



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109478644 B

(45) 授权公告日 2022. 01. 04

(21) 申请号 201780041886.6

(22) 申请日 2017.07.26

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109478644 A

(43) 申请公布日 2019.03.15

(30) 优先权数据  
2016-158133 2016.08.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.01.04

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2017/026953 2017.07.26

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/030148 JA 2018.02.15

(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 地藤大造 小笠原毅

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277  
代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.  
H01M 4/485 (2006.01)  
H01M 4/36 (2006.01)  
H01M 4/525 (2006.01)

审查员 孙蕊

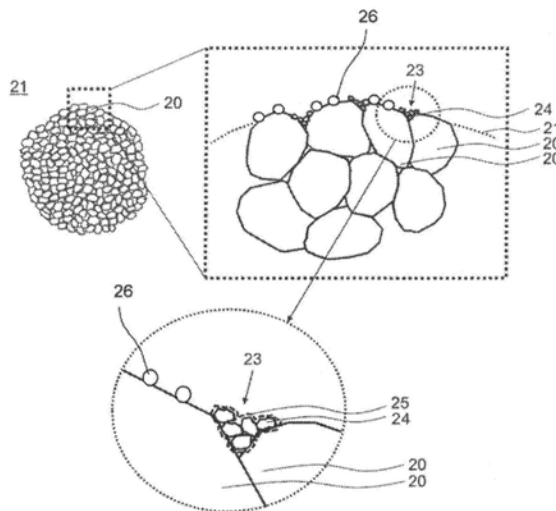
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池用正极、正极活性物质及其制造方法、及非水电解质二次电池

(57) 摘要

本发明的目的在于提供能够抑制高温保存后的容量恢复率降低的非水电解质二次电池用正极活性物质。本发明的非水电解质二次电池包含：含锂过渡金属氧化物的一次颗粒聚集而形成的二次颗粒、稀土类化合物的一次颗粒聚集而形成的二次颗粒、及镁化合物。稀土类化合物的二次颗粒附着于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面的、形成于邻接的含锂过渡金属氧化物的一次颗粒之间的凹部，且附着于形成该凹部的该各一次颗粒，镁化合物附着于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面。



1. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质,其包含:  
含锂过渡金属氧化物的一次颗粒聚集而形成的二次颗粒、  
稀土类化合物的一次颗粒聚集而形成的二次颗粒、及  
镁化合物,

所述稀土类化合物的所述二次颗粒附着于所述含锂过渡金属氧化物的所述二次颗粒的表面的、形成于邻接的所述含锂过渡金属氧化物的所述一次颗粒之间的凹部,且附着于形成该凹部的该各一次颗粒,

所述镁化合物附着于所述含锂过渡金属氧化物的所述二次颗粒的表面。

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,所述镁化合物的附着量相对于所述含锂过渡金属氧化物中的除锂以外的金属元素的总摩尔量为0.03mol%以上且0.5mol%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,所述镁化合物包含氢氧化镁。

4. 根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,所述稀土类化合物包含稀土类的氢氧化物。

5. 根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,所述含锂过渡金属氧化物包含Ni、Co及Al,

所述含锂过渡金属氧化物中Ni所占的比率相对于除锂以外的金属元素的总摩尔量为80mol%以上。

6. 根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,所述镁化合物还附着于所述稀土类化合物的二次颗粒的表面。

7. 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,所述稀土类化合物的比率相对于所述含锂过渡金属氧化物的总质量以稀土元素换算为0.005质量%以上且0.5质量%以下。

8. 一种非水电解质二次电池用正极,其包含权利要求1~7中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质。

9. 一种非水电解质二次电池,其具备:包含权利要求1~7中任一项所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的正极。

10. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其具备如下工序:

附着工序A:使稀土类化合物的二次颗粒附着于由一次颗粒聚集所形成的二次颗粒构成的含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面的、形成于邻接的所述含锂过渡金属氧化物的所述一次颗粒之间的凹部,以及使稀土类化合物的二次颗粒附着于形成该凹部的该各一次颗粒;

附着工序B:使镁化合物附着于所述含锂过渡金属氧化物的所述二次颗粒的表面。

11. 根据权利要求10所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法,其中,所述附着工序A包括热处理工序:对附着有所述稀土类化合物的所述二次颗粒的所述含锂过渡金属氧化物进行热处理,

在所述热处理工序后,进行所述附着工序B。

## 非水电解质二次电池用正极、正极活性物质及其制造方法、及 非水电解质二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及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、非水电解质二次电池、及非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近些年,对于非水电解质二次电池要求能长期使用那样的高容量化、能在短时间内重复大电流充放电那样的输出特性的提高。

[0003] 例如,专利文献1中启示出:通过在作为正极活性物质的母材颗粒的表面存在元素周期表的第3族元素,从而即使在提高了充电电压的情况下也能够抑制正极活性物质与电解液的反应,能够抑制充电保存特性的劣化。

[0004] 专利文献2中启示出:通过将镁(Mg)固溶在正极活性物质中,从而使正极的结晶性降低,能够改善放电性能。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2005/008812号

[0008] 专利文献2:国际公开第2014/097569号

### 发明内容

[0009] 然而,作为非水电解质二次电池的电池特性的改善课题,抑制高温保存后的容量恢复率的降低也是重要的课题之一。此处,高温保存后的容量恢复率是指:相对于高温保存前的电池容量(保存前容量),在高温保存后暂时放电并再次充放电时的电池容量(恢复容量)的比率,由以下的式子表示。

[0010] 
$$\text{高温保存后的容量恢复率} = (\text{恢复容量} / \text{保存前容量}) \times 100$$

[0011] 因此,本发明的目的在于提供能够抑制高温保存后的容量恢复率降低的非水电解质二次电池用正极活性物质。

[0012] 本发明的非水电解质二次电池包含:含锂过渡金属氧化物的一次颗粒聚集而形成的二次颗粒、稀土类化合物的一次颗粒聚集而形成的二次颗粒、及镁化合物。稀土类化合物的二次颗粒附着于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面的、形成于邻接的含锂过渡金属氧化物的一次颗粒之间的凹部,且附着于形成该凹部的该各一次颗粒,镁化合物附着于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面。

