



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102024950 B

(45)授权公告日 2018.05.25

(21)申请号 201010279232.7

(22)申请日 2010.09.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102024950 A

(43)申请公布日 2011.04.20

(30)优先权数据

2009-208505 2009.09.09 JP

2009-263301 2009.11.18 JP

2010-105024 2010.04.30 JP

2010-105025 2010.04.30 JP

(73)专利权人 株式会社村田制作所

地址 日本京都

(72)发明人 森田耕诗 细谷洋介 藤木聪

本桥一成 李国华 远藤一显

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 吴孟秋 梁韬

(51)Int.Cl.

H01M 4/58(2010.01)

H01M 10/05(2010.01)

H01M 4/1397(2010.01)

(56)对比文件

CN 101281964 A, 2008.10.08,

CN 101006012 A, 2007.07.25,

CN 101281964 A, 2008.10.08,

审查员 曹鹏

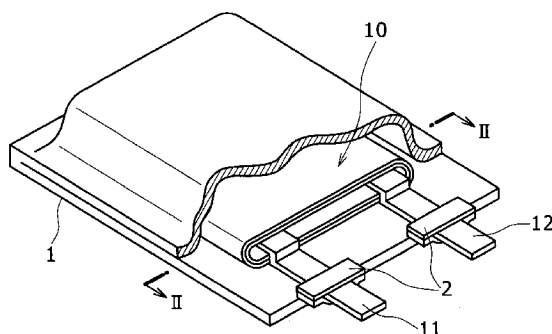
权利要求书4页 说明书35页 附图4页

(54)发明名称

正极活性物质及其制备方法、正极和非水电解质电池

(57)摘要

本发明提供了一种正极活性物质及其制备方法、正极和非水电解质电池。该正极活性物质是通过以下步骤制备的：将含锂化合物、含有将包含于固溶体中的过渡金属的化合物、以及含不同于过渡金属的金属元素M2的化合物混合，并且烧成混合物以形成复合氧化物颗粒；在复合氧化物颗粒的表面上沉积包含选自硫、磷和氟中的至少一种元素的化合物；以及烧成其上沉积有包含选自硫、磷和氟中的至少一种元素的化合物的复合氧化物颗粒；由此每一复合氧化物颗粒具有这样的浓度梯度：所述金属元素M2的浓度从复合氧化物颗粒的中心朝向表面增加，并且使选自硫、磷和氟中的至少一种元素以聚集在复合氧化物颗粒的表面的形式存在。



1. 一种正极活性物质,通过以下步骤制备:

将含锂化合物、含有将包含于固溶体中的过渡金属M1的化合物、以及含不同于所述过渡金属M1的金属元素M2的化合物混合,并且烧成混合物以形成复合氧化物颗粒,所述复合氧化物颗粒具有层状岩盐结构以及由以下化学式1表示的平均组成:

$\text{Li}_a\text{AbM}_{1-b}\text{O}_c$ 化学式1,

其中,A是选自镍Ni、钴Co、锰Mn和铁Fe中的至少一种的物质;M是选自锰Mn、镁Mg、铝Al、镍Ni、硼B、钛Ti、钴Co和铁Fe中的至少一种元素;并且a、b和c是在 $0.2 \leq a \leq 1.4$ 、 $0 \leq b \leq 1.0$ 、和 $1.8 \leq c \leq 2.2$ 范围内的数字;

在所述复合氧化物颗粒表面上沉积包含选自硫S、磷P和氟F中的至少一种元素的化合物;

烧成其上沉积有包含选自硫S、磷P和氟F中的至少一种元素的化合物的所述复合氧化物颗粒;

由此,每一所述复合氧化物颗粒具有这样的浓度梯度:所述金属元素M2的浓度从所述复合氧化物颗粒的中心向表面增大;并且

使选自硫S、磷P和氟F中的至少一种元素以聚集在所述复合氧化物颗粒的表面的形式存在,并且

其中在从颗粒表面到一定深度的比率d(%)满足 $0.020 \leq d \leq 0.050$ 的范围内时,摩尔分数r(%) 在 $0.25 \leq r \leq 0.80$ 的范围内,

在从颗粒表面到一定深度的比率d(%) 满足 $0.010 \leq d < 0.020$ 的范围内时,摩尔分数r在 $0.56 \leq r < 1.00$ 的范围内,

且在从颗粒表面到一定深度的比率d(%) = 0.050时,摩尔分数r为0.65以下,

在从颗粒表面到一定深度的比率d(%) 满足 $0.020 \leq d \leq 0.050$ 的范围内时,摩尔分数r从颗粒表面朝深度方向减小,

在从颗粒表面到一定深度的比率d(%) 满足 $0.010 \leq d < 0.020$ 的范围内时,摩尔分数r从颗粒表面朝深度方向减小,

其中比率d(%) = [(主要过渡金属M1的质量) + (金属元素M2的质量)] / (颗粒整体的质量),并且其中摩尔分数r = (金属元素M2的物质质量) / [(主要过渡金属M1的物质质量) + (金属元素M2的物质质量)]。

2. 根据权利要求1所述的正极活性物质,

其中,所述过渡金属M1是选自镍Ni、钴Co、锰Mn和铁Fe中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的正极活性物质,

其中,所述金属元素M2是选自锰Mn、镁Mg、铝Al、镍Ni、硼B、钛Ti、钴Co和铁Fe中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的正极活性物质,

其中,在含锂化合物的共存下,烧成其上沉积有包含选自硫S、磷P和氟F中的至少一种元素的化合物的所述复合氧化物颗粒。

5. 根据权利要求1所述的正极活性物质,其中,

包含选自硫S、磷P和氟F中的至少一种元素的所述化合物或所述化合物的热分解产物具有70℃以上600℃以下的熔点。

6. 根据权利要求1所述的正极活性物质, 其中,

包含选自硫S、磷P和氟F中的至少一种元素的所述化合物或所述化合物的热分解产物具有30 μ m以下的平均直径。

7. 一种正极, 包括正极活性物质, 所述正极活性物质通过以下步骤制备:

将含锂化合物、含有将包含于固溶体中的过渡金属M1的化合物、以及含不同于所述过渡金属M1的金属元素M2的化合物混合, 并且烧成混合物以形成复合氧化物颗粒, 所述复合氧化物颗粒具有层状岩盐结构以及由以下化学式1表示的平均组成:

$\text{Li}_a\text{A}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_c$ 化学式1,

其中, A是选自镍Ni、钴Co、锰Mn和铁Fe中的至少一种的物质; M是选自锰Mn、镁Mg、铝Al、镍Ni、硼B、钛Ti、钴Co和铁Fe中的至少一种元素; 并且a、b和c是在 $0.2 \leq a \leq 1.4$ 、 $0 \leq b \leq 1.0$ 、和 $1.8 \leq c \leq 2.2$ 范围内的数字;

在所述复合氧化物颗粒表面上沉积包含选自硫S、磷P和氟F中的至少一种元素的化合物;

烧成其上沉积有包含选自硫S、磷P和氟F中的至少一种元素的化合物的所述复合氧化物颗粒;

由此, 每一所述复合氧化物颗粒具有这样的浓度梯度: 所述金属元素M2的浓度从所述复合氧化物颗粒的中心向表面增大; 并且

使选自硫S、磷P和氟F中的至少一种元素以聚集在所述复合氧化物颗粒的表面的形式存在, 并且

其中在从颗粒表面到一定深度的比率d (%) 满足 $0.020 \leq d \leq 0.050$ 的范围内时, 摩尔分数r (%) 在 $0.25 \leq r \leq 0.80$ 的范围内,

在从颗粒表面到一定深度的比率d (%) 满足 $0.010 \leq d < 0.020$ 的范围内时, 摩尔分数r在 $0.56 \leq r < 1.00$ 的范围内,

且在从颗粒表面到一定深度的比率d (%) = 0.050时, 摩尔分数r为0.65以下,

在从颗粒表面到一定深度的比率d (%) 满足 $0.020 \leq d \leq 0.050$ 的范围内时, 摩尔分数r从颗粒表面朝深度方向减小,

在从颗粒表面到一定深度的比率d (%) 满足 $0.010 \leq d < 0.020$ 的范围内时, 摩尔分数r从颗粒表面朝深度方向减小,

其中比率d (%) = [(主要过渡金属M1的质量) + (金属元素M2的质量)] / (颗粒整体的质量), 并且其中摩尔分数r = (金属元素M2的物质量) / [(主要过渡金属M1的物质量) + (金属元素M2的物质量)]。

8. 一种非水电解质电池, 包括正极、负极和电解质:

其中, 所述正极包括正极活性物质, 所述正极活性物质通过以下步骤制备:

将含锂化合物、含有将包含于固溶体中的过渡金属M1的化合物、以及含不同于所述过渡金属M1的金属元素M2的化合物混合, 并且烧成混合物以形成复合氧化物颗粒, 所述复合氧化物颗粒具有层状岩盐结构以及由以下化学式1表示的平均组成:

$\text{Li}_a\text{A}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_c$ 化学式1,

其中, A是选自镍Ni、钴Co、锰Mn和铁Fe中的至少一种的物质; M是选自锰Mn、镁Mg、铝Al、镍Ni、硼B、钛Ti、钴Co和铁Fe中的至少一种元素; 并且a、b和c是在 $0.2 \leq a \leq 1.4$ 、 $0 \leq b \leq 1.0$ 、

和 $1.8 \leq c \leq 2.2$ 范围内的数字；

在所述复合氧化物颗粒表面上沉积包含选自硫S、磷P和氟F中的至少一种元素的化合物；

烧成其上沉积有包含选自硫S、磷P和氟F中的至少一种元素的化合物的所述复合氧化物颗粒；

由此，每一所述复合氧化物颗粒具有这样的浓度梯度：所述金属元素M2的浓度从所述复合氧化物颗粒的中心向表面增大；并且

使选自硫S、磷P和氟F中的至少一种元素以聚集在所述复合氧化物颗粒的表面上的形式存在，并且

其中在从颗粒表面到一定深度的比率d(%)满足 $0.020 \leq d \leq 0.050$ 的范围内时，摩尔分数r(%) 在 $0.25 \leq r \leq 0.80$ 的范围内，

在从颗粒表面到一定深度的比率d(%) 满足 $0.010 \leq d < 0.020$ 的范围内时，摩尔分数r在 $0.56 \leq r < 1.00$ 的范围内，

且在从颗粒表面到一定深度的比率d(%) = 0.050时，摩尔分数r为0.65以下，

在从颗粒表面到一定深度的比率d(%) 满足 $0.020 \leq d \leq 0.050$ 的范围内时，摩尔分数r从颗粒表面朝深度方向减小，

在从颗粒表面到一定深度的比率d(%) 满足 $0.010 \leq d < 0.020$ 的范围内时，摩尔分数r从颗粒表面朝深度方向减小，

其中比率d(%) = [(主要过渡金属M1的质量) + (金属元素M2的质量)] / (颗粒整体的质量)，并且其中摩尔分数r = (金属元素M2的物质质量) / [(主要过渡金属M1的物质质量) + (金属元素M2的物质质量)]。

9. 一种制备正极活性物质的方法，包括：

将含锂化合物、含有将包含于固溶体中的过渡金属M1的化合物、以及含不同于所述过渡金属M1的金属元素M2的化合物混合，并且烧成混合物以形成复合氧化物颗粒，所述复合氧化物颗粒具有层状岩盐结构以及由以下化学式1表示的平均组成：

$\text{Li}_a\text{A}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_c$ 化学式1，

其中，A是选自镍Ni、钴Co、锰Mn和铁Fe中的至少一种的物质；M是选自锰Mn、镁Mg、铝Al、镍Ni、硼B、钛Ti、钴Co和铁Fe中的至少一种元素；并且a、b和c是在 $0.2 \leq a \leq 1.4$ 、 $0 \leq b \leq 1.0$ 、和 $1.8 \leq c \leq 2.2$ 范围内的数字；

在所述复合氧化物颗粒表面上沉积包含选自硫S、磷P和氟F中的至少一种元素的化合物；

烧成其上沉积有包含选自硫S、磷P和氟F中的至少一种元素的化合物的所述复合氧化物颗粒；

由此，每一所述复合氧化物颗粒具有这样的浓度梯度：所述金属元素M2的浓度从所述复合氧化物颗粒的中心向表面增大；并且

使选自硫S、磷P和氟F中的至少一种元素以聚集在所述复合氧化物颗粒的表面上的形式存在，并且

其中在从颗粒表面到一定深度的比率d(%) 满足 $0.020 \leq d \leq 0.050$ 的范围内时，摩尔分数r(%) 在 $0.25 \leq r \leq 0.80$ 的范围内，

在从颗粒表面到一定深度的比率 $d(\%)$ 满足 $0.010 \leq d < 0.020$ 的范围内时,摩尔分数 r 在 $0.56 \leq r < 1.00$ 的范围内,

且在从颗粒表面到一定深度的比率 $d(\%) = 0.050$ 时,摩尔分数 r 为0.65以下,

在从颗粒表面到一定深度的比率 $d(\%)$ 满足 $0.020 \leq d \leq 0.050$ 的范围内时,摩尔分数 r 从颗粒表面朝深度方向减小,

在从颗粒表面到一定深度的比率 $d(\%)$ 满足 $0.010 \leq d < 0.020$ 的范围内时,摩尔分数 r 从颗粒表面朝深度方向减小,

其中比率 $d(\%) = [(\text{主要过渡金属M1的质量}) + (\text{金属元素M2的质量})] / (\text{颗粒整体的质量})$,并且其中摩尔分数 $r = (\text{金属元素M2的物质质量}) / [(\text{主要过渡金属M1的物质质量}) + (\text{金属元素M2的物质质量})]$ 。

10. 根据权利要求9所述的制备正极活性物质的方法,其中,

在烧成过程中,使包含选自硫S、磷P和氟F中的至少一种元素的所述化合物熔融或者热分解后熔融,并且使熔融的化合物均匀地涂覆所述复合氧化物颗粒的表面。

11. 根据权利要求10所述的制备正极活性物质的方法,其中,

在烧成过程中去除来自包含选自硫S、磷P和氟F中的至少一种元素的沉积化合物的阳离子,并且使来自包含选自硫S、磷P和氟F中的至少一种元素的沉积化合物的阴离子与包括在所述复合氧化物颗粒中的元素反应。

正极活性物质及其制备方法、正极和非水电解质电池

[0001] 相关申请的引用

[0002] 本申请包含分别在2009年9月9日、2010年4月30日、2009年11月18日和2010年4月30日向日本专利局提交的日本在先专利申请JP 2009-208505、2010-105024、2009-263301和2010-105025中披露的主题，将其全部内容并入本文作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种正极活性物质、正极、非水电解质电池以及制备正极活性物质的方法。更具体地，本发明涉及一种当在高温环境中进行充电和放电时通过其能够实现具有高性能并呈现很小容量劣化的非水电解质电池的正极活性物质、正极、非水电解质电池以及制备正极活性物质的方法。具体地，本发明涉及一种包括锂-过渡金属复合氧化物的正极活性物质。

背景技术

[0004] 近年来，伴随便携式设备，诸如摄像机和笔记本型个人计算机的普及，对小型高容量二次电池和电池的需求已经日益增加。目前使用的二次电池包括使用碱性电解质的镍-镉电池和镍-氢电池。然而，这些二次电池的缺点在于电池电压低至约1.2V并且很难提高能量密度。因此，电压高于其它电池系统并且能量密度较高的锂离子二次电池如今得到了广泛运用。

[0005] 然而，由于与其它电池系统相比具有较高的充电电压，因此，锂离子二次电池的问题在于，当以在充电状态下保持较长时间的方式使用时，其容量会被劣化并且其有用的寿命会被缩短。此外，当在高温环境条件下使用锂离子二次电池时，会产生内部电阻的升高，使得其非常难以确保足够的容量。强烈需要解决这些问题的方案。

[0006] LiCoO_2 、 LiNiO_2 和其它锂-过渡金属复合氧化物颗粒被广泛用作锂离子二次电池的正极活性物质。最近，已经提出了通过在颗粒表面上形成涂覆层或使一些材料从颗粒表面扩散来改善颗粒表面的状态以获得锂-过渡金属复合氧化物颗粒的更好性能的各种技术。

[0007] 例如，在日本专利第3197763号（在下文中，称作专利文献1）中，示出了金属盐或氢氧化物加入到正极中的方法。此外，日本专利公开第Hei 5-47383号（在下文中，称作专利文献2）示出了一种用磷（P）涂覆钴酸锂（ LiCoO_2 ）的表面的技术。日本专利第3172388号（在下文中，称作专利文献3）和日本专利第3691279号（在下文中，称作专利文献4）示出了一种用金属氧化物涂覆正极活性物质或正极的表面的方法。

