集电体上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,并使涂膜干燥后,进行压缩而将正极复合材料层形成于正极集电体的两面来制作。

[0029] 作为正极复合材料层中包含的导电材料,可例示出炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨等碳材料。作为正极复合材料层中包含的粘结材料,可例示出聚四氟乙烯(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。可以将这些树脂与羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚环氧乙烷(PEO)等组合使用。

[0030] 作为正极复合材料层中包含的正极活性物质,包含平均一次粒径和平均二次粒径

互不相同的含Ni的锂复合氧化物a、含Ni的锂复合氧化物b这两种。含Ni的锂复合氧化物a是包含Li、Ni、Mn且包含B和Al中至少任一者的复合氧化物。此外，含Ni的锂复合氧化物b是包含Li、Ni、Mn且不含B和Al的复合氧化物，或者是包含Li、Ni、Mn且包含B和Al中的至少任一者，但B和Al的含量比含Ni的锂复合氧化物a的B和Al的含量少的复合氧化物。需要说明的是，正极复合材料层中，可以在不损害本申请目的的范围内包含除含Ni的锂复合氧化物a、b之外的正极活性物质，但本实施方式中，设为仅包含含Ni的锂复合氧化物a、b作为正极活性物质。

[0031] 图2是示意性地示出含Ni的锂复合氧化物a的图，图3是示意性地示出含Ni的锂复合氧化物b的图。如图2和图3所示那样，含Ni的锂复合氧化物a、含Ni的锂复合氧化物b分别是一次颗粒32、一次颗粒33聚集而成的二次颗粒。含Ni的锂复合氧化物a(二次颗粒)的粒径比含Ni的锂复合氧化物b(二次颗粒)小。另一方面，构成含Ni的锂复合氧化物a的一次颗粒32比构成含Ni的锂复合氧化物b的一次颗粒33大。通过组合使用含Ni的锂复合氧化物a、含Ni的锂复合氧化物b，从而能够实现电池的高容量、良好的循环特性和高倍率放电特性，并能够抑制Ni、Mn自正极活性物质的溶出量。

[0032] 关于含Ni的锂复合氧化物a，从高容量化等观点出发，只要Ni相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数的比例为55摩尔%以上即可，优选为70摩尔%以上、更优选为80摩尔%以上。关于含Ni的锂复合氧化物a，从良好的循环特性和高倍率放电特性等观点出发，Mn相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数的比例例如优选为5摩尔%以上且35摩尔%以下。此外，含Ni的锂复合氧化物a中包含的B和Al分别以相对于复合氧化物a的质量比计例如优选为200ppm以上且1000ppm以下。在B和Al的含量处于上述范围外的情况下，与上述范围内的情况相比，电池的容量有时降低。

[0033] 关于含Ni的锂复合氧化物b，从高容量化等观点出发，只要Ni相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数的比例为55摩尔%以上即可，优选为70摩尔%以上、更优选为80摩尔%以上。关于含Ni的锂复合氧化物b，从良好的循环特性和高倍率放电特性等观点出发，Mn相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数例如优选为5摩尔%以上且35摩尔%以下。此外，含Ni的锂复合氧化物b中，B和Al分别以相对于复合氧化物a的质量比计例如优选为100ppm以下、优选为0ppm以上且50ppm以下。在B和Al的含量处于上述范围外的情况下，与上述范围内的情况相比，电池的容量有时降低。

[0034] 含Ni的锂复合氧化物a、含Ni的锂复合氧化物b可以包含除上述元素之外的元素，可列举出例如选自Co、Mg、Zr、Mo、W、Cr、V、Ce、Ti、Fe、Si、K、Ga、In、Ca、Na中的至少1种元素等。这些元素之中，含Ni的锂复合氧化物a、含Ni的锂复合氧化物b优选至少含有Co，更优选还含有选自Mg、Zr、Mo、W、Cr、V、Ce、Ti、Fe、K、Ga、In中的至少1种金属元素。

[0035] 含Ni的锂复合氧化物a的一次颗粒32的平均粒径(以下有时称为“平均一次粒径a”)为1 μm 以上，且大于含Ni的锂复合氧化物b的一次颗粒33的平均粒径(以下有时称为“平均一次粒径b”)。此外，含Ni的锂复合氧化物a的二次颗粒的平均粒径(以下有时称为“平均二次粒径a”)为2 μm ~6 μm ，且小于含Ni的锂复合氧化物b的二次颗粒的平均粒径(以下有时称为“平均二次粒径b”)。此外，含Ni的锂复合氧化物b的平均一次粒径b为0.05 μm 以上、平均二次粒径b为10 μm ~20 μm 。由此，能够实现例如电池的高容量、良好的循环特性和高倍率放电特性，并能够抑制Ni、Mn自正极活性物质的溶出量。

