(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118402095 A
(43)申请公布日 2024.07.26

(21)申请号 202280083442.X
(22)申请日 2022.12.22
(30)优先权数据
2021-211611 2021.12.24 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.17
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/047463 2022.12.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/120671 JA 2023.06.29
(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本
(72)发明人 张晋 池内一成 日比野光宏 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 45/00*(2006.01)

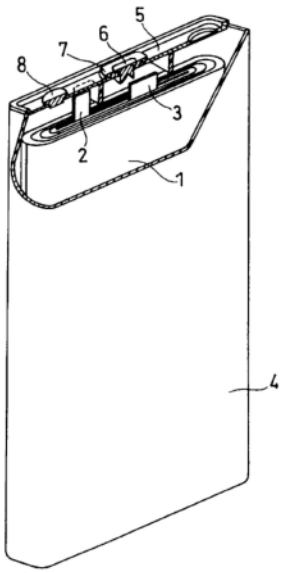
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

二次电池用正极活性物质和二次电池

(57)摘要

二次电池用正极活性物质包含具有以属于空间群Fm-3m的岩盐结构为基础的晶体结构的锂金属复合氧化物。锂金属复合氧化物包含选自由Fe、Cr、Na、Mg、Cu、Zn、Pb、Sb和W组成的组中的至少1种元素$A^1$。锂金属复合氧化物中的元素$A^1$的含量相对于锂金属复合氧化物的总量为10质量ppm以上且1000质量ppm以下。




CN 118402095 A

1.一种二次电池用正极活性物质,其包含具有以属于空间群Fm-3m的岩盐结构为基础的晶体结构的锂金属复合氧化物,

所述锂金属复合氧化物包含元素$A^1$,

所述元素$A^1$至少为元素$A^{1-1}$和元素$A^{1-2}$中的元素$A^{1-1}$,

所述元素$A^{1-1}$为选自由Fe、Cr、Na、Mg、Cu、Zn、Pb、Sb和W组成的组中的至少1种,

所述元素$A^{1-2}$为选自由Ca、Al和Si组成的组中的至少1种,

所述锂金属复合氧化物中的所述元素$A^1$的含量相对于所述锂金属复合氧化物的总量为10质量ppm以上且1000质量ppm以下。

2.一种二次电池用正极活性物质,其包含具有以属于空间群Fm-3m的岩盐结构为基础的晶体结构的锂金属复合氧化物,

所述锂金属复合氧化物包含阳离子元素、和至少含有氧的阴离子元素,

所述阳离子元素包含锂、和除所述锂以外的第1金属元素,

所述第1金属元素包含选自由Fe、Ca、Cr、Na、Al、Si、Mg、Cu、Zn、Pb、Sb和W组成的组中的至少1种元素$A^1$,

所述锂金属复合氧化物中的所述元素$A^1$的含量相对于所述锂金属复合氧化物的总量为10质量ppm以上且1000质量ppm以下,

除所述元素$A^1$以外的所述阳离子元素相对于所述阴离子元素的摩尔比大于1。

3.根据权利要求2所述的二次电池用正极活性物质,其中,所述锂相对于除所述元素$A^1$以外的所述第1金属元素的摩尔比大于1。

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,所述锂金属复合氧化物由组成式$Li_aMn_bM_cO_{2-d}F_d$表示,

式中,M为除Li和Mn以外的至少1种金属元素,且至少包含元素$A^1$;并且

满足$2.000<a+b+c\leq2.195$、$b+c<a$、$1.0<a\leq1.4$、$0.4\leq b\leq0.9$、$0<c\leq0.2$、$0.2\leq d\leq0.6$。

5.根据权利要求4所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,式中,M包含所述元素$A^1$以及选自由Ni、Sn、Mo和Ti组成的组中的至少1种。

6.一种二次电池,其具备正极、负极、和电解质,

所述正极包含权利要求1~5中任一项所述的二次电池用正极活性物质。

# 二次电池用正极活性物质和二次电池

## 技术领域

[0001] 本公开涉及二次电池用正极活性物质和二次电池。

## 背景技术

[0002] 二次电池,特别是锂离子二次电池由于具有高输出且高能量密度,因此被期待作为小型民生用途、电力贮藏装置和电动车的电源。作为锂离子二次电池的正极活性物质,使用锂和过渡金属(例如钴)的复合氧化物。通过使用镍替代部分钴,可以实现高容量化。

[0003] 另一方面,近年来,基于高能量密度的要求,以岩盐结构的$Li_{1+x}Mn_{1-x}O_2$为基础的Li过剩型的锂金属复合氧化物受到关注。

[0004] 专利文献1中公开了一种正极活性物质,其包含具有属于空间群Fm-3m的晶体结构、由组成式$Li_{1+x}Nb_yMe_zA_pO_2$(Me为包含Fe和/或Mn的过渡金属,$0<x<1$,$0<y<0.5$,$0.25\leq z<1$,A为除Nb、Me以外的元素,$0\leq p\leq 0.2$,其中,不包括为$Li_{1+p}Fe_{1-q}Nb_qO_2$且$0.15<p\leq 0.3$、$0<q\leq 0.3$的物质)表示的锂过渡金属复合氧化物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利第6197029号说明书

