



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118901152 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 05

(21) 申请号 202280093700.2

(22) 申请日 2022.12.12

(30) 优先权数据

2022-058486 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/045645 2022.12.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/188567 JA 2023.10.05

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 江崎正悟 齐藤元治 日比野光宏

松下纯子 名仓健祐

(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 4/505 (2006.01)

C01G 45/06 (2006.01)

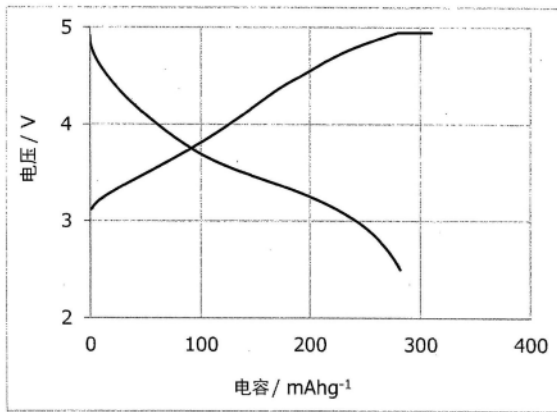
权利要求书1页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池用正极活性物质

(57) 摘要

非水电解质二次电池用正极活性物质的特征在于,其为具有属于空间群Fm-3m的晶体结构且由通式: $\text{Li}_{x-\text{tm}}\text{TM}_{\text{tm}}\text{M}_{y-2-f}\text{O}_{2-f}\text{F}_f$ 所示的复合氧化物,在前述通式中, TM为过渡金属、M为非过渡金属, x、tm、y和f满足 $1.75 \leq x+\text{tm}+y \leq 2$ 、 $0 < f \leq 0.7$, 设为 $Q=2 \times \text{tm} \times \{1 - (1-f/2)^5\}$ 时, 满足 $0.8 \leq Q \leq 1.5$ 。



1. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质,其为具有属于空间群Fm-3m的晶体结构且由通式: $\text{Li}_x\text{TM}_{tm}\text{M}_y\text{O}_{2-f}\text{F}_f$ 所示的复合氧化物,在所述通式中,TM为过渡金属、M为非过渡金属, x 、 tm 、 y 和 f 满足 $1.75 \leq x+tm+y \leq 2$ 、 $0 < f \leq 0.7$,设为 $Q = 2 \times tm \times \{1 - (1-f/2)^5\}$ 时,满足 $0.8 \leq Q \leq 1.5$ 。

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,在所述通式中, x 、 tm 、 y 和 f 满足 $1.0 < x \leq 1.4$ 、 $0.4 \leq tm < 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0.2 \leq f \leq 0.6$ 。

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,所述复合氧化物包含Mn作为所述过渡金属(TM),

在所述通式中, tm 中,Mn的摩尔比 tm_{Mn} 为 $0.6 < tm_{Mn} < 0.8$ 。

4. 根据权利要求3所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,所述复合氧化物包含Mn和Mn以外的过渡金属作为所述过渡金属(TM)。

5. 根据权利要求3所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,所述复合氧化物包含作为所述过渡金属(TM)的Gd、Ce、Nb、以及作为所述非过渡金属(M)的Mg、Ga这5种元素中的至少1种元素。

6. 根据权利要求3所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,所述复合氧化物包含作为所述过渡金属(TM)的Gd、Ce、Nb、以及作为所述非过渡金属(M)的Mg、Ga这5种元素中的至少3种元素。

7. 根据权利要求5或6所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,所述复合氧化物中,所述Mg、所述Gd、所述Ce、所述Nb和所述Ga的摩尔比B分别为 $0 < B \leq 0.025$ 。

非水电解质二次电池用正极活性物质

技术领域

[0001] 本公开涉及非水电解质二次电池用正极活性物质的技术。

背景技术

[0002] 作为高输出、高能量密度的二次电池,广泛利用了例如具备正极、负极、和非水电解质且使锂离子等在正极与负极之间迁移来进行充放电的非水电解质二次电池。

[0003] 例如,专利文献1中公开了:作为非水电解质二次电池中使用的正极活性物质,具有属于空间群Fm-3m的晶体结构且包含锂和钼、实质上不包含铬的复合氧化物。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2017-202954号公报

发明内容

[0007] 本公开的目的在于提供放电电压高的非水电解质二次电池用正极活性物质。

[0008] 作为本公开的一方式的非水电解质二次电池用正极活性物质的特征在于,其为具有属于空间群Fm-3m的晶体结构、且由通式: $\text{Li}_x\text{TM}_{tm}\text{M}_y\text{O}_{2-f}\text{F}_f$ 所示的复合氧化物,在所述通式中, TM为过渡金属、M为非过渡金属, x、tm、y和f满足 $1.75 \leq x+tm+y \leq 2$ 、 $0 < f \leq 0.7$, 设为 $Q = 2 \times tm \times \{1 - (1-f/2)^5\}$ 时, 满足 $0.8 \leq Q \leq 1.5$ 。

[0009] 根据本公开的一方式,可以提供放电电压高的非水电解质二次电池用正极活性物质。

附图说明

[0010] 图1为作为实施方式的一例的非水电解质二次电池的截面图。

[0011] 图2为示出实施例1的X射线衍射结果的图。

[0012] 图3为示出实施例11的X射线衍射结果的图。

[0013] 图4为示出比较例1的X射线衍射结果的图。

[0014] 图5为示出实施例1的充放电曲线的图。

[0015] 图6为示出实施例11的充放电曲线的图。

[0016] 图7为示出比较例1的充放电曲线的图。

具体实施方式

[0017] 以下对使用了本公开的非水电解质二次电池用正极活性物质的非水电解质二次电池的一例进行说明。

[0018] 图1为作为实施方式的一例的非水电解质二次电池的截面图。图1所示的非水电解质二次电池10具备:正极11和负极12隔着分隔件13卷绕而成的卷绕型的电极体14、非水电解质、分别配置于电极体14的上下的绝缘板18、19、及收纳上述构件的电池外壳15。电池外

壳15由壳主体16、及堵塞壳主体16的开口部的封口体17构成。需要说明的是,也可以代替卷绕型的电极体14,应用正极和负极隔着分隔件交替地层叠而成的层叠型的电极体等其他形态的电极体。另外,作为电池外壳15,可以示例出圆筒形、方形、硬币形、纽扣形等金属制外壳、将树脂片层压而形成的树脂制外壳(层压型电池)等。

[0019] 非水电解质例如包含非水溶剂、及溶解于非水溶剂中的电解质盐。作为非水溶剂使用例如酯类、醚类、腈类、酰胺类、以及它们的2种以上的混合溶剂等。非水溶剂也可以含有将这些溶剂的至少一部分氢用氟等卤素原子进行了取代而得到的卤素取代物。电解质盐中使用例如 LiPF_6 等锂盐。需要说明的是,非水电解质不限于液体电解质,也可以是使用了凝胶状聚合物等的固体电解质。

[0020] 壳主体16为例如有底圆筒形状的金属制容器。在壳主体16与封口体17之间设置垫片28,以确保电池内部的密闭性。壳主体16具有例如侧面部的一部分向内侧鼓凸的、支撑封口体17的鼓凸部22。鼓凸部22优选沿壳主体16的周方向形成为环状,用其上表面支撑封口体17。