[0036] 从能够实现电池的高容量、良好的循环特性和高倍率放电特性并能够抑制Ni、Mn的溶出量等的观点出发,含Ni的锂复合氧化物a的平均一次粒径a优选为 $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、更优选为 $1\mu\text{m} \sim 4\mu\text{m}$ 。含Ni的锂复合氧化物b的平均一次粒径b优选为 $0.05\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.05\mu\text{m} \sim 0.2\mu\text{m}$ 。

[0037] 平均一次粒径a、b可通过对利用扫描型电子显微镜(SEM)而观察到的截面SEM图像进行分析来求出。例如,将正极包埋在树脂中,利用截面抛光(CP)加工等来制作正极复合材料层的截面,并利用SEM来拍摄该截面。或者,将含Ni的锂复合氧化物a、b的粉末包埋在树脂中,利用CP加工等来制作复合氧化物的颗粒截面,并利用SEM来拍摄该截面。并且,从该截面SEM图像中随机选择30个一次颗粒。观察所选出的30个一次颗粒的晶粒边界,在确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),并将它们的平均值作为平均一次粒径a、b。

[0038] 针对平均二次粒径a、b,也由上述截面SEM图像来求出。具体而言,从上述截面SEM图像中随机选择30个二次颗粒(含Ni的锂复合氧化物a、b),观察所选出的30个二次颗粒的晶粒边界,在确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),并将它们的平均值作为平均二次粒径a、b。

[0039] 从抑制Ni、Mn的溶出量等观点出发,含Ni的锂复合氧化物a、含Ni的锂复合氧化物b的微晶直径只要为 $100\text{nm} \sim 300\text{nm}$ 即可,优选为 $120\text{nm} \sim 250\text{nm}$ 。本说明书中的含Ni的锂复合氧化物的微晶直径是例如层状岩盐型的晶体结构中层的重叠方向即(003)矢量方向垂直的方向、即(110)矢量方向的微晶直径。

[0040] 含Ni的锂复合氧化物a、含Ni的锂复合氧化物b的微晶直径通过利用全粉末图案分解法(以下称为“WPPD法”)对利用X射线衍射法而得到的X射线衍射图案进行分析来计算。

[0041] X射线衍射测定中,作为检测器而使用PSD(LYNX EYE),作为真空管而使用 $\text{CuK}\alpha 1$ (波长为 1.5418\AA),将管电压设为 40kV 、管电流设为 40mA 、狭缝宽度设为 0.3° 、步长设为 0.03° ,以每1步1秒的计数时间在 $10^\circ \sim 120^\circ$ 之间进行测定。

[0042] 基于WPPD法的分析步骤如下所示。

[0043] 步骤1:启动软件(TOPAS3),读入测定数据。

[0044] 步骤2:设定Emission Profile。

[0045] (选择Cu真空管、Bragg Brentano集中光学体系)

[0046] 步骤3:设定背景。

[0047] (作为轮廓函数而使用Legendre多项式,项数设定为 $8 \sim 20$)

[0048] 步骤4:设定Instrument。

[0049] (使用Fundamental Parameter,输入狭缝条件、丝长、样品长度)

[0050] 步骤5:设定Corrections。

[0051] (使用Sample displacement。试样在试样架子中的填充密度低时,还使用Absorption。此时,Absorption用测定试样的线吸收系数来固定)

[0052] 步骤6:设定晶体结构。

[0053] (设定为空间群 $R3\text{-}m$ 。使用晶格常数/微晶直径/晶格应变。将由微晶直径和晶格应变导致的轮廓变宽设定于洛伦兹函数)

[0054] 步骤7:实施计算。

[0055] (使背景、Sample displacement、衍射强度、晶格常数、微晶直径和晶格应变实现精密化,计算采用Le-ball公式)

[0056] 步骤8:如果微晶直径的标准偏差为经精密化而得的值的6%以下,则结束分析。大于6%时进行步骤9。

[0057] 步骤9:将由晶格应变导致的轮廓变宽设定于高斯函数。

[0058] (微晶直径还是洛伦兹函数)

[0059] 步骤10:实施计算。

[0060] (使背景、Sample displacement、衍射强度、晶格常数、微晶直径和晶格应变实现精密化)

[0061] 步骤11:如果微晶直径的标准偏差为经精密化而得的值的6%以下,则结束分析。大于6%时,无法分析。

[0062] 从通过提高填充量来实现电池的高容量化等观点出发,只要含Ni的锂复合氧化物a与含Ni的锂复合氧化物b的比例以质量比计为5:95~55:45即可,优选为10:90~50:50或25:75~45:65。

[0063] 以下,针对含Ni的锂复合氧化物a、含Ni的锂复合氧化物b的制造方法的一例进行详细说明。

[0064] 含Ni的锂复合氧化物a历经如下工序来合成:第一焙烧工序,将包含锂化合物以及含有55摩尔%以上的Ni和规定量的Mn的过渡金属化合物的第一混合物进行焙烧;以及第二焙烧工序,将包含该焙烧物且包含含Al的化合物、含B的化合物的第二混合物进行焙烧。