[0008] 日本专利公开第Hei 7-235292号（在下文中，称作专利文献5）、日本专利公开第2000-149950号（在下文中，称作专利文献6）、日本专利公开第2000-156227号（在下文中，称作专利文献7）、日本专利公开第2000-164214号（在下文中，称作专利文献8）、日本专利公开第2000-195517号（在下文中，称作专利文献9）、日本专利公开第2001-196063号（在下文中，称作专利文献10）、日本专利公开第2002-231227号（在下文中，称作专利文献11）等示出了其中用锂-过渡金属复合氧化物均匀地涂覆颗粒的表面的方法以及其中复合氧化物从颗

粒的表面扩散的方法。此外,日本专利公开第2001-256979号(在下文中,称作专利文献12)示出了其中金属氧化物的块沉积在金属氧化物层上的正极活性物质。日本专利公开第2002-164053号(在下文中,称作专利文献13)示出了其中在包含锂化合物的核的表面上形成包含至少两种涂覆元素的至少一种表面处理层的正极活性物质。

[0009] 日本专利公开第3157413号(在下文中,称作专利文献14)披露了一种其中在颗粒的表面上设置包括金属氟化物的涂层的正极活性物质,并且日本专利公开第3141858号(在下文中,称作专利文献15)示出了一种包括结晶金属氟化物的涂层。此外,日本专利公开第2003-221235号描述了对氟在颗粒的表面的XPS(X射线光电子能谱)能量进行规定。当本发明的发明人根据该公开内容通过混合金属氟化物并热处理混合物的方法来制备正极活性物质时,观察到关于高温保存性的实际效果,但是该效果限于对颗粒的表面的效果并且基于实际使用性能是不充分的。而且,美国专利第7,364,793号(在下文中,称作专利文献16)披露了一种通过其中使对于锂具有高亲和力并且能够供给阳离子的化合物与锂-过渡金属复合氧化物反应的方法而获得的材料。

发明内容

[0010] 然而,根据如在专利文献1的方法中将金属盐或氢氧化物加入到具有通常的均匀形式的锂-过渡金属氧化物中,电极的电阻增加并且很难获得足够的容量。在专利文献2的方法中,由于涂层引起的容量降低很大,使得正极活性物质对于实际应用来说是不能令人满意的。如果仅利用在文献3和4中披露的涂覆元素、涂覆方法和涂覆形式,则专利文献3和4的方法作为用于提高在高温条件下的电池性能的技术均是不能令人满意的。此外,还发现,增加涂覆量以便获得充分效果会导致阻碍锂离子的扩散,使得其非常难以在实际应用领域中的充电-放电电流值下获得足够的容量。因此,该方法发现是不能令人满意的。

[0011] 发现专利文献4至9中披露的方法对于将循环特性提高至很高的程度并且抑制高温使用过程中的电阻提高来说是不能令人满意的,虽然通过该方法可以保持高容量。当通过专利文献12中披露的方法和结构来制备正极活性物质时,很难获得足够的充电-放电效率,并且容量很大程度上被降低。在专利文献13的方法中,如果单独采用表面处理,则由于该方法产生的效果有限。此外,当正极活性物质实际通过该文献中披露的方法来制备时,形成均一的多重层,尤其是在高温下使用时没有发现防止电阻升高的效果。

[0012] 关于根据专利文献15的方法,单纯用电子传导性和锂离子传导性低的金属氟化物涂覆导致充电-放电性能显著降低,并且其对高温环境下的充电-放电特性的效果是不充分的。当本发明的发明人通过专利文献16中披露的方法来制备正极活性物质时,发生作为涂覆材料加入的材料的不均匀性或脱落,并且产生不活泼化合物如氧化物和氟化锂,使得涂覆功能并不能被充分呈现。此外,很难获得实际使用水平的充电-放电性能,因为在充电-放电时锂离子的迁移在固液界面处受阻碍。此外,还观察到容量降低的趋势,因为从锂-过渡金属复合氧化物失去锂。因此,根据该文献的材料是不能令人满意的。

[0013] 因此,需要对容量高、充电-放电循环特性优异并且当被用于高温环境时呈现很小的劣化的正极活性物质、使用这样的正极活性物质的正极和非水电解质二次电池以及制备这样的正极活性物质的方法。

[0014] 根据本发明的实施方式,提供了一种通过以下步骤制备的正极活性物质:将含锂

化合物、含有将包含于固溶体中的过渡金属的化合物、以及含不同于过渡金属的金属元素M2的化合物混合,并且烧成混合物以形成复合氧化物颗粒;在该复合氧化物颗粒的表面上沉积包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素的化合物;以及烧成其上沉积有包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素的化合物的复合氧化物颗粒;由此每一复合氧化物颗粒具有这样的浓度梯度:金属元素M2的浓度从复合氧化物颗粒的中心向表面增大,并且使选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素以聚集(aggregate,凝聚)在复合氧化物颗粒的表面上形式存在。

[0015] 根据本发明的另一实施方式,提供了一种包括通过以下步骤制备的正极活性物质的正极:将含锂化合物、含有将包含于固溶体中的过渡金属的化合物、以及含不同于过渡金属的金属元素M2的化合物混合,并且烧成混合物以形成复合氧化物颗粒;在该复合氧化物颗粒的表面上沉积包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素的化合物;以及烧成其上沉积有包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素的化合物的复合氧化物颗粒;由此每一复合氧化物颗粒具有这样的浓度梯度:金属元素M2的浓度从复合氧化物颗粒的中心向表面增大,并且使选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素以聚集在复合氧化物颗粒的表面上形式存在。

[0016] 根据本发明的另外的实施方式,提供了一种包括正极、负极和电解质的非水电解质电池,其中正极包括通过以下步骤制备的正极活性物质:混合含锂化合物、含有将包含于固溶体中的过渡金属的化合物、以及含不同于过渡金属的金属元素M2的化合物,并且烧成混合物以形成复合氧化物颗粒;在该复合氧化物颗粒的表面上沉积包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素的化合物;以及烧成其上沉积有包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素的化合物的复合氧化物颗粒;由此每一复合氧化物颗粒具有这样的浓度梯度:金属元素M2的浓度从复合氧化物颗粒的中心向表面增大,并且使选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素以聚集在复合氧化物颗粒的表面上形式存在。

[0017] 本发明的正极和非水电解质电池的正极活性物质的包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素的化合物、或正极活性物质的该化合物的热解(即热分解)产物优选具有70℃以上600℃以下的熔点,并且还优选具有30μm以下的平均直径。

[0018] 根据又一实施方式,提供了一种制备正极活性物质的方法,包括以下步骤:混合含锂化合物、含有将包含于固溶体中的过渡金属的化合物、以及含不同于过渡金属的金属元素M2的化合物,并且烧成混合物以形成复合氧化物颗粒;在该复合氧化物颗粒的表面上沉积包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素的化合物;以及烧成其上沉积有包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素的化合物的复合氧化物颗粒;由此每一复合氧化物颗粒具有这样的浓度梯度:金属元素M2的浓度从复合氧化物颗粒的中心向表面增加,并且使选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素以聚集在复合氧化物颗粒的表面上形式存在。

[0019] 沉积在复合氧化物颗粒的表面上包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素的化合物优选被熔融或者热分解后熔融以均匀地存在于复合氧化物颗粒的表面上。还优选在复合氧化物颗粒的表面上,去除沉积在复合氧化物颗粒的表面上包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素的化合物的阳离子,并且使化合物的阴离子与包含在复合氧化物颗粒中的元素反应。

[0020] 此外,根据本发明的另一实施方式,提供了一种包括锂-过渡金属复合氧化物颗粒的正极活性物质,该锂-过渡金属复合氧化物颗粒包含锂、主要过渡金属M1和不同于主要过渡金属M1的金属元素M2,金属元素M2具有从每一颗粒的中心向表面的金属元素M2的浓度梯度,其中在比率d(%)从表面到一定深度满足 $0.020 \leq d \leq 0.050$ 的范围内,摩尔分数r(%)满足公式 $0.20 \leq r \leq 0.80$,其中比率d(%) = [(主要过渡金属M1的质量)+(金属元素M2的质量)]/(颗粒整体的质量),并且其中摩尔分数r = (金属元素M2的物质量)/[(主要过渡金属M1的物质量)+(金属元素M2的物质量)]。

[0021] 根据本发明的又一实施方式,提供了一种正极,该正极包括包含锂-过渡金属复合氧化物颗粒的正极活性物质,该锂-过渡金属复合氧化物颗粒包含锂、主要过渡金属M1和不同于主要过渡金属M1的金属元素M2,金属元素M2具有从每一颗粒的中心向表面的金属元素M2的浓度梯度,其中在从表面到一定深度的比率d(%)满足 $0.020 \leq d \leq 0.050$ 的范围内,摩尔分数r(%)满足公式 $0.20 \leq r \leq 0.80$,其中比率d(%) = [(主要过渡金属M1的质量)+(金属元素M2的质量)]/(颗粒整体的质量),并且其中摩尔分数r = (金属元素M2的物质量)/[(主要过渡金属M1的物质量)+(金属元素M2的物质量)]。

[0022] 根据本发明的又一实施方式,提供了一种包括正极、负极和电解质的非水电解质电池,正极包括包含锂-过渡金属复合氧化物颗粒的正极活性物质,该锂-过渡金属复合氧化物颗粒包含锂、主要过渡金属M1和不同于主要过渡金属M1的金属元素M2,金属元素M2具有从每一颗粒的中心向表面的金属元素M2的浓度梯度,其中在从表面到一定深度的比率d(%)满足 $0.020 \leq d \leq 0.050$ 的范围内,摩尔分数r(%)满足公式 $0.20 \leq r \leq 0.80$,其中比率d(%) = [(主要过渡金属M1的质量)+(金属元素M2的质量)]/(颗粒整体的质量),并且其中摩尔分数r = (金属元素M2的物质量)/[(主要过渡金属M1的物质量)+(金属元素M2的物质量)]。

[0023] 根据本发明,通过在从表面到一定深度的比率d(%)满足 $0.020 \leq d \leq 0.050$ 的范围内控制摩尔分数r(%)满足公式 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 来抑制正极活性物质-电解液边界处的反应。

[0024] 在本发明中,每一复合氧化物颗粒具有这样的浓度梯度:金属元素M2的浓度从复合氧化物颗粒的中心向表面增加,并且选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素以聚集在复合氧化物颗粒的表面上的形式存在于复合氧化物颗粒的表面上。因此,可以保证正极活性物质的稳定以及在界面处的稳定。

[0025] 根据本发明,可以实现高容量、充电放电循环特性优异并且当被用于高温环境时呈现很小劣化的电池。

附图说明

[0026] 图1是示出了根据本发明的实施方式的非水电解质电池的构成例的透视图;

[0027] 图2是图1所示的卷绕电极体的沿图1的线II-II的剖视图;

[0028] 图3是示出了根据本发明的实施方式的非水电解质电池的构成例的剖视图;

[0029] 图4是以放大形式示出了图3所示的卷绕电极体的一部分的剖视图;以及

[0030] 图5是示出了根据本发明的实施方式的非水电解质电池的构成例的剖视图。

具体实施方式

[0031] 现在,下面将参照附图来描述本发明的实施方式。下面描述的实施方式是本发明的具体实例,并且同时提供了技术上认为是优选的各种限制。然而,除非在下面的描述中给出表示对于本发明的特定限制的描述,否则本发明的范围并不受这些实施方式限制。另外,将以下面的顺序进行描述。

[0032] 1. 第一实施方式(非水电解质电池的第一实例)

[0033] 2. 第二实施方式(非水电解质电池的第二实例)

[0034] 3. 第三实施方式(非水电解质电池的第三实例)

[0035] 4. 第四实施方式(非水电解质电池的第四实例)

[0036] 5. 第五实施方式(非水电解质电池的第五实例)

[0037] 6. 其它实施方式

[0038] [本发明的概要]

[0039] 诸如钴酸锂(LiCoO_2)和镍酸锂(LiNiO_2)的含锂过渡金属氧化物被广泛用作锂离子二次电池中的正极活性物质。然而,它们存在在它们的充电状态下的稳定性的问题。特别是,由于在正极活性物质与电解质之间的界面处的反应性升高,过渡金属成分会从正极中溶出,导致活性物质的劣化或溶出的金属在负极侧上析出。结果,会阻碍锂(Li)的吸留(嵌入)和释放(脱嵌)。

[0040] 此外,如上提及的这样的正极活性物质被认为加速界面处电解质的分解反应,导致在电极表面上形成涂层或产生气体,其导致电池特性的劣化。同时,在适当地设计正极-负极比率的条件,通过达到至少4.20V(优选至少4.35V,更优选至少4.40V)的最大充电电压的方式进行充电,可以提高充电时电池的能量密度。然而,已经清楚的是,在充电电压升高并且在4.25V以上的高充电电压条件下重复充电-放电循环的情况下,活性物质或电解质的上述劣化加速,导致充电-放电循环寿命降低或高温保存后的性能劣化。

[0041] 因此,本发明的发明人进行广泛和深入细致的研究。经过研究,他们发现在使用具有改善的颗粒表面的含锂金属复合氧化物的情况下,颗粒表面上的金属化合物的存在对电池特性的提高产生高协同效果或新的效果。基于该发现作出的本发明旨在提供一种用于极大提高电池的特性和稳定性的锂离子二次电池的正极活性物质。

[0042] 1. 第一实施方式(非水电解质电池的第一实例)

[0043] 图1是示出了根据本发明的第一实施方式的非水电解质电池的构成例的透视图。该非水电解质电池是例如非水电解质二次电池。整体形状为扁平的该非水电解质电池具有这样的构造,其中安装有正极引线11和负极引线12的卷绕电极体10容纳在膜状包装件(外壳构件)1中。

[0044] 正极引线11和负极引线12的形状均例如为矩形板状,并且它们例如从包装件1的内部朝向外部以相同的方向引出。例如,正极引线11由诸如铝(Al)的金属材料制成,并且例如,负极引线12由诸如镍(Ni)的金属材料制成。

[0045] 包装件1均由例如具有绝缘层、金属层和最外层以该顺序堆叠并通过层压等彼此粘附的结构的层压膜构成。例如,包装件1构造为绝缘层侧设置在内侧,并且每对外缘部通过熔融或通过使用粘合剂而彼此固定。

[0046] 绝缘层由例如聚烯烃树脂如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯、改性聚丙烯以及它们的共聚物构成。这样的聚烯烃树脂保证低的透水性并且气密性是优异的。金属层由铝、不锈钢、镍、铁等的箔状或板状构件构成。最外层可以例如由类似于绝缘层的树脂构成、或由尼龙等构成。这样的材料保证具有防止破裂或刺穿的高强度。包装件1还可以具有除了上述绝缘层、金属层和最外层的其它层。

[0047] 在包装件1与正极引线11和负极引线12中的每一个之间,插入粘附膜2用于提高正极引线11和负极引线12中的每一个与包装件1的内部的粘着力并且用于防止外部空气的渗透。粘附膜2由对正极引线11和负极引线12中的每一个具有粘着力(固定接触)性能的材料形成。在正极引线11和负极引线12由上述金属材料构成的情况下,粘附膜2优选例如由聚烯烃树脂如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯、改性聚丙烯等形成。

[0048] 图2是图1所示的卷绕电极体10沿图1的线II-II的剖视图。卷绕电极体10具有其中正极13和负极14通过其间的隔膜15和电解质16堆叠在一起的结构,并且其最外周部通过保护带17保护。

[0049] [正极]

[0050] 正极13例如具有正极集电体13A以及分别设置在正极集电体13A的两侧上的正极活性物质层13B。正极活性物质层可以仅设置在正极集电体13A的一侧上。作为正极集电体13A,例如,可以使用诸如铝箔的金属箔。

[0051] 正极活性物质层13B包括作为正极活性物质的一种或两种以上的能够吸留和释放电极反应物的正极材料。正极活性物质层13B进一步包括诸如碳材料的导电助剂和诸如聚偏氟乙烯或聚四氟乙烯的粘结剂。

[0052] [正极活性物质]

[0053] 正极活性物质是例如复合氧化物颗粒,该复合氧化物颗粒中包含不同于主要过渡金属M1并具有从每一颗粒的中心向表面的金属元素M2的浓度梯度的金属元素M2。所述浓度梯度是指随着接近颗粒表面,金属元素M2的浓度增加。该复合氧化物颗粒是其中选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素X以聚集形式存在于复合氧化物颗粒的表面的含锂过渡金属复合氧化物的颗粒。顺便提及,锂-过渡金属复合氧化物表面的状态可以通过在SEM/EDX(扫描电子显微镜/能量分散型X射线分光计)下观察获得的粉末来证实。

[0054] 金属元素M2没有特别限制。然而,优选复合氧化物颗粒是通过这样的方法制备的含锂过渡金属复合氧化物的颗粒,其中使金属元素M2预先存在于复合氧化物颗粒内部,并且使金属元素M2与包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素X的化合物反应从而使颗粒表面处的金属元素M2的浓度升高。

[0055] 因此,金属元素M2预先均匀地分布在复合氧化物颗粒内部,然后金属元素M2在颗粒表面的浓度升高,由此可以使金属元素M2均匀地存在于颗粒表面。结果,金属元素M2在颗粒表面上的改性效果可以被最大限度地呈现。