[0021] 封口体17具有自电极体14侧起依次层叠有局部开口的金属板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的各构件具有例如圆板形状或环形状,除绝缘构件25之外的各构件彼此电连接。下阀体24与上阀体26在各自的中央部彼此连接,在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件25。由于内部短路等所致的发热而使非水电解质二次电池10的内压上升时,例如下阀体24以将上阀体26上推至盖27侧的方式变形而发生断裂,下阀体24与上阀体26之间的电流路径被切断。内压进一步上升时,上阀体26断裂,气体从盖27的开口部被排出。

[0022] 图1所示的非水电解质二次电池10中,安装于正极11的正极引线20通过绝缘板18的贯通孔延伸至封口体17侧,安装于负极12的负极引线21通过绝缘板19的外侧延伸至壳主体16的底部侧。正极引线20通过焊接等与作为封口体17的底板的局部开口的金属板23的下表面连接,作为与局部开口的金属板23电连接的封口体17的顶板的盖27成为正极端子。负极引线21通过焊接等与壳主体16的底部内面连接,壳主体16成为负极端子。

[0023] 以下对正极11、负极12、分隔件13进行详述。

[0024] <正极>

[0025] 正极11具备正极集电体、及配置于正极集电体上的正极复合材料层。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。正极集电体的厚度例如优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下的范围。

[0026] 正极复合材料层优选包含正极活性物质、进一步包含粘结材料、导电材料等。正极复合材料层的厚度优选为例如 $10\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下的范围。

[0027] 正极11例如通过如下方式得到:将包含正极活性物质、粘结材料、导电材料等的正极复合材料浆料涂布于正极集电体上并进行干燥,从而在正极集电体上形成正极复合材料层,对该正极复合材料层进行压延,由此得到。

[0028] 正极活性物质包含具有属于空间群 $\text{Fm}-3\text{m}$ 的晶体结构的复合氧化物。

[0029] 属于空间群 $\text{Fm}-3\text{m}$ 的晶体结构是指:在通过X射线衍射(XRD)测定而得到的衍射图案中,具有能归属于空间群 $\text{Fm}-3\text{m}$ 的峰。需要说明的是,空间群“ $\text{Fm}-3\text{m}$ ”中的“-3”表示3重回归轴的对象要素,应在原本“3”上方附带“-”进行标记。复合氧化物的X射线衍射图案可以通

过使用了X射线衍射装置(Rigaku公司的“MiniFlexII”)的粉末X射线衍射测定并具线源设为CuK α 射线、管电压设为40kV、管电流设为15mA来进行。此时,衍射X射线通过厚度30 μ m的K β 局部开口的金属板并利用高速一维检测器(D/teX Ultra2)进行检测。另外,采样宽度设为0.02°、扫描速度设为10°/分钟、发散狭缝宽度设为0.625°、光接收缝隙宽度设为13mm(OPEN)、散射缝隙宽度设为8mm。此外,复合氧化物的晶体结构可以基于得到的X射线衍射图案并通过使用了“RIETAN-FP”程序(F.Izumi and K.Momma,Solid State Phenom.,130,15-20(2007).)的Rietveld解析来特定。需要说明的是,X射线衍射装置不限于上述装置,也不限定X射线源。X射线衍射测定条件不限于上述条件。另外,得到的X射线衍射图案的解析方法不限于上述方法。

[0030] 具有属于空间群Fm-3m的晶体结构的复合氧化物由通式: $\text{Li}_x\text{TM}_{tm}\text{M}_y\text{O}_{2-f}\text{F}_f$ 表示,在通式中,TM为过渡金属、M为非过渡金属,x、tm、y和f满足 $1.75 \leq x+tm+y \leq 2$ 、 $0 < f \leq 0.7$,设为 $Q = 2 \times tm \times \{1 - (1-f/2)^5\}$ 时,满足 $0.8 \leq Q \leq 1.5$ 。此处,Q表示与氟结合的过渡金属所结合的氧的个数。通过使用这样的复合氧化物,从而能够提高正极活性物质的放电电压。需要说明的是,上述晶体结构中,也可以具有未配置Li原子、TM原子、M原子的空孔。此处,具有空孔是指:刚制造后或者拆解放电状态的二次电池而取出的正极活性物质中,复合氧化物中存在有未被Li原子、TM原子、M原子填埋的空孔。空孔的摩尔比优选为0.05以上且0.25以下。

[0031] 通式中,例如从获得更高的放电电压的方面出发,x、tm、y和f优选满足 $1.0 < x \leq 1.4$ 、 $0.4 \leq tm < 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0.2 \leq f \leq 0.6$ 。

[0032] 复合氧化物例如从能够获得更高的放电电压的方面、或者从能够提高放电容量的方面出发,优选包含Mn作为过渡金属(TM),在通式中,tm中,Mn的摩尔比 tm_{Mn} 优选为 $0.6 < tm_{\text{Mn}} < 0.8$ 。

[0033] 复合氧化物例如从能够获得更高的放电电压的方面、或者从提高放电容量的方面出发,优选包含Mn和Mn以外的过渡金属。作为Mn以外的过渡金属,例如可列举出Ni、Co、Fe、Ti、Y、Zr、Nb、Mo、Sc、W、V、Gd、Ce、Ta等,更优选Ce、Gd、Nb。

[0034] 复合氧化物中包含的非过渡金属(M)例如可列举出Al、Mg、Sb、Bi、Ca、Sr、Mg、K、Ga、Sn、Zn等,更优选Ga、Mg。

[0035] 复合氧化物例如从能够获得更高的放电电压的方面、或者从提高放电容量的方面出发,优选包含Mn、进一步包含作为过渡金属(TM)的Gd、Ce、Nb、和作为非过渡金属(M)的Mg、Ga这5种元素中的至少1种元素,更优选包含上述5元素中的至少3种元素。另外,复合氧化物中的Mg、Gd、Ce、Nb、Ga的摩尔比分别优选超过0且为0.025以下。

[0036] 复合氧化物的组成的确认可以通过对利用电感耦合等离子体发射光谱分析、X射线光电子能谱分析、和粉末X射线衍射而得到的参数进行Rietveld解析等来进行。

[0037] 复合氧化物的制造方法没有特别限定,可以是正极活性物质合成中的公知的方法,例如,可以通过利用机械化学法对锂源、添加元素源、氟源等进行处理而得到。机械化学法(也称为机械化学处理等)是指利用了机械化学反应的合成法。机械化学反应是指:利用由固体物质的破碎过程中的摩擦、压缩等机械能量而局部产生的高能量的结晶化反应、固溶反应、相变反应等化学反应。作为进行机械化学法的装置,可列举出球磨机、珠磨机、振动磨机、涡轮粉碎机、机械融合装置、盘式磨粉机等粉碎/分散机。这些中优选球磨机。机械化学处理可以在氩气等非活性气体气氛下进行,也可以在含氧气氛等下进行。

[0038] 锂源可列举出碳酸锂、氢氧化锂等。添加元素源为含过渡金属的化合物和含非过渡金属的化合物,例如为含过渡金属的氧化物或氢氧化物、含非过渡金属的氧化物或氢氧化物、含过渡金属与非过渡金属的复合氧化物或氢氧化物等。氟源为氟化锂、氟化钼、氟化镁等氟化物等。需要说明的是,氟化锂可以作为锂源利用,氟化钼等过渡金属氟化物可以作为添加元素源的含过渡金属的化合物利用,氟化镁等非过渡金属氟化物也可以作为添加元素源的含非过渡金属的化合物利用。