[0013] 根据本发明,可以提供能够抑制高温保存后的容量恢复率降低的非水电解质二次电池用正极活性物质。

### 附图说明

[0014] 图1是具备实施方式的正极活性物质的非水电解质二次电池的主视图。

[0015] 图2是图1中的II-II线截面图。

[0016] 图3是示出作为实施方式的一个例子的正极活性物质颗粒和将该颗粒的一部分扩大的截面图。

[0017] 图4是用于说明镁化合物的附着状态的正极活性物质颗粒的一部分扩大截面图。

### 具体实施方式

[0018] 边参照附图边对实施方式的一个例子进行详细地说明。

[0019] 本发明不限于实施方式,可以在不改变其主旨的范围内进行适宜变更地实施。另外,实施方式的说明中参照的附图是示意性记载的图。

[0020] 图1是具备本实施方式的正极活性物质的非水电解质二次电池的主视图。图2是图1中的II-II线截面图。如图1和图2所示,非水电解质二次电池11具备:正极1、负极2及非水电解质(未图示)。隔着分隔件3卷绕正极1和负极2,并与分隔件3一同构成了扁平型电极组。非水电解质二次电池11具备:正极集电片4、负极集电片5、及具有对周缘彼此进行了热封的闭口部7的铝层压外壳体6。扁平型电极组和非水电解质收纳于铝层压外壳体6内。此外,正极1与正极集电片4连接,负极2与负极集电片5连接,成为作为二次电池可进行充放电的结构。

[0021] 图1和图2所示的例中,示出了包含扁平型电极组的层压膜组电池(pack battery),但不限于本发明的应用。电池的形状例如可以是圆筒形电池、方形电池、硬币电池等。

[0022] 以下对非水电解质二次电池11的各构成元件进行详细说明。

[0023] [正极]

[0024] 正极例如由金属箔等的正极集电体、和形成于正极集电体上的正极活性物质层构成。在正极集电体可以使用铝等在正极的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置于表层的薄膜等。正极活性物质层除了正极活性物质之外包含导电材料和粘合材料是适宜的。正极例如通过如下方式制作:在正极集电体上涂布包含正极活性物质、导电材料、及粘合材料等的正极复合材料浆料,使涂膜干燥后进行压延而在集电体的两面形成正极活性物质层。

[0025] 导电材料是为了提高正极活性物质层的导电性而使用的。作为导电材料,可以示例出:炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨等碳材料。这些可以单独使用,还可以组合使用2种以上。

[0026] 粘合材料是为了维持正极活性物质和导电材料之间的良好的接触状态、且提高正极活性物质等与正极集电体表面的粘合性而使用的。作为粘合材料,可以示例出:聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)等氟树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺树脂、丙烯酸类树脂、聚烯烃树脂等。另外,可以将这些树脂与羧甲基纤维素(CMC)或其盐(CMC-Na、CMC-K、CMC-NH<sub>4</sub>等、另外可以是部分中和型的盐)、聚环氧乙烷(PEO)等组合使用。这些可以单独使用,还可以组合使用2种以上。

[0027] 以下边参照图3边对作为实施方式的一个例子的正极活性物质颗粒进行详细说明。

[0028] 图3是示出作为实施方式的一个例子的正极活性物质颗粒和将该颗粒的一部分扩大的截面图。

[0029] 如图3所示,正极活性物质颗粒包含:含锂过渡金属氧化物的一次颗粒 20聚集而形成的含锂过渡金属氧化物的二次颗粒21、稀土类化合物的一次颗粒24聚集而形成的稀土类化合物的二次颗粒25、及镁化合物26。此外,稀土类化合物的二次颗粒25附着于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒21的表面的、形成于邻接的含锂过渡金属氧化物的各一次颗粒20之间的凹部23,且附着于形成凹部23的各一次颗粒20。另外,镁化合物26附着于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒21的表面。

[0030] 此处,稀土类化合物的二次颗粒25附着于形成凹部23的含锂过渡金属氧化物的各一次颗粒20是指:在凹部23的、邻接的至少2个一次颗粒20的表面附着有二次颗粒25的状态。对于本实施方式的正极活性物质颗粒,例如在观察含锂过渡金属氧化物的颗粒截面时,在含锂过渡金属氧化物的二次颗粒21 的表面的、邻接的2个一次颗粒20双方的表面附着有稀土类化合物的二次颗粒25。需要说明的是,一部分稀土类化合物的二次颗粒25还可以附着于除凹部23之外的二次颗粒21的表面,但大部分二次颗粒25例如80%以上或90%以上或实质上100%存在于凹部23。

[0031] 图4是用于说明镁化合物的附着状态的正极活性物质颗粒的一部分扩大截面图。图4中,为了明确镁化合物的附着状态,未图示出稀土类化合物(一次颗粒24和二次颗粒25)。如图4所示,镁化合物26不仅附着于除凹部23之外的二次颗粒21的表面而且还附着于凹部23的表面。即,在凹部23同时存在镁化合物26和未图示的稀土类化合物。另外,虽未图示但镁化合物26还可以附着于稀土类化合物的二次颗粒等的表面。需要说明的是,镁化合物26可以是一次颗粒或二次颗粒中的任意形态。

[0032] 根据本实施方式的正极活性物质颗粒,通过附着于邻接的含锂过渡金属氧化物的一次颗粒双方的稀土类化合物的二次颗粒、及附着于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面的镁化合物,能够抑制电池的高温保存后的容量恢复率的降低。其原理尚不充分明确,但考虑如下。

[0033] 通常,在高温保存电池时,由于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面(包括位于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面附近的含锂过渡金属氧化物的一次颗粒的表层附近的内部)与电解液等的反应,有时使含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面劣化。可认为:由于该二次颗粒的表面劣化而使高温保存后的容量恢复率降低。然而,可认为:如本实施方式那样,通过在含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面存在镁化合物,从而使含锂过渡金属氧化物的二次颗粒与电解液等的反应性降低,抑制二次颗粒的表面劣化。

[0034] 另一方面,稀土类化合物也具有抑制含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面劣化的效果,但在高温保存时,由于稀土类化合物与电解液等的反应而有时发生稀土类化合物的劣化。可认为该发生了劣化的稀土类化合物促进在高温保存时的电解液与含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面的反应,成为更容易发生二次颗粒表面劣化的状态。然而,认为:如本实施方式那样,可通过在含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面存在镁化合物,从而使高温保存时的稀土类化合物与电解液等的反应性降低,还可抑制稀土类化合物的劣化。即,通过镁化合物不仅可抑制含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面与电解液等的反应,而且还可抑制稀土类化合物的劣化。因此,可认为:通过镁化合物、与抑制了劣化的稀土类化合物的协同效果而有效地抑制含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面的劣化,抑制高温保存后的容量恢复率的降低。