[0065] <第一焙烧工序>

[0066] 过渡金属化合物的粒径(D50)例如优选为 $1\mu\text{m}$ ~ $6\mu\text{m}$ 、更优选为 $3\mu\text{m}$ ~ $4\mu\text{m}$ 。第一混合物中的Li含量以相对于过渡金属总量的摩尔比计优选为1.03~1.10、更优选为1.05~1.07。第一混合物的焙烧温度优选为 850°C ~ 960°C 、更优选为 880°C ~ 930°C 。焙烧时间例如为3小时~10小时。焙烧在例如氧气气流下进行。若过渡金属化合物的粒径(D50)、第一混合物中的Li含量和焙烧温度等在该范围内,则容易将含Ni的锂复合氧化物a的平均一次粒径和平均二次粒径、以及微晶直径调整至上述范围。

[0067] <第二焙烧工序>

[0068] 第二混合物的焙烧温度优选为 600°C ~ 900°C 、更优选为 700°C ~ 800°C 。焙烧时间例如为5小时~20小时。

[0069] 含Ni的锂复合氧化物b通过如下的第一焙烧工序来合成:将包含锂化合物以及含有55摩尔%以上的Ni和规定量的Mn的过渡金属化合物的第一混合物进行焙烧。需要说明的是,在添加Al、B的情况下,追加如下的第二焙烧工序:将包含通过第一焙烧工序而得的焙烧物和含Al的化合物、含B的化合物的第二混合物进行焙烧。

[0070] <第一焙烧工序>

[0071] 过渡金属化合物的粒径(D50)例如优选为 $7\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ 、更优选为 $10\mu\text{m}$ ~ $18\mu\text{m}$ 。第一混合物中的Li含量以相对于过渡金属总量的摩尔比计优选为1.03~1.10、更优选为1.05~1.07。第一混合物的焙烧温度优选为 860°C ~ 990°C 、更优选为 880°C ~ 960°C 。焙烧时间例如为3小时~10小时。焙烧在例如氧气或空气气流下进行。若过渡金属化合物的粒径(D50)、第一混合物中的Li含量和焙烧温度等在该范围内,则容易将含Ni的锂复合氧化物b的平均一

次粒径和平均二次粒径、以及微晶直径调整至上述范围。

[0072] <第二焙烧工序>

[0073] 第二混合物的焙烧温度优选为600℃~900℃、更优选为700℃~800℃。焙烧时间为例如5小时~20小时。

[0074] [负极]

[0075] 负极12具有负极集电体和形成于负极集电体的两面的负极复合材料层。负极集电体可以使用铜、铜合金等在负极12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。负极复合材料层包含负极活性物质和粘结材料。负极复合材料层的厚度例如在集电体的单侧为10μm~150μm。负极12可通过在负极集电体上涂布包含负极活性物质、粘结材料等的负极复合材料浆料,并使涂膜干燥后,进行压延而将负极复合材料层形成于负极集电体的两面来制作。

[0076] 作为负极复合材料层中包含的负极活性物质,只要是能够可逆性地吸藏、释放锂离子的物质,就没有特别限定,通常使用石墨等碳材料。石墨可以为鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨等天然石墨;块状人造石墨、石墨化中间相碳微珠等人造石墨中的任一者。此外,作为负极活性物质,可以使用Si、Sn等与Li发生合金化的金属;包含Si、Sn等的金属化合物、锂钛复合氧化物等。例如, SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)所示的含Si化合物或者在 $\text{Li}_{2y}\text{SiO}_{(2+y)}$ ($0 < y < 2$)所示的锂硅酸盐相中分散有Si微粒的含Si化合物等可以与石墨组合使用。

[0077] 与正极11的情况同样地,在负极复合材料层所包含的粘结材料可以使用PTFE、PVdF等含氟树脂、PAN、聚酰亚胺、丙烯酸类树脂、聚烯烃等,优选使用苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)。此外,负极复合材料层中可以包含CMC或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐、聚乙烯醇(PVA)等。

[0078] [分隔件]

[0079] 分隔件13可使用例如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,可列举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为分隔件的材质,适合为聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、纤维素等。分隔件13可以为单层结构,也可以具有层叠结构。此外,可以在分隔件13的表面设置有芳族聚酰胺树脂等耐热性高的树脂层、包含无机化合物填料的填料层。

[0080] [非水电解质]

[0081] 非水电解质包含例如非水溶剂和溶解于非水溶剂的电解质盐。非水溶剂可以使用例如酯类、醚类、乙腈等腈类、二甲基甲酰胺等酰胺类、以及这些中的两种以上的混合溶剂等。非水溶剂可以含有将这些溶剂中的至少一部分氢用氟等卤素原子置换而得的卤素取代物。作为卤素取代物,可列举出氟化碳酸亚乙酯(FEC)等氟化环状碳酸酯;氟化链状碳酸酯;氟化丙酸甲酯(FMP)等氟化链状羧酸酯等。