[0039] 可以对通过机械化学处理而得到的复合氧化物进行加热处理。加热温度没有特别限制,例如为500°C~1000°C的范围。另外,加热时间没有特别限定,例如为1小时~20小时。加热可以在氩气气体等非活性气体气氛下进行,也可以在含氧气氛等下进行。

[0040] 正极活性物质可以仅由上述复合氧化物构成,也可以包含上述复合氧化物以外的其他活性物质。作为其他活性物质,例如可列举出 Li_xMO_y (M表示至少一种过渡金属)所示的复合氧化物(具有层状的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型晶体结构的 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_\alpha\text{Co}_{(1-\alpha)}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_{(1-\alpha-\beta)}\text{O}_2$ 等、具有尖晶石型晶体结构的 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_{(2-\alpha)}\text{O}_4$ 等)、 $\text{Li}_w\text{M}'_x(\text{XO}_y)_z$ (M'表示至少一种过渡金属,X表示例如P、Si、B、V等)所示的聚阴离子化合物(LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 等)。

[0041] 复合氧化物的含量相对于正极活性物质的总质量优选50质量%以上,更优选70质量%以上,进一步优选90质量%以上,所述复合氧化物具有属于空间群Fm-3m的晶体结构且由通式: $\text{Li}_x\text{TM}_{tm}\text{M}_y\text{O}_{2-f}\text{F}_f$ 表示,在通式中,TM为过渡金属、M为非过渡金属,x、tm、y和f满足 $1.75 \leq x+tm+y \leq 2$ 、 $0 < f \leq 0.7$,设为 $Q=2 \times tm \times \{1 - (1-f/2)^5\}$ 时,满足 $0.8 \leq Q \leq 1.5$ 。

[0042] 作为正极复合材料层中包含的导电材料,例如可列举出炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨等碳粉末等。这些可以是单独1种,也可以组合使用2种以上。

[0043] 作为正极复合材料层中包含的粘结材料,例如可以使用聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)等氟系树脂、PAN、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、CMC或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐(PAA-Na、PAA-K等)、聚乙烯醇(PVA)等。这些可以为单独1种,也可以组合使用2种以上。

[0044] <负极>

[0045] 负极12具备例如金属箔等负极集电体、及形成于负极集电体上的负极复合材料层。作为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。负极复合材料层包含例如负极活性物质、粘结材料等。

[0046] 作为负极复合材料层中包含的负极活性物质,只要是能吸藏/释放锂离子的材料就没有特别限制,例如可列举出碳材料、能与锂形成合金的元素或包含该元素的化合物等。作为碳材料,可以使用天然石墨、难石墨化性碳、人造石墨等石墨类、焦炭类等。作为能与锂形成合金的元素、包含该元素的化合物,例如可列举出硅、锡、它们与氧结合而成的氧化硅、氧化锡等。另外,除上述之外,还可以使用钛酸锂等相对于金属锂的充放电的电位高于碳材料等的物质。作为负极复合材料层中包含的粘结材料,可列举出与正极的情况同样的材料。

[0047] <分隔件>

[0048] 分隔件13例如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,可列举出微多孔薄膜、机织布、无纺布等。作为分隔件13的材质,聚乙烯、聚丙烯等烯烃系树脂、纤维素等是适合的。分隔件13可以是具有纤维素纤维层和烯烃系树脂等热塑性树脂纤

维层的层叠体,也可以使用在分隔件13的表面涂布有芳纶树脂等所得者。

[0049] 实施例

[0050] 以下,通过实施例对本公开进行进一步说明,本公开不限于这些实施例。

[0051] <实施例1>

[0052] [正极活性物质的制作]

[0053] 将氟化锂(LiF)、锰酸锂(LiMnO₂)、氧化锰(III)(Mn₂O₃)、过氧化锂(Li₂O₂)、氧化镁(MgO)、氧化钆(Gd₂O₃)、氧化铈(CeO₂)作为复合氧化物的起始源,以Li:Mn:Mg:Gd:Ce:F的摩尔比成为1.225:0.705:0.005:0.01:0.005:0.6的方式进行称量并混合。将混合粉体投入行星式球磨机(Fritsch制的Premium-LineP7、转速:600rpm、容器:氧化锆制45mL锅、球:氧化锆制φ3mm球),在Ar气氛中,在室温下进行35小时(进行运转1小时后停顿10分钟的循环35次)处理。如此,得到Li_{1.225}Mn_{0.705}Mg_{0.005}Gd_{0.01}Ce_{0.005}O_{1.4}F_{0.6}所示的复合氧化物。

[0054] 对得到的复合氧化物进行粉末X射线衍射测定,将其结果示于图2。进行晶体结构的解析,结果确认了复合氧化物的晶体结构属于空间群Fm-3m。粉末X射线衍射测定的条件如上所述(其他实施例和比较例也是同样的条件)。

[0055] [正极的制作]

[0056] 以上述复合氧化物70质量份、乙炔黑20质量份、聚偏氟乙烯10质量份的比例进行混合,使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为分散介质,制备了正极复合材料层用浆料。接着,将正极复合材料层用浆料涂布于厚度15μm的铝箔并进行干燥,对得到的涂膜进行压延,制作了铝箔的两面形成有正极复合材料层的正极。

[0057] [非水电解质的制备]

[0058] 相对于以1:3的体积比混合氟代碳酸亚乙酯(FEC)与丙酸甲酯(FMP)而成的混合溶剂,以成为1摩尔/升的浓度的方式溶解六氟磷酸锂(LiPF₆),制备了非水电解质。

[0059] [试验电池单元的制作]

[0060] 在作为上述正极和负极的金属锂上分别安装电极引线。然后,制作在正极与负极之间夹设有分隔件的电极体,将该电极体收纳于铝层压薄膜,注入上述非水电解质,进行密闭。将其作为实施例1的试验电池单元(非水电解质二次电池)。

[0061] <实施例2>

[0062] 将氟化锂(LiF)、锰酸锂(LiMnO₂)、氧化锰(III)(Mn₂O₃)、过氧化锂(Li₂O₂)、氧化镁(MgO)、氧化镓(Ga₂O₃)、氧化铌(Nb₂O₅)作为复合氧化物的起始源,以Li:Mn:Mg:Ga:Nb:F的摩尔比成为1.225:0.7:0.01:0.01:0.005:0.6的方式进行称量,除此以外进行与实施例1同样的操作,得到Li_{1.225}Mn_{0.7}Mg_{0.01}Ga_{0.01}Nb_{0.005}O_{1.4}F_{0.6}所示的复合氧化物。对得到的复合氧化物进行粉末X射线衍射测定,进行晶体结构的解析,结果确认了复合氧化物的晶体结构属于空间群Fm-3m。

[0063] 此外,使用Li_{1.225}Mn_{0.7}Mg_{0.01}Ga_{0.01}Nb_{0.005}O_{1.4}F_{0.6}所示的复合氧化物,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0064] <实施例3>

[0065] 将氟化锂(LiF)、锰酸锂(LiMnO₂)、氧化锰(III)(Mn₂O₃)、过氧化锂(Li₂O₂)、氧化镁(MgO)、氧化铌(Nb₂O₅)、氧化铈(CeO₂)作为复合氧化物的起始源,以Li:Mn:Mg:Nb:Ce:F的摩尔比成为1.143:0.765:0.02:0.01:0.005:0.447的方式进行称量,除此以外进行与实施例1