[0035] 另外,本发明人等进行了深入研究,结果发现:含锂过渡金属氧化物的劣化抑制效果与镁化合物相比,稀土类化合物的效果更大。对于对高温保存后的容量恢复率产生的影响,与由含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面劣化所致的影响相比,由在位于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面附近的含锂过渡金属氧化物的一次颗粒的表层附近的劣化所致的影响更大。因此,可认为:如本特征那样,在二次颗粒表面的凹部配置稀土类化合物的情况,使高温保存时的容量恢复率改善的效果增大。另外,发现:尤其在图3所示的在凹部23的、邻接的至少2个一次颗粒20的表面存在稀土类化合物的二次颗粒25的情况下可以得到由镁化合物带来的稀土类化合物的表面劣化抑制效果。另一方面,图3所示的稀土类化合物的二次颗粒25均匀分散在含锂过渡金属氧化物的二次颗粒21的表面的情况下,由镁化合物带来的稀土类化合物的表面劣化抑制效果小,且有时无法充分地得到上述协同效果。

[0036] 作为稀土类化合物,优选为选自稀土类的氢氧化物、羟基氧化物、氧化物、碳酸化合物、磷酸化合物和氟化合物中的至少1种化合物。这些当中,从含锂过渡金属氧化物向二次颗粒上的附着性的观点等出发,优选稀土类的氢氧化物。

[0037] 构成稀土类化合物的稀土元素为选自铈、钇、镧、铈、镨、钆、钇、铈、钐、钐、铈、钐、铈、钐、铈、钐、铈、钐中的至少1种。这些之中,特别优选钆、钇、铈。与其它稀土类化合物相比,钆、钇、铈的化合物例如可能在含锂过渡金属氧化物的二次颗粒21的表面(一次颗粒20的界面)产生的表面劣化的抑制效果特别优异。

[0038] 作为稀土类化合物的具体例子,可列举出:氢氧化钆、氢氧化钇、氢氧化铈等氢氧化物;羟基氧化钆、羟基氧化钇、羟基氧化铈等羟基氧化物;磷酸钆、磷酸钇、磷酸铈等磷酸化合物;碳酸钆、碳酸钇、碳酸铈等碳酸化合物;氧化钆、氧化钇、氧化铈等氧化物;氟化钆、氟化钇、氟化铈等氟化合物等。

[0039] 作为稀土类化合物的一次颗粒的平均粒径,优选为5nm以上且100nm以下、更优选为5nm以上且80nm以下。

[0040] 作为稀土类化合物的二次颗粒的平均粒径,优选为100nm以上且400nm 以下、更优选为150nm以上且300nm以下。稀土类化合物的二次颗粒的平均粒径过大时,该二次颗粒所附着的含锂过渡金属氧化物的凹部的数量减少,有时无法充分地抑制高温保存后的容量恢复率的降低。另一方面,稀土类化合物的二次颗粒的平均粒径过小时,该二次颗粒在含锂过渡金属氧化物的凹部与含锂过渡金属氧化物的各一次颗粒接触的面积变小。其结果,有时使抑制在含锂过渡金属氧化物的凹部的、邻接的一次颗粒表面的劣化的效果减小。

[0041] 稀土类化合物的比率(附着量)相对于含锂过渡金属氧化物的总质量以稀土元素换算优选0.005质量%以上且0.5质量%以下、更优选0.05质量%以上且 0.3质量%以下。上述比率过少时,附着于含锂过渡金属氧化物凹部的稀土类化合物的量变少,因此有时无法充分地得到由稀土类化合物带来的上述效果。另一方面,上述比率过多时,不仅凹部被稀土类化合物覆盖,而且含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面也被稀土类化合物覆盖,因此有时使初始充放电特性降低。

[0042] 镁化合物例如可列举出:氢氧化镁、硫酸镁、硝酸镁、氧化镁、碳酸镁、卤代镁、二烷基氧基镁、二烷基镁等。这些当中,从向含锂过渡金属氧化物的二次颗粒上的附着性等的观点出发,优选氢氧化镁。

[0043] 镁化合物的附着量相对于含锂过渡金属氧化物中的除锂以外的金属元素的总摩

尔量优选为0.03mol%以上且0.5mol%以下。上述附着量过少时,例如有时使抑制含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面、稀土类化合物的表面劣化的效果降低,上述附着量过多时,有时使含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面电阻增加、例如使初始充放电特性降低。

[0044] 镁化合物的一次颗粒、二次颗粒的大小没有特别限制,优选与稀土类化合物为相同程度。

[0045] 作为含锂过渡金属氧化物的一次颗粒的平均粒径,优选为100nm以上且5 $\mu$ m以下、更优选为300nm以上且2 $\mu$ m以下。该一次颗粒的平均粒径过小时,也包括含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的内部在内的一次颗粒界面会变得过多,而由于在充放电循环时的正极活性物质的膨胀收缩,有时变得容易发生一次颗粒的破裂。另一方面,平均粒径过大时,也包括含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的内部在内的一次颗粒界面的量会变得过小,而有时尤其使低温下的输出降低。

[0046] 作为含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的平均粒径,优选2 $\mu$ m以上且40 $\mu$ m以下、更优选4 $\mu$ m以上且20 $\mu$ m以下。该二次颗粒的平均粒径过小时,使作为正极活性物质的填充密度降低,有时无法充分地实现高容量化。另一方面,平均粒径过大时,有时无法充分地得到尤其低温下的输出。需要说明的是,二次颗粒是一次颗粒结合(聚集)而形成的,因此一次颗粒不会大于二次颗粒。

[0047] 平均粒径通过利用扫描型电子显微镜(SEM)来观察活性物质颗粒的表面和截面,例如分别测定数十个颗粒的粒径而求出。另外,稀土类化合物的一次颗粒的平均粒径是沿着活性物质表面的尺寸,而不是沿着厚度方向的尺寸。

[0048] 含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的中心粒径(D50)优选3 $\mu$ m以上且30 $\mu$ m以下、更优选5 $\mu$ m以上且20 $\mu$ m以下。中心粒径(D50)可以利用光衍射散射法进行测定。中心粒径(D50)是指在二次颗粒的粒径分布中体积累计值为50%时的粒径,也称为中值粒径(体积基准)。

[0049] 含锂过渡金属氧化物没有特别限制,例如优选包含镍(Ni)、钴(Co)、锰(Mn)、铝(Al)中的至少1种、更优选包含镍(Ni)、钴(Co)及铝(Al)。作为具体例子,优选含锂镍锰复合氧化物、含锂镍钴锰复合氧化物、含锂镍钴复合氧化物等、更优选含锂镍钴铝复合氧化物等。含锂镍钴铝复合氧化物中Ni所占的比率相对于除锂(Li)以外的金属元素的总摩尔量优选为80mol%以上。由此,能够实现例如正极的高容量化,另外如下所述,在含锂过渡金属氧化物的一次颗粒的界面变得容易发生质子交换反应。