[0056] 金属元素M2优选是,基于固溶体,可以置换复合氧化物颗粒内部中的主要过渡金属元素M1的至少一种元素。更优选地,金属元素M2是选自由锰(Mn)、镁(Mg)、铝(Al)、镍(Ni)、硼(B)、钛(Ti)、钴(Co)和铁(Fe)组成的组中的至少一种元素。金属元素M2在置换主要过渡金属元素A的状态下或在扩散到颗粒表面附近的内侧的状态下存在于颗粒表面从而呈现向每一颗粒中心的连续浓度梯度是有效的。

[0057] 顺便提及, 镁的浓度可以通过切开锂-过渡金属复合氧化物的截面并通过俄歇电子能谱术测量沿径向的分布来证实。

[0058] 此外, 用于提高金属元素M2在颗粒表面的浓度的金属元素M2与包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素的化合物的反应优选在锂(Li)化合物共存下进行。在Li化合物共存下进行反应的情况下, 可以调节含锂复合氧化物中Li的量并且抑制由于表面改性引起的容量降低。

[0059] 作为颗粒内部的锂-过渡金属复合氧化物, 可以使用各种已知物质之一。然而, 优选地, 锂-过渡金属复合氧化物是具有层状岩盐结构并且作为其构成的主要过渡金属元素A是选自镍(Ni)、钴(Co)、锰(Mn)和铁(Fe)中的至少一种的物质。这样的物质保证高容量。此外, 也可以使用基于固溶体其中已经引入少量的添加元素作为取代物的已知物质。

[0060] 顺便提及, 用作用于正极的基材的复合氧化物颗粒是例如具有层状岩盐结构以及由以下化学式(化学式1)表示的平均组成的锂复合氧化物颗粒。

[0061] (化学式1)

[0062] $\text{Li}_a\text{A}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_c$

[0063] 在该式中, M优选为选自锰(Mn)、镁(Mg)、铝(Al)、镍(Ni)、硼(B)、钛(Ti)、钴(Co)和铁(Fe)中的至少一种元素; a、b和c是在 $0.2 \leq a \leq 1.4$ 、 $0 \leq b \leq 1.0$ 、和 $1.8 \leq c \leq 2.2$ 范围内的数字; 另外, 锂的构成比率随充电/放电状态而变化, 此处示出的a的值表示完全放电状态下的值。

[0064] 在化学式(化学式1)中, a的值的范围是例如 $0.2 \leq a \leq 1.4$ 。如果a的值太小, 则作为锂复合氧化物的基本晶体结构的层状岩盐结构会破坏, 由此使得难以实现重复充电并且容量会显著降低。另一方面, 如果a的值太大, 则锂会扩散至复合氧化物颗粒的外部, 阻碍随后处理步骤中碱度的控制, 并且最后在正极浆料的捏合过程中引起促进凝胶化的问题。

[0065] 顺便提及, 上式(化学式1)中的锂复合氧化物设置成使得可以具有超过相关技术的含锂量。具体地, 表示上式(化学式1)中的锂复合氧化物中锂的比例的a的值可以大于1.2。此处, 1.2的值已在相关技术中作为该类型的锂复合氧化物中的锂的构成比率进行了披露, 并且由于具有与a=1的情况下相同的晶体结构, 得到与本申请相同的工作效果(参考例如本申请人的在先申请: 日本专利公开第2008-251434号)。

[0066] 即使在表示上式(化学式1)的锂复合氧化物中锂的构成比例的a的值大于1.2时, 锂复合氧化物的晶体结构也与a的值不大于1.2的情况下相同。此外, 即使在表示上式(化学式1)中锂的构成比例的a的值大于1.2时, 如果该值不大于1.4, 则在伴随充电-放电循环的氧化还原反应中构成锂复合氧化物的过渡金属的化学状态与a值不大于1.2的情况下的差别不大。

[0067] b值范围是例如 $0 \leq b \leq 1.0$ 。如果b的值降低至低于该范围, 则正极活性物质的放电容量会降低。另一方面, 如果b的值增加至高于该值, 则复合氧化物颗粒的晶体结构的稳定性会降低, 导致正极活性物质的充电-放电保持容量降低并且安全性降低。

[0068] c值范围是例如 $1.8 \leq c \leq 2.2$ 。在c的值低于该范围的情况下以及在该值高于该范围的情况下, 复合氧化物颗粒的晶体结构的稳定性会降低, 导致正极活性物质的充电-放电保持容量降低并且安全性降低, 并且导致正极活性物质的放电容量降低。

[0069] [颗粒直径]

[0070] 正极活性物质优选具有 $2.0\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 的平均颗粒直径。如果平均颗粒直径小于 $2.0\mu\text{m}$,则在制造正极过程中在压制正极活性物质层时会发生正极活性物质层的剥离。此外,由于正极活性物质的增加的表面积,因此有必要增加导电助剂和粘结剂的加入量,使得每单位重量的能量密度倾向于被降低。另一方面,如果平均颗粒直径超过 $50\mu\text{m}$,则颗粒倾向于刺穿隔膜,导致短路。

[0071] 如上优选的正极13具有不大于 $250\mu\text{m}$ 的厚度。

[0072] [负极]

[0073] 负极14例如具有负极集电体14A和分别设置在负极集电体14A的两侧上的负极活性物质层14B。负极活性物质层14B可以设置在负极集电体14A的仅一侧上。负极集电体14A由例如诸如铜箔的金属箔构成。

[0074] 例如,负极活性物质层14B被构造成包含作为负极活性物质的能够吸留和释放锂的至少一种负极材料,并且如果需要可以包含导电助剂和/或粘结剂。

[0075] 能够吸留和释放锂的负极材料的实例包括碳材料诸如石墨、难石墨化碳或易石墨化碳,其可以单独或以它们中的两种以上的混合物来使用。此外,平均颗粒直径不同的两种以上的这样的材料可以以混合物来使用。

[0076] 能够吸留和释放锂的负极材料的其它实例包括那些包含作为构成元素的能够与锂形成合金的金属或半金属元素的材料。这样的材料的具体实例包括能够与锂形成合金的金属元素的单质、合金和化合物以及能够与锂形成合金的半金属元素的单质、合金和化合物,以及在其至少部分中具有这些单质、合金和化合物中的一种以上的相的材料。

[0077] 这样的金属或半金属元素的实例包括锡(Sn)、铅(Pb)、铝、镧(In)、硅(Si)、锌(Zn)、锑(Sb)、铋(Bi)、镉(Cd)、镁(Mg)、硼(B)、镓(Ga)、锗(Ge)、砷(As)、银(Ag)、锆(Zr)、钇(Y)和铪(Hf),其中优选的是长周期型周期表中的14族的金属或半金属元素,并且特别优选的是硅(Si)和锡(Sn)。硅(Si)和锡(Sn)具有高的吸留和释放锂的能力,因此保证高能量密度。

[0078] 硅(Si)的合金的实例包括那些包含选自锡(Sn)、镍(Ni)、铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、锰(Mn)、锌(Zn)、镧(In)、银(Ag)、钛(Ti)、锗(Ge)、铋(Bi)、锑(Sb)以及铬(Cr)组成的组中的至少一种作为除了硅(Si)以外的第二构成元素的合金。锡(Sn)的合金的实例包括那些包含选自硅(Si)、镍(Ni)、铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、锰(Mn)、锌(Zn)、镧(In)、银(Ag)、钛(Ti)、锗(Ge)、铋(Bi)、锑(Sb)以及铬(Cr)组成的组中的至少一种作为除了锡(Sn)以外的第二构成元素的合金。

[0079] 硅(Si)或锡(Sn)的化合物的实例包括那些包含氧(O)或碳(C)的化合物,并且该化合物可以包含除了硅(Si)或锡(Sn)以外的上述第二构成元素中的一种或多种。

[0080] [隔膜]

[0081] 隔膜15可以通过使用电学上稳定的、相对于正极活性物质、负极活性物质和溶剂化学稳定的并且不导电的任何材料来形成。此处可以使用的材料的实例包括高分子无纺布、多孔膜和玻璃或陶瓷纤维的纸状板,其可以以多层层压体的形式使用。特别优选的是多孔聚烯烃膜,其可以以具有由聚酰亚胺、玻璃或陶瓷纤维等形成的耐热材料的复合物的形式使用。

[0082] [电解质]

[0083] 电解质16包括电解液和可用于保持电解液的保持体,该保持体包括高分子化合物,并且为所谓的凝胶化状态。电解液包含电解质盐和可用于溶解电解质盐的溶剂。电解质盐的实例包括诸如 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 和 LiAsF_6 的锂盐,其可以单独或者以它们中的两种以上的混合物使用。

[0084] 溶剂的实例包括诸如 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、 ϵ -己内酯等的内酯,诸如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等的碳酸酯溶剂,诸如1,2-二甲氧基乙烷、1-乙氧基-2-甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等的醚溶剂,诸如乙腈等腈溶剂的非水溶剂,诸如环丁砜溶剂、磷酸类、磷酸酯溶剂和吡咯烷酮的非水溶剂。这些溶剂可以单独或者以它们中的两种以上的混合物来使用。

[0085] 此外,溶剂优选包含具有这样的结构的化合物,在所述结构中,环状酯或线性酯的氢原子部分或全部被氟化(通过氟原子取代)。优选作为氟化化合物的是碳酸二氟亚乙酯(4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮)。由此,即使在使用包括硅(Si)、锡(Sn)、锗(Ge)等的化合物作为负极活性物质的负极14的情况下,也可以提高充电-放电循环特性。特别是,碳酸二氟亚乙酯对循环特性具有优异的改善效果。

[0086] 高分子化合物可以是任何通过吸收溶剂而被胶凝化的高分子化合物。高分子化合物的实例包括氟代高分子化合物如聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物等,醚高分子化合物如聚环氧乙烷、含聚环氧乙烷的交联聚合物等,以及包含聚丙烯腈、聚环氧丙烷或聚甲基丙烯酸甲酯作为重复单元的高分子化合物。这些高分子化合物可以单独或者以它们中的两种以上的混合物来使用。

[0087] 特别是,从氧化还原稳定性的观点来看,氟代高分子化合物是期望的,其中包含偏氟乙烯和六氟丙烯作为组分的共聚物是优选的。而且,共聚物可以包含不饱和二元酸的单酯如马来酸单甲酯等、诸如三氟乙烯等的卤化乙烯、诸如碳酸亚乙烯酯不饱和化合物的环状碳酸酯或含环氧基团的丙烯酰基乙烯基单体作为组分,由此使得其可以获得更高的特性。

[0088] 此外,作为固体电解质,可以使用无机固体电解质和高分子固体电解质,只要该固体电解质具有锂离子传导性即可。无机固体电解质的实例包括氮化锂和碘化锂。高分子固体电解质均包括电解质盐和可用于溶解该电解质盐的高分子化合物。高分子化合物的实例包括醚高分子如聚(环氧乙烷)、其交联产物等,聚(甲基丙烯酸酯)高分子、丙烯酸酯高分子等,它们可以单独使用、或者作为它们中的两种以上的共聚物、或以它们中的两种以上的混合物使用。

[0089] [制造正极的方法]

[0090] 首先,合成本发明中包含金属元素M1的复合氧化物颗粒。用于合成复合氧化物颗粒的方式没有特别限制。而且,作为用于使复合氧化物颗粒与包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素的化合物反应使得在颗粒表面的金属元素M2的浓度升高的方法,可采用已知的各种方法。

[0091] 此外,用于涂覆复合氧化物颗粒的表面的方法包括这样的方法,其中通过使用球磨机、碾碎机、粉碎机等使含有金属元素M2的锂-过渡金属复合氧化物和包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素的化合物粉碎,混合并涂覆(沉积)。在进行该操作中,加入一

定量的液体组分(可以是例如水)是有效的。此外,也可以采用通过机械化学处理的涂覆(沉积)或通过气相法如溅射、CVD(化学气相沉积)等用金属化合物的涂覆(沉积)。

[0092] 而且,通过在水中或在诸如乙醇的溶剂中混合原料、通过经由在液相中中和的结晶、或通过其它类似方法可以在锂-过渡金属复合氧化物的上形成包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素的表面。在使得选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素由此存在于包含金属元素M2的锂-过渡金属复合氧化物上之后,优选进行热处理使得金属元素M2在颗粒表面的浓度升高。例如,可以在350℃至900℃下进行热处理。获得的锂-过渡金属复合氧化物可以是已经通过已知的用于控制粉末性能的技术处理的复合氧化物。

[0093] 随后,将正极活性物质、粘结剂和诸如碳材料的导电助剂混合在一起以制备正极组合物。将该正极组合物分散在诸如N-甲基-2-吡咯烷酮的溶剂中,以制备正极组合物浆料。粘结剂可以是聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯等。

[0094] 接着,将该正极组合物浆料涂布至正极集电体13A,并且干燥。之后,使用辊压机等进行压缩成型以形成正极活性物质层13B,由此获得正极13。顺便提及,如果需要,在制备正极组合物时混合诸如碳材料的导电助剂。

[0095] [制造负极的方法]

[0096] 接着,以下面的方式来制造负极14。首先,将负极活性物质和粘结剂彼此混合在以制备负极组合物,并且将该负极组合物分散在诸如N-甲基-2-吡咯烷酮的溶剂中,以制备负极组合物浆料。随后,将该负极组合物浆料涂布至负极集电体14A,并且使溶剂蒸发掉。之后,使用辊压机等进行压缩成型以形成负极活性物质层14B,由此获得负极14。

[0097] [制造非水电解质电池的方法]

[0098] 例如,可以以下列方式来制造非水电解质电池。首先,将包含电解液、高分子化合物和混合溶剂的前体溶液涂布至正极13和负极14中的每一个上,并且蒸发掉混合溶剂,以形成电极16。之后,将正极引线11通过焊接连接至正极集电体13A的端部,并且将负极引线12通过焊接连接至负极集电体14A的端部。

[0099] 接着,将其中形成有电解质16的正极13和负极14通过其间的隔膜15堆叠在一起以形成堆叠体,将该堆叠体沿纵向方向卷绕,并且将保护带17粘附至卷绕体的最外周部,以形成卷绕电极体10。最后,例如,将卷绕电极体10夹在包装件1之间,并使包装件1的外周部通过热熔融等彼此粘附,以将卷绕电极体10密封在包装件1中。在这种情况下,将粘附膜2插入到正极引线11和负极引线12中的每一个与包装件1中的每一个之间。这样,完成了如图1和图2所示的非水电解质电池。

[0100] 此外,还可以以下列方式来制造非水电解质电池。首先,以上述方式制造正极13和负极14,并且将正极引线11和负极引线12分别粘附至正极11和负极12。然后,将正极13和负极14通过其间的隔膜15堆叠在一起以形成堆叠体,卷绕该堆叠体,并且将保护带17粘附至卷绕体的最外周部,以形成作为卷绕电极体10的前体的卷绕体。接着,将该卷绕体夹在包装件1之间,对除了包装件1的一个侧边外的外周缘部进行热融合以获得袋状形状,由此将卷绕体容纳在包装件1中。随后,制备含有电解液、作为用于高分子化合物的原料的单体、聚合引发剂、以及其它材料(如果需要)如聚合抑制剂的电解质组合物,将该电解质组合物引入到包装件1内。

[0101] 在引入电解质组合物后,在真空气氛下通过热融合来密封包装件1的开口部。接

着,将施加热以使一种单体或多种单体聚合以形成高分子化合物,由此形成凝胶电解质16,并且装配如图1和图2所示的非水电解质电池。

[0102] 循环特性等的改善细节仍不清楚,但是认为该改善是通过以下机制实现的。在充电状态的锂离子二次电池中,正极处于强氧化状态,并且与正极接触的电解液处于容易发生氧化分解的环境,特别是在高温环境下。当电解液发生分解时,在正极活性物质的表面上形成不活泼涂膜,由此阻止电子和/或锂离子的迁移。

[0103] 而且,分解的组分在电极的孔中存在的电解液中产生活性高的分子,从而加速电解液的劣化或攻击(腐蚀)正极活性物质,由此溶解正极活性物质的构成元素或降低容量。为了抑制这样的现象,仅稳定正极活性物质颗粒与电解液之间的界面是不充分的,上述稳定作用以及稳定正极活性物质颗粒的外部和其附近的活性分子必须以协作的方式进行。

[0104] 在本发明的实施方式中的含锂过渡金属氧化物中,使不同于氧化物颗粒内部的主要过渡金属的金属元素M2存在于颗粒表面上,使得活性物质颗粒与电解液之间的界面稳定。此外,使包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素的锂-过渡金属复合氧化物以聚集形式存在于颗粒的附近,使得活性分子稳定化。可以认为,由于这些稳定作用的协同效果,电池性能被极大地提高。

[0105] 而且,认为由于预先使金属元素M2均匀地存在于颗粒的内部,然后使金属元素M2在颗粒表面处的浓度升高,以确保金属元素M2均匀地存在于颗粒表面,所以金属元素M2的稳定效果可以最大限度地呈现,从而成功提高电池性能。

[0106] [效果]