同样的操作,得到 $\text{Li}_{1.143}\text{Mn}_{0.765}\text{Mg}_{0.02}\text{Nb}_{0.01}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.553}\text{F}_{0.447}$ 所示的复合氧化物。对得到的复合氧化物进行粉末X射线衍射测定,进行晶体结构的解析,结果确认了复合氧化物的晶体结构属于空间群Fm-3m。

[0066] 此外,使用 $\text{Li}_{1.143}\text{Mn}_{0.765}\text{Mg}_{0.02}\text{Nb}_{0.01}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.553}\text{F}_{0.447}$ 所示的复合氧化物,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0067] <实施例4>

[0068] 将氟化锂(LiF)、锰酸锂(LiMnO_2)、氧化锰(III) (Mn_2O_3)、过氧化锂(Li_2O_2)、氧化钆(Gd_2O_3)、氧化铌(Nb_2O_5)、氧化铈(CeO_2)作为复合氧化物的起始源,以Li:Mn:Gd:Nb:Ce:F的摩尔比成为1.168:0.755:0.005:0.01:0.005:0.447的方式进行称量,除此以外进行与实施例1同样的操作,得到 $\text{Li}_{1.168}\text{Mn}_{0.755}\text{Gd}_{0.005}\text{Nb}_{0.01}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.553}\text{F}_{0.447}$ 所示的复合氧化物。对得到的复合氧化物进行粉末X射线衍射测定,进行晶体结构的解析,结果确认了复合氧化物的晶体结构属于空间群Fm-3m。

[0069] 此外,使用 $\text{Li}_{1.168}\text{Mn}_{0.755}\text{Gd}_{0.005}\text{Nb}_{0.01}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.553}\text{F}_{0.447}$ 所示的复合氧化物,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0070] <实施例5>

[0071] 将氟化锂(LiF)、锰酸锂(LiMnO_2)、氧化锰(III) (Mn_2O_3)、过氧化锂(Li_2O_2)、氧化镓(Ga_2O_3)、氧化铌(Nb_2O_5)、氧化铈(CeO_2)作为复合氧化物的起始源,以Li:Mn:Ga:Nb:Ce:F的摩尔比成为1.175:0.76:0.005:0.005:0.005:0.45的方式进行称量,除此以外进行与实施例1同样的操作,得到 $\text{Li}_{1.175}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.005}\text{Nb}_{0.005}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.55}\text{F}_{0.45}$ 所示的复合氧化物。对得到的复合氧化物进行粉末X射线衍射测定,进行晶体结构的解析,结果确认了复合氧化物的晶体结构属于空间群Fm-3m。

[0072] 此外,使用 $\text{Li}_{1.175}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.005}\text{Nb}_{0.005}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.55}\text{F}_{0.45}$ 所示的复合氧化物,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0073] <实施例6>

[0074] 将氟化锂(LiF)、锰酸锂(LiMnO_2)、氧化锰(III) (Mn_2O_3)、过氧化锂(Li_2O_2)、氧化镓(Ga_2O_3)、氧化铌(Nb_2O_5)、氧化铈(CeO_2)作为复合氧化物的起始源,以Li:Mn:Ga:Nb:Ce:F的摩尔比成为1.2:0.685:0.005:0.005:0.005:0.5的方式进行称量,除此以外进行与实施例1同样的操作,得到 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.685}\text{Ga}_{0.005}\text{Nb}_{0.005}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.5}\text{F}_{0.5}$ 所示的复合氧化物。对得到的复合氧化物进行粉末X射线衍射测定,进行晶体结构的解析,结果确认了复合氧化物的晶体结构属于空间群Fm-3m。

[0075] 此外,使用 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.685}\text{Ga}_{0.005}\text{Nb}_{0.005}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.5}\text{F}_{0.5}$ 所示的复合氧化物,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0076] <实施例7>

[0077] 将氟化锂(LiF)、锰酸锂(LiMnO_2)、氧化锰(III) (Mn_2O_3)、过氧化锂(Li_2O_2)、氧化镁(MgO)、氧化镓(Ga_2O_3)、氧化铈(CeO_2)作为复合氧化物的起始源,以Li:Mn:Mg:Ga:Ce:F的摩尔比成为1.175:0.7:0.025:0.025:0.025:0.45的方式进行称量,除此以外进行与实施例1同样的操作,得到 $\text{Li}_{1.175}\text{Mn}_{0.7}\text{Mg}_{0.025}\text{Ga}_{0.025}\text{Ce}_{0.025}\text{O}_{1.55}\text{F}_{0.45}$ 所示的复合氧化物。对得到的复合氧化物进行粉末X射线衍射测定,进行晶体结构的解析,结果确认了复合氧化物的晶体结构属于空间群Fm-3m。

[0078] 此外,使用 $\text{Li}_{1.175}\text{Mn}_{0.7}\text{Mg}_{0.025}\text{Ga}_{0.025}\text{Ce}_{0.025}\text{O}_{1.55}\text{F}_{0.45}$ 所示的复合氧化物,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0079] <实施例8>

[0080] 将氟化锂(LiF)、锰酸锂(LiMnO_2)、氧化锰(III) (Mn_2O_3)、过氧化锂(Li_2O_2)、氧化钆(Gd_2O_3)、氧化铌(Nb_2O_5)、氧化铈(CeO_2)作为复合氧化物的起始源,以Li:Mn:Gd:Nb:Ce:F的摩尔比成为1.192:0.73:0.005:0.01:0.005:0.298的方式进行称量,除此以外进行与实施例1同样的操作,得到 $\text{Li}_{1.192}\text{Mn}_{0.73}\text{Gd}_{0.005}\text{Nb}_{0.01}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.702}\text{F}_{0.298}$ 所示的复合氧化物。对得到的复合氧化物进行粉末X射线衍射测定,进行晶体结构的解析,结果确认了复合氧化物的晶体结构属于空间群Fm-3m。

[0081] 此外,使用 $\text{Li}_{1.192}\text{Mn}_{0.73}\text{Gd}_{0.005}\text{Nb}_{0.01}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.702}\text{F}_{0.298}$ 所示的复合氧化物,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0082] <实施例9>

[0083] 将氟化锂(LiF)、锰酸锂(LiMnO_2)、氧化锰(III) (Mn_2O_3)、过氧化锂(Li_2O_2)、氧化镁(MgO)、氧化镓(Ga_2O_3)、氧化铌(Nb_2O_5)作为复合氧化物的起始源,以Li:Mn:Mg:Ga:Nb:F的摩尔比成为1.2:0.735:0.005:0.005:0.005:0.3的方式进行称量,除此以外进行与实施例1同样的操作,得到 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.735}\text{Mg}_{0.005}\text{Ga}_{0.005}\text{Nb}_{0.005}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$ 所示的复合氧化物。对得到的复合氧化物进行粉末X射线衍射测定,进行晶体结构的解析,结果确认了复合氧化物的晶体结构属于空间群Fm-3m。

[0084] 此外,使用 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.735}\text{Mg}_{0.005}\text{Ga}_{0.005}\text{Nb}_{0.005}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$ 所示的复合氧化物,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0085] <实施例10>