[0050] Ni的比率为80mol%以上的含锂过渡金属氧化物的情况,由于3价的Ni的比率增多,因此在水中水与含锂过渡金属氧化物中的锂容易发生质子交换反应。此外,通过质子交换反应而生成的LiOH从含锂过渡金属氧化物的颗粒内部大量地析出至表面。由此,在含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面的、邻接的含锂过渡金属氧化物的一次颗粒之间的碱(OH<sup>-</sup>)浓度高于周围。因此,被形成于含锂过渡金属氧化物的一次颗粒之间的凹部的碱吸引而使稀土类化合物的一次颗粒聚集并形成二次颗粒且容易附着。另一方面,Ni的比率低于80mol%的含锂过渡金属复合氧化物的情况,不易发生上述质子交换反应,因此在含锂过渡金属氧化物的一次颗粒之间的碱浓度与周围几乎相同。因此,即使析出的稀土类化合物的一次颗粒结合并形成二次颗粒,在附着于含锂过渡金属氧化物的表面时有时也容易附着于除凹部23之外的部分(凸部)。需要说明的是,由于镁化合物并不如稀土类化合物那样对碱浓度较为敏感,因此容易均匀地附着于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面。

[0051] 含锂过渡金属氧化物从高容量化等的观点出发,该氧化物中Co所占的比率相对于除Li以外的金属元素的总摩尔量优选为7mol%以下、更优选为5mol%以下。Co过少时,有时变得容易发生充放电时的结构变化,容易发生在颗粒界面的破裂,因此可以进一步发挥表面劣化的抑制效果。

[0052] 作为将稀土类化合物附着于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面的方法,例如可列举出:在包含含锂过渡金属氧化物的悬浮液中加入溶解了稀土类化合物的水溶液的方法。在将溶解了稀土类化合物的水溶液加入至包含含锂过渡金属氧化物的悬浮液中的期间,期望的是:将悬浮液的pH调节为11.5以上、优选调节为pH 12以上的范围。通过在该条件下处理而使稀土类化合物的颗粒容易成为不均匀地存在且附着于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面的状态。另一方面,将悬浮液的pH设为6以上且10以下时,使稀土类化合物的颗粒容易成为均匀地附着于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的整个表面的状态。另外,pH低于6时,有时含锂过渡金属氧化物的至少一部分溶解。

[0053] 期望的是:将上述悬浮液的pH调节为11.5以上且14以下、特别优选调节为pH 12以上且13以下的范围。pH大于14时,有时稀土类化合物的一次颗粒过大。另外,还可认为:有时在含锂过渡金属氧化物的颗粒内部残留过量的碱,在制作正极复合材料浆料时容易凝胶化,对电池的保存稳定性产生影响。

[0054] 在包含含锂过渡金属氧化物的悬浮液中添加溶解了稀土类化合物的水溶液时,在仅使用了水溶液的情况下以稀土类的氢氧化物的形式析出。另一方面,在充分使用了溶解了二氧化碳的水溶液的情况下以稀土类的碳酸化合物的形式析出。在悬浮液中充分加入了磷酸根离子的情况下,可以使稀土类的磷酸化合物在含锂过渡金属氧化物的颗粒表面析出。通过控制悬浮液中的溶解离子,从而还可以得到例如混合了氢氧化物和氟化物的状态的稀土类化合物。

[0055] 优选对在表面附着有稀土类化合物的含锂过渡金属氧化物进行热处理。通过进行热处理而使稀土类化合物牢固地附着于含锂过渡金属氧化物的一次颗粒的界面,有时使在一次颗粒的界面产生的表面劣化的抑制效果、及一次颗粒彼此的粘接效果增大。

[0056] 对于在表面附着有稀土类化合物的含锂过渡金属氧化物的热处理优选在真空下进行。附着稀土类化合物时所使用的悬浮液的水分浸透至含锂过渡金属氧化物的颗粒内部,但若在含锂过渡金属氧化物的凹部附着有稀土类化合物的二次颗粒,则在干燥时难以将内部的水分排出。因此,优选在真空下进行热处理来有效地去除水分。在电池内由正极活性物质带入的水分量增加时,有时由于由水分与非水电解质反应生成的产物而使活性物质表面劣化。

[0057] 作为包含稀土类化合物的水溶液,可以使用将乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐、氧化物或氯化物等溶解于以水作为主要成分的溶剂中而得到的水溶液。尤其在使用稀土类氧化物时,可以是在硫酸、盐酸、硝酸等酸中溶解该氧化物而得到的包含稀土类的硫酸盐、氯化物、硝酸盐的水溶液。

[0058] 使用以干式混合含锂过渡金属氧化物和稀土类化合物的方法,在将稀土类化合物附着于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面时,稀土类化合物的颗粒容易无规地附着于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面。即,难以使稀土类化合物选择性地附着于含锂过渡金属氧化物的凹部。另外,使用以干式混合的方法的情况,难以使稀土类化合物牢固地附着于



含锂过渡金属氧化物,有时无法充分地得到固着(粘接)含锂过渡金属氧化物的一次颗粒彼此的效果。另外,例如在将正极活性物质颗粒与导电材料和粘合材料等混合来制作正极复合材料时,有时稀土类化合物容易从含锂过渡金属氧化物上脱落。

[0059] 作为将镁化合物附着于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面的方法,与稀土类化合物的情况同样地例如可列举出:在包含含锂过渡金属氧化物的悬浮液中添加溶解了镁化合物的水溶液的方法。另外,或者可以对含锂过渡金属氧化物喷雾溶解了镁化合物的水溶液的方法等。作为溶解了镁化合物的水溶液,可以使用将乙酸盐、硝酸盐、硫酸盐、氧化物或氯化物等溶解于以水作为主要成分的溶剂中而成的水溶液。

[0060] 需要说明的是,镁化合物的附着可以在稀土类化合物的附着之前或之后或者与稀土类化合物的附着同时进行,但在附着稀土类化合物时实施热处理的情况下,期望的是:在附着稀土类化合物后(热处理后)附着镁化合物。根据热处理温度不同,有时镁被固溶于含锂过渡金属氧化物而镁化合物从含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面上消失。其中,含锂过渡金属氧化物本身可以是包含Mg元素的物质。即,还可以将镁化合物附着于含锂过渡金属氧化物并通过热处理进行固溶后,再次将镁化合物附着于含锂过渡金属氧化物。

[0061] 作为正极活性物质,不限于单独使用附着有镁化合物和稀土类化合物的含锂过渡金属氧化物的颗粒的情况。还可以使上述含锂过渡金属氧化物与其它正极活性物质混合来使用。作为其它正极活性物质,只要是能可逆地插入锂离子/脱嵌锂离子的化合物就没有特别限定,可以使用例如维持稳定的晶体结构且作为能插入脱嵌锂离子的钴酸锂、镍钴锰酸锂等具有层状结构的物质、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物等具有尖晶石结构的物质、具有橄榄石结构的物质等。需要说明的是,正极活性物质可以使用相同粒径的物质,另外还可以使用不同粒径的物质。