[0082] 作为上述酯类的例子,可列举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯等环状碳酸酯;碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲基丙基酯、碳酸乙基丙基酯、碳酸甲基异丙基酯等链状碳酸酯; 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)、丙酸乙酯等链状羧酸酯等。

[0083] 作为上述醚类的例子,可列举出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、二乙基醚、二丙基醚、二异丙

基醚、二丁基醚、二己基醚、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、二苯基醚、二苄基醚、邻二甲氧基苯、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二丁基醚、1,1-二甲氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、三乙二醇二甲基醚、四乙二醇二甲基醚等链状醚等。

[0084] 电解质盐优选为锂盐。作为锂盐的例子,可列举出 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n 为1或2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、氯硼烷锂、低级脂肪族羧酸锂、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等硼酸盐类; $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2$) { $1, m$ 为0以上的整数}等酰亚胺盐类等。锂盐可以单独使用它们中的1种,也可以混合使用多种。这些之中,从离子传导性、电化学稳定性等观点出发,优选使用 LiPF_6 。锂盐的浓度例如相对于非水溶剂1L为0.8摩尔~1.8摩尔。

[0085] 实施例

[0086] 以下,通过实施例进一步说明本申请,但本申请不限于以下的实施例。

[0087] <实施例1>

[0088] [含Ni的锂复合氧化物a的合成]

[0089] 将 $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 所示的过渡金属氢氧化物(D50为 $3.7\mu\text{m}$ 、振实密度为 $1.7\text{g}/\text{cc}$)与 LiOH 以Li相对于Ni、Co和Mn的总量的摩尔比达到1.07的方式进行混合。其后,将该混合物以 925°C 在氧气气流下焙烧10小时(第一焙烧工序),得到含Ni的锂复合氧化物的第一焙烧物。接着,相对于第一焙烧物100质量份,按照以B量计达到0.005质量份(500ppm)的方式添加含B的金属络合物,此外,相对于第一焙烧物100质量份,按照以Al量计达到0.005质量份(500ppm)的方式添加含Al的金属络合物,以 700°C 保持5小时(第二焙烧工序),由此得到含Ni的锂复合氧化物a(第二焙烧物)。

[0090] 含Ni的锂复合氧化物a的平均一次粒径为 $3\mu\text{m}$ 、平均二次粒径为 $4\mu\text{m}$ 。平均粒径的测定方法如上所述。

[0091] 此外,对通过X射线衍射法而得到的含Ni的锂复合氧化物a的X射线衍射图案进行分析的结果,微晶直径为 200nm 。X射线衍射法的测定条件等如上所述。通过ICP发光分析(使用Thermo Fisher Scientific公司制、ICP发射光谱分析装置iCAP6300)计算含Ni的锂复合氧化物a的组成而得的结果,Ni的比例为60摩尔%、Mn的比例为20摩尔%、Co的比例为20摩尔%、B为500ppm、Al为500ppm。

[0092] [含Ni的锂复合氧化物b的合成]

[0093] 将 $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 所示的过渡金属氧化物(D50为 $17.0\mu\text{m}$ 、振实密度为 $2.3\text{g}/\text{cc}$)与 LiOH 以Li相对于Ni、Co和Mn的总量的摩尔比达到1.07的方式进行混合。其后,将该混合物以 885°C 在氧气气流下焙烧10小时,由此得到含Ni的锂复合氧化物b。

[0094] 含Ni的锂复合氧化物b的平均一次粒径比含Ni的锂复合氧化物a小,为 $0.1\mu\text{m}$ 。此外,含Ni的锂复合氧化物b的平均二次粒径比含Ni的锂复合氧化物a大,为 $16\mu\text{m}$ 。

[0095] 此外,含Ni的锂复合氧化物b的微晶直径为 135nm 。含Ni的锂复合氧化物b的组成为 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 。

[0096] [正极的制作]

[0097] 作为正极活性物质,使用将含Ni的锂复合氧化物a、b以50:50的质量比混合而得的

物质。以正极活性物质达到97.5质量%、炭黑达到1质量%、聚偏二氟乙烯达到1.5质量%的方式进行混合,将其与N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)混合来制备正极复合材料浆料。利用刮板法将该浆料涂布于由厚度15 μm 的铝箔形成的正极集电体的两面,将涂膜干燥后,利用压延辊以500MPa的压力来压延涂膜,制作在正极集电体的两面形成有正极复合材料层的正极。在正极集电体的长度方向中央部设置不形成正极复合材料层的部分,在该部分安装正极极耳。使正极复合材料层的厚度为约140 μm ,使正极的厚度为约300 μm 。

[0098] [负极的制作]