[0107] 根据本发明的第一实施方式中的非水电解质电池,可以抑制循环特性的劣化,抑制由于在高温环境下充电-放电循环引起的内部电阻升高,并且由此可以同时实现提高的容量和改善的电池特性。

[0108] 2.第二实施方式(非水电解质电池的第二实例)

[0109] 将描述本发明的第二实施方式。根据本发明的第二实施方式的非水电解质电池使用具有更均匀涂层的正极活性物质。

[0110] 由于其它材料和构造与第一实施方式中的相同,因此省略关于它们的说明。

[0111] [正极活性物质]

[0112] 正极活性物质是例如其中包含不同于主要过渡金属M1且具有从每一颗粒的中心朝向表面的金属元素M2的浓度梯度的金属元素M2的复合氧化物颗粒。浓度梯度是指随着接近颗粒表面金属元素M2的浓度增加。复合氧化物颗粒是含锂过渡金属复合氧化物的颗粒,其中选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素X以聚集形式存在于复合氧化物颗粒的表面。

[0113] 在第二实施方式中,包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素的化合物或该化合物的分解产物具有70℃以上600℃以下的熔点。通过一定方式如利用球磨机定位在复合氧化物的表面上的该化合物或该化合物的分解产物通过加热来熔融,从而均匀地涂覆复合氧化物的表面。此后,使加热且熔融的化合物或该化合物的分解产物与复合氧化物反应。使得涂覆比第一实施方式的更有效且更均匀。

[0114] 当在高于600℃的温度下加热该化合物或该化合物的分解产物时,将引起复合氧化物中的反应并且可以改变复合氧化物的结构。但是在本实施方式中,使该化合物或该化

化合物的分解产物熔融并涂覆复合氧化物以在复合氧化物的结构变化之前与稳定状态的复合氧化物反应。

[0115] 如果该化合物或该化合物的分解产物的熔点高于600℃,则在化合物或产物熔融并涂覆复合氧化物颗粒的表面之前开始涂覆反应,并且化合物或所述产物与复合氧化物之间的反应开始,其仅在化合物或所述产物与复合氧化物接触的部位提供部分涂覆反应,这导致复合氧化物上的不利的非均匀涂覆。

[0116] 在大于600℃的温度下的加热还导致复合氧化物的结构变化。

[0117] 如果该化合物或该分解产物的熔点小于70℃,则该化合物或该产物在通过球磨机等的沉积过程中将不利地熔融或分解。

[0118] 该化合物或该化合物的分解产物优选具有30μm以下的平均直径。这样的直径的该化合物或该分解产物将实现复合氧化物的均匀涂覆。当该化合物或该分解产物直径太大时,利用球磨机等它们不能很好地与复合氧化物混合,其导致复合氧化物上的不均匀沉积。该化合物或该分解产物的直径没有下限。更小的直径将提供更均匀的涂层。但是直径实际上受到该化合物或该分解产物粉碎成约1μm的限制。

[0119] 化合物的实例为磷酸氢二铵((NH₄)₂HPO₄)、磷酸二氢铵(NH₄H₂PO₄)、硫酸铵((NH₄)₂SO₄)、磷酸(H₃PO₄)等。这些化合物的阳离子通过例如当加热时蒸发而去除,因此可以获得没有杂质的正极活性物质,其可以避免容量的降低和其它有害效果。

[0120] 作为不同于主要过渡金属M1的金属元素M2,可以采用与实施方式1中相同的金属元素M2。

[0121] [制造正极活性物质的方法]

[0122] 例如,可以按照以下程序来制备第二实施方式的正极活性物质。

[0123] 首先,用涂覆材料来涂覆复合氧化物颗粒的表面。关于用于涂覆复合氧化物颗粒的表面的示例性方法,可以采用与第一实施方式中相同的方法,其中通过使用球磨机、碾磨机、粉碎机等粉碎包含金属元素M1的锂-过渡金属复合氧化物和包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素X的化合物,混合并涂覆(沉积)。

[0124] 在进行该操作中,加入一定量的液体组分(例如可以是水)是有效的。此外,也可以采用通过机械化学处理的涂覆(沉积)或通过气相法如溅射、CVD(化学气相沉积)等用金属化合物的涂覆(沉积)。

[0125] 在使得选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素X由此存在于包含金属元素M1的锂-过渡金属复合氧化物上之后,优选进行热处理使得金属元素M2在颗粒表面处的浓度升高。例如,可以在700至900℃下进行热处理。可以使获得的锂-过渡金属复合氧化物经受用于控制粉末性能或一些其它用途的已知技术的处理。

[0126] 在热处理过程中,位于复合氧化物的表面上的化合物被熔融成液态状态并且使得复合氧化物的表面被化合物均匀涂覆。在进一步的热处理之后,化合物分解并且阳离子被去除,并且阴离子与包括在复合氧化物中的金属元素M2反应。在化合物熔融以与涂覆材料反应之后可以升高热处理的温度。

[0127] [效果]

[0128] 根据第二实施方式,在复合氧化物的结构变化之前可以用涂覆材料涂覆复合氧化物。因此,可以改善正极活性物质的功能,其导致非水电解质二次电池的更好的性能。

[0129] 3. 第三实施方式 (非水电解质电池的第三实例)

[0130] 将描述本发明的第三实施方式。根据本发明的第三实施方式的非水电解质电池使用电解液代替根据本发明的第一实施方式的非水电解质电池中的凝胶电解质16。在这种情况下,通过用其浸渍隔膜15来使用电解液。作为电解液,可以使用与第一实施方式中相同的电解液。

[0131] 例如,可以以下列方式来制造由此构造的非水电解质电池。首先,制造正极13和负极14。可以以与上述第一实施方式中相同的方式来制造正极13和负极14,因此此处省略制造的详细描述。

[0132] 接着,在将正极引线11和负极引线12分别连接至正极13和负极14后,将正极13和负极14通过其间的隔膜15一起堆叠以形成堆叠体,卷绕层压体,并且将保护带17粘附至卷绕体的最外周部。

[0133] 结果,获得了与上述卷绕电极体10的构造相同的卷绕电极体,不同之处在于,省略了电解质16。在将卷绕体夹在包装件1之间后,将电解液引入到包装件1的内部,并且密封包装件1。以这种方式,获得了根据本发明的第三实施方式的非水电解质电池。

[0134] [效果]

[0135] 根据本发明的第三实施方式,可以获得与第一实施方式相同的效果。具体地,可以抑制循环特性的劣化,抑制由于在高温环境下充电-放电循环引起的内部电阻的升高,并且由此可以同时实现提高的容量和改善的电池特性。

[0136] 4. 第四实施方式 (非水电解质电池的第四实例)

[0137] 接着,将参照图3和图4描述根据本发明的第四实施方式的非水电解质电池的构造。图3示出了根据本发明的第四实施方式的非水电解质电池的构造。

[0138] 该非水电解质电池是所谓的圆柱型电池,其中卷绕带状正极31和带状负极32以及它们之间的隔膜33形成卷绕电极体30,该卷绕电极体30被设置在基本上中空的圆柱电池壳21的内部。

[0139] 隔膜33浸渍有作为液体电解质的电解液。电池壳21由例如镀镍(Ni)的铁(Fe)形成。电池壳21在其一端处封闭,而在其另一端是敞开的。在电池壳21的内部,将一对绝缘板22和23分别垂直于卷绕电极体30的外周面设置在卷绕电极体30的两相对侧上。

[0140] 在电池壳21的开口端,电池盖24以及设置在该电池盖24内侧的安全阀机构25和PTC(正温度系数)热敏电阻元件26通过利用垫圈27嵌塞而安装。由此,密封电池壳21的内部。

[0141] 电池盖24由例如与电池壳21相同的材料构成。安全阀机构25通过热敏电阻元件26而与电池盖24电连接。该安全阀机构25被构造成当由于内部短路或外部加热而使电池的内部压力超过预定值时,盘状板25A翻转以切断电池盖24与卷绕电极体30之间的电连接。

[0142] 当温度升高时,热敏电阻元件26通过增加其电阻来限制电流,从而防止由大电流引起的异常发热。垫圈27由例如绝缘材料形成,并且其表面涂覆有沥青。

[0143] 例如,卷绕电极体30以中心销34为中心卷绕。在卷绕电极体30中,将由铝(Al)等形成的正极引线35连接至正极31,而将由镍(Ni)等形成的负极引线36连接至负极32。使正极引线35通过焊接至安全阀机构25而电连接至电池盖24,而使负极引线36通过焊接至电池壳21而电连接至电池壳21。

[0144] 图4是以放大的方式示出了图3所示的卷绕电集体30的一部分的剖视图。卷绕电集体30具有这样的结构,其中正极31和负极32通过其间的隔膜33而堆叠在一起以形成堆叠体,并且卷绕该堆叠体。

[0145] 正极31包括例如正极集电体31A和分别设置在正极集电体31A的两侧上的正极活性物质层31B。负极32包括例如负极集电体32A和分别设置在负极集电体31A的两侧上的负极活性物质层32B。正极集电体31A、正极活性物质层31B、负极集电体32A、负极活性物质层32B、隔膜33以及电解液的构成分别相当于上述 第一电池中的正极集电体13A、正极活性物质层13B、负极集电体14A、负极活性物质层14B、隔膜15以及电解液的那些构成。

[0146] [制造非水电解质电池的方法]

[0147] 现在,将在下文描述制造根据本发明的第四实施方式的非水电解质电池的方法。如下来制造正极31。首先,将正极活性物质和粘结剂彼此混合以制备正极组合物,将该正极组合物分散在诸如N-甲基-2-吡咯烷酮的溶剂中,以制备正极组合物浆料。接着,将该正极组合物浆料涂布至正极集电体31A,并且干燥。之后,使用辊压机等进行压缩成型以形成正极活性物质层31B,由此获得正极31。

[0148] 以下面的方式来制造负极32。首先,将负极活性物质和粘结剂彼此混合以制备负极组合物,将该负极组合物分散在诸如N-甲基-2-吡咯烷酮的溶剂中,以制备负极组合物浆料。接着,将该负极组合物浆料涂布至负极集电体32A,并且使溶剂蒸发。之后,使用辊压机等进行压缩成型以形成负极活性物质层32B,由此获得负极32。

[0149] 随后,将正极引线35通过焊接等连接至正极集电体31A,而将负极引线36通过焊接等连接至负极集电体32A。之后,卷绕正极31和负极32以及它们之间的隔膜33的堆叠体,将正极引线35的顶端部焊接至安全阀机构25,而将负极引线36的顶端部焊接至电池壳21。

[0150] 然后,将正极31和负极32的堆叠体夹在一对绝缘板22与23之间,并且容纳在电池壳21中。在将正极31和负极32容纳在电池壳21中后,将电解质引入到电池壳21的内部,使得隔膜33浸渍电解质。

[0151] 之后,将电池盖24、安全阀机构25和热敏电阻元件26通过用垫圈27嵌塞而固定至电池壳21的开口端部。以这种方式,制造了图3所示的非水电解质电池。

[0152] [效果]

[0153] 在根据本发明的第四实施方式的非水电解质电池中,可以抑制气体生成,并且防止由于内部压力升高引起的电池破裂。

[0154] 5. 第五实施方式(非水电解质电池的第五实例)

[0155] 根据本发明的第五实施方式的非水电解质电池使用具有更均匀涂层的正极活性物质,代替第四实施方式的非水电解质电池中的正极活性物质。

[0156] 由于其它材料和构成与第四实施方式中相同,因此省略关于它们的说明。

[0157] [正极活性物质]

[0158] 在从表面到一定深度的比率d(%)满足 $0.020 \leq d \leq 0.050$ 的范围内,第五实施方式的正极活性物质的摩尔分数r(%)满足公式 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 。比率d和摩尔分数r根据下面的公式来确定。

[0159] 比率d(%) = [(主要过渡金属M₁的质量) + (金属元素M₂的质量)] / (颗粒整体的质量) (I)

[0160] 摩尔分数 $r = (\text{金属元素M2的质量}) / [(\text{主要过渡金属M1的质量}) + (\text{金属元素M2的质量})]$ (II)

[0161] 除了上述点外,第五实施方式的正极活性物质与第四实施方式的相同。

[0162] 主要过渡金属M1的质量和金属元素M2的质量可以如下获知:将锂-过渡金属复合氧化物的表面溶解在缓冲溶剂中,分析溶解在缓冲溶剂中的主要过渡金属M1和金属元素M2的质量含量。

[0163] 具体地,比率 $d(\%)$ 和摩尔分数比率 r 可以如下来确定。首先,将缓冲溶剂加入到锂-过渡金属复合氧化物颗粒中并混合它们。然后,每隔一定的时间采样缓冲溶剂,并且过滤溶剂。通过感应耦合等离子体法来测量包含在各缓冲溶剂中的主要过渡金属M1的质量和金属元素M2的质量。

[0164] 根据所述质量来计算金属M1和金属元素M2的量 $[mol]$,并且根据式(I)和(II)获得比率 d 和摩尔分数 r 。此处,颗粒假定为球形,并且在假定溶解在缓冲溶剂中的颗粒的直径在保持球形的状态下变得更小的条件下进行计算。

[0165] 正极活性物质的表面的上述分析是三维的,并且能够提供浓度梯度的定量分析,其很难通过正极活性物质的表面状态的常规分析方法来实现。

[0166] 在摩尔分数比率 $r(\%)$ 落在 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 的范围内的条件下,其中,从表面到一定深度的比率 $d(\%)$ 满足 $0.020 \leq d \leq 0.050$,容量保持率和高温保存容量较高。

[0167] 然而即使摩尔分数比率 $r(\%)$ 落在 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 的范围,其中,从表面到一定深度的比率 $d(\%)$ 并不满足 $0.020 \leq d \leq 0.050$,存在不一定具有容量保持率和高温保存性的改善效果的趋势。

[0168] 优选,从表面到一定深度的比率 $d(\%)$ 满足 $0.020 \leq d \leq 0.050$ 的范围,摩尔比率 $r(\%)$ 从表面到内部降低,因为可以避免容量保持率和高温保存性的降低,尤其是可以显著避免容量保持率的降低。

[0169] 除了在从表面到一定深度的比率 $d(\%)$ 满足 $0.020 \leq d \leq 0.050$ 时摩尔分数比率 $r(\%)$ 落在 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 的范围外,还优选在从表面到一定深度的比率 $d(\%)$ 满足 $0.010 \leq d < 0.020$ 的范围,摩尔比率 r 满足 $0.55 \leq r \leq 1.0$,因为可以避免放电容量的降低并且可以改善循环性能和高温保存性能。

[0170] [制造电池的方法]

[0171] 制造第五实施方式的非水电解质二次电池的方法如下。

[0172] 首先,使包含锂、主要过渡金属M1和金属元素M2的锂-过渡金属复合氧化物颗粒与包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素X的化合物混合。优选进一步混合包含锂的化合物。然后,通过机械化学处理来实现包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素X的化合物以及优选包含锂的化合物在锂-过渡金属复合氧化物的表面上的沉积。对混合物机械化学处理5分钟以上2小时以下。当机械化学处理短于5分钟时,涂覆是不足的,而正极活性物质颗粒被粉碎成具有太小直径的更小颗粒。

[0173] 接着,烧制锂-过渡金属复合氧化物颗粒,以获得正极活性物质。用于烧制的温度优选为 500°C 至 1500°C 。如果温度低于 500°C ,则锂-过渡金属复合氧化物颗粒不能被充分涂覆。然而,如果温度高于 1500°C ,则颗粒聚集成二次颗粒,其导致集电体上的涂布性变差。

[0174] 在烧成后,锂-过渡金属复合氧化物颗粒具有从每一颗粒的中心朝向表面的金属

元素M2的浓度梯度。颗粒包含以聚集形式沉积在复合氧化物颗粒的表面的选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素X。

[0175] 通常,摩尔比率 r 可以通过采用包含选自硫(S)、磷(P)和氟(F)中的至少一种元素X的化合物的添加量来调节。当化合物加入太少时,反应太小以致不能获得足够的涂层,并且摩尔比率 r 降低。当添加量较大时,摩尔比率 r 变得较大,但是 r 原理上不会大于1。反应从表面到内部进行,因此当添加量较大时,由从表面到一定深度的比率 d (%)较大的部分获得高摩尔比率。

[0176] 当涂覆材料(即化合物或分解产物)和基材(即锂-过渡金属复合氧化物)没有很好混合时,摩尔分数比率 r 降低。例如,化合物的直径为 $100\mu\text{m}$ 以上,其大于正极活性物质 $5\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 的平均直径,并且非均匀分散。因此,没有获得优选的涂覆状态,并且摩尔分数比率 r 有时变得较低。关于混合的技术,可以采用任何技术,只要基材和涂覆材料很好地混合即可,诸如行星式混合机、摇动袋中的混合物的初步技术等。