[0062] [负极]

[0063] 负极由例如由金属箔等构成的负极集电体、及形成于该集电体上的负极复合材料层构成。负极集电体可以使用铜等在负极的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置于表层的薄膜等。负极复合材料层除了负极活性物质之外包含粘合材料是适宜的。负极可以通过如下方式制作:例如在负极集电体上涂布包含负极活性物质、粘合材料等的负极复合材料浆料,使涂膜干燥后进行压延并在集电体的两面形成负极复合材料层。

[0064] 作为负极活性物质,只要能可逆地吸藏、释放锂离子的物质就没有特别限定,例如可以使用:天然石墨、人造石墨等碳材料;硅(Si)、锡(Sn)等能与锂合金化的金属;或包含Si、Sn等金属元素的合金、复合氧化物等。负极活性物质可以单独使用,还可以组合使用2种以上。

[0065] 作为粘合材料,可以与正极的情况同样地使用氟树脂、PAN、聚酰亚胺树脂、丙烯酸类树脂、聚烯烃树脂等。使用水系溶剂来制备复合材料浆料时,优选使用CMC或其盐(CMC-Na、CMC-K、CMC-NH<sub>4</sub>等、另外可以是部分中和型的盐)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、聚丙烯酸(PAA)或其盐(PAA-Na、PAA-K等、另外可以是部分中和型的盐)、聚乙烯醇(PVA)等。

[0066] [分隔件]

[0067] 分隔件可使用具有离子透过性和绝缘性的多孔片。作为多孔片的具体例子,可列举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为分隔件的材质,聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂、纤维等是适宜的。分隔件可以是具有纤维素纤维层和聚烯烃树脂等热塑性树脂纤维层的层叠

体。另外,可以是包含聚乙烯层和聚丙烯层的多层分隔件,可以使用在分隔件的表面涂布了芳纶树脂等的分隔件。

[0068] 还可以在分隔件与正极和负极中的至少一者的界面形成包含无机物的填料的填料层。作为无机物的填料,可列举出例如含有钛(Ti)、铝(Al)、硅(Si)、镁(Mg)中的至少1种的氧化物、磷酸化合物及通过氢氧化物等对其表面进行处理而得到的物质等。填料层例如可以将含有该填料的浆料涂布于正极、负极或分隔件的表面来形成。

[0069] [非水电解质]

[0070] 非水电解质包含:非水溶剂、及溶解于非水溶剂中的溶质。非水溶剂可以使用例如酯类、醚类、腈类、二甲基甲酰胺等酰胺类、六亚甲基二异氰酸酯等异氰酸酯类和它们中2种以上的混合溶剂等。非水溶剂还可以含有这些溶剂的氢的至少一部分被氟等卤素原子取代而成的卤素取代物。

[0071] 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)、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸甲基异丙酯等链状碳酸酯; $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯等环状羧酸酯;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。

[0072] 作为上述醚类的例子,可列举出:1,3-二氧戊烷、4-甲基-1,3-二氧戊烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、1,3-二氧杂环己烷、1,4-二氧杂环己烷、1,3,5-三氧杂环己烷、呋喃、2-甲基呋喃、1,8-桉树脑、冠醚等环状醚;1,2-乙二醇二甲醚、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、甲基苯甲醚、苄基乙醚、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类等。

[0073] 作为上述腈类的例子,可列举出:乙腈、丙腈、丁腈、戊腈、正庚腈、琥珀腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,5-戊三甲腈等。

[0074] 作为上述卤素取代物,优选使用氟代碳酸亚乙酯(FEC)等氟代环状碳酸酯;氟代链状碳酸酯、氟代丙酸甲酯(FMP)等氟代链状羧酸酯等。

[0075] 作为上述溶质,可以使用一直以来使用的公知的溶质。例如可以使用:作为含氟锂盐的 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、及 $\text{LiAsF}_6$ 等。进而,可以使用在含氟锂盐中加入了包含除含氟锂盐以外的锂盐(P、B、O、S、N、Cl中的1种类以上的元素的锂盐(例如, $\text{LiClO}_4$ 等))的溶质。尤其从即便在高温环境下也在负极的表面形成稳定的覆膜的观点出发,优选包含含氟锂盐和将草酸根配位基作为阴离子的锂盐。

[0076] 作为上述将草酸根配位基作为阴离子的锂盐的例子,可列举出: $\text{LiBOB}$ (二草酸硼酸锂)、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2]$ 。其中,特别优选使用在负极中形成稳定的覆膜的 $\text{FLiBOB}$ 。溶质可以单独使用,还可以混合使用2种以上。

[0077] 上述非水电解质中可以添加过充电抑制材料来使用。例如,可以使用环己基苯(CHB)。另外,可以使用:苯、联苯、2-甲基联苯等烷基联苯;三联苯、三联苯的部分氢化物、萘、甲苯、茴香醚、环戊基苯、叔丁基苯、叔戊基苯等苯衍生物;苯基丙酸酯、乙酸-3-苯基丙酯

等苯基醚衍生物;及它们的卤代物。它们可以单独使用,还可以混合使用2种以上。

[0078] 实施例

[0079] 以下利用实验例对本发明进行进一步说明,但本发明不限于这些实验例。

[0080] [第1实验例]

[0081] (实验例1)

[0082] [正极活性物质的制作]

[0083] 以Li与过渡金属整体的摩尔比为1.05:1的方式通过石川式研磨搅拌研钵对于LiOH、及在500℃下对利用共沉淀而得到的 $\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 所示的镍钴铝复合氢氧化物进行热处理而得到的氧化物进行混合。接着,将该混合物在氧气气氛中以760℃热处理20小时后进行粉碎,由此得到平均二次粒径约为11 $\mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 所示的锂镍钴铝复合氧化物(含锂过渡金属氧化物)的颗粒。

[0084] 准备上述含锂过渡金属氧化物颗粒1000g,将该颗粒添加至1.5L的纯水中进行搅拌,制备了在纯水中分散有含锂过渡金属氧化物的悬浮液。接着,将氧化铊溶解于硫酸中而得到的0.1mol/L浓度的硫酸铊盐水溶液分成数次加入至上述悬浮液中。在向悬浮液中加入硫酸铊盐水溶液期间的悬浮液的pH为11.5~12.0。接着,过滤悬浮液,对得到的粉末进行纯粹地清洗后,在真空中200℃下干燥。

[0085] 对得到的粉末喷雾1.0mol/L浓度的硫酸镁水溶液,进行干燥。将其作为正极活性物质。得到的正极活性物质颗粒的中心粒径(D50、体积基准)约为10 $\mu\text{m}$ (HORIBA制、使用LA920测定)。