## 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 在专利文献1中,通过控制组成(即,添加Nb)使高容量成为了可能。但是,提高容量的效果不充分,还有改善的余地。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 鉴于上述,本公开的一个方面涉及的是一种二次电池用正极活性物质,其包含具有以属于空间群Fm-3m的岩盐结构为基础的晶体结构的锂金属复合氧化物,所述锂金属复合氧化物包含元素$A^1$,所述元素$A^1$至少为元素$A^{1-1}$和元素$A^{1-2}$中的元素$A^{1-1}$,所述元素$A^{1-1}$为选自由Fe、Cr、Na、Mg、Cu、Zn、Pb、Sb和W组成的组中的至少1种,所述元素$A^{1-2}$为选自由Ca、Al和Si组成的组中的至少1种,所述锂金属复合氧化物中的所述元素$A^1$的含量相对于所述锂金属复合氧化物的总量为10质量ppm以上且1000质量ppm以下。

[0012] 本公开的其它方面涉及一种二次电池用正极活性物质,其包含具有以属于空间群Fm-3m的岩盐结构为基础的晶体结构的锂金属复合氧化物,所述锂金属复合氧化物包含阳离子元素、和至少含有氧的阴离子元素,所述阳离子元素包含锂、和除所述锂以外的第1金属元素,所述第1金属元素包含选自由Fe、Ca、Cr、Na、Al、Si、Mg、Cu、Zn、Pb、Sb和W组成的组中的至少1种元素$A^1$,所述锂金属复合氧化物中的所述元素$A^1$的含量相对于所述锂金属复合氧化物的总量为10质量ppm以上且1000质量ppm以下,除所述元素$A^1$以外的所述阳离子元素相对于所述阴离子元素的摩尔比大于1。

[0013] 本公开的另外的其它方面涉及一种二次电池,其具备正极、负极、和电解质,所述

正极包含上述二次电池用正极活性物质。

[0014] 发明的效果

[0015] 根据本公开,可以实现高能量密度的二次电池。

[0016] 尽管在所附权利要求书中描述了本发明的新特征,但本发明涉及构成和内容这两者,通过结合本发明的其它目的和特征,并参照附图进行的下述详细的说明,应当可以更好地理解。

## 附图说明

[0017] 图1为本公开的一个实施方式涉及的二次电池的一部分被切除的示意性立体图。

## 具体实施方式

[0018] 以下,举例对本公开的实施方式进行说明,但本公开并不限于以下说明的例子。在以下的说明中,虽然有列举具体的数值或材料的情况,但只要可以得到本公开的效果,也可以采用其它数值或材料。在该说明书中,“数值A～数值B”的记载包括数值A和数值B,也可以理解为“数值A以上且数值B以下”。在以下的说明中,如果列举了与特定的物性或条件等相关的数值的下限和上限,则只要下限不大于等于上限,就可以任意组合列举的下限中的任一个和列举的上限中的任一个。在列举了多个材料的情况下,可以从中选择1种单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0019] 本公开的实施方式涉及的二次电池用正极活性物质包含具有以属于空间群Fm-3m的岩盐结构为基础的晶体结构的锂金属复合氧化物。即,该锂金属复合氧化物具有类似于属于空间群Fm-3m的岩盐结构的晶体结构。锂金属复合氧化物包含选自由Fe、Ca、Cr、Na、Al、Si、Mg、Cu、Zn、Pb、Sb和W组成的组中的至少1种元素$A^1$。

[0020] 元素$A^1$可以至少为元素$A^{1-1}$和元素$A^{1-2}$中的元素$A^{1-1}$。元素$A^{1-1}$为选自由Fe、Cr、Na、Mg、Cu、Zn、Pb、Sb和W组成的组中的至少1种。元素$A^{1-2}$为选自由Ca、Al和Si组成的组中的至少1种。

[0021] 锂金属复合氧化物中的元素$A^1$的含量相对于锂金属复合氧化物的总量为10质量ppm以上且1000质量ppm以下。上述元素$A^1$的含量也可以说是锂金属复合氧化物中的Fe、Ca、Cr、Na、Al、Si、Mg、Cu、Zn、Pb、Sb和W的合计含量。

[0022] 元素$A^1$通过在上述范围内微量包含,可以提高容量。其理由虽然不明确,但可以认为其中一个原因在于,通过在正极活性物质的表面的至少一部分上形成由元素$A^1$的氧化物构成的电介质层,由于电场分布的变化,活性物质表面的电子轨道能量发生变化,从而促进伴随在电解质与活性物质之间的锂离子移动的电子隧道移动(电荷移动反应)。需要说明的是,在本说明书中,元素$A^1$为微量是指锂金属复合氧化物中的元素$A^1$的含量为1000质量ppm以下。