[0099] 以石墨达到98.2质量%、苯乙烯-丁二烯橡胶达到0.7质量%、羧甲基纤维素钠达到1.1质量%的方式进行混合,将其与水混合而制备负极复合材料浆料。利用刮板法将该浆料涂布于由厚度8 μm 的铜箔形成的负极集电体的两面,将涂膜干燥后,利用压延辊来压延涂膜,制作在负极集电体的两面形成有负极复合材料层的负极。在负极集电体的长度方向两端部设置不形成负极复合材料层的部分,在该部分安装负极极耳。使负极复合材料层的厚度为约120 μm ,使负极的厚度为约250 μm 。

[0100] [非水电解液的制备]

[0101] 在碳酸亚乙酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)的等体积混合非水溶剂中,以1.6摩尔/L的浓度溶解 LiPF_6 ,得到非水电解液。

[0102] [非水电解质二次电池的制作]

[0103] 使用上述正极、上述负极、上述非水电解液和分隔件,利用以下的步骤来制作非水电解质二次电池。

[0104] (1) 将正极与负极隔着分隔件进行卷绕,制作卷绕结构的电极体。

[0105] (2) 在电极体的上下分别配置绝缘板,将卷绕电极体容纳至直径18mm、高度65mm的圆筒形状的电池外包装罐中。

[0106] (3) 将负极的集电极耳焊接于电池外包装罐的底部内表面,同时将正极的集电极耳焊接于封口体的底板。

[0107] (4) 从电池外包装罐的开口部注入非水电解液,其后,利用封口体来密闭电池外包装罐。

[0108] 针对上述非水电解质二次电池,利用下述方法进行性能评价。评价结果示于表1。

[0109] [电池容量的评价]

[0110] 针对上述非水电解质二次电池,在25 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下,以 $1\text{It}=2900\text{mA}$ 的恒定电流充电至电池电压达到4.2V为止,其后,以 1It 的恒定电流放电至电池电压达到2.5V为止,求出放电容量(电池容量)。

[0111] [高倍率放电特性的评价]

[0112] 针对上述非水电解质二次电池,在25 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下,以 0.2It 的恒定电流充电至电池电压达到4.2V为止,其后,以 0.2It 的恒定电流放电至电池电压达到2.5V为止,测定 0.2It 容量。接着,利用相同的方法进行充电,以 1It 的恒定电流放电至电池电压达到2.5V为止,测定 1It 容量。并且,通过以下的式子求出高倍率放电容量维持率。高倍率放电容量维持率越高,则意味着高倍率放电特性越良好。

[0113] 高倍率放电容量维持率 = 1It 容量 \div 0.2It 容量 $\times 100$

[0114] [循环特性的评价]

[0115] 将上述非水电解质二次电池在25℃的温度条件下利用以下的条件进行充放电,求出容量维持率。

[0116] <充放电条件>

[0117] 充电:以1It的恒定电流进行恒定电流充电,直至电池电压达到4.2V为止。进而,以4.2V的电压进行恒定电压充电,直至电流值达到145mA为止。

[0118] 放电:以1It的恒定电流进行恒定电流放电,直至电压达到2.5V为止。

[0119] 将该充放电进行100个循环,利用下述式来计算循环容量维持率。循环容量维持率越高,则意味着循环特性越良好。

[0120] 循环容量维持率=第100个循环的放电容量÷第1个循环的放电容量×100

[0121] [Ni、Mn的溶出量]

[0122] 将上述非水电解质二次电池充满电后,在60℃恒温槽中保存96小时。并且,将经过96小时后的非水电解质二次电池在手套箱内进行拆解,取出负极。通过将取出的负极在100℃的0.2当量盐酸水溶液100ml中浸渍10分钟,从而使析出至负极中的Mn和Ni溶解。进而,通过过滤来去除负极后,用容量瓶进行定容,得到样品。利用Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)对该样品的Mn和Ni量进行定量,并利用以下的式子来计算Mn、Ni的溶出量。Mn、Ni的溶出量越低,则意味着在上述保存过程中自正极活性物质溶出的Mn、Ni的溶出量越受到抑制。

[0123] Mn或Ni的溶出量=Mn或Ni质量/负极质量

[0124] <实施例2>

[0125] 在含Ni的锂复合氧化物a的合成中,相对于第一焙烧物100质量份,按照以B量计达到0.01质量份(1000ppm)的方式添加含B的金属络合物,此外,相对于第一焙烧物100质量份,按照以Al量计达到0.01质量份(1000ppm)的方式添加含Al的金属络合物,除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,并与实施例1同样地进行性能评价。

[0126] 实施例2的含Ni的锂复合氧化物a的平均一次粒径为3μm、平均二次粒径为4μm。此外,微晶直径为198nm。组成中,Ni的比例为60摩尔%、Mn的比例为20摩尔%、Co的比例为20摩尔%、B为1000ppm、Al为1000ppm。

[0127] <实施例3>

[0128] 在含Ni的锂复合氧化物a的合成中,相对于第一焙烧物100质量份,按照以B量计达到0.002质量份(200ppm)的方式添加含B的金属络合物,此外,相对于第一焙烧物100质量份,按照以Al量计达到0.002质量份(200ppm)的方式添加含Al的金属络合物,除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,并与实施例1同样地进行性能评价。