[0086] 通过SEM观察得到的正极活性物质的表面,结果确认了:平均粒径20~30nm的铊化合物的一次颗粒聚集而形成的平均粒径100~200nm的铊化合物的二次颗粒附着于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面。另外,大部分的铊化合物的二次颗粒附着于在含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面的、形成于邻接的含锂过渡金属氧化物的一次颗粒之间的凹部,以与在凹部的、邻接的一次颗粒双方接触的状态下附着。另外,利用ICP发射光谱分析法测定了铊化合物的附着量,结果以铊元素换算相对于锂镍钴铝复合氧化物为0.15质量%。

[0087] 实验例1中,可认为:由于悬浮液的pH高达11.5~12.0,因此在悬浮液中析出的氢氧化铊的一次颗粒彼此结合(聚集)且形成了二次颗粒。另外,实验例1中,由于Ni的比率高达91%,且3价的Ni的比率增多,因此在含锂过渡金属氧化物的一次颗粒界面 $\text{LiNiO}_2$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 之间容易发生质子交换,由质子交换反应生成的大量LiOH从位于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面的一次颗粒和一次颗粒所邻接的界面的内部析出。由此,在含锂过渡金属氧化物的表面邻接的一次颗粒之间的碱浓度增高。此外,可认为:在悬浮液中析出的氢氧化铊颗粒被碱吸引而以聚集至形成于上述一次颗粒界面的凹部的方式形成二次颗粒且析出。

[0088] 另外,确认在含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面均匀地分散有镁化合物的颗粒。此外,利用ICP发射光谱分析法测定了镁化合物的附着量,结果相对于除Li以外的金属元素的总摩尔量为0.1mol%。

[0089] [正极的制作]

[0090] 在上述正极活性物质颗粒中,以正极活性物质颗粒与导电材料与粘合材料的质量比为100:1:1的方式称量炭黑和溶解了聚偏氟乙烯而得到的N-甲基-2-吡咯烷酮溶液,并使用T.K.HIVIS MIX (PRIMIX公司制)对它们进行混炼而制备了正极复合材料浆料。

[0091] 接着,将上述正极复合材料浆料涂布于由铝箔构成的正极集电体的两面,使涂膜干燥后,通过压延辊进行压延,在集电体上安装铝制的集电片,由此制作了正极集电体的两面形成了正极复合材料层正极极板。该正极中的正极活性物质的填充密度为 $3.60\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0092] [负极的制作]

[0093] 以100:1:1的质量比将作为负极活性物质的人造石墨、CMC(羧甲基纤维素钠)、及SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)在水溶液中混合,制备了负极复合材料浆料。接着,将该负极复合材料浆料均匀地涂布于由铜箔构成的负极集电体的两面后,使涂膜干燥,通过压延辊进行压延,在集电体上安装镍制的集电片。由此,制作在负极集电体的两面形成了负极复合材料层的负极极板。该负极中的负极活性物质的填充密度为 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0094] [非水电解液的制备]

[0095] 相对于以2:2:6的体积比混合了碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(MEC)及碳酸二甲酯(DMC)的混合溶剂,以成为1.3摩尔/升的浓度的方式溶解六氟化磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )后,相对于该混合溶剂以2.0质量%的浓度溶解碳酸亚乙烯酯(VC)。

[0096] [电池的制作]

[0097] 对于由此得到的正极和负极,在该两极之间配置分隔件并卷绕成螺旋状后,拉出卷芯而制作了螺旋状的电极体。接着,将该螺旋状的电极体压扁而得到扁平型的电极体。然后,将该扁平型的电极体和上述非水电解液插入铝层压制的外壳体内,制作了电池A1。该电池的大小为厚度 $3.6\text{mm}$ ×宽度 $35\text{mm}$ ×长度 $62\text{mm}$ 。另外,将该非水电解质二次电池充电至4.20V、放电至3.0V时的放电容量为950mAh。

[0098] (实验例2)

[0099] 在制作正极活性物质时,未加入硫酸镁水溶液,除此以外与上述实验例1同样地制作了电池A2。

[0100] (实验例3)

[0101] 在制作正极活性物质时,将在悬浮液中加入硫酸铟盐水溶液期间的悬浮液的pH保持在9,除此以外与上述实验例1同样地制作正极活性物质,使用该正极活性物质制作了电池A3。为了将上述悬浮液的pH调节为9,适宜加入了10质量%的氢氧化钠水溶液。

[0102] 通过SEM对得到的正极活性物质的表面进行了观察,结果确认了:平均粒径 $10\text{nm}$ ~ $50\text{nm}$ 的氢氧化铟的一次颗粒在未形成二次颗粒的情况下均匀地分散、附着于含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的整个表面(包括凸部和凹部)。另外,利用ICP发射光谱分析法测定了铟化合物的附着量,结果以铟元素换算相对于锂镍钴铝复合氧化物为0.15质量%。

[0103] 实验例3中,可认为:由于将悬浮液的pH设为9,因此使悬浮液中的氢氧化铟的颗粒的析出速度变慢,成为氢氧化铟的颗粒在未形成二次颗粒的情况下在含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的整个表面均匀析出的状态。

[0104] (实验例4)

[0105] 在制作正极活性物质时,未加入硫酸镁水溶液,除此以外与上述实验例3同样地制作了电池A4。

[0106] (实验例5)

[0107] 在制作正极活性物质时,未加入硫酸铟盐水溶液,在含锂过渡金属氧化物的二次

颗粒表面未附着氢氧化铈,除此以外与上述实验例1同样地制作正极活性物质,使用该正极活性物质制作了电池A5。

[0108] (实验例6)

[0109] 在制作正极活性物质时,未加入硫酸镁水溶液,除此以外与上述实验例 5同样地制作了电池A6。

[0110] <高温保存后的容量恢复率的测定>

[0111] 针对上述各电池,在下述条件下进行了高温保存后的容量恢复率的测定。在25℃的条件下以1C的恒定电流充电至4.2V后,以4.2V进行恒定电压充电直至电流值为0.05C而完成了充电(将该充电称为充电A)。停顿10分钟后,以1C的恒定电流进行恒定电流放电直至2.5V(将该放电称为放电A),将该放电容量作为保存前容量。停顿10分钟后,仅实施上述充电A且在60℃下保存20天。保存后降温至室温,然后仅进行了上述放电A。停顿10分钟后,进行上述充电A,停顿10分钟后,进行上述放电A,将此时的放电容量作为恢复容量。此外,根据以下的式子求出高温保存后的容量恢复率。将其结果示于表1。

[0112] 高温保存后的容量恢复率(%) = (恢复容量/保存前容量) × 100

[0113] [表1]