[0177] 在获得正极活性物质后,可以采取与第四实施方式中相同的程序以获得第五实施方式的非水电解质电池。

[0178] 第四实施方式的电池的充电电压的上限可以为 4.2V ,但是优选设计成高于 4.2V 。特别是,设计电池使得充电电压的上限优选为 4.25V 至 4.80V ,从放电容量的观点来看更优选 4.35V 以上,从安全性的观点来看为 4.65V 以下。电池的放电电压的下限优选为 2.00V 至 3.30V 。设计高电池电压导致高能量密度。

[0179] 6. 其它实施方式(变形)

[0180] 本发明并不限于本发明的上述实施方式,并且在本发明的范围内各种变形和应用是可能的。例如,非水电解质电池的形状并不限于上述类型(圆柱型),并且例如可以是硬币型。

[0181] 此外,例如,可以使用包括离子导电高分子材料的高分子固体电解质或包括离子导电无机材料的无机固体电解质作为电解质。离子导电高分子材料的实例包括聚醚类、聚酯类、聚磷腈和聚硅氧烷。无机固体电解质的实例包括离子导电陶瓷、离子导电晶体和离子导电玻璃。

[0182] 在第一至第三实施方式的电池中可以采用第五实施方式的正极活性物质。

[0183] [实施例]

[0184] 现在,将通过示出的实施例来具体地描述本发明,这些实施例并不解释为对本发明的限制。

[0185] 在实施例1-1至1-13和比较例1-1至1-9中,改变涂覆材料的添加体积,并且确定具有在复合氧化物的表面上涂覆材料的分布不同的正极材料的电池性能。

[0186] <实施例1-1>

[0187] [正极的制造]

[0188] 在以 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Al}:\text{Mg}=1.00:0.98:0.01:0.01$ 的摩尔比率混合碳酸锂(Li_2CO_3)、氧化钴(Co_3O_4)、氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)和碳酸镁(MgCO_3)后,在 900°C 下在空气中烧成混合物5小时,以获得锂-钴复合氧化物($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$)。锂-钴复合氧化物的平均颗粒直径通过激光散射法来测量,为 $13\mu\text{m}$ 。

[0189] 随后,称量碳酸锂(Li_2CO_3)和磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)并与锂-钴复合氧化物

($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$) 混合,以便获得 $\text{Co}:\text{Li}:\text{P}=98:1:1$ 的原子比率。然后,通过机械化学系统处理包含锂-钴复合氧化物的混合材料1小时。结果,获得了烧制前的前体,其中锂-钴复合氧化物的颗粒作为中心材料存在,并且碳酸锂和磷酸氢二铵沉积在颗粒表面上。

[0190] 以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率对烧制前的前体进行升温,并且保持在 900°C 下3小时,接着缓慢冷却,以获得属于本发明的锂-过渡金属复合氧化物。该锂-过渡金属复合氧化物具有均匀分布在锂-钴复合氧化物颗粒的表面的镁(Mg)。此外,镁(Mg)的浓度在颗粒的表面上比在颗粒的内部要高,并且磷酸锂(Li_3PO_4)散布在颗粒表面上。

[0191] 顺便提及,锂-过渡金属复合氧化物的表面状态通过在SEM/EDX下观察获得的粉末来证实。在观察锂-过渡金属复合氧化物的表面后,证实了镁(Mg)在颗粒表面上的均匀分布和磷在颗粒表面上的散布。此外,镁的浓度通过切开锂-过渡金属复合氧化物的截面,并通过俄歇电子能谱测量径向的元素分布来证实。在测量锂-过渡金属复合氧化物的截面中的元素分布后,镁的浓度被证实为从颗粒的表面向内部连续变化。

[0192] 此外,当通过使用 $\text{CuK}\alpha$ 对粉末进行粉末X射线衍射图案的测量时,除了相当于具有层状岩盐结构的 LiCoO_2 的衍射峰之外,还证实了相当于 Li_3PO_4 的衍射峰。

[0193] 通过使用如上获得的锂-过渡金属复合氧化物作为正极活性物质,制造了非水电解质二次电池,并且如下所述评价了电池的高温循环特性和内阻变化。

[0194] 通过混合98wt%的上述正极活性物质、0.8wt%的无定形碳粉末(科琴黑)和1.2wt%的聚偏氟乙烯(PVdF)来制备正极组合物。将该正极组合物分散在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中以制备正极组合物浆料,然后将其均匀地涂布至由带状铝箔构成的正极集电体的两侧。随后,在暖气流中干燥正极集电体的表面上的正极组合物浆料,并且使用辊压机进行压缩成型,以形成正极组合物层。

[0195] [负极的制造]

[0196] 通过混合95wt%的石墨粉末和5wt%的PVdF来制备负极组合物。将该负极组合物分散在N-甲基-2-吡咯烷酮中以制备负极组合物浆料,然后将其均匀地涂布至由带状铜箔构成的负极集电体的两侧,接着在加热下进行压制成型,以形成负极组合物层。

[0197] [电解液的制备]

[0198] 在通过以1:1的体积混合碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯(MEC)而获得的混合溶剂中,溶解六氟磷酸锂(LiPF_6)以获得 $1\text{mol}/\text{dm}^3$ 的浓度,从而制备非水电解液。

[0199] [电池的装配]

[0200] 将如上制造的带状正极和负极与它们之间的由多孔聚烯烃构成的隔膜以堆叠在一起的状态卷绕多次,从而制造螺旋形卷绕电极体。将该卷绕电极体容纳在由镀镍的铁制成的电池壳中,并且将绝缘板设置在卷绕电极体的上面和下面。接着,将与负极集电体连接的镍制的负极端子焊接至电池壳的底部。此外,将与正极集电体连接的铝制的正极端子焊接至确保与电池盖电传导的安全阀的突出部。

[0201] 最后,将非水电解液引入到其中已结合有卷绕电极体的电池壳中。之后,可以通过使用绝缘密封垫圈来嵌塞电池壳,以固定阀、PTC热敏电阻元件和电池盖。以这种方式,制造了具有18mm外径和65mm高度的圆柱型电池。

[0202] [电池的评价]

[0203] (a) 初始容量

[0204] 在45℃的周围温度的环境下对如上制造的圆柱型电池以1.5A的充电电流进行恒电流充电直到4.35V的充电电压。然后,将恒电流充电转换至恒电压充电,并且当总充电时间达到2.5小时时结束充电。之后立即以2.0A的放电电流对电池进行放电,并且当电池电压降低至3.0V时结束放电。测量在这种情况下的放电容量作为初始容量,发现为9.1Wh。

[0205] (b) 容量保持率

[0206] 以与用于测量初始容量的上述情况中相同的充电-放电条件对电池进行重复充电-放电循环。在300次循环后,测量放电容量,并且确定基于初始容量的容量保持率。容量保持率为82%。

[0207] <实施例1-2>

[0208] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,充电时的电池电压为4.20V。在评价电池时,发现初始容量为8.0Wh,并且容量保持率为82%。顺便提及,实施例1-2和后面的实施例以及比较例中的正极活性物质中的元素的浓度分布和活性物质的颗粒的表面状态示于下面的表1中。

[0209] <实施例1-3>

[0210] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,充电时的电池电压为4.4V。在评价电池时,发现初始容量为9.4Wh,并且容量保持率为80%。

[0211] <实施例1-4>

[0212] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,充电时的电池电压为4.5V。在评价电池时,发现初始容量为10.0Wh,并且容量保持率为61%。

[0213] <实施例1-5>

[0214] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,待沉积在锂-钴复合氧化物($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$)上的涂覆材料为磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)。在评价电池时,发现初始容量为9.1Wh,并且容量保持率为80%。

[0215] <实施例1-6>

[0216] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,待沉积在锂-钴复合氧化物($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$)上的涂覆材料为六氟磷酸锂(LiPF_6)并且烧成温度为700℃。在评价电池时,发现初始容量为9.1Wh,并且容量保持率为81%。

[0217] <实施例1-7>

[0218] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,待沉积在锂-钴复合氧化物($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$)上的涂覆材料为四氟硼酸锂(LiBF_4)并且烧成温度为700℃。在评价电池时,发现初始容量为9.1Wh,并且容量保持率为76%。

[0219] <实施例1-8>

[0220] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,待沉积在锂-钴复合氧化物($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$)上的涂覆材料为硫(S)并且烧成温度为700℃。在评价电池时,发现初始容量为9.1Wh,并且容量保持率为64%。

[0221] <实施例1-9>

[0222] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,以Co:Li:P=98:0.5:0.5的原子比来混合锂-钴复合氧化物($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$)、碳酸锂(Li_2CO_3)和磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)。在评价电池时,发现初始容量为9.1Wh,并且容量保持

率为80%。

[0223] <实施例1-10>

[0224] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,以Co:Li:P=98:2.5:2.5的原子比来混合锂-钴复合氧化物($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$)、碳酸锂(Li_2CO_3)和磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)。在评价电池时,发现初始容量为8.9Wh,并且容量保持率为75%。

[0225] <实施例1-11>

[0226] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,以Co:Li:P=98:5:5的原子比来混合锂-钴复合氧化物($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$)、碳酸锂(Li_2CO_3)和磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)。在评价电池时,发现初始容量为8.2Wh,并且容量保持率为69%。

[0227] <实施例1-12>

[0228] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,锂-钴复合氧化物的组成为 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ 。在评价电池时,发现初始容量为9.0Wh,并且容量保持率为84%。

[0229] <实施例1-13>

[0230] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,锂-钴复合氧化物的组成为 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$ 。在评价电池时,发现初始容量为8.8Wh,并且容量保持率为82%。

[0231] <比较例1-1>

[0232] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,省略锂-钴复合氧化物($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$)的涂覆处理。在评价电池时,发现初始容量为9.2Wh,并且容量保持率为31%。

[0233] <比较例1-2>

[0234] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,省略锂-钴复合氧化物($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$)的涂覆处理并且充电时的电池电压为4.2V。在评价电池时,发现初始容量为8.1Wh,并且容量保持率为71%。

[0235] <比较例1-3>

[0236] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,省略锂-钴复合氧化物($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$)的涂覆处理并且充电时的电池电压为4.4V。在评价电池时,发现初始容量为9.5Wh,并且容量保持率为25%。

[0237] <比较例1-4>

[0238] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,锂-钴复合氧化物的组成为 LiCoO_2 ,待沉积在锂-钴复合氧化物(LiCoO_2)上的涂覆材料为碳酸锂(Li_2CO_3)、碳酸镁(MgCO_3)和磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)的混合物,并且称重并混合锂-钴复合氧化物(LiCoO_2)、碳酸锂(Li_2CO_3)、碳酸镁(MgCO_3)和磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$),以获得Co:Li:Mg:P=100:1:1:1的原子比率。在评价电池时,发现初始容量为9.1Wh,并且容量保持率为32%。

[0239] <比较例1-5>

[0240] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,锂-钴

复合氧化物的组成为 LiCoO_2 ,待沉积在锂-钴复合氧化物(LiCoO_2)上的涂覆材料为氟化铝(AlF_3),并且称重并混合锂-钴复合氧化物(LiCoO_2)和氟化铝(AlF_3),以获得 $\text{Co}:\text{Al}=100:1$ 的原子比率。在评价电池时,发现初始容量为9.1Wh,并且容量保持率为30%。

[0241] <比较例1-6>

[0242] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,锂-钴复合氧化物的组成为 LiCoO_2 ,待沉积在锂-钴复合氧化物(LiCoO_2)上的涂覆材料为磷酸铝(AlPO_4),并且称重并混合锂-钴复合氧化物(LiCoO_2)和磷酸铝(AlPO_4),以获得 $\text{Co}:\text{Al}=100:1$ 的原子比率。在评价电池时,发现初始容量为9.1Wh,并且容量保持率为25%。

[0243] <比较例1-7>

[0244] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,锂-钴复合氧化物的组成为 LiCoO_2 。在评价电池时,发现初始容量为9.1Wh,并且容量保持率为20%。

[0245] <比较例1-8>

[0246] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,锂-钴复合氧化物的组成为 LiCoO_2 ,待沉积在锂-钴复合氧化物(LiCoO_2)上的涂覆材料为磷酸锂(Li_3PO_4),并且称重并混合锂-钴复合氧化物(LiCoO_2)和磷酸锂(Li_3PO_4),以获得 $\text{Co}:\text{P}=100:1$ 的原子比率。在评价电池时,发现初始容量为9.1Wh,并且容量保持率为15%。

[0247] <比较例1-9>

[0248] 以与实施例1-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,不同之处在于,在用磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)涂覆的处理后在烧成过程中的烧成温度为300℃。在评价电池时,发现初始容量为8.6Wh,并且容量保持率为35%。

[0249] 评价结果示于下面的表1中。

[0250]

表 1

	复合氧化物颗粒	涂覆材料	添加量	分布状态			烧成温度 [°C]	电压 [V]	初始容量 [Wh]	容量保持率 [%]
				Mg	Mg 浓度梯	表面				
实施例 1-1	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	Li ₂ CO ₃ (NH ₄) ₂ HPO ₄	Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P, int.	900	4.35	9.1	82
实施例 1-2			Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P, int.	900	4.2	8.0	85
实施例 1-3			Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P, int.	900	4.4	9.4	80
实施例 1-4			Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P, int.	900	4.5	10.0	61
实施例 1-5		(NH ₄) ₂ HPO ₄	Co:P=98:1	u.	pr.	P, int.	900	4.35	9.1	80
实施例 1-6		LiPF ₆	Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P, F, int.	700	4.35	9.1	81
实施例 1-7		LiBF ₄	Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	F, int.	700	4.35	9.1	76
实施例 1-8		S	Co:S=98:1	u.	pr.	S, int.	700	4.35	9.1	64
实施例 1-9	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	Li ₂ CO ₃ (NH ₄) ₂ HPO ₄	Co:Li:P=98:0.5:0.5	u.	pr.	P, int.	900	4.35	9.1	80
实施例 1-10			Co:Li:P=98:0.5:0.5	u.	pr.	P, int.	900	4.35	8.9	75
实施例 1-11			Co:Li:P=98:0.5:0.5	u.	pr.	P, int.	900	4.35	8.2	69
实施例 1-12			Co:Li:P=97:1:1	u.	pr.	P, int.	900	4.35	9.0	84
实施例 1-13		-	Co:Li:P=95:1:1	u.	pr.	P, int.	900	4.35	8.8	82
比较例 1-1			-	u.	ab.	-	900	4.35	9.2	31
比较例 1-2			-	u.	ab.	-	900	4.2	8.1	71
比较例 1-3			-	u.	ab.	-	900	4.4	9.5	25
比较例 1-4	LiCoO ₂	Li ₂ CO ₃ MgCO ₃ (NH ₄) ₂ HPO ₄	Co:Li:Mg:P=100:1:1:1	nu.	pr.	P, int.	900	4.35	9.1	32
比较例 1-5		AlF ₃	Co:Al=100:1	nu.	pr.	F, int.	900	4.35	9.1	30
比较例 1-6		AlPO ₄	Co:Al=100:1	nu.	pr.	P, int.	900	4.35	9.1	25
比较例 1-7		Li ₂ CO ₃ (NH ₄) ₂ HPO ₄	Co:Li:P=100:1:1	-	-	P, int.	900	4.35	9.1	20
比较例 1-8		Li ₃ PO ₄	Co:Li:P=100:3:1	-	-	P, int.	900	4.35	9.1	15
比较例 1-9		Li ₂ CO ₃ (NH ₄) ₂ HPO ₄	Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P, u.	300	4.35	8.6	35

注释:

u.: 均匀, nu.: 不均匀, pr.: 存在, ab.: 不存在, int.: 散布

[0251] 从评价结果可以看出,在其中利用正极活性物质使得镁(Mg)以从复合氧化物颗粒的内部向表面均匀分布,并且颗粒表面的方式涂覆使得具有散布状态的硫(S)、磷(P)等的实施例中可以实现容量保持率以及良好的初始容量。

[0252] 另一方面,在其中不存在涂覆材料的比较例1-1至1-3中,由于电池的充电容量更高,因此容量保持率被更显著地降低。此外,在其中氧化物颗粒内的镁(Mg)的分布不均匀的

比较例1-4至1-6中,即使存在浓度梯度,也不能保持高容量保持率。而且,在不存在上述金属元素M2的情况下,即使硫(S)、磷(P)等散布在氧化物颗粒的表面上,容量保持率也很低。

[0253] 在实施例2-1至2-9中,改变涂覆材料并且获得了具有在复合氧化物的表面的涂覆材料不同的正极材料的电池性能。

[0254] <实施例2-1>

[0255] 制造与实施例1-1中相同的非水电解质二次电池,并且以与实施例1-1中相同的方式利用4.35V的充电电压进行评价,不同之处在于,代替碳酸锂和磷酸氢二铵,将具有通过激光散射法测量的10 μ m的平均直径和190℃的熔点的磷酸氢二铵((NH₄)₂HP0₄)沉积在锂-钴复合氧化物(LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O₂)上。初始容量为9.1Wh并且容量保持率为85%。

[0256] <实施例2-2>

[0257] 制造与实施例2-1中相同的非水电解质二次电池,不同之处在于,将具有通过激光散射法测量的10 μ m的平均直径和513℃的熔点的硫酸铵((NH₄)₂HSO₄)沉积在锂-钴复合氧化物(LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O₂)上。初始容量为9.1Wh并且容量保持率为87%。