[0129] 实施例3的含Ni的锂复合氧化物a的平均一次粒径为3μm、平均二次粒径为4μm。此外,微晶直径为205nm。组成中,Ni的比例为60摩尔%、Mn的比例为20摩尔%、Co的比例为20摩尔%、B为200ppm、Al为200ppm。

[0130] <实施例4>

[0131] 在含Ni的锂复合氧化物b的合成中,将 $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 所示的过渡金属氧化物(D50为17.0μm、振实密度为2.3g/cc)设为 $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 所示的过渡金属氧化物(D50为10.1μm、振实密度为1.9g/cc),除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,并与实施例1同样地进行性能评价。

[0132] 实施例4的含Ni的锂复合氧化物b的平均一次粒径为0.1 μm 、平均二次粒径为10 μm 。此外,微晶直径为140nm。组成为 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 。

[0133] <实施例5>

[0134] 在含Ni的锂复合氧化物b的合成中,将 $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 所示的过渡金属氧化物(D50为17.0 μm 、振实密度为2.3g/cc)设为 $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 所示的过渡金属氧化物(D50为19.4 μm 、振实密度为2.5g/cc),除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,并与实施例1同样地进行性能评价。

[0135] 实施例5的含Ni的锂复合氧化物b的平均一次粒径为0.1 μm 、平均二次粒径为20 μm 。此外,微晶直径为125nm。组成为 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 。

[0136] <实施例6>

[0137] 在含Ni的锂复合氧化物a的合成中,将第一焙烧工序的焙烧温度从925 $^{\circ}\text{C}$ 变为900 $^{\circ}\text{C}$,除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,并与实施例1同样地进行性能评价。

[0138] 实施例6的含Ni的锂复合氧化物a的平均一次粒径为1 μm 、平均二次粒径为4 μm 。此外,微晶直径为145nm。组成中,Ni的比例为60摩尔%、Mn的比例为20摩尔%、Co的比例为20摩尔%、B为500ppm、Al为500ppm。

[0139] <实施例7>

[0140] 在含Ni的锂复合氧化物a的合成中,将 $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 所示的过渡金属氢氧化物(D50为3.7 μm 、振实密度为1.7g/cc)设为 $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 所示的过渡金属氢氧化物(D50为5.5 μm 、振实密度为1.8g/cc),除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,并与实施例1同样地进行性能评价。

[0141] 实施例7的含Ni的锂复合氧化物a的平均一次粒径为3 μm 、平均二次粒径为6 μm 。此外,微晶直径为199nm。组成中,Ni的比例为60摩尔%、Mn的比例为20摩尔%、Co的比例为20摩尔%、B为500ppm、Al为500ppm。

[0142] <实施例8>

[0143] 在含Ni的锂复合氧化物b的合成中,将第一焙烧工序的焙烧温度从885 $^{\circ}\text{C}$ 变为870 $^{\circ}\text{C}$,除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,并与实施例1同样地进行性能评价。

[0144] 实施例8的含Ni的锂复合氧化物b的平均一次粒径为0.05 μm 、平均二次粒径为16 μm 。此外,微晶直径为120nm。组成为 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 。

[0145] <实施例9>

[0146] 在正极的制作中,使用将含Ni的锂复合氧化物a、b以5:95的质量比混合而得的正极活性物质,除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,并与实施例1同样地进行性能评价。

[0147] <实施例10>

[0148] 在正极的制作中,使用将含Ni的锂复合氧化物a、b以55:45的质量比混合而得的正极活性物质,除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,并与实施例1同样地进行性能评价。

[0149] <比较例1>

[0150] 在含Ni的锂复合氧化物a的合成中,未添加B和Al,除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,并与实施例1同样地进行性能评价。

[0151] 比较例1的含Ni的锂复合氧化物a的平均一次粒径为 $3\mu\text{m}$ 、平均二次粒径为 $4\mu\text{m}$ 。此外,微晶直径为208nm。组成中,Ni的比例为60摩尔%、Mn的比例为20摩尔%、Co的比例为20摩尔%。

[0152] <比较例2>

[0153] 在含Ni的锂复合氧化物b的合成中,将 $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 所示的过渡金属氧化物(D50为 $17.0\mu\text{m}$ 、振实密度为 2.3g/cc)设为 $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 所示的过渡金属氧化物(D50为 $9.2\mu\text{m}$ 、振实密度为 1.8g/cc),除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,并与实施例1同样地进行性能评价。

[0154] 比较例2的含Ni的锂复合氧化物b的平均一次粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 、平均二次粒径为 $9\mu\text{m}$ 。此外,微晶直径为145nm。组成为 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 。

[0155] <比较例3>

[0156] 在含Ni的锂复合氧化物b的合成中,将 $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 所示的过渡金属氧化物(D50为 $17.0\mu\text{m}$ 、振实密度为 2.3g/cc)设为 $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 所示的过渡金属氧化物(D50为 $22.2\mu\text{m}$ 、振实密度为 2.7g/cc),除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,并与实施例1同样地进行性能评价。