电池	稀土元素	稀土类化合物的附着状态	Mg化合物的附着量(mol%)	高温保存后的容量恢复率(%)
A1	Er	凹部聚集	0.1	94.2
A2	Er	凹部聚集	0.0	92.4
A3	Er	均匀分散	0.1	92.8
A4	Er	均匀分散	0.0	92.3
A5	无	-	0.1	93.1
A6	无	-	0.0	92.7

[0114] 首先,使用了不具有稀土类化合物和镁化合物的正极活性物质的电池A6 的高温保存后的容量恢复率为92.7%。此外,使用了不具有稀土类化合物而具有镁化合物的正极活性物质的电池A5,与上述电池A6相比高温保存后的容量恢复率增高。可认为其原因在于,通过镁化合物,使高温保存时的含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面与电解液等的反应性降低,抑制了二次颗粒表面的劣化。

[0115] 另外,使用了不具有镁化合物而具有稀土类化合物的正极活性物质的电池A2、电池A4,与上述电池A6相比高温保存后的容量恢复率降低。可认为其原因在于,由于高温保存使稀土类化合物与电解液等的反应而使其劣化。进而换言之,可认为原因在于,劣化了的稀土类化合物的情况,无法抑制高温保存时的含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面与电解液等的反应(反而促进了反应的可能性高),而发生了二次颗粒表面的劣化。

[0116] 此外,使用了在含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的凹部的、邻接的一次颗粒双方附着有稀土类化合物的二次颗粒、且在含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面附着有镁化合物的正极活性物质的电池A1,与上述电池A5、电池A6相比高温保存后的容量恢复率增高。可认为其原因在于,通过镁化合物,不仅抑制了含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面与电解液等的反应,而且还抑制了稀土类化合物的劣化。即,可认为:通过镁化合物、与抑制了劣化的稀土类化合物的协同效果,而进一步抑制了含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面的劣

化。需要说明的是,电池A1与电池A5、电池A1与电池A6的高温保存后的容量恢复率之差为几%,但鉴于非水电解质二次电池的寿命周期为几年以上,虽说是上述几%的差异,但最终会表现为非常大的容量差。

[0118] 另一方面,在含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的整个表面附着(均匀分散)有稀土类化合物和镁化合物的电池A3的高温保存后的容量恢复率与上述电池A6为同等,与上述电池A5相比为较低的值。可认为其原因在于,稀土类化合物均匀分散在含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面的情况,由镁化合物带来的稀土类化合物的表面劣化抑制效果小、难以得到镁化合物与抑制了劣化的稀土类化合物的协同效果。

[0119] 由以上的结果可以说:通过使用在含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的凹部的、邻接的一次颗粒双方附着有稀土类化合物的二次颗粒、且在含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面附着有镁化合物的正极活性物质,从而能够抑制高温保存后的容量恢复率的降低。

[0120] (第2实验例)

[0121] (实验例7)

[0122] 在制作正极活性物质时,将镁化合物的附着量调节成相对于含锂过渡金属氧化物的除Li以外的金属元素的总摩尔量为0.2mol%,除此以外与上述实验例1同样地制作了电池A7。

[0123] (实验例8)

[0124] 在制作正极活性物质时,将镁化合物的附着量调节成相对于含锂过渡金属氧化物的除Li以外的金属元素的总摩尔量为0.5mol%,除此以外与上述实验例1同样地制作了电池A8。

[0125] 表2示出电池A7和电池A8的高温保存后的容量恢复率的结果。另外,还示出电池A1和A2的结果。

[0126] [表2]

电池	稀土元素	稀土类化合物的附着状态	Mg化合物的附着量(mol%)	高温保存后的容量恢复率(%)
A2	Er	凹部聚集	0.0	92.4
A1	Er	凹部聚集	0.1	94.2
A7	Er	凹部聚集	0.2	94.1
A8	Er	凹部聚集	0.5	93.9

[0128] 电池A7和电池A8与电池A2相比高温保存后的容量恢复率得以改善。其中,比较电池A1、电池A7和电池A8时,得到了随着镁化合物的附着量的增加,高温保存后的容量恢复率降低的结果。可认为其原因在于,随着镁化合物的附着量的增加,含锂过渡金属氧化物的二次颗粒的表面电阻增加所致。

[0129] (实验例9)

[0130] 在制作正极活性物质时,代替硫酸钪盐水溶液,使用硫酸钆溶液,除此以外与上述实验例1同样地制作正极活性物质,使用该正极活性物质制作了电池A9。利用ICP发射光谱分析法测定了钆化合物的附着量,结果以钆元素换算相对于锂镍钴铝复合氧化物为0.12质量%。

[0131] (实验例10)

[0132] 在制作正极活性物质时,代替硫酸铟盐水溶液,使用硫酸钆溶液,除此以外与上述实验例1同样地制作正极活性物质,使用该正极活性物质制作了电池A10。利用ICP发射光谱分析法测定了钆化合物的附着量,结果以钆元素换算相对于锂镍钴铝复合氧化物为0.11质量%。

[0133] 表3示出电池A9和电池A10的高温保存后的容量恢复率的结果。另外,还示出电池A1的结果。

[0134] [表3]

电池	稀土元素	稀土类化合物的附着状态	Mg化合物的附着量(mol%)	高温保存后的容量恢复率(%)
A1	Er	凹部聚集	0.1	94.2
A9	Sm	凹部聚集	0.1	94.2
A10	Nd	凹部聚集	0.1	94.2

[0136] 由表3可知:在使用了与铟同为稀土元素的钇、钆的情况下,抑制了高温保存后的容量恢复率的降低。因此,可认为:在使用了除铟、钇和钆以外的稀土元素的情况下,同样可抑制高温保存后的容量恢复率的降低。

[0137] 产业上的可利用性

[0138] 本发明能用于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、非水电解质二次电池、及非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法。

[0139] 附图标记说明

- [0140] 1 正极
- [0141] 2 负极
- [0142] 3 分隔件
- [0143] 4 正极集电片
- [0144] 5 负极集电片
- [0145] 6 铝层压外壳体
- [0146] 7 闭口部
- [0147] 11 非水电解质二次电池
- [0148] 20 含锂过渡金属氧化物的一次颗粒(一次颗粒)
- [0149] 21 含锂过渡金属氧化物的二次颗粒(二次颗粒)
- [0150] 23 凹部
- [0151] 24 稀土类化合物的一次颗粒(一次颗粒)
- [0152] 25 稀土类化合物的二次颗粒(二次颗粒)
- [0153] 26 镁化合物