[0086] 将氟化锂(LiF)、锰酸锂(LiMnO_2)、氧化锰(III) (Mn_2O_3)、过氧化锂(Li_2O_2)、氧化镁(MgO)、氧化钆(Gd_2O_3)、氧化铌(Nb_2O_5)作为复合氧化物的起始源,以Li:Mn:Mg:Gd:Nb:F的摩尔比成为1.25:0.73:0.005:0.005:0.01:0.298的方式进行称量,除此以外进行与实施例1同样的操作,得到 $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.73}\text{Mg}_{0.005}\text{Gd}_{0.005}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{1.702}\text{F}_{0.298}$ 所示的复合氧化物。对得到的复合氧化物进行粉末X射线衍射测定,进行晶体结构的解析,结果确认了复合氧化物的晶体结构属于空间群Fm-3m。

[0087] 此外,使用 $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.73}\text{Mg}_{0.005}\text{Gd}_{0.005}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{1.702}\text{F}_{0.298}$ 所示的复合氧化物,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0088] <实施例11>

[0089] 将氟化锂(LiF)、锰酸锂(LiMnO_2)、氧化锰(III) (Mn_2O_3)、过氧化锂(Li_2O_2)、氧化镁(MgO)、氧化铌(Nb_2O_5)、氧化铈(CeO_2)作为复合氧化物的起始源,以Li:Mn:Mg:Nb:Ce:F的摩尔比成为1.15:0.785:0.005:0.005:0.005:0.2的方式进行称量,除此以外进行与实施例1同样的操作,得到 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.785}\text{Mg}_{0.005}\text{Nb}_{0.005}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 所示的复合氧化物。对得到的复合氧化物进行粉末X射线衍射测定,将其结果示于图3。进行晶体结构的解析,结果确认了复合氧化物的晶体结构属于空间群Fm-3m。粉末X射线衍射测定的条件如上所述。

[0090] 此外,使用 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.785}\text{Mg}_{0.005}\text{Nb}_{0.005}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 所示的复合氧化物,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0091] <比较例1>

[0092] 将氟化锂 (LiF)、锰酸锂 (LiMnO_2)、氧化锰 (III) (Mn_2O_3)、过氧化锂 (Li_2O_2)、氧化镓 (Ga_2O_3)、氧化铌 (Nb_2O_5)、氧化铈 (CeO_2) 作为复合氧化物的起始源,以Li:Mn:Ga:Nb:Ce:F的摩尔比成为1.25:0.485:0.005:0.005:0.005:0.5的方式进行称量,除此以外进行与实施例1同样的操作,得到 $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.485}\text{Ga}_{0.005}\text{Nb}_{0.005}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.5}\text{F}_{0.5}$ 所示的复合氧化物。对得到的复合氧化物进行粉末X射线衍射测定,将其结果示于图4。进行晶体结构的解析,结果确认了复合氧化物的晶体结构属于空间群Fm-3m。

[0093] 此外,使用 $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.485}\text{Ga}_{0.005}\text{Nb}_{0.005}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.5}\text{F}_{0.5}$ 所示的复合氧化物,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0094] <比较例2>

[0095] 将氟化锂 (LiF)、锰酸锂 (LiMnO_2)、氧化锰 (III) (Mn_2O_3)、过氧化锂 (Li_2O_2)、氧化镁 (MgO)、氧化铈 (CeO_2) 作为复合氧化物的起始源,以Li:Mn:Mg:Ce:F的摩尔比成为1.25:0.45:0.025:0.025:0.5的方式进行称量,除此以外进行与实施例1同样的操作,得到 $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.45}\text{Mg}_{0.025}\text{Ce}_{0.025}\text{O}_{1.5}\text{F}_{0.5}$ 所示的复合氧化物。对得到的复合氧化物进行粉末X射线衍射测定,进行晶体结构的解析,结果确认了复合氧化物的晶体结构属于空间群Fm-3m。

[0096] 此外,使用 $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.45}\text{Mg}_{0.025}\text{Ce}_{0.025}\text{O}_{1.5}\text{F}_{0.5}$ 所示的复合氧化物,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0097] <比较例3>

[0098] 将氟化锂 (LiF)、锰酸锂 (LiMnO_2)、氧化锰 (III) (Mn_2O_3)、过氧化锂 (Li_2O_2) 作为复合氧化物的起始源,以Li:Mn:F的摩尔比成为1.667:0.333:1.333的方式进行称量,除此以外进行与实施例1同样的操作,得到 $\text{Li}_{1.667}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_{0.667}\text{F}_{1.333}$ 所示的复合氧化物。对得到的复合氧化物进行粉末X射线衍射测定,进行晶体结构的解析,结果确认了复合氧化物的晶体结构属于Fm-3m。

[0099] 此外,使用 $\text{Li}_{1.667}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_{0.667}\text{F}_{1.333}$ 所示的复合氧化物,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0100] <比较例4>

[0101] 将氟化锂 (LiF)、锰酸锂 (LiMnO_2)、氧化锰 (III) (Mn_2O_3)、过氧化锂 (Li_2O_2)、氧化钛 (TiO_2) 作为复合氧化物的起始源,以Li:Mn:Ti:F的摩尔比成为1.2:0.6:0.2:0.2的方式进行称量,除此以外进行与实施例1同样的操作,得到 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 所示的复合氧化物。对得到的复合氧化物进行粉末X射线衍射测定,进行晶体结构的解析,结果确认了复合氧化物的晶体结构属于Fm-3m。

[0102] 此外,使用 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 所示的复合氧化物,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0103] <比较例5>

[0104] 使用 LiMnO_2 作为复合氧化物,除此以外进行与实施例1同样的操作进行,得到 LiMnO_2 所示的复合氧化物。对得到的复合氧化物进行粉末X射线衍射测定,进行晶体结构的解析,结果确认了复合氧化物的晶体结构属于Fm-3m。

[0105] 此外,使用 LiMnO_2 所示的复合氧化物,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0106] <比较例6>

[0107] 将氟化锂 (LiF)、锰酸锂 (LiMnO_2)、氧化锰 (III) (Mn_2O_3)、过氧化锂 (Li_2O_2) 作为复合

氧化物的起始源,以Li:Mn:F的摩尔比成为1.1:0.6:0.7的方式进行称量,除此以外进行与实施例1同样的操作,得到 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{1.3}\text{F}_{0.7}$ 所示的复合氧化物。对得到的复合氧化物进行粉末X射线衍射测定,进行晶体结构的解析,结果确认了复合氧化物的晶体结构属于Fm-3m。

[0108] 此外,使用 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{1.3}\text{F}_{0.7}$ 所示的复合氧化物,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0109] <比较例7>

[0110] 将氟化锂(LiF)、锰酸锂(LiMnO_2)、氧化锰(III) (Mn_2O_3)、过氧化锂(Li_2O_2)作为复合氧化物的起始源,以Li:Mn:F的摩尔比成为1.14:0.86:0.7的方式进行称量,除此以外进行与实施例1同样的操作,得到 $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{0.86}\text{O}_{1.3}\text{F}_{0.7}$ 所示的复合氧化物。对得到的复合氧化物进行粉末X射线衍射测定,进行晶体结构的解析,结果确认了复合氧化物的晶体结构属于Fm-3m。

[0111] 此外,使用 $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{0.86}\text{O}_{1.3}\text{F}_{0.7}$ 所示的复合氧化物,与实施例1同样地制作了试验电池单元。

[0112] [充放电试验]