[0258] <实施例2-3>

[0259] 制造与实施例2-1中相同的非水电解质二次电池,不同之处在于,将具有通过激光散射法测量的30 μ m的平均直径和190℃的熔点的磷酸氢二铵((NH₄)₂HP0₄)沉积在锂-钴复合氧化物(LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O₂)上。初始容量为9.1Wh并且容量保持率为80%。

[0260] <实施例2-4>

[0261] 制造与实施例2-1中相同的非水电解质二次电池,不同之处在于,涂覆锂-钴复合氧化物(LiNi_{0.79}Co_{0.19}Al_{0.01}Mg_{0.01}O₂)。初始容量为10.9Wh并且容量保持率为81%。

[0262] <实施例2-5>

[0263] 制造与实施例2-1中相同的非水电解质二次电池,不同之处在于,涂覆锂-钴复合氧化物(LiNi_{0.49}Co_{0.19}Mn_{0.29}Al_{0.01}Mg_{0.01}O₂)。初始容量为9.5Wh并且容量保持率为80%。

[0264] <实施例2-6>

[0265] 制造与实施例2-1中相同的非水电解质二次电池,不同之处在于,将具有通过激光散射法测量的10 μ m的平均直径和43℃的熔点的磷酸(H₃P0₄)沉积在锂-钴复合氧化物(LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O₂)上。初始容量为9.1Wh并且容量保持率为53%。

[0266] <实施例2-7>

[0267] 制造与实施例2-1中相同的非水电解质二次电池,不同之处在于,将具有通过激光散射法测量的10 μ m的平均直径和480℃的熔点的硫酸铁(Fe₂(S0₄)₃)沉积在锂-钴复合氧化物(LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O₂)上。初始容量为8.9Wh并且容量保持率为80%。

[0268] <实施例2-8>

[0269] 制造与实施例2-1中相同的非水电解质二次电池,不同之处在于,将具有通过激光散射法测量的100 μ m的平均直径和190℃的熔点的磷酸氢二铵((NH₄)₂HP0₄)沉积在锂-钴复合氧化物(LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O₂)上。初始容量为9.1Wh并且容量保持率为58%。

[0270] <实施例2-9>

[0271] 制造与实施例2-1中相同的非水电解质二次电池,不同之处在于,将具有通过激光散射法测量的100 μ m的平均直径和837℃的熔点的磷酸氢二铵((NH₄)₂HP0₄)沉积在锂-钴复合氧化物(LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O₂)上。初始容量为9.0Wh并且容量保持率为60%。

[0272] 评价结果示出在下面的表2中。在表2中,还示出了用于参考的比较例1-1的结果。

[0273]

表 2

	复合氧化物颗粒	涂覆材料			添加量	烧成温度 [°C]	电 压 [V]	初始容量 [Wh]	容量保持率 [%]
		材料	平均颗粒直径[μm]	熔点[°C]					
实施例 2-1	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	(NH ₄) ₂ HPO ₄	10	190	Co:P=99:1	900	4.35	9.1	85
实施例 2-2		(NH ₄) ₂ HPO ₄	10	513	Co:S=99:1			9.1	87
实施例 2-3		(NH ₄) ₂ HPO ₄	30	190	Co:P=99:1			9.1	80
实施例 2-4	LiNi _{0.79} Co _{0.19} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	(NH ₄) ₂ HPO ₄	10	190	Ni+Co:P=99:1			10.9	81
实施例 2-5	LiNi _{0.49} Co _{0.19} Mn _{0.29} Al _{0.02} Mg _{0.01} O ₂	(NH ₄) ₂ HPO ₄	10	190	Ni+Co+Mn:P=99:1			9.5	80
实施例 2-6	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	H ₃ PO ₄	10	43	Co:P=99:1	900	4.35	9.1	53
实施例 2-7		Fe ₃ (SO ₄)	10	480	Co:S=99:1			8.9	80
实施例 2-8		(NH ₄) ₂ HPO ₄	100	190	Co:P=99:1			9.1	58
实施例 2-9	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	(NH ₄) ₂ HPO ₄	10	837	Co:P=99:1			9.0	60
比较例 1-1		-	-	-	-	900	4.35	9.2	31

[0274] 从评价结果可以看出,在其中包含磷P或氟F的化合物或热解化合物具有80℃至600℃的熔点的实施例2-1至2-5中,可以实现容量保持率。可以假设当在900℃下烧成时,包含磷P或氟F的化合物或热解化合物变成液体并且均匀地涂覆复合氧化物的表面。在这些实施例中,因为铵蒸发并且没有保留在活性物质中,因此初始容量保持很高。

[0275] 在实施例2-4和2-5中,当使用锂-镍-钴复合氧化物或者锂-镍-钴锰复合氧化物作为正极活性物质的中心材料时,可以获得具有使得金属元素M2的浓度从复合氧化物颗粒的中心向表面增加的浓度梯度以及良好的容量保持率的正极活性物质。

[0276] 关于实施例2-6,容量保持率得到改善,但是由于涂覆引起的改善不是非常大。因为在机械化学处理过程中磷酸溶解并且涂覆没有实施例2-1至2-5中的那些有效。这是因为磷酸的熔点低于机械化学处理的温度引起的。

[0277] 关于实施例2-7,由于化合物的熔点落在70℃至600℃的范围内,涂覆较好,但是分解的物质保留在正极表面上,并且因为该杂质无助于充电或放电反应,所以初始放电容量稍微降低。

[0278] 在实施例2-8中,因为涂覆材料的直径太大,涂覆材料没有与复合氧化物很好地混合。因此,容量保持率改善,但是由于涂覆引起的改善不是很大。因为涂覆材料的熔点为837℃,高于600℃并且接近烧成温度,这导致在涂覆材料熔融并且较好地涂覆该复合氧化物前,涂覆材料与复合氧化物的区域反应,并且破坏良好涂覆。

[0279] 在实施例3-1至3-14以及比较例3-1至3-14中,改变比率d和摩尔分数比率r并且确定电池特性。

[0280] 在这些实施例中,如下获得比率d和摩尔分数比率r。

[0281] [比率d和摩尔分数比率r]

[0282] 将用柠檬酸和柠檬酸钠制备成pH 5.1的缓冲溶剂加入到0.2g的锂-过渡金属复合氧化物中。搅拌混合物并且每分钟用0.2μm过滤器过滤样品。包含在每一样品中的主要过渡金属M1(即Co)的质量或体积浓度和金属元素M2(即Mg、Mn、Ni)的质量或体积浓度通过ICP-AES:感应耦合等离子体原子发射光谱法[HORIBAJY238ULTRACE]来测量以获得溶解在10mL的缓冲溶剂中的M1和M2的质量。利用该结果,计算了M1和M2的量[mo1]。根据式(I)和(II)来确定比率d和摩尔分数比率r。

[0283] 比率d(%) = [(主要过渡金属M1的质量) + (金属元素M2的质量)] / (颗粒整体的质量) (I)

[0284] 摩尔分数r = (金属元素M2的物质量) / [(主要过渡金属M1的物质量) + (金属元素M2的物质量)] (II)

[0285] 对于容量保持率和高温保存性来说,其中包括M2的涂层是最有效的,其中比率d满足 $0.20 \leq r \leq 0.80$,即,从表面的10nm至100nm深度。在以下实施例中,摩尔分数比率r随着比率d在 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 的范围内变化并且检测了每一电池的电池性能。

[0286] 在以下实施例中,如下确定金属元素M2和元素X的分布状态。[金属元素M2和元素X的分布状态]

[0287] 通过SEM/EDX检查Mg,以证实Mg是否均匀地分布在颗粒的表面上或者P是否散布在表面上。切开颗粒,并且通过俄歇电子能谱来测量沿着直径的元素分布以观察Mg浓度的连续变化。

[0288] <实施例3-1>

[0289] 如下制备正极活性物质。

[0290] 将用于以与实施例1-1中相同的方式烧成的前体以3℃/min的速率对进行升温,并且保持在900℃下3小时,接着缓慢冷却,以获得锂-过渡金属复合氧化物。该锂-过渡金属复

合氧化物具有均匀分布在锂-钴复合氧化物颗粒的表面上的镁(Mg)。此外,镁(Mg)的浓度在颗粒的表面比在颗粒的内部要高,并且磷酸锂(Li_3PO_4)散布在颗粒表面上。

[0291] 另外,详细地证实了镁Mg的表面浓度梯度。在比率 $d=0.02\%$ 、 0.05% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.32、0.30。在比率 $d=0.01\%$ 、 0.10% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.46、0.25。

[0292] 锂-过渡金属复合氧化物的表面状态通过在SEM/EDX下观察获得的粉未来证实。在观察锂-过渡金属复合氧化物的表面时,证实了镁(Mg)在颗粒表面上的均匀分布和磷在颗粒表面上的散布。通过使用 $\text{CuK}\alpha$ 对粉末进行粉末X射线衍射图案测量,除了相当于具有层状岩盐结构的 LiCoO_2 的衍射峰之外,还证实了相当于 Li_3PO_4 的衍射峰。此外,镁的浓度通过切开锂-过渡金属复合氧化物的截面,并通过俄歇电子能谱测量径向的元素分布来证实。在测量锂-过渡金属复合氧化物的截面中的元素分布后,镁的浓度被证实为从颗粒的表面向内部连续变化。

[0293] 通过使用如上获得的锂-过渡金属复合氧化物作为正极活性物质,根据与实施例1-1中相同的方法制造了非水电解质二次电池。

[0294] 对电池进行初始容量、容量保持率和高温保存性能的评价。如下确定高温保存性能。

[0295] 在 45°C 的周围温度的环境下对如上制造的电池以1.5A的充电电流进行充电直到4.35V的充电电压。之后立即以2.0A的放电电流对电池进行放电,并且当电池电压降低至3.0V时结束放电。然后通过保留在 60°C 的周围温度的环境下300小时对电池进行高温保存。之后,通过以0.2C放电来测量高温保存后的放电容量。利用初始容量和保温保存后的放电容量,按下式获得了高温容量保持率,即,高温保存性。高温容量保持率 $[\%] = (\text{保温保存后的放电容量} / \text{初始容量}) \times 100$ 。

[0296] <实施例3-2>

[0297] 以与实施例3-1中相同的方式来制备非水电解质二次电池,并以与实施例3-1中相同的方式进行初始容量、容量保持率和高温保存保持性能的评价,不同之处在于,充电电压为4.2V。

[0298] <实施例3-3>

[0299] 以与实施例3-1中相同的方式来制备非水电解质二次电池,并以与实施例3-1中相同的方式进行初始容量、容量保持率和高温保存保持性能的评价,不同之处在于,充电电压为4.5V。

[0300] <实施例3-4>

[0301] 以与实施例3-1中相同的方式来制备正极活性物质,不同之处在于,第二烧成的温度设置为 950°C ,并且第二烧成的时间为30分钟。在比率 $d=0.02\%$ 、 0.05% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.22、0.21。在比率 $d=0.01\%$ 、 0.10% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.38、0.16。以与实施例3-1中相同的方式来制备非水电解质二次电池,并以与实施例3-1中相同的方式进行初始容量、容量保持率和高温保存保持性能的评价,不同之处在于,充电电压为4.5V。

[0302] <实施例3-5>

[0303] 以与实施例3-1中相同的方式来制备正极活性物质,不同之处在于,作为基材的复合氧化物为 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$ 。在比率 $d=0.02\%$ 、 0.05% 下的摩尔分数比率 r 分别为

0.73、0.52。在比率 $d=0.01\%$ 、 0.10% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.86、0.44。以与实施例3-1中相同的方式来制备非水电解质二次电池,并以与实施例3-1中相同的方式进行初始容量、容量保持率和高温保存保持性能的评价。

[0304] <实施例3-6>

[0305] 以与实施例3-1中相同的方式来制备正极活性物质,不同之处在于,作为基材的复合氧化物为 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ 。在比率 $d=0.02\%$ 、 0.05% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.31、0.31。在比率 $d=0.01\%$ 、 0.10% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.56、0.25。以与实施例3-1中相同的方式来制备非水电解质二次电池,并以与实施例3-1中相同的方式进行初始容量、容量保持率和高温保存保持性能的评价。

[0306] <实施例3-7>

[0307] 以与实施例3-1中相同的方式来制备正极活性物质,不同之处在于,作为基材的复合氧化物为 LiCoO_3 并与碳酸锂 Li_2CO_3 、碳酸镁 MgCO_3 、磷酸二氢铵 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 以表3和表4中所示的比率混合。在比率 $d=0.02\%$ 、 0.05% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.46、0.40。在比率 $d=0.01\%$ 、 0.10% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.55、0.44。以与实施例3-1中相同的方式来制备非水电解质二次电池,并以与实施例3-1中相同的方式进行初始容量、容量保持率和高温保存保持性能的评价。

[0308] <实施例3-8>

[0309] 以与实施例3-1中相同的方式来制备正极活性物质,不同之处在于,使用 LiCoO_2 作为用于基材的锂-钴复合氧化物,并且用氢氧化镍和磷酸锰的涂覆材料涂覆。在涂覆中,制备并混合材料使得在比率 $d=0.02\%$ 、 0.05% 下的摩尔分数比率 r ($\text{Ni}+\text{Mn}/\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co}$) 分别为0.35、0.34,并且在比率 $d=0.01\%$ 、 0.10% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.56、0.25。以与实施例3-1中相同的方式来制备非水电解质二次电池,并以与实施例3-1中相同的方式进行初始容量、容量保持率和高温保存特性的评价。

[0310] <比较例3-1>

[0311] 使用没有涂层的复合氧化物 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 作为正极活性物质。在比率 $d=0.02\%$ 、 0.05% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.01、0.01。在比率 $d=0.01\%$ 、 0.10% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.01、0.01。以与实施例3-1中相同的方式来制备非水电解质二次电池,并以与实施例3-1中相同的方式进行初始容量、容量保持率和高温保存特性的评价。

[0312] <比较例3-2>

[0313] 以与实施例3-1中相同的方式来制备正极活性物质,不同之处在于, LiCoO_2 用于作为基材的锂-钴复合氧化物,并与碳酸锂 Li_2CO_3 、碳酸镁 MgCO_3 和磷酸二氢铵 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 以 $\text{Co}:\text{Li}:\text{Mg}:\text{P}=100:1:0.5:1$ 的摩尔比率混合。在比率 $d=0.02\%$ 、 0.05% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.18、0.10。在比率 $d=0.01\%$ 、 0.10% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.25、0.08。以与实施例3-1中相同的方式来制备非水电解质二次电池,并以与实施例3-1中相同的方式进行初始容量、容量保持率和高温保存特性的评价。

[0314] <比较例3-3>

[0315] 以与实施例3-1中相同的方式来制备正极活性物质,不同之处在于,锂-钴复合氧化物 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 、碳酸锂 Li_2CO_3 、碳酸镁 MgCO_3 和磷酸二氢铵 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 以 $\text{Co}:\text{Li}:\text{Mg}:\text{P}=100:1:1:4$ 的摩尔比率混合。在比率 $d=0.02\%$ 、 0.05% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.82、

0.83。在比率 $d=0.01\%$ 、 0.10% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.80、0.85。以与实施例3-1中相同的方式来制备非水电解质二次电池,并以与实施例3-1中相同的方式进行初始容量、容量保持率和高温保存特性的评价。

[0316] <比较例3-4>

[0317] 以与实施例3-1中相同的方式来制备正极活性物质,不同之处在于,第二烧成的温度设置为 950°C ,并且第二烧成的时间为30分钟。在比率 $d=0.02\%$ 、 0.05% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.22、0.21。在比率 $d=0.01\%$ 、 0.10% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.38、0.16。以与实施例3-1中相同的方式来制备非水电解质二次电池,并以与实施例3-1中相同的方式进行初始容量、容量保持率和高温保存特性的评价。

[0318] <比较例3-5>

[0319] 以与实施例3-1中相同的方式来制备正极活性物质,不同之处在于, $\text{LiCo}_{0.95}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$ 用于作为基材的锂-钴复合氧化物。在比率 $d=0.02\%$ 、 0.05% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.73、0.52。在比率 $d=0.01\%$ 、 0.10% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.86、0.44。以与实施例3-1中相同的方式来制备非水电解质二次电池,并以与实施例3-1中相同的方式进行初始容量、容量保持率和高温保存特性的评价。

[0320] <比较例3-6>

[0321] 以与比较例3-5中相同的方式来制造非水电解质二次电池。以与实施例3-1中相同的方式对电池进行初始容量、容量保持率和高温保存特性的评价,不同之处在于,充电时的电池电压为4.2V。

[0322] <比较例3-7>

[0323] 以与比较例3-5中相同的方式来制造非水电解质二次电池。以与实施例3-1中相同的方式对电池进行初始容量、容量保持率和高温保存特性的评价,不同之处在于,充电时的电池电压为4.5V。