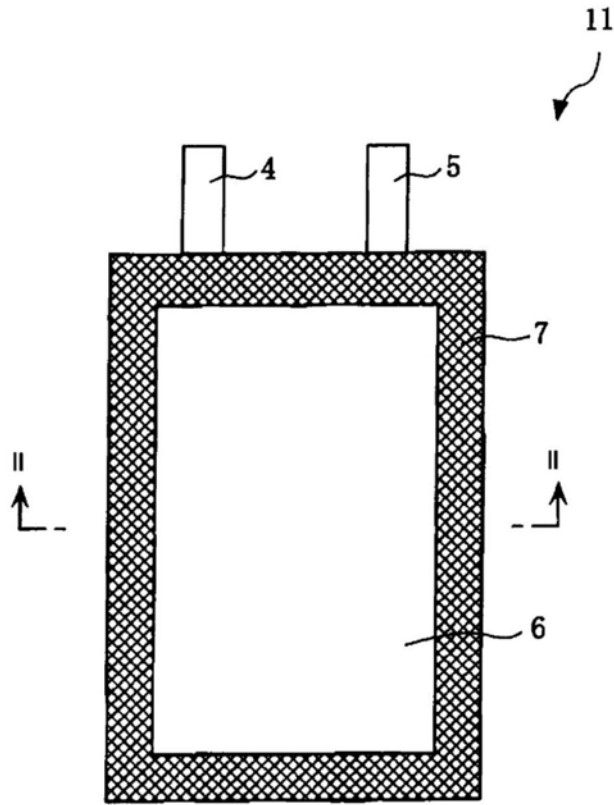


图1



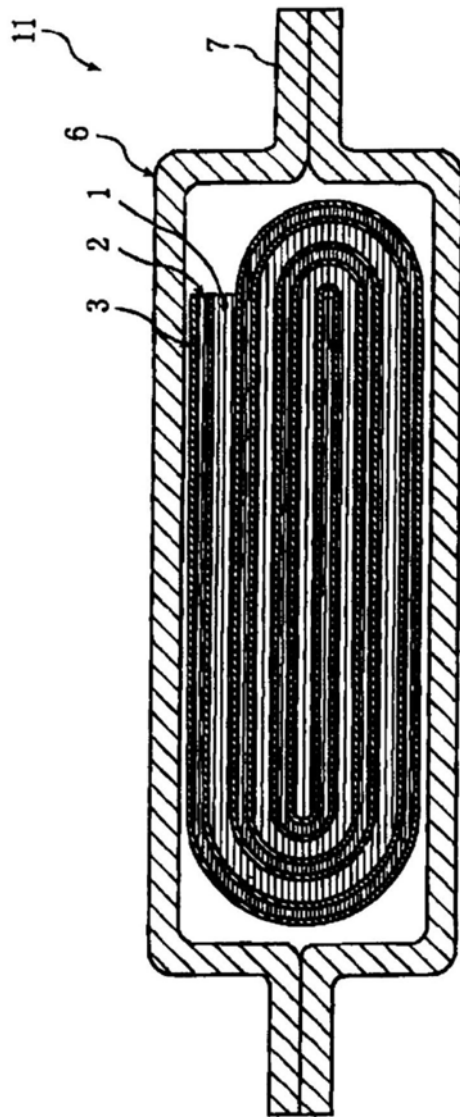


图2

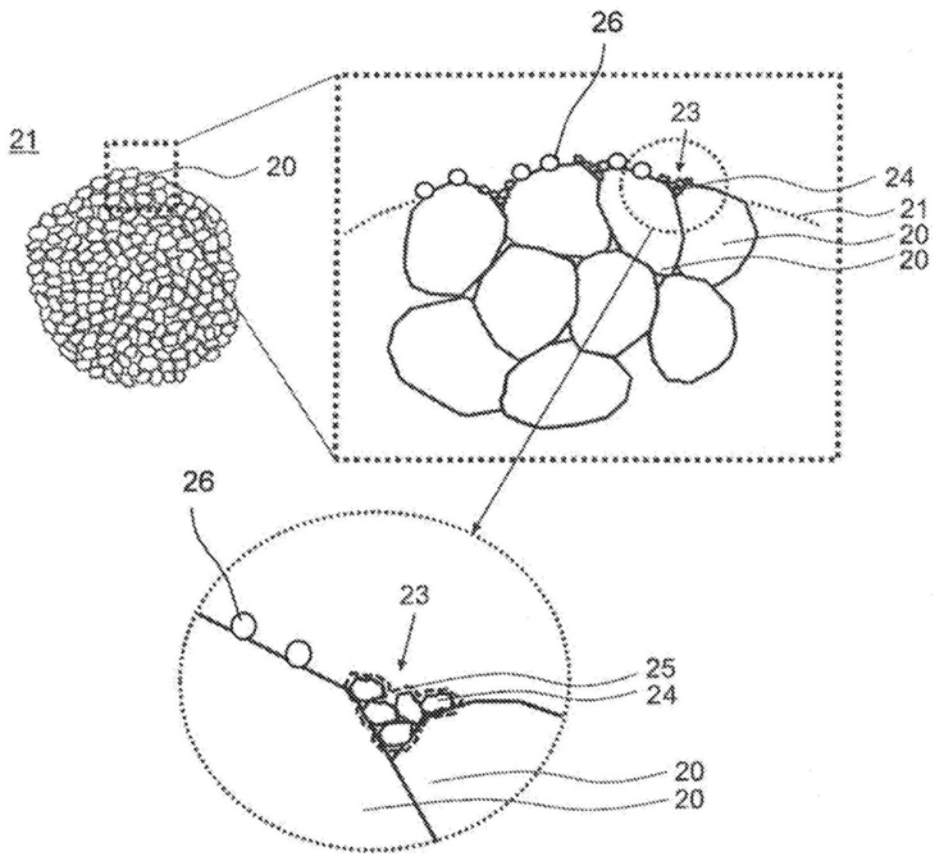


图3

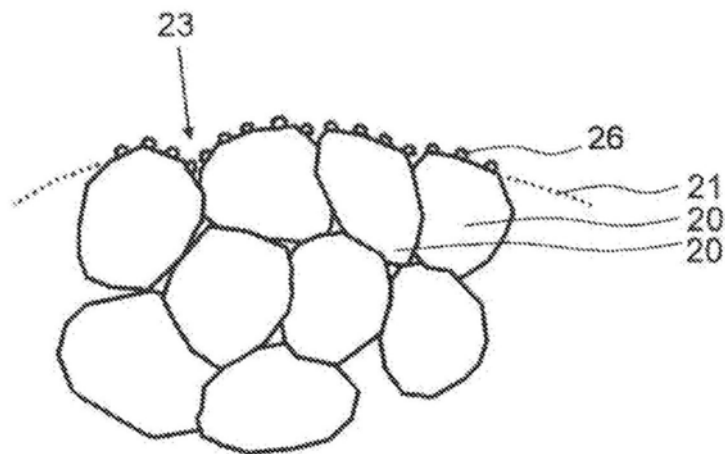


图4