[0023] 元素$A^1$的含量可以为50质量ppm以上且750质量ppm以下(或500质量ppm以下)。

[0024] 锂金属复合氧化物包含阳离子元素和阴离子元素。阳离子元素包含锂、和除锂以外的第1金属元素。第1金属元素包含微量的元素$A^1$。阴离子元素至少含有氧。

[0025] 上述锂金属复合氧化物具有例如以NaCl为代表的,以岩盐结构为基础的晶体结构,可以具有在阴离子位点上配置氧原子、并且在阳离子位点上不规则地配置Li原子和除

Li以外的第1金属原子(包含元素$A^1$)的结构。

[0026] 第1金属元素可以包含除元素$A^1$中所含的过渡金属元素以外的过渡金属元素作为主要成分。第1金属元素优选包含Mn作为主要成分。需要说明的是,此处的主要成分是指在第1金属元素中所占的摩尔比率最大的成分(元素)。即,锂金属复合氧化物也可以是以Li和Mn的复合氧化物为基础的物质。作为这样的Li和Mn的复合氧化物,例如,可列举出$Li_{1+x}Mn_{1-x}O_2$。

[0027] 从高能量密度化的角度出发,锂金属复合氧化物优选为锂过剩。需要说明的是,锂过剩是指在锂金属复合氧化物中,锂相对于除微量的元素$A^1$以外的第1金属元素的摩尔比大于1。在锂金属复合氧化物中,锂相对于除微量的元素$A^1$以外的第1金属元素的摩尔比例如为1.1以上且1.8以下,也可以为1.2以上且1.55以下。

[0028] 锂金属复合氧化物优选为阳离子过剩。此时,容易提高容量。其详细理由虽然不明确,但推测是由于少量的阳离子过剩适度地影响四面体位点的阳离子的配置,由此提高了Li离子的扩散性。需要说明的是,阳离子过剩是指在锂金属复合氧化物中,除微量的元素$A^1$以外的阳离子元素相对于阴离子元素的摩尔比大于1。在锂金属复合氧化物中,除微量的元素$A^1$以外的阳离子元素相对于阴离子元素的摩尔比例如可以为1.01以上且1.1以下,也可以为1.02以上且1.075以下。

[0029] 锂金属复合氧化物包含微量的元素$A^1$,并且在阳离子过剩的情况下,可以显著得到放电特性的提高效果。其详细理由虽然不明确,但推测是因为在由于晶格中的阳离子的配置而改善了Li离子的扩散性的阳离子过剩的复合氧化物中包含微量的元素$A^1$时,容易促进基于元素$A^1$的伴随上述电解质与活性物质之间的Li离子移动的电子的隧道移动(电荷移动反应)。

[0030] 锂金属复合氧化物优选包含氟(F)。即,阴离子元素优选包含氧和氟。氟可以在上述晶体结构中取代阴离子位点的氧原子。此时,平均放电电位上升,容易获得高容量。另外,锂金属复合氧化物为锂过剩时,锂过剩的状态稳定化,容易获得高容量。

[0031] 锂金属复合氧化物更优选为锂过剩和阳离子过剩,更优选为锂过剩和阳离子过剩、并且阴离子元素包含氧和氟。

[0032] 作为锂过剩和阳离子过剩、阴离子元素包含氧和氟的锂金属复合氧化物,例如,可列举出组成式$Li_aMn_bM_cO_{2-d}F_d$所示的锂金属复合氧化物。式中,M为除Li和Mn以外的至少1种金属元素,且至少包含元素$A^1$;并且满足$2.000<a+b+c\leq2.195$、$b+c<a$、$1.0<a\leq1.4$、$0.4\leq b\leq0.9$、$0<c\leq0.2$、$0.2\leq d\leq0.6$。

[0033] 上述组成式所示的锂金属复合氧化物具有类似于属于空间群Fm-3m的岩盐结构的晶体结构。该晶体结构除了岩盐结构的八面体位点以外,还可以具有在存在于八面体位点的周围的四面体位点上导入了Li离子的晶体结构。

[0034] 需要说明的是,锂金属复合氧化物的晶体结构根据使用粉末X射线衍射仪(例如,株式会社理学制造的台式X射线衍射仪MiniFlex,X射线源:CuKα)测定的X射线衍射图来确定。

[0035] 上述组成式所示的锂金属复合氧化物为阳离子过剩,表示阳离子元素的摩尔比的(a+b+c)大于2,可以为2.01以上(或2.02以上)。(a+b+c)可以为2.01以上(或2.02以上)且2.195以下,也可以为2.01以上(或2.02以上)且2.150以下。

[0036] 上述组成式所示的锂金属复合氧化物为锂过剩,a/(b+c)大于1,可以为1.1以上且1.8以下,也可以为1.2以上且1.55以下。

[0037] 在上述组成式所示的复合氧化物中,表示Li与Mn的合计摩尔比的(a+b)优选大于1.900且为2.195以下,更优选为1.950以上且2.150以下。表示Li的摩尔比的a优选为1.10以上且1.35以下,更优选为1.15以上且1.35以下。表示Mn的摩尔比的b优选为0.65以上且0.89以下,更优选为0.70以上且0.88以下。(a+b)、a和b在上述范围内时,放电特性的提高效果更显著。