[0324] <比较例3-8>

[0325] 以与实施例3-1中相同的方式来制备正极活性物质,不同之处在于,省略第二烧成步骤。在比率 $d=0.02\%$ 、 0.05% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.80、0.81。在比率 $d=0.01\%$ 、 0.10% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.82、0.79。以与实施例3-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,并以与实施例3-1中相同的方式进行初始容量、容量保持率和高温保存特性的评价。

[0326] <比较例3-9>

[0327] 以与实施例3-1中相同的方式来制备正极活性物质,不同之处在于,进行机械化学处理15分钟。在比率 $d=0.02\%$ 、 0.05% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.21、0.16。在比率 $d=0.01\%$ 、 0.10% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.31、0.14。以与实施例3-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,并以与实施例3-1中相同的方式进行初始容量、容量保持率和高温保存特性的评价。

[0328] <比较例3-10>

[0329] 以与实施例3-1中相同的方式来制备正极活性物质,不同之处在于, LiCoO_2 作用于基材的锂-钴复合氧化物,并且用氢氧化镍和磷酸锰的涂覆材料涂覆。在涂覆中,制备并混合材料使得在整个正极活性物质颗粒中的 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$ 的摩尔比率 $=1:1:1$,并且在比率 $d=$

0.02%、0.05%下的摩尔分数比率 r (Ni+Mn/Ni+Mn+Co) 分别为0.25、0.17,并且在比率 $d=0.01\%$ 、0.10%下的摩尔分数比率 r 分别为0.30、0.15。以与实施例3-1中相同的方式来制造非水电解质二次电池,并以与实施例3-1中相同的方式进行初始容量、容量保持率和高温保存特性的评价。

[0330] 实施例3-1至3-8以及比较例3-1至3-10的非水电解质二次电池的正极活性物质的结构和评价结果示于下面的表3和表4中。

[0331]

表 3

	基材	涂覆材料	添加量	分布状态			摩尔分数 r ($d=0.02\%$)	摩尔分数 r ($d=0.05\%$)	电压 [V]	初始放 电容量 [Wh]	容量 保持 率 [%]	高温保 存特性 [%]
				Mg	Mg 浓 度梯度	表面						
实施例 3-1	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P, int.	0.32	0.30	4.35	9.1	82	90
实施例 3-2	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P, int.	0.32	0.30	4.20	8.0	85	94
实施例 3-3	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P, int.	0.32	0.30	4.50	10.0	68	80
实施例 3-4	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P, int.	0.22	0.21	4.35	9.3	81	90
实施例 3-5	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P, int.	0.73	0.52	4.35	8.8	87	94
实施例 3-6	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P, int.	0.31	0.30	4.35	9.4	84	91
实施例 3-7	LiCoO_2	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{MgCO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Co:Li:Mg:P=100:1:2:1	u.	pr.	P, int.	0.46	0.40	4.35	8.7	77	86
实施例 3-8	LiCoO_2	$\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot\text{MnPO}_4$	Ni:Co:Mn=5:2:3	Ni, Mn, u.	pr.	P, int.	0.35	0.34	4.35	8.5	75	87
比较例 3-1	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	-	-	u.	ab.	X, ab.	0.01	0.01	4.35	9.2	31	75
比较例 3-2	LiCoO_2	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{MgCO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Co:Li:Mg:P=100:1:0.5:1	nu.	pr.	P, int.	0.18	0.10	4.35	9.1	32	76
比较例 3-3	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Co:Li:P=98:1:4	u.	pr.	P, int.	0.82	0.83	4.35	8.1	65	79
比较例 3-4	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P, int.	0.81	0.75	4.35	9.2	32	77
比较例 3-5	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P, int.	0.62	0.71	4.35	9.0	36	74
比较例 3-6	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P, int.	0.62	0.71	4.20	8.0	39	82
比较例 3-7	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P, int.	0.62	0.71	4.50	9.9	21	68
比较例 3-8	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P, int.	0.80	0.81	4.35	9.2	30	76
比较例 3-9	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P, int.	0.21	0.16	4.35	9.2	38	75
比较例 3-10	LiCoO_2	$\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot\text{MnPO}_4$	Ni:Co:Mn=1:1:1	Ni, Mn, u.	pr.	P, int.	0.25	0.17	4.35	8.6	50	69

注释:

u.: 均匀, nu.: 不均匀, pr.: 存在, ab.: 不存在, int.: 散布

[0332]

表 4

	基材	涂覆材料	添加量	分布状态			摩尔分数 r (d=0.01%)	摩尔分数 r (d=0.10%)	电压 [V]
				Mg	Mg 浓度 梯度	表面			
实施例 3-1	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Co:Li:P}=98:1:1$	u.	pr.	P, int.	0.46	0.25	4.35
实施例 3-2	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Co:Li:P}=98:1:1$	u.	pr.	P, int.	0.46	0.25	4.20
实施例 3-3	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Co:Li:P}=98:1:1$	u.	pr.	P, int.	0.46	0.25	4.50
实施例 3-4	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Co:Li:P}=98:1:1$	u.	pr.	P, int.	0.38	0.16	4.35
实施例 3-5	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Co:Li:P}=98:1:1$	u.	pr.	P, int.	0.86	0.44	4.35
实施例 3-6	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Co:Li:P}=98:1:1$	u.	pr.	P, int.	0.56	0.25	4.35
实施例 3-7	LiCoO_2	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{MgCO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Co:Li:Mg:P}=100:1:2:1$	u.	pr.	P, int.	0.55	0.44	4.35
实施例 3-8	LiCoO_2	$\text{Ni}(\text{OH})_2, \text{MnPO}_4$	$\text{Ni:Co:Mn}=5:2:3$	Ni, Mn, u.	pr.	P, int.	0.52	0.33	4.35
比较例 3-1	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	-	-	u.	ab.	X, ab.	0.01	0.01	4.35
比较例 3-2	LiCoO_2	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{MgCO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Co:Li:Mg:P}=100:1:0.5:1$	un.	pr.	P, int.	0.25	0.08	4.35
比较例 3-3	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Co:Li:P}=98:1:4$	u.	pr.	P, int.	0.80	0.85	4.35
比较例 3-4	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Co:Li:P}=98:1:1$	u.	pr.	P, int.	0.81	0.70	4.35
比较例 3-5	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Co:Li:P}=98:1:1$	u.	pr.	P, int.	0.55	0.75	4.35
比较例 3-6	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Co:Li:P}=98:1:1$	u.	pr.	P, int.	0.55	0.75	4.20
比较例 3-7	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Co:Li:P}=98:1:1$	u.	pr.	P, int.	0.55	0.75	4.50
比较例 3-8	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Co:Li:P}=98:1:1$	u.	pr.	P, int.	0.82	0.79	4.35
比较例 3-9	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Co:Li:P}=98:1:1$	u.	pr.	P, int.	0.31	0.14	4.35
比较例 3-10	LiCoO_2	$\text{Ni}(\text{OH})_2, \text{MnPO}_4$	$\text{Ni:Co:Mn}=1:1:1$	Ni, Mn, u.	pr.	P, int.	0.30	0.15	4.35

注释:

u.: 均匀, nu.: 不均匀, pr.: 存在, ab.: 不存在, int.: 散布

[0333] 从评价结果可以看出,在实施例3-1至3-8中通过控制初始容量的下降可以实现良好的容量保持率和高温保存特性。另一方面,在比较例3-1至3-10中,没有获得这些效果。

[0334] 实施例3-1至3-8的正极活性物质的比率 d 满足 $0.02\% \leq d \leq 0.05\%$ 下的摩尔分数比率 r 落在范围 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 内。并且,它们呈现出在比率 d 满足 $0.02\% \leq d \leq 0.05\%$ 的范围内,摩尔比率 r 从表面到深度方向减小的趋势。

[0335] 当一定深度范围(即从表面至10nm至100nm)的比率 $d(\%)$ 满足 $0.02\% \leq d \leq 0.05\%$ 时,比较例3-1至3-2、3-4、3-9至3-10的正极活性物质的摩尔分数比率 r 是常数或沿着深度方向减小。但是摩尔分数比率 r 并不落在 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 的范围中。

[0336] 比较例3-1的摩尔分数比率 r 不在 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 的范围中,是因为没有使用涂覆材料。比较例3-2的摩尔分数比率 r 不在 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 的范围中,是因为基材和涂覆材料的混合体积不是适当的。比较例3-4的摩尔分数比率 r 不在 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 的范围中,是因为第二烧成温度为 750°C 。比较例3-9的摩尔分数比率 r 不在 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 的范围中,是因为机械化学处理的时间为15分钟,其与实施例3-1相比太短。比较例3-10的摩尔分数比率 r 不在 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 的范围中,是因为基材和涂覆材料的混合体积不是适当的。

[0337] 在比率 $d(\%)$ 满足 $0.02\% \leq d \leq 0.05\%$ 时,比较例3-3和3-8的正极活性物质的摩尔分数比率 r 落在 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 的范围外。并且它们显示出这样的趋势:在一定深度范围(即从表面的10nm至100nm)中在比率 $d(\%)$ 满足 $0.02\% \leq d \leq 0.05\%$ 的范围内,摩尔比率 r 从表面到深度方向增加。

[0338] 比较例3-3的正极活性物质的摩尔分数比率 r 落在 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 的范围外,是因为基材和涂覆材料的混合体积不是适当的。比较例3-8的正极活性物质的摩尔分数比率 r 落在 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 的范围外,是因为没有进行第二烧成处理。

[0339] 比较例3-5至3-7的正极活性物质的摩尔分数比率 r 落在 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 的范围内。但是它们呈现出这样的趋势:当一定深度范围(即从表面至10nm至100nm)中在比率 $d(\%)$ 满足 $0.02\% \leq d \leq 0.05\%$ 的范围内,摩尔分数比率 r 从表面到深度方向增加。

[0340] 比较例3-5至3-7的正极活性物质的摩尔分数比率 r 增加,是因为第二烧成处理的温度为 850°C 。

[0341] 如上所示出的,在从表面到一定深度范围中在比率 d 满足 $0.02\% \leq d \leq 0.05\%$ 的范围内,摩尔分数比率 r 落在 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 的范围内时,通过抑制初始容量的下降可以实现良好的容量保持率和高温保存特性。

[0342] 关于正极活性物质的制备方法,与实施例3-1至3-6中一样,金属元素M2优选从基材引至表面。制备方法使得工艺简单,并且制备的材料在表面处具有更均匀的分布,并且很好地保持结构,这改善了容量保持率和高温保存特性。

[0343] 从表4中的评价结果可以看出,具有在 $0.02\% \leq d \leq 0.05\%$ 范围外的比率 d 的正极活性物质不一定能改善容量保持率和高温保存特性,即使摩尔分数比率 r 在 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 的范围内。

[0344] 关于正极活性物质的表面的分析方法,至今已经使用了XPS(X射线光电子能谱)和TOF-SIMS(飞行时间二次离子质谱)。表3示出了测量的摩尔分数比率 r ,其中通过这些方法测量的与沿深度方向的深度范围对应的比率 d 为 0.010% ,其对应于从表面的几nm深度的区域,并且其中通过该方法测量的对应于沿深度方向的深度范围的比率 d 为 0.100% ,其对应于从表面的大于100nm深度的区域。

[0345] <实施例3-9>

[0346] 拆开如实施例3-4中制造的非水电解质二次电池,并且从电极上剥掉正极集电体,通过浸没在NMP中从正极活性物质中除去粘结剂,烧掉导电剂以获得正极活性物质。在比率 $d=0.02\%$ 和 0.05% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.29和0.22。

[0347] <实施例3-10>

[0348] 拆开如实施例3-5中制造的非水电解质二次电池,并且从电极上剥掉正极集电体,通过浸没在NMP中从正极活性物质中除去粘结剂,烧掉导电剂以获得正极活性物质。在比率 $d=0.02\%$ 和 0.05% 下的摩尔分数比率 r 分别为0.79和0.53。

[0349] 实施例3-9和3-10的非水电解质二次电池的正极活性物质的结构和评价结果示于下表5中。

[0350] 表5

[0351]

	基材	涂覆材料	添加量	分布状态			摩尔 分数 r ($d=0.02\%$)	摩尔 分数 r ($d=0.05\%$)
				Mg	Mg 浓度 梯度	表面		
实施 例 3-9	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P,int.	0.29	0.22
实施 例 3-10	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Co:Li:P=98:1:1	u.	pr.	P,int.	0.79	0.53

[0352] 注释:

[0353] u.:均匀,nu.:不均匀,pr.:存在,ab.:不存在,int.:散布

[0354] 表5示出了当从非水电解质二次电池中去掉正极活性物质时,比率 d 在 0.02% 至 0.05% 下的摩尔分数比率 r 落在 $0.20 < r < 0.80$ 的范围内。

[0355] <实施例3-11>

[0356] 如下制备正极活性物质。

[0357] 以Co:P=99:1的原子比率混合与实施例3-1中相同的具有通过激光散射法测量的 $13\mu\text{m}$ 平均直径的锂-钴氧化物 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 和通过喷磨机粉碎成 $6\mu\text{m}$ 平均直径(通过激光散射法测量)的磷酸二氢铵 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。

[0358] 通过机械化学装置处理混合物1小时,以在锂-钴氧化物的表面上沉积磷酸二氢铵,从而获得烧制前的前体。以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率对该前体进行升温,并且在 900°C 下保持3小时,接着缓慢冷却,以获得锂-过渡金属复合氧化物。该锂-过渡金属复合氧化物具有均匀地分布在锂-过渡金属复合氧化物颗粒的表面上的镁(Mg)。此外,镁(Mg)的浓度在颗粒表面比在颗粒的内部要高,并且磷酸锂(Li_3PO_4)散布在颗粒表面上。

[0359] 顺便提及,详细地证实了镁Mg的表面浓度梯度。在比率 $d=0.01\%$ 、 0.015% 、 0.02% 、 0.05% 处的摩尔分数比率 r 分别为0.82、0.73、0.62和0.40。

[0360] 获得的材料的表面状态通过在SEM/EDX下观察获得的粉末来证实。在观察时,证实了镁(Mg)在颗粒表面上的均匀分布和磷在颗粒表面上的散布。通过使用CuK α 对颗粒进行粉末X射线衍射图案的测量,除了相当于具有层状岩盐结构的 LiCoO_2 的衍射峰之外,还证实了相当于 Li_3PO_4 的衍射峰。此外,镁的浓度通过切开锂-过渡金属复合氧化物的截面,并通过俄歇电子能谱测量径向的元素分布来证实。在测量颗粒的截面中的元素分布时,镁的浓度

被证实为从颗粒的表面朝向内部连续变化。

[0361] 通过使用如上获得的锂-过渡金属复合氧化物颗粒作为正极活性物质,以与实施例3-1中相同的方式制造了非水电解质二次电池,并且以与实施例3-1中相同的方式对电池进行了初始容量、容量保持率和高温保存特性的评价。

[0362] <实施例3-12>

[0363] 以与实施例3-11中相同的方式来制备正极活性物质,不同之处在于,以Co:P=98.8:1.2的原子比率混合具有通过激光散射法测量的6 μ m平均直径的锂-钴氧化物LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O₂和通过喷磨机粉碎成6 μ m平均直径(通过激光散射法测量)的磷酸二氢铵NH₄H₂PO₄。

[0364] 顺便提及,详细地证实了镁Mg的表面浓度梯度。在比率d=0.01%、0.015%、0.02%、0.05%处的摩尔分数比率r分别为0.92、0.85、0.80和0.65。

[0365] 通过使用如上获得的锂-过渡金属复合氧化物颗粒作为正极活性物质,以与实施例1-1中相同的方式制造了非水电解质二次电池。并且以与实施例3-11中相同的方式对电池进行了初始容量、容量保持率和高温保存特性的评价。

[0366] <实施例3-13>

[0367] 以Co:S=99:1的原子比率混合具有6 μ m平均直径(通过激光散射法测量)的锂-钴氧化物LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O₂和通过喷磨机粉碎成3 μ m平均直径(通过激光散射法测量)的硫酸铵(NH₄)₂SO₄。通过行星式混合机处理混合物30分钟,以使硫酸铵沉积在锂-钴氧化物的表面上。除了上述过程外,以与实施例3-11中相同的方式来制备正极活性物质。在比率d=0.01%、0.015%、0.02%、0.05%处的摩尔分数比率r分别为0.80、0.71、0.58和0.38。

[0368] 通过使用如上获得的锂-过渡金属复合氧化物颗粒作为正极活性物质,以与实施例3-11中相同的方式制造了非水电解质二次电池。并且以与实施例3-11中相同的方式对电池进行了初始容量、容量保持率和高温保存特性的评价。

[0369] <实施例3-14>

[0370] 以与实施例3-11中相同的方式来制备正极活性物质,不同之处在于,以Co:P=99:1的原子比率混合磷酸二氢铵NH₄H₂PO₄和具有通过激光散射法测量的100 μ m平均直径的锂钴氧化物。

[0371] 顺便提及,详细地证实了镁Mg的表面浓度梯度。在比率d=0.01%、0.015%、0.02%、0.05%处的摩尔分数比率r分别为0.62、0.53、0.44和0.25。