[0113] 对于各实施例和各比较例的试验电池单元,在25°C的温度环境下、以0.1C的恒定电流进行恒定电流充电直至电池电压成为4.95V,以4.95V进行恒定电压充电直至电流值成为0.05C。然后,以0.1C的恒定电流进行恒定电流放电直至电池电压成为2.5V。此外,求出放电时的总电量除以总电流而得到的值作为放电电压。另外,求出进行上述恒定电流放电时的放电容量(mAh/g)。

[0114] 表1中汇总了各实施例和各比较例的复合氧化物的组成、该组成($\text{Li}_x\text{TM}_{tm}\text{M}_y\text{O}_{2-f}\text{F}_f$: TM为过渡金属、M为非过渡金属)的 $x+tm+y$ 的值、 f 的值和 $2 \times tm \times \{1 - (1-f/2)^5\} = Q$ 的值、以及放电容量和放电电压的结果。

[0115] [表1]

[0116]

	复合氧化物 $\text{Li}_x\text{Tm}_t\text{M}_y\text{O}_{2-f}\text{F}_f$ (Tm:过渡金属、M:非过渡金属)				试验结果	
	组成	x+y+tm	f	Q	放电容量 (mAh/g)	放电电压 (V)
实施例1	$\text{Li}_{1.225}\text{Mn}_{0.705}\text{Mg}_{0.005}\text{Gd}_{0.01}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.4}\text{F}_{0.6}$	1.95	0.6	1.20	281.3	3.562
实施例2	$\text{Li}_{1.225}\text{Mn}_{0.7}\text{Mg}_{0.01}\text{Ga}_{0.01}\text{Nb}_{0.005}\text{O}_{1.4}\text{F}_{0.6}$	1.95	0.6	1.17	290.9	3.548
实施例3	$\text{Li}_{1.143}\text{Mn}_{0.765}\text{Mg}_{0.02}\text{Nb}_{0.01}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.553}\text{F}_{0.447}$	1.943	0.447	1.12	296.7	3.536
实施例4	$\text{Li}_{1.188}\text{Mn}_{0.755}\text{Gd}_{0.005}\text{Nb}_{0.01}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.553}\text{F}_{0.447}$	1.943	0.447	1.11	302.3	3.540
实施例5	$\text{Li}_{1.175}\text{Mn}_{0.76}\text{Ga}_{0.005}\text{Nb}_{0.005}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.55}\text{F}_{0.45}$	1.95	0.45	1.11	285.5	3.539
实施例6	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.695}\text{Ga}_{0.005}\text{Nb}_{0.005}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.5}\text{F}_{0.5}$	1.9	0.5	1.06	311.3	3.537
实施例7	$\text{Li}_{1.175}\text{Mn}_{0.7}\text{Mg}_{0.025}\text{Ga}_{0.025}\text{Ce}_{0.025}\text{O}_{1.55}\text{F}_{0.45}$	1.95	0.45	1.04	292.9	3.517
实施例8	$\text{Li}_{1.192}\text{Mn}_{0.73}\text{Gd}_{0.005}\text{Nb}_{0.01}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.702}\text{F}_{0.298}$	1.942	0.298	0.83	318.5	3.498
实施例9	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.735}\text{Mg}_{0.005}\text{Ga}_{0.005}\text{Nb}_{0.005}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$	1.95	0.3	0.82	319.7	3.500
实施例10	$\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.73}\text{Mg}_{0.005}\text{Gd}_{0.005}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{1.702}\text{F}_{0.298}$	2	0.298	0.82	311.2	3.447
实施例11	$\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.785}\text{Mg}_{0.005}\text{Nb}_{0.005}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$	1.95	0.2	0.80	302.1	3.488
比较例1	$\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.485}\text{Ga}_{0.005}\text{Nb}_{0.005}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_{1.5}\text{F}_{0.5}$	1.75	0.5	0.76	169.9	3.287
比较例2	$\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.45}\text{Mg}_{0.025}\text{Ce}_{0.025}\text{O}_{1.5}\text{F}_{0.5}$	1.75	0.5	0.72	126.6	3.205
比较例3	$\text{Li}_{1.667}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_{0.667}\text{F}_{1.333}$	1.993	1.333	0.66	25.0	3.250
比较例4	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$	2	0.2	0.66	246.0	3.341
比较例5	LiMnO_2	2	0	0	165.9	3.398
比较例6	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{1.3}\text{F}_{0.7}$	1.7	0.7	1.06	183.8	3.378
比较例7	$\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{0.88}\text{O}_{1.3}\text{F}_{0.7}$	2	0.7	1.52	218.7	3.419

[0117] 与比较例1~7相比,实施例1~11均示出高的放电电压,另外,可以得到高的放电容量。由这些结果可认为,通过使用具有属于空间群Fm-3m的晶体结构且由通式: $\text{Li}_x\text{TM}_t\text{M}_y\text{O}_{2-f}\text{F}_f$ 所示的复合氧化物,从而可以得到高的放电电压,在前述通式中,TM为过渡金属、M为非过渡金属,x、tm、y和f满足 $1.75 \leq x+tm+y \leq 2$ 、 $0 < f \leq 0.7$,设为 $Q=2 \times tm \times \{1 - (1-f/2)^5\}$ 时,满足 $0.8 \leq Q \leq 1.5$ 。

[0118] 图5、图6中分别示出实施例1、实施例11的充放电曲线。根据这些图,示出本发明所述的实施例中高的放电电压,确认了可以得到高的放电容量。关于其他实施例2~10,也可以得到同样的充放电曲线,因此可以得到表1所示那样好的结果。另一方面,图7示出比较例1的充放电曲线。根据该图,比较例1中为低放电电压,仅得到低的放电容量。关于其他比较例2~7,也成为同样的充放电曲线,得到比表1所示那样的实施例差的结果。

[0119] 附图标记说明

[0120] 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电池外壳、16壳主体、17封口体、18、19绝缘板、20正极引线、21负极引线、22鼓凸部、23局部开口的金属板、24下阀体、25绝缘构件、26上阀体、27盖、28垫片。