[0038] 在上述组成式所示的复合氧化物中,由于金属元素M至少包含微量的元素$A^1$,因此表示金属元素M的摩尔比的c大于0。表示金属元素M的摩尔比的c优选大于0且为0.15以下,更优选大于0且为0.12以下。

[0039] 在上述组成式所示的复合氧化物中,金属元素M也可以包含微量的元素$A^1$以及选自由Ni、Co、Sn、Nb、Mo、Bi、V、Y、Zr、K、Pt、Au、Ag、Ru、Ta、La、Ce、Pr、Sm、Eu、Dy和Er组成的组中的至少1种。其中,金属元素M优选包含微量的元素$A^1$以及选自由Ni、Sn、Mo和Ti组成的组中的至少1种。

[0040] 在上述组成式所示的复合氧化物中,表示F的摩尔比(取代比率)的d优选为0.2以上且0.5以下,更优选为0.20以上且0.35以下。此时,放电特性的提高效果更显著。

[0041] 上述锂金属复合氧化物例如可以通过在Ar等非活性气体气氛中,利用行星式球磨机对氟化锂(LiF)、锰酸锂($LiMnO_2$)、以及元素$A^1$的氧化物进行混合处理来合成。原料可以使用$Li_2O$和$Mn_2O_3$。也可以使用能够对粉体赋予同样的搅拌剪切力的混合机来代替行星式球磨机,也可以在混合处理中对粉体进行加热。复合氧化物的组成等例如可以通过变更LiF与$LiMnO_2$的混合比率、混合条件(转速、处理时间、处理温度等)来调整到目标范围。

[0042] 锂金属复合氧化物中所含的元素$A^1$可以源自在锂金属复合氧化物的合成中使用的原料,也可以源自构成混合处理时的处理容器的材料。例如,Ca、Na可以源自锂金属复合氧化物的合成中使用的锂原料。例如,Si、Al也可以源自构成混合处理时的处理容器的材料。

[0043] 本公开的实施方式涉及的二次电池具备正极、负极、和电解质,正极包含上述二次电池用正极活性物质。

[0044] 以下,对本公开的实施方式涉及的二次电池进行详细说明。

[0045] [正极]

[0046] 正极例如具备正极集电体、和负载在正极集电体的表面上的正极合剂层。正极合剂层例如可以通过将使正极合剂分散在分散介质中的正极浆料涂布在正极集电体的表面上并使其干燥来形成。也可以根据需要对干燥后的涂膜进行压延。正极合剂层可以形成在正极集电体的一个表面上,也可以形成在两个表面上。

[0047] 正极合剂含有正极活性物质作为必要成分,作为任意成分,可以含有粘结剂、导电剂等。作为粘结剂、导电剂,可以利用公知的材料。

[0048] 正极活性物质包含上述锂金属复合氧化物。复合氧化物例如是多个一次颗粒凝聚而成的二次颗粒。一次颗粒的粒径通常为0.05μm～1μm。复合氧化物的平均粒径例如为3μm～30μm,优选为5μm～25μm。此处,复合氧化物的平均粒径是指在体积基准的粒度分布中频度的累积达到50%时的中值粒径(D50),通过激光衍射式的粒度分布测定仪测定。

[0049] 需要说明的是,构成复合氧化物的元素的含量可以通过电感耦合等离子体发射光谱分析仪(ICP-AES)、电子探针X射线显微分析仪(EPMA)或能量色散型X射线光谱仪(EDX)等来测定。

[0050] 正极活性物质还可以包含除上述锂金属复合氧化物以外的其它锂金属复合氧化物。作为其它锂金属复合氧化物,例如可列举出$Li_aCoO_2$、$Li_aNiO_2$、$Li_aMnO_2$、$Li_aCo_bNi_{1-b}O_2$、$Li_aCo_bM_{1-b}O_c$、$Li_aNi_{1-b}M_bO_c$、$Li_aMn_2O_4$、$Li_aMn_{2-b}M_bO_4$、$LiMePO_4$、$Li_2MePO_4F$等。此处,M选自由Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb和B组成的组中的至少1种。Me至少含有过渡元素(例如,含有选自由Mn、Fe、Co和Ni组成的组中的至少1种)。此处,$0\leq a\leq 1.2$,$0\leq b\leq 0.9$,$2.0\leq c\leq 2.3$。需要说明的是,表示锂的摩尔比的a值因充放电而增减。

[0051] 作为正极集电体,使用无孔导电性基板(金属箔等)、多孔性导电性基板(网眼体、网状体、冲孔片等)。作为正极集电体的材质,例如可列举出不锈钢、铝、铝合金、钛等。

[0052] [负极]