[0372] 通过使用如上获得的锂-过渡金属复合氧化物颗粒作为正极活性物质,以与实施例3-11中相同的方式制造了非水电解质二次电池。并且以与实施例3-11中相同的方式对电池进行了初始容量、容量保持率和高温保存特性的评价。

[0373] <比较例3-11>

[0374] 以与实施例3-11中相同的方式来制备正极活性物质,不同之处在于,以Co:P=95:5的原子比率混合磷酸二氢铵NH₄H₂PO₄和具有通过激光散射法测量的6 μ m平均直径的锂钴氧化物。

[0375] 顺便提及,详细地证实了镁Mg的表面浓度梯度。在比率d=0.01%、0.015%、0.02%、0.05%处的摩尔分数比率r分别为0.98、0.95、0.92和0.85。

[0376] 通过使用如上获得的锂-过渡金属复合氧化物颗粒作为正极活性物质,以与实施

例3-11中相同的方式制造了非水电解质二次电池。并且以与实施例3-11中相同的方式对电池进行了初始容量、容量保持率和高温保存特性的评价。

[0377] <比较例3-12>

[0378] 以与实施例3-11中相同的方式来制备正极活性物质,不同之处在于,以Co:S=99:1的原子比率混合硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和具有通过激光散射法测量的6 μm 平均直径的锂钴氧化物。

[0379] 顺便提及,详细地证实了镁Mg的表面浓度梯度。在比率 $d=0.01\%$ 、 0.015% 、 0.02% 、 0.05% 处的摩尔分数比率 r 分别为0.33、0.25、0.20和0.15。

[0380] 通过使用如上获得的锂-过渡金属复合氧化物颗粒作为正极活性物质,以与实施例3-11中相同的方式制造了非水电解质二次电池。并且以与实施例3-11中相同的方式对电池进行了初始容量、容量保持率和高温保存特性的评价。

[0381] 实施例3-11至3-14、比较例3-11至3-12的非水电解质二次电池的正极活性物质的结构和评价结果示于下面的表6中。

[0382]

表 6

	基材	涂覆材料	添加量	分布状态			摩尔分数 r (d=0.01%)	摩尔分数 r (d=0.015%)	摩尔分数 r (d=0.02%)	摩尔分数 r (d=0.05%)	电压 [V]	初始放 电量 [Wh]	容量保 持率 [%]	高温保 存率 [%]
				Mg	Mg 浓 度梯度	表面								
实施例 3-11	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	NH ₄ H ₂ PO ₄	Co:P= 99:1	u.	pr.	P, int.	0.82	0.73	0.62	0.40	4.35	10.00	90	95
实施例 3-12	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	NH ₄ H ₂ PO ₄	Co:P= 98.8:1.2	u.	pr.	P, int.	0.92	0.85	0.80	0.65	4.35	10.10	92	96
实施例 3-13	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄	Co:S= 99:1	u.	pr.	S, int.	0.80	0.71	0.58	0.38	4.35	10.00	90	96
实施例 3-14	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	NH ₄ H ₂ PO ₄	Co:P= 99:1	u.	pr.	P, int.	0.62	0.53	0.44	0.25	4.35	9.80	72	83
比较例 3-11	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	NH ₄ H ₂ PO ₄	Co:P= 95:5	u.	pr.	P, int.	0.98	0.95	0.92	0.85	4.35	8.70	85	90
比较例 3-12	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄	Co:S= 99:1	u.	pr.	S, int.	0.33	0.25	0.20	0.15	4.35	10.00	60	65

注释:

u.: 均匀, nu.: 不均匀, pr.: 存在, ab.: 不存在, int.: 散布

[0383] 从表6所示的评价结果可以看出,在比率d满足 $0.02\% \leq d \leq 0.05\%$ 的范围内,实施例3-11、3-12、3-13的正极活性物质的摩尔分数比率r落在范围 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 内。并且同时,在比率d满足 $0.01\% \leq d < 0.02\%$ 的范围内,摩尔分数比率r落在范围 $0.55 \leq r < 1.0$ 内。通过抑制它们的放电容量的下降,这些实施例表现出改善很大的保持容量率和高温保存特性。

[0384] 在比率 d 满足 $0.02\% \leq d \leq 0.05\%$ 的范围内,实施例3-14的正极活性物质的摩尔分数比率 r 落在范围 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 内。但是在比率 d 满足 $0.01\% \leq d < 0.02\%$ 的范围内,摩尔分数比率 r 并不落在范围 $0.55 \leq r < 1.0$ 内。实施例3-14不能获得高度改善的保持容量或高温保存性。因为涂覆材料磷酸二氢铵的平均直径为 $100\mu\text{m}$,这扰乱磷酸二氢铵很好的混合状态,从而不能在基材的表面上获得良好的涂覆状态。

[0385] 在比率 d 满足 $0.01\% \leq d < 0.02\%$ 的范围内,比较例3-11的正极活性物质的摩尔分数比率 r 落在范围 $0.55 \leq r < 1.0$ 内。但是在比率 d 满足 $0.02\% \leq d \leq 0.05\%$ 的范围内,摩尔分数比率 r 落在范围 $0.20 \leq r \leq 0.80$ 外。这是因为太多的涂覆材料使得涂层太厚,其减少有助于充电-放电容量的正极活性物质。因此,比较例3-11的初始放电容量很小。

[0386] 在比率 d 满足 $0.01\% \leq d < 0.02\%$ 的范围内,比较例3-12的正极活性物质的摩尔分数比率 r 落在范围 $0.55 \leq r < 1.0$ 外。这是因为涂覆材料没有很好地与基材混合并且不能获得良好的涂层。因此,通过比较例3-12不能获得保持容量和高温保存特性的良好改善。

[0387] 本领域的普通技术人员应当理解,可以根据设计要求和其它因素进行各种变更、组合、子组合以及改变,只要它们在所附权利要求或其等同物的范围内。

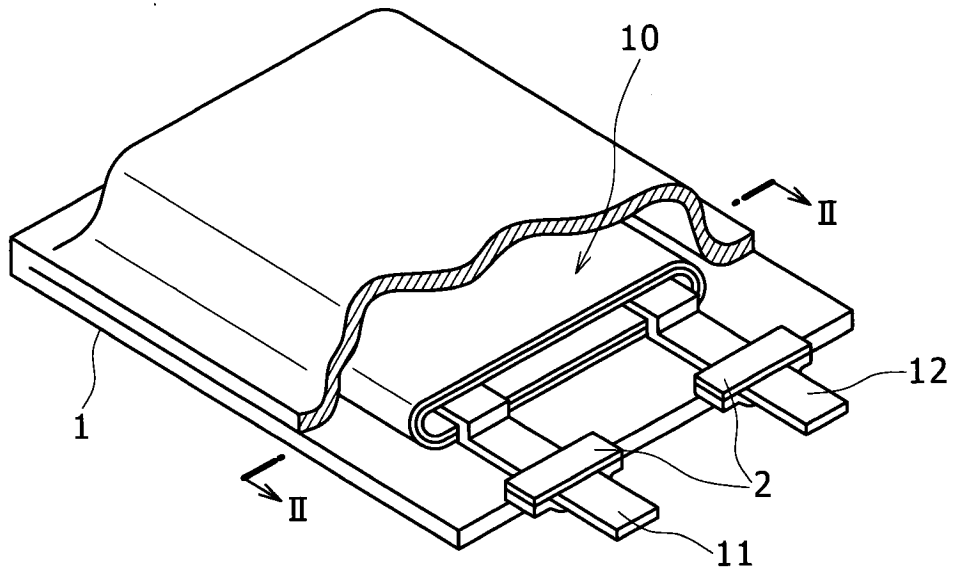


图1

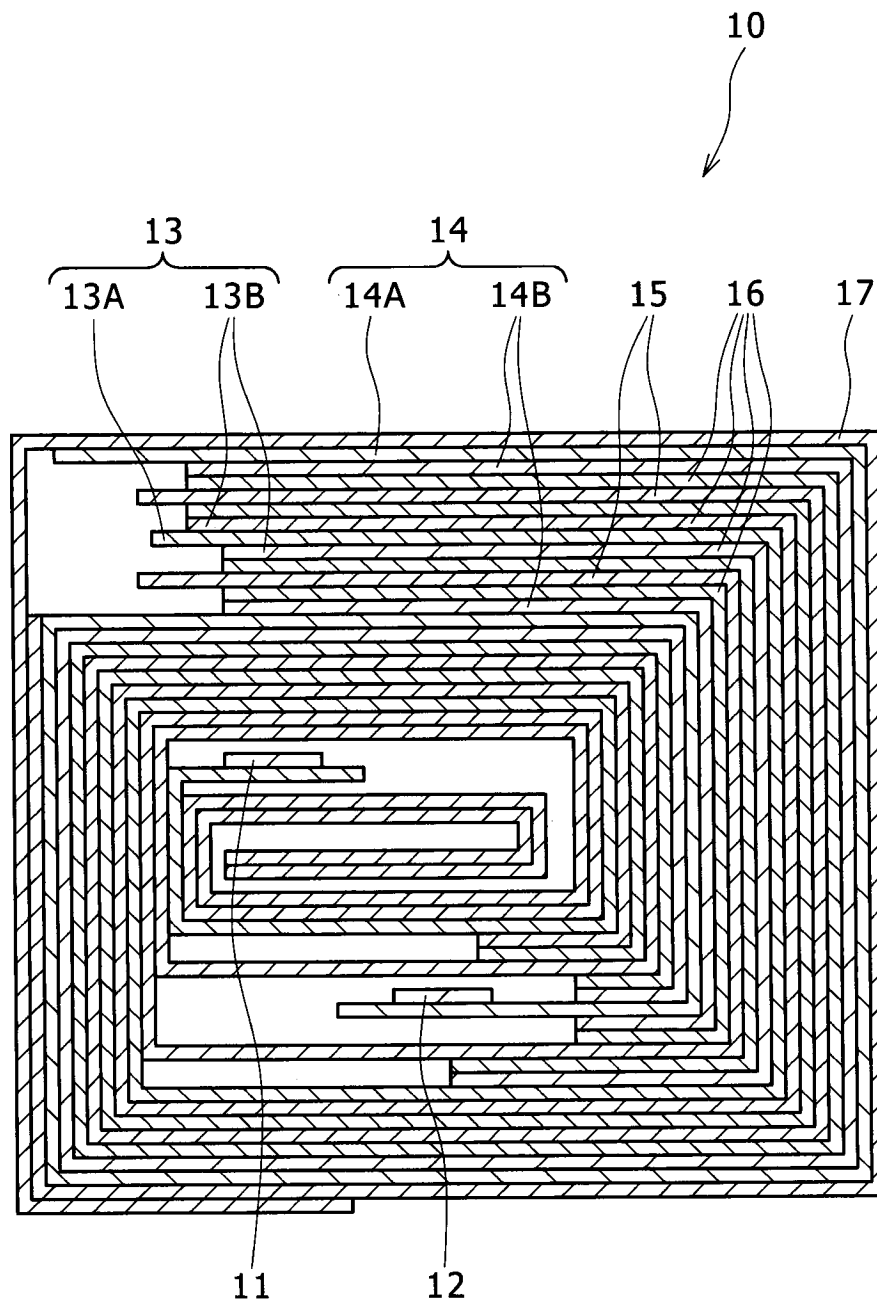


图2

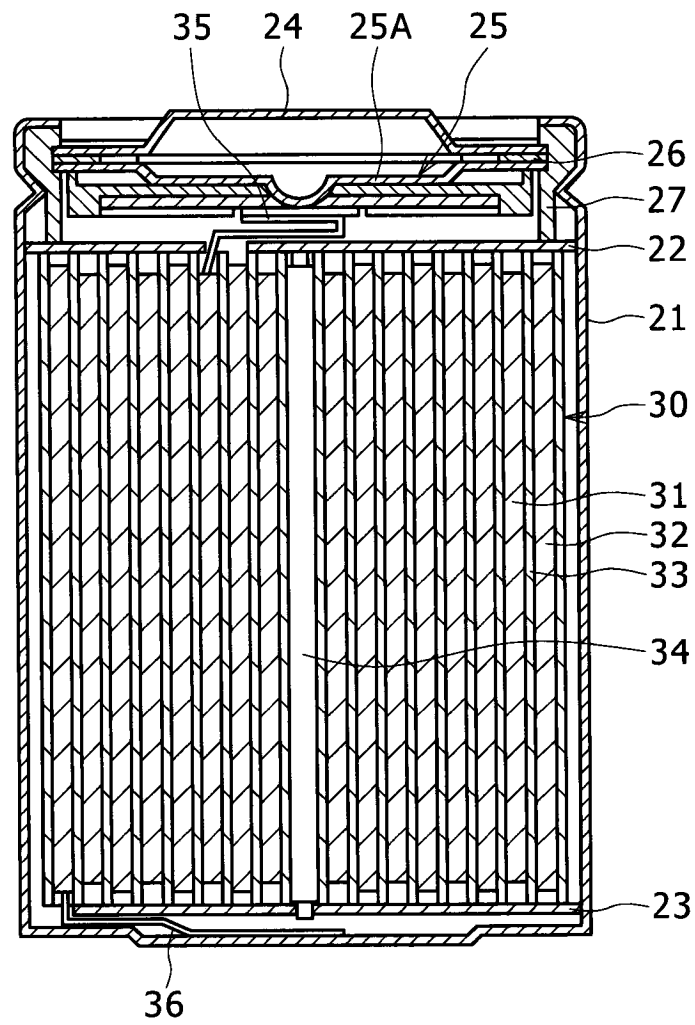


图3

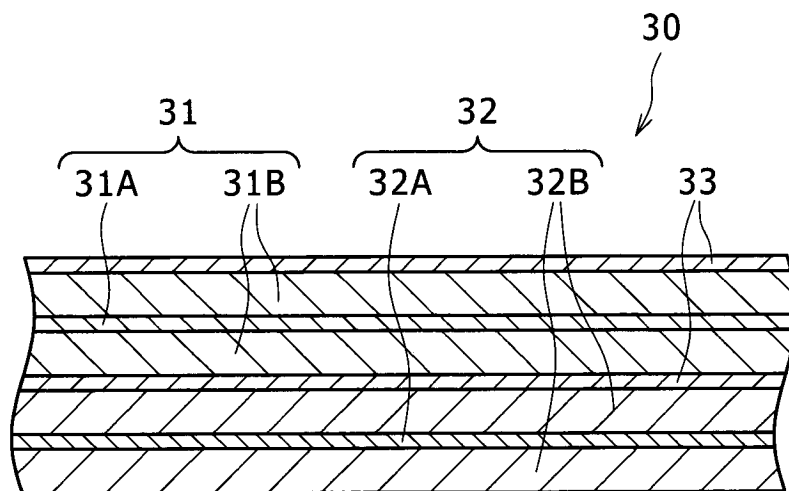


图4

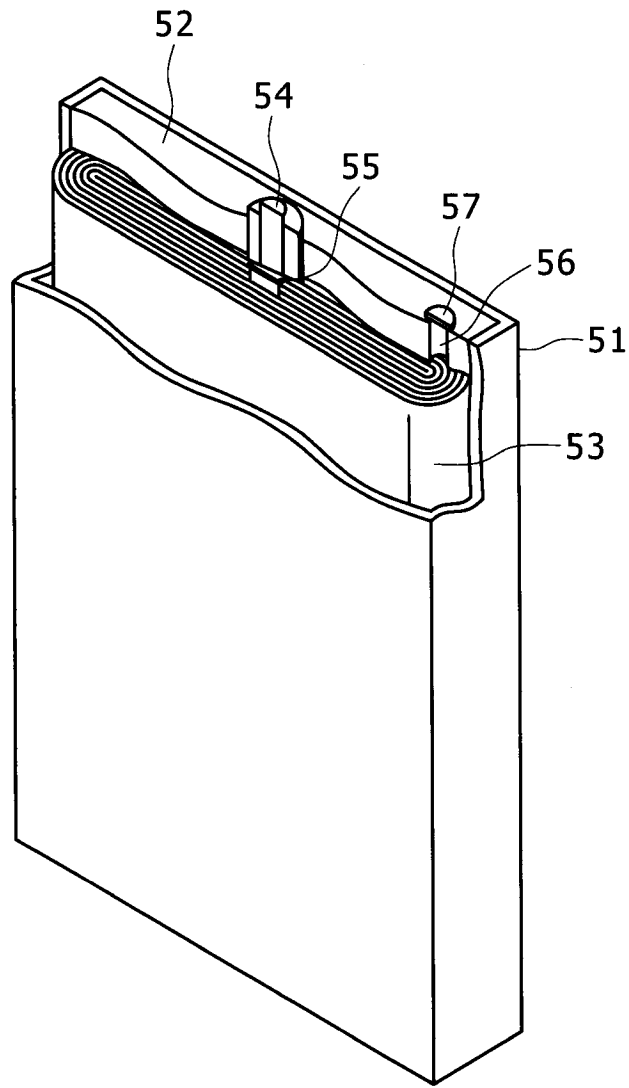


图5