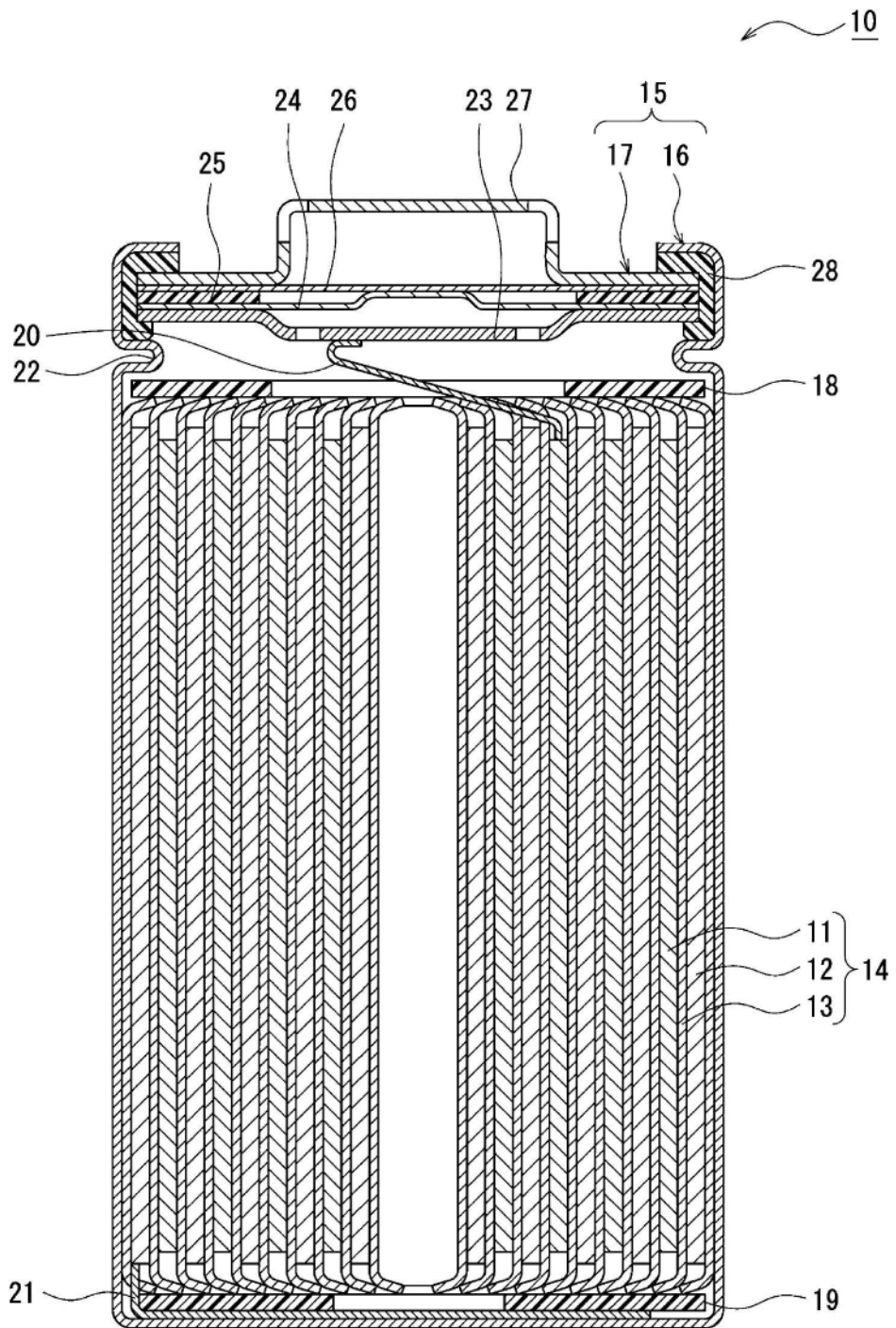


图1

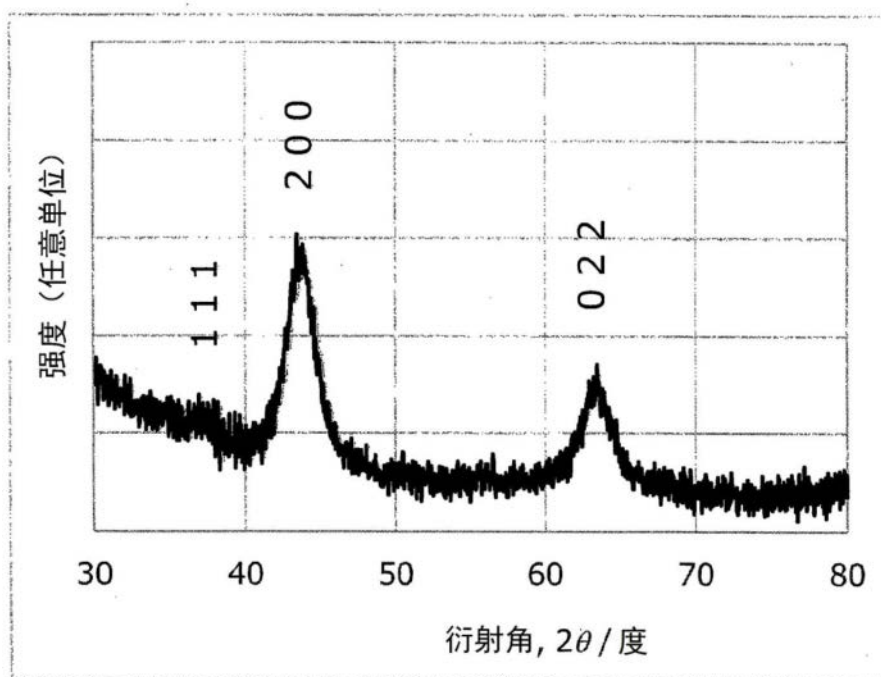


图2

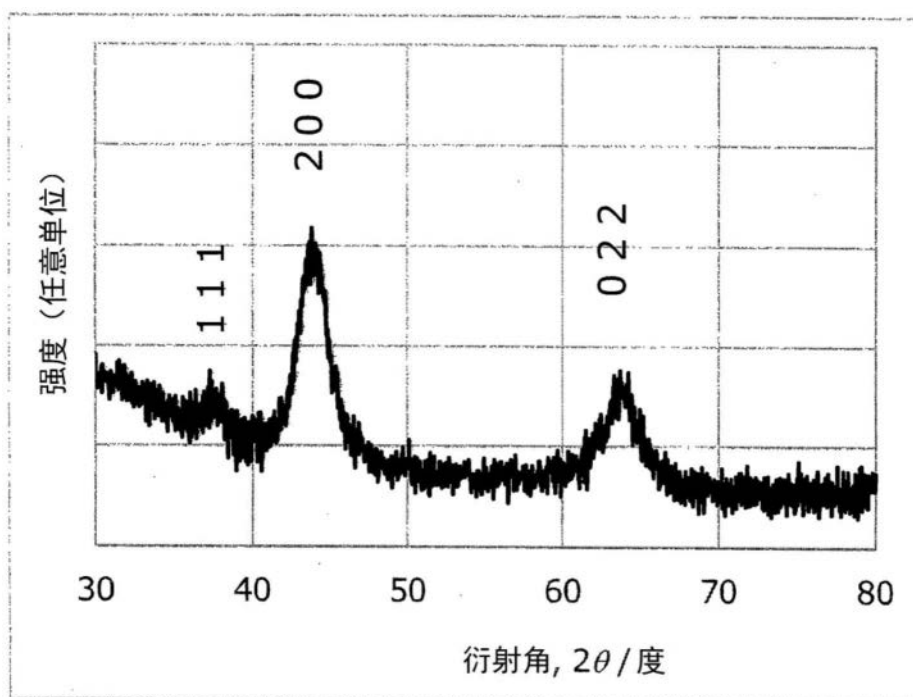


图3

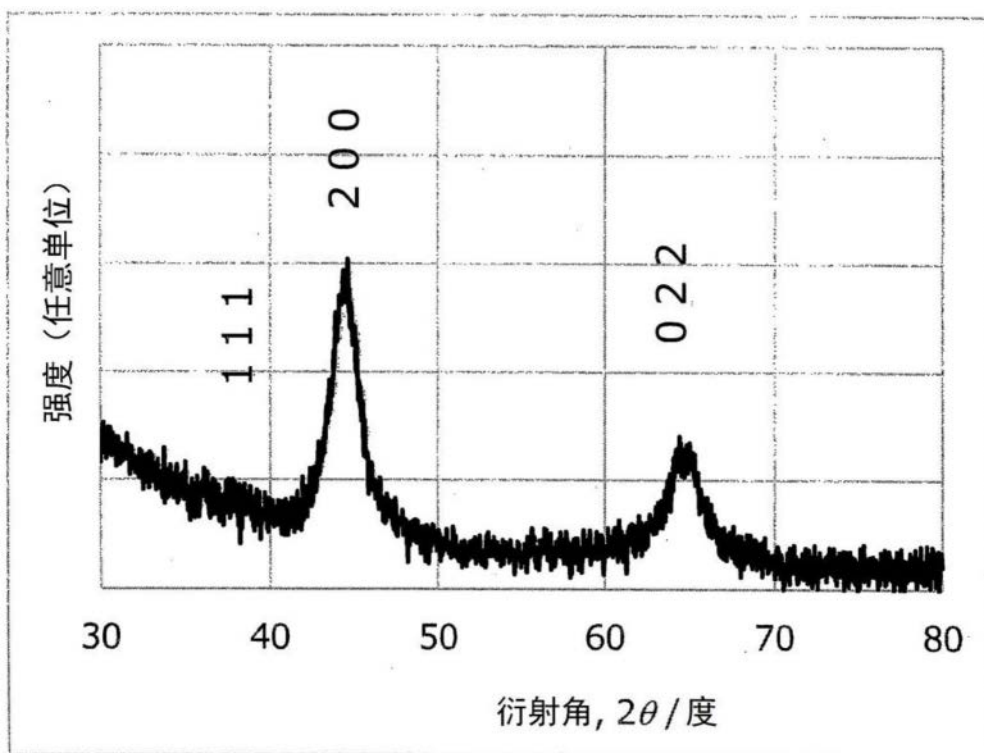