[0053] 负极例如具备负极集电体和负载在负极集电体上的负极合剂层。负极合剂层例如可以通过将使负极合剂分散在分散介质中的负极浆料涂布在负极集电体的表面上并干燥来形成。也可以根据需要对干燥后的涂膜进行压延。负极合剂层可以形成负极集电体的一个表面上,也可以形成在两个表面上。负极合剂层也可以是负极活性物质层。另外,也可以将锂金属箔或锂合金箔粘贴在负极集电体上。

[0054] 负极合剂含有负极活性物质作为必要成分,作为任意成分,可以含有粘结剂、导电剂等。作为粘结剂、导电剂,可以利用公知的材料。

[0055] 负极活性物质包含可以电化学吸藏和释放锂离子的材料、锂金属、和/或锂合金。作为电化学吸藏和释放锂离子的材料,可以使用碳材料、合金系材料等。作为碳材料,例如可列举出石墨、易石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬碳)等。其中,优选充放电的稳定性优异,不可逆容量也少的石墨。作为合金系材料,可列举出包含至少一种可与锂形成合金的金属的材料,可列举出硅、锡、硅合金、锡合金、硅化合物等。也可以使用它们与氧结合的氧化硅或氧化锡等。

[0056] 作为包含硅的合金系材料,例如可以使用锂离子导电相、和在锂离子导电相中分散有硅颗粒的硅复合材料。作为锂离子导电相,例如可以使用硅氧化物相、硅酸盐相和/或碳相等。硅氧化物相的主要成分(例如95~100质量%)可以是二氧化硅。其中,由硅酸盐相和分散在该硅酸盐相中的硅颗粒构成的复合材料从高容量且不可逆容量少的角度出发是优选的。

[0057] 硅酸盐相例如可以包含选自由长式周期表的第1族元素和第2族元素组成的组中的至少1种。作为长式周期表的第1族元素和长式周期表的第2族元素,例如可以使用锂(Li)、钾(K)、钠(Na)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)等。其中,由于不可逆容量小,初始的充放电效率高,因此锂硅酸盐相是优选的。

[0058] 锂硅酸盐相只要是包含锂(Li)、硅(Si)和氧(O)的氧化物相即可,也可以含有其它元素。锂硅酸盐相可以具有式:$Li_{2z}SiO_{2+z}$($0<z<2$)所示的组成。z优选满足$0<z<1$的关系,更优选$z=1/2$。

[0059] 碳相例如可以是由结晶性低的无定形碳(即非晶碳)构成。无定形碳例如可以是硬碳,也可以是软碳,也可以是其它。

[0060] 负极集电体的形状可以从根据正极集电体的形状中选择。作为负极集电体的材质,可列举出不锈钢、镍、镍合金、铜、铜合金等。

[0061] [电解质]

[0062] 电解质含有溶剂和溶解在溶剂中的溶质。溶质是在电解质中进行离子解离的电解质盐。溶质例如可以包含锂盐。除溶剂和溶质以外的电解质的成分为添加剂。电解质中可以包含各种添加剂。电解质通常可以直接以液状使用,也可以是凝胶剂等被限制了流动性的状态。

[0063] 溶剂可以使用水系溶剂或非水溶剂。作为非水溶剂,例如,可以使用环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯、链状羧酸酯等。作为环状碳酸酯,可列举出碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚乙烯酯(VC)等。作为链状碳酸酯,可列举出碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)等。另外,作为环状羧酸酯,可列举出γ-丁内酯(GBL)、γ-戊内酯(GVL)等。作为链状羧酸酯,可列举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)等。非水溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0064] 作为非水溶剂,除此以外,可列举出环状醚类、链状醚类、乙腈等腈类、二甲基甲酰胺等酰胺类等。

[0065] 作为环状醚的例子,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、桉叶油醇、冠醚等。

[0066] 作为链状醚的例子,可列举出1,2-二甲氧基乙烷、二甲醚、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二己醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、苯甲醚、苯乙醚、苯丁醚、苯戊醚、甲氧基甲苯、苄基乙基醚、二苯醚、二苄基醚、邻苯二甲醚、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、二甲氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚等。

[0067] 这些溶剂可以是氢原子的一部分被氟原子取代的氟化溶剂。作为氟化溶剂,可以使用氟代碳酸亚乙酯(FEC)。

[0068] 作为锂盐,例如可以使用含氯酸的锂盐($LiClO_4$、$LiAlCl_4$、$LiB_{10}Cl_{10}$等)、含氟酸的锂盐($LiPF_6$、$LiPF_2O_2$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$等)、含氟酸酰亚胺的锂盐($LiN(FSO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$等)、锂卤化物(LiCl、LiBr、LiI等)等。锂盐可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0069] 电解质中的锂盐的浓度可以为1mol/L以上且2mol/L以下,也可以为1mol/L以上且1.5mol/L以下。通过将锂盐浓度控制在上述范围内,能够得到离子导电性优异,具有适度的粘性的电解质。不过,锂盐浓度并不限于上述。

[0070] 电解质也可以含有其它公知的添加剂。作为添加剂,可列举出1,3-丙烷磺酸内酯、苯磺酸甲酯、环已基苯、联苯、二苯醚、氟苯等。

[0071] [分隔件]