[0157] 比较例3的含Ni的锂复合氧化物b的平均一次粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 、平均二次粒径为 $22\mu\text{m}$ 。此外,微晶直径为110nm。组成为 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 。

[0158] <比较例4>

[0159] 在含Ni的锂复合氧化物a的合成中,将第一焙烧工序的焙烧温度从 925°C 变为 890°C ,除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,并与实施例1同样地进行性能评价。

[0160] 比较例4的含Ni的锂复合氧化物a的平均一次粒径为 $0.8\mu\text{m}$ 、平均二次粒径为 $4\mu\text{m}$ 。此外,微晶直径为135nm。组成中,Ni的比例为60摩尔%、Mn的比例为20摩尔%、Co的比例为20摩尔%、B为500ppm、Al为500ppm。

[0161] <比较例5>

[0162] 在含Ni的锂复合氧化物a的合成中,将 $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 所示的过渡金属氢氧化物(D50为 $3.7\mu\text{m}$ 、振实密度为 1.7g/cc)设为 $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 所示的过渡金属氢氧化物(D50为 $8.1\mu\text{m}$ 、振实密度为 1.7g/cc),除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,并与实施例1同样地进行性能评价。

[0163] 比较例5的含Ni的锂复合氧化物a的平均一次粒径为 $3\mu\text{m}$ 、平均二次粒径为 $8\mu\text{m}$ 。此外,微晶直径为198nm。组成中,Ni的比例为60摩尔%、Mn的比例为20摩尔%、Co的比例为20摩尔%、B为500ppm、Al为500ppm。

[0164] <比较例6>

[0165] 在含Ni的锂复合氧化物b的合成中,将第一焙烧工序的焙烧温度从 885°C 变为 850°C ,除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,并与实施例1同样地进行性能评价。

[0166] 比较例6的含Ni的锂复合氧化物b的平均一次粒径为 $0.03\mu\text{m}$ 、平均二次粒径为 $16\mu\text{m}$

m。此外,微晶直径为100nm。组成为 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 。

[0167] <比较例7>

[0168] 在正极的制作中,仅使用含Ni的锂复合氧化物b作为正极活性物质,除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,并与实施例1同样地进行性能评价。

[0169] <比较例8>

[0170] 在正极的制作中,仅使用含Ni的锂复合氧化物a作为正极活性物质,除此之外,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,并与实施例1同样地进行性能评价。

[0171] [表1]

[0172]

正极活性物质	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8
	含Ni的锂复合氧化物A B添加量(ppm)	500	1000	200	500	500	500	500	500	500	500	0	500	500	500	500	500	500
含Ni的锂复合氧化物B A1添加量(ppm)	500	1000	200	500	500	500	500	500	500	500	0	500	500	500	500	500	500	500
一次粒径(μm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
二次粒径(μm)	16	16	16	10	20	16	16	16	16	16	16	9	22	16	16	16	16	16
含Ni的锂复合氧化物a/b 混合比率	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	5/95	55/45	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	0/100	100/0
评价项目	100	96	102	95	101	101	95	100	92	93	100	78	102	101	79	100	71	66
放电容量	90	89	90	94	86	94	89	90	89	90	71	95	77	95	89	91	85	92
将实施例1设为100 高倍率放电容量维持率(%)	90	92	85	86	91	84	89	85	90	90	69	78	92	77	89	77	90	91
循环容量维持率(%)	10	8	13	12	9	12	11	13	10	11	30	18	8	20	11	19	11	10
溶出量 (ppm)	30	25	37	37	26	37	33	37	29	30	89	50	25	60	33	56	31	29
Ni																		
Mn																		

[0173] 如表1所示那样,实施例的电池均呈现放电容量、高倍率放电容量维持率和循环容量维持率高的结果。此外,实施例的电池均是在60℃充满电状态下保存96小时后的Ni、Mn的

溶出量被抑制至小于50ppm。即,实施例的电池能够实现高容量、良好的循环特性和高倍率放电特性,并且能够抑制Ni、Mn自正极活性物质的溶出量。另一方面,比较例中无法获得满足所有这些特性的电池。

[0174] 附图标记说明

[0175] 10非水电解质二次电池、11正极、12负极、13分隔件、14电极体、15电池壳体、16外包装罐、17封口体、18,19绝缘板、20正极极耳、21负极极耳、22凹槽部、23底板、24下阀塞、25绝缘部件、26上阀塞、27盖体、28垫片、32,33一次颗粒。