图4

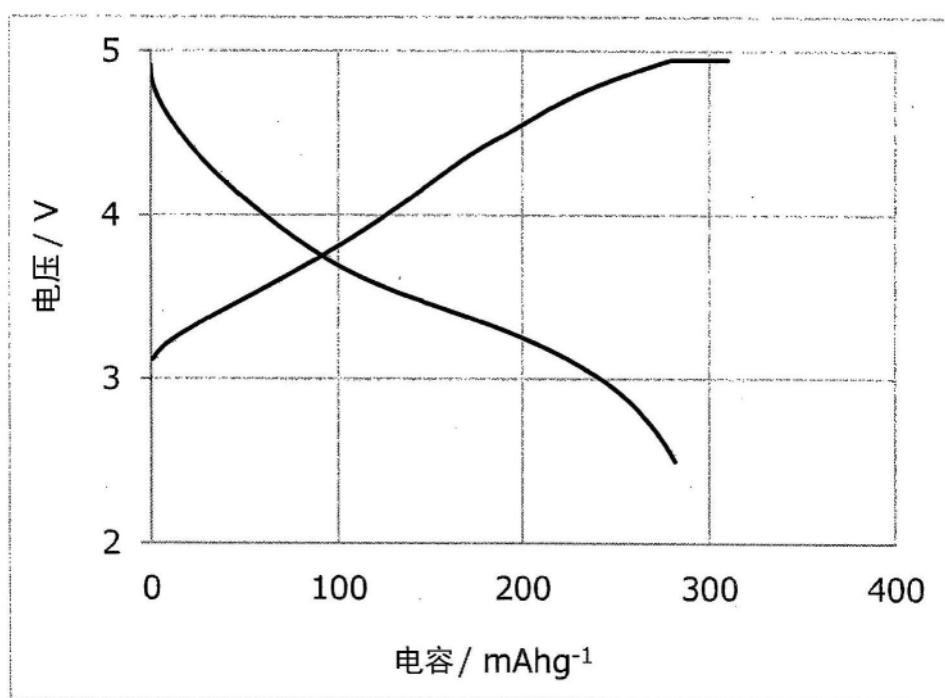


图5

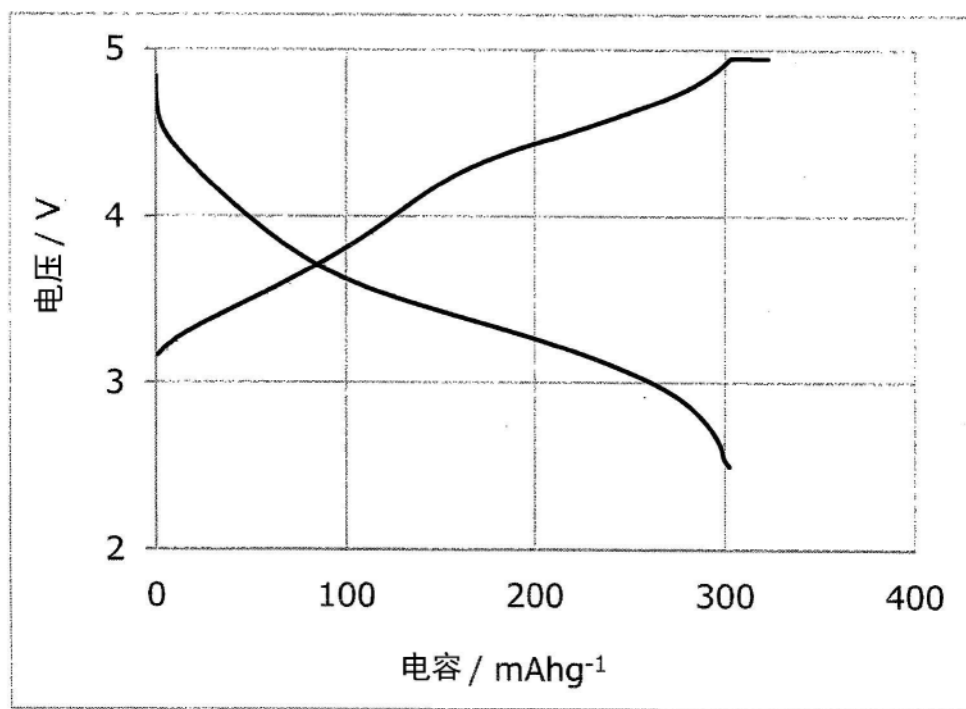


图6

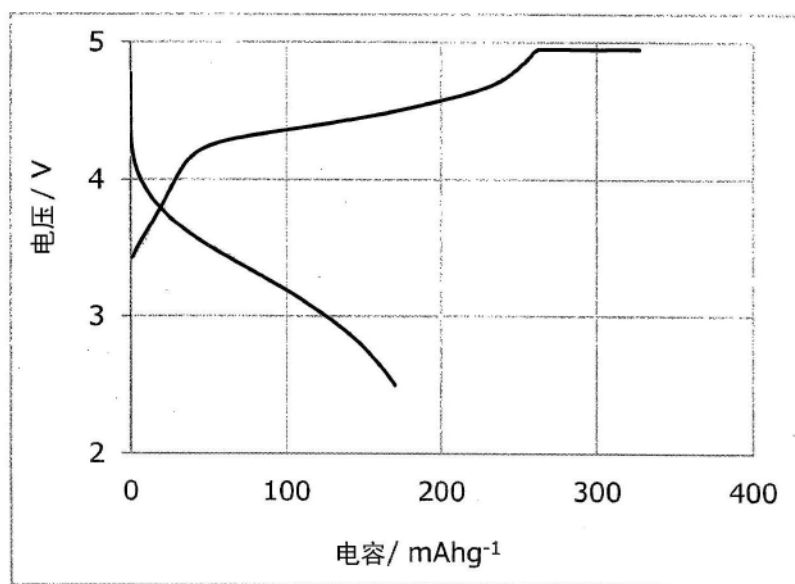


图7