[0072] 优选在正极和负极之间夹着分隔件。分隔件的离子透过度高,具备适度的机械强度和绝缘性。作为分隔件,可以使用微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为分隔件的材质,聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃是优选的。

[0073] 二次电池例如也可以具备正极和负极隔着分隔件卷绕而成的卷绕型的电极组,也

可以具备正极和负极隔着分隔件层叠而成的层叠型的电极组。二次电池例如可以是圆筒形、方形、硬币形、纽扣型、层压型等中的任意形态。在本公开中,二次电池的类型、形状等没有特别限定。

[0074] 图1是本公开的一实施方式涉及的方形的二次电池的一部分被切除的示意性立体图。

[0075] 电池具备有底方形的电池壳体4、收纳在电池壳体4内的卷绕型的电极组1和非水电解质(未示出)。电极组1具有长条带状的负极、长条带状的正极、和夹在它们之间的分隔件。负极的负极集电体介由负极引线3,与设置在封口板5上的负极端子6电连接。负极端子6通过树脂制垫片7与封口板5绝缘。正极的正极集电体介由正极引线2与封口板5的背面电连接。即,正极与兼作正极端子的电池壳体4电连接。封口板5的周缘与电池壳体4的开口端部嵌合,嵌合部被激光焊接。在封口板5上有电解质的注入孔,在注入液体后通过密封塞8堵塞。

[0076] 以下,基于实施例和比较例对本公开进行具体说明,但本公开并不限于下述的实施例。

[0077] <实施例1~2>

[0078] [正极的制作]

[0079] 将氟化锂(LiF)、锰酸锂($LiMnO_2$)、氧化铬(III)($Cr_2O_3$)、氧化钠($Na_2O$)、氧化铜(II)(CuO)、氧化铝(III)($Al_2O_3$)、二氧化硅($SiO_2$)、和氧化钨(VI)($WO_3$)以规定的质量比混合。通过将该混合粉体投入行星式球磨机(Fritsch制的Premium-Line P7、转速:600rpm、容器:45mL、滚珠:φ5mm的Zr制滚珠)中,在Ar气氛中,在室温下处理35小时(运行1小时后,停止10分钟的循环共35次),得到具有规定的组成的锂金属复合氧化物。

[0080] 将得到的锂金属复合氧化物、乙炔黑和聚偏二氟乙烯以7:2:1的固体成分质量比混合,使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为分散介质,制备正极复合材料浆料。接着,在由铝箔构成的正极芯体上涂布正极复合材料浆料,将涂膜干燥、压缩后,切成规定的电极尺寸从而得到正极。

[0081] [电解质的制备]

[0082] 向以规定的体积比混合了碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、和碳酸二甲酯(DMC)的混合溶剂中,加入$LiPF_6$作为锂盐,制备非水电解质。

[0083] [试验电池的制作]

[0084] 使用上述正极、和由锂金属箔构成的负极对极,制作试验电池。隔着分隔件使上述正极与负极对极相对配置从而构成电极体,收纳在硬币形的外装罐中。向外装罐中注入电解质后,密封外装罐得到硬币形的试验用的二次电池。

[0085] 在实施例1~2中,合成组成不同的锂金属复合氧化物X1~X2,分别制作将锂金属复合氧化物X1用作正极活性物质的二次电池A1、和将锂金属复合氧化物X2用作正极活性物质的二次电池A2。二次电池A1~A2分别对应于实施例1~实施例2。

[0086] 针对锂金属复合氧化物X1~X2,分别通过电感耦合等离子体发射光谱分析法(ICP-AES)确定复合氧化物的组成。其结果,锂金属复合氧化物X1的组成评价为大致$Li_{1.21}Mn_{0.81}O_{1.7}F_{0.3}$,分别包含20质量ppm的Cr、30质量ppm的Na、100质量ppm的Cu、200ppm的Si、100ppm的W。同样地,锂金属复合氧化物X2的组成评价为大致$Li_{1.15}Mn_{0.85}O_{1.6}F_{0.4}$,分别包

含10质量ppm的Cr、50质量ppm的Na、20质量ppm的Cu、80ppm的Si、50ppm的W。

[0087] ＜比较例1～4＞

[0088] 在正极的制作中,将氟化锂(LiF)、锰酸锂($LiMnO_2$)、氧化铬(III)($Cr_2O_3$)、氧化钠($Na_2O$)、氧化铜(II)(CuO)、氧化铝(III)($Al_2O_3$)、二氧化硅($SiO_2$)、和氧化钨(VI)($WO_3$)以规定的质量比混合。通过将该混合粉体与实施例1同样地投入行星式球磨机中,在Ar气氛中,在室温下处理,得到具有规定的组成的锂金属复合氧化物。使用得到的锂金属复合氧化物,与实施例1同样地制作正极,得到试验用的二次电池。