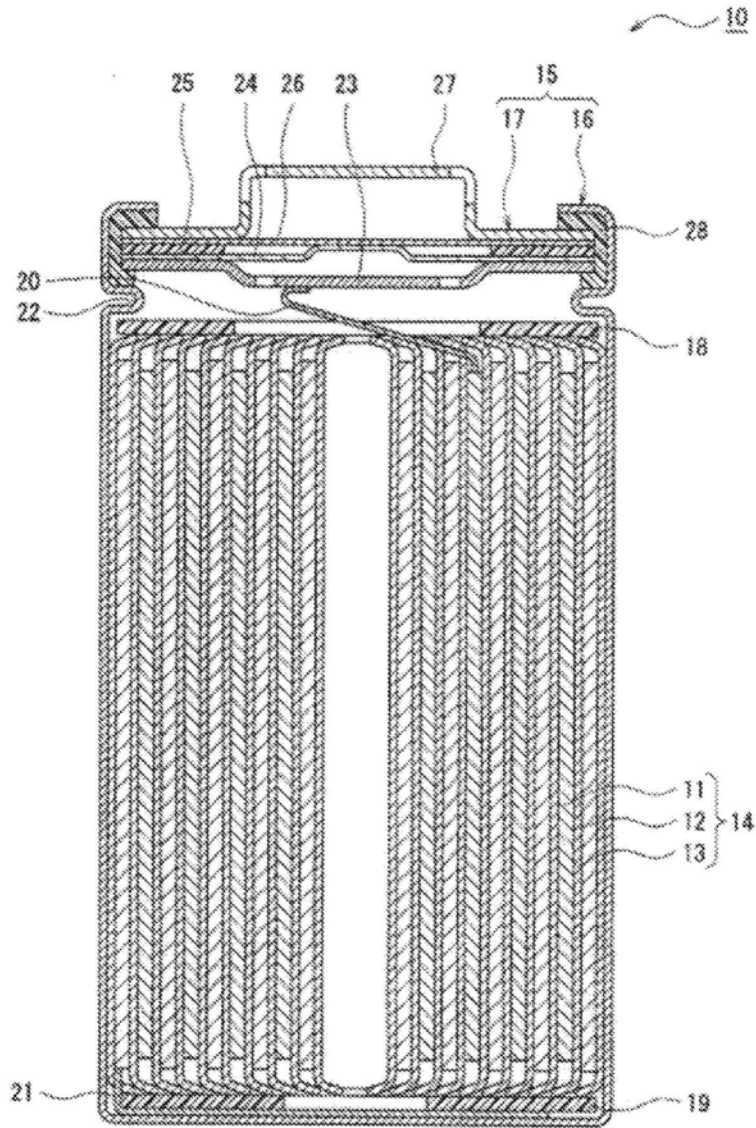


图1

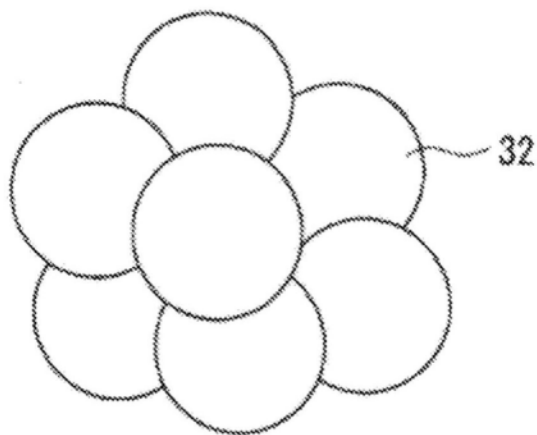


图2

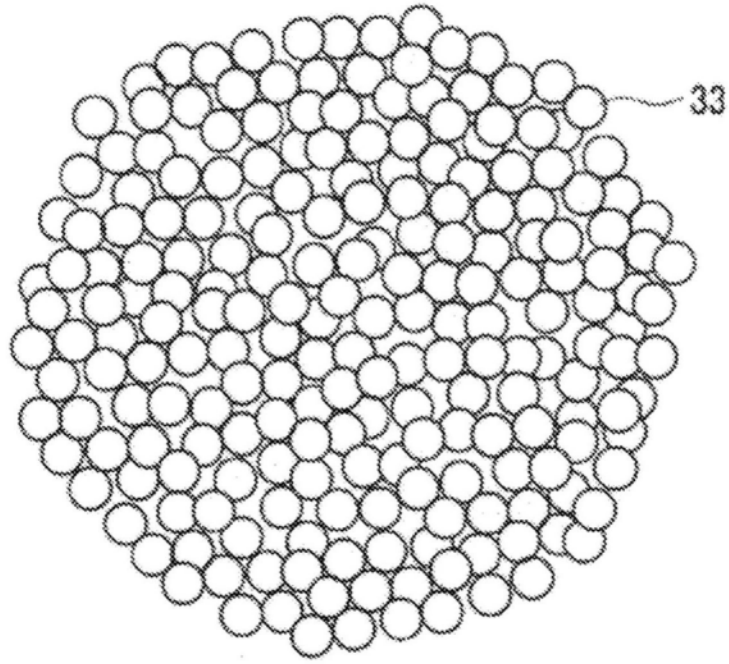


图3