[0089] 在比较例1～4中,合成组成不同的锂金属复合氧化物Y1～Y4,分别制作将锂金属复合氧化物Y1用作正极活性物质的二次电池B1、将锂金属复合氧化物Y2用作正极活性物质的二次电池B2、将锂金属复合氧化物Y3用作正极活性物质的二次电池B3、和将锂金属复合氧化物Y4用作正极活性物质的二次电池B4。二次电池B1～B4分别对应于比较例1～4。

[0090] 针对锂金属复合氧化物Y1～Y4,分别通过电感耦合等离子体发射光谱分析法(ICP-AES)确定复合氧化物的组成。其结果,锂金属复合氧化物Y1的组成评价为大致$Li_{1.21}Mn_{0.71}Cu_{0.1}O_{1.8}F_{0.2}$,分别包含20质量ppm的Cr、30质量ppm的Na、75000质量ppm的Cu、100ppm的Si、40ppm的W。同样地,锂金属复合氧化物Y2的组成评价为大致$Li_{1.15}Mn_{0.76}Si_{0.1}O_{1.7}F_{0.3}$,分别包含10质量ppm的Cr、40质量ppm的Na、40质量ppm的Cu、33000ppm的Si、30ppm的W。同样地,锂金属复合氧化物Y3的组成评价为大致$Li_{1.25}Mn_{0.66}W_{0.1}O_{1.7}F_{0.3}$,分别包含20质量ppm的Cr、60质量ppm的Na、20质量ppm的Cu、60ppm的Si、191000ppm的W。同样地,锂金属复合氧化物Y4的组成评价为大致$Li_{1.15}Mn_{0.75}Cu_{0.1}O_{1.6}F_{0.4}$,分别包含10质量ppm的Cr、50质量ppm的Na、75000质量ppm的Cu、100ppm的Si、40ppm的W。

[0091] 针对锂金属复合氧化物X1～X2、Y1～Y4,分别通过粉末X射线衍射仪进行复合氧化物的X射线衍射图的测定和解析,结果根据XRD峰的数量和峰位置,确认到复合氧化物具有以属于空间群Fm-3m的岩盐结构为基础的晶体结构。

[0092] [评价]

[0093] (初始放电容量)

[0094] 将二次电池在常温环境下以0.05C的恒定电流进行恒定电流充电至电池电压4.95V。之后,停止20分钟,以0.2C的恒定电流进行恒定电流放电至电池电压2.5V,测定放电容量。求出正极活性物质(锂金属复合氧化物)的单位质量的放电容量,作为初始放电容量$C_0$。

[0095] 在表1中,将初始放电容量$C_0$的评价结果与在各电池中用作正极活性物质的锂金属复合氧化物的组成和Cr、Na、Cu、Si、W的含量一并示出。

[0096] [表1]

[0097]

| | 正极活性物质(锂金属复合氧化物) | | | | | | | | 放电容量(mAh/g) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 组成 | 摩尔比(除微量的元素A¹以外的阳离子元素/阴离子元素) | 元素A¹含量(质量ppm) | | | | | | |
| | | | Cr | Na | Cu | Si | W | 合计 | |
| A1 | $Li_{1.21}Mn_{0.81}O_{1.7}F_{0.3}$ | 2.02/2 | 20 | 30 | 100 | 200 | 100 | 450 | 306.2 |
| A2 | $Li_{1.15}Mn_{0.85}O_{1.6}F_{0.4}$ | 2.00/2 | 10 | 50 | 20 | 80 | 50 | 210 | 283.5 |
| B1 | $Li_{1.21}Mn_{0.71}Cu_{0.1}O_{1.8}F_{0.2}$ | 2.02/2 | 20 | 30 | 75000 | 100 | 40 | 75190 | 231.6 |
| B2 | $Li_{1.15}Mn_{0.76}Si_{0.1}O_{1.7}F_{0.3}$ | 2.01/2 | 10 | 40 | 40 | 33000 | 30 | 33120 | 205.7 |
| B3 | $Li_{1.25}Mn_{0.66}W_{0.1}O_{1.7}F_{0.3}$ | 2.01/2 | 20 | 60 | 20 | 60 | 191000 | 191160 | 197.4 |
| B4 | $Li_{1.15}Mn_{0.75}Cu_{0.1}O_{1.6}F_{0.4}$ | 2.00/2 | 10 | 50 | 75000 | 100 | 40 | 75200 | 221.3 |

[0098] 在实施例1～2的电池A1～A2中,通过将包含微量的元素$A^1$的锂金属复合氧化物用作正极活性物质,可以提高放电容量。

[0099] 在比较例1～比较例4的电池B1～B4中,由于将元素$A^1$的含量大于1000质量ppm的锂金属复合氧化物用作正极活性物质,因此放电容量降低。

[0100] 对比使用了元素$A^1$的含量为1000质量ppm以下的锂金属复合氧化物的电池$A^1$和电池A2可知,在电池A1中,相对于电池A2,通过使阳离子过剩,放电容量提高了约8%(A2→A1)。需要说明的是,约8%的数值是将电池$A^1$的放电容量设为$C_{A1}$,将电池A2的放电容量设为$C_{A2}$时,通过$\{(C_{A1}-C_{A2})/C_{A2}\}\times100$算出的值。

[0101] 对比使用了元素$A^1$的含量大于1000质量ppm的锂金属复合氧化物的电池B1和电池B4可知,在电池B1中,相对于电池B4,通过使阳离子过剩,放电容量提高了约4.7%(B4→B1)。需要说明的是,约4.7%的数值是将电池B1的放电容量设为$C_{B1}$,将电池B4的放电容量设为$C_{B4}$时,通过$\{(C_{B1}-C_{B4})/C_{B4}\}\times100$算出的值。

[0102] 对比锂金属复合氧化物中的(除微量的元素$A^1$以外的阳离子元素/阴离子元素)的摩尔比为2.00/2、不属于阳离子过剩的电池B4和电池A2可知,在电池A2中,相对于电池B4,通过元素$A^1$的微量添加,放电容量提高了约28.1%(B4→A2)。需要说明的是,约28.1%的数值是将电池A2的放电容量设为$C_{A2}$,将电池B4的放电容量设为$C_{B4}$时,通过$\{(C_{A2}-C_{B4})/C_{B4}\}\times100$算出的值。

[0103] 另一方面,在电池A1中,相对于电池B4,通过将元素$A^1$的含量设为10～1000质量ppm,且为阳离子过剩,放电容量提高了约38.4%(B4→A1)。需要说明的是,约38.4%的数值是将电池A1的放电容量设为$C_{A1}$,将电池B4的放电容量设为$C_{B4}$时,通过$\{(C_{A1}-C_{B4})/C_{B4}\}\times100$算出的值。由此可知,通过将元素$A^1$的含量设为10～1000质量ppm,且为阳离子过剩,可以更显著得到放电容量的提高效果。

[0104] 产业上的利用可能性

[0105] 本公开涉及的二次电池可用于移动通信设备、便携电子设备等的主电源中。

[0106] 尽管结合目前优选的实施方案对本发明进行了说明,但不应对该公开的内容进行限定性解释。通过阅读上述公开内容,本发明所属的技术领域的技术人员显然可以清楚知

晓各种变形和变更。因此,所附的权利要求书应被解释为包含不脱离本发明的主旨和范围的所有的变形和变更。

[0107] 附图标记说明

[0108] 1:电极组、2:正极引线、3:负极引线、4:电池壳体、5:封口板、6:负极端子、7:垫片、8:密封塞

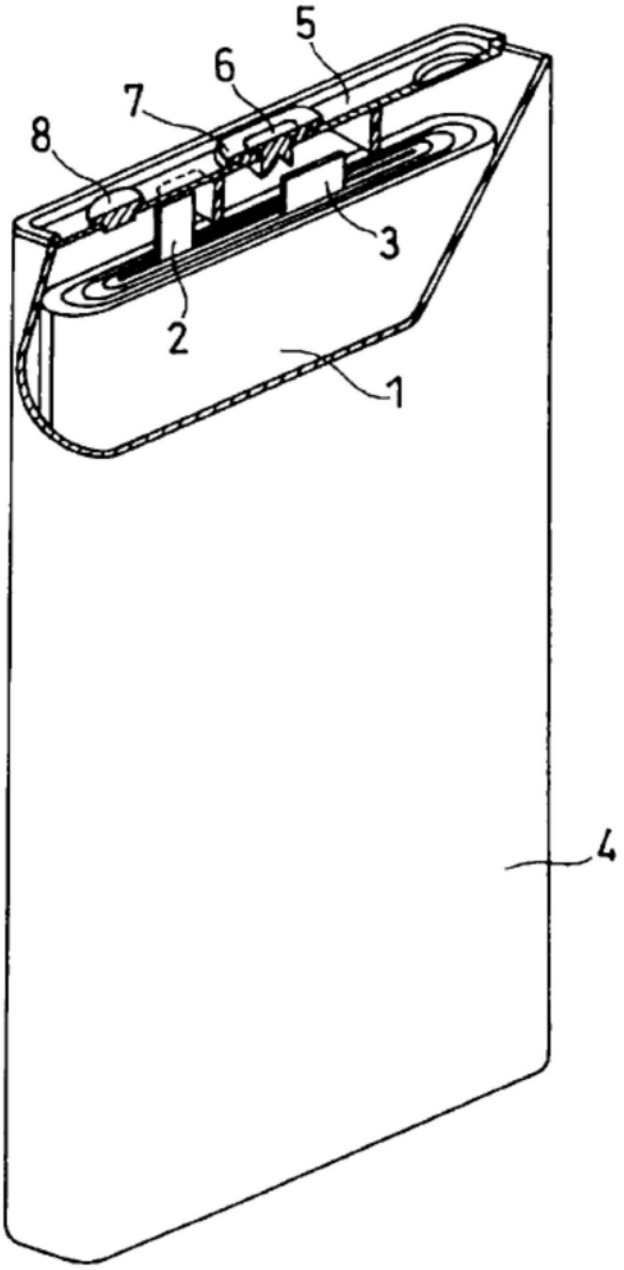



图1