(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117836979 A
(43)申请公布日 2024.04.05

(21)申请号 202280056719.X
(22)申请日 2022.06.10
(30)优先权数据
2021-138760 2021.08.27 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.02.19
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/023408 2022.06.10
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/026635 JA 2023.03.02
(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 浅野和子 冲雪寻 日比野光宏 竹田菜菜美
(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 4/38(2006.01)
H01M 10/0562(2006.01)

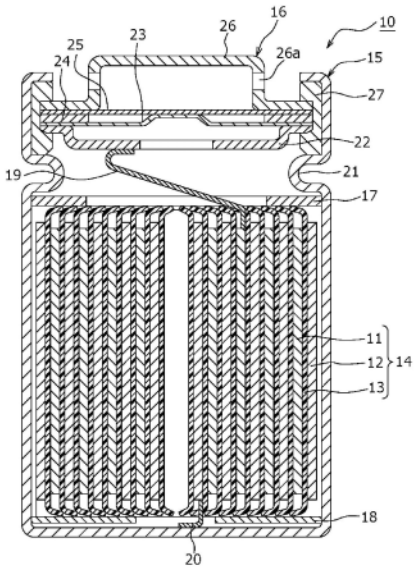
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

负极活性物质以及锂离子电池

(57)摘要

提供具有$La_3Ni_2Sn_7$型晶体结构且重量能量密度高的负极活性物质以及使用它的锂离子电池。作为本公开的一种方式的负极活性物质为锂离子电池的负极中所含的负极活性物质,其由通式$M_3Me_2X_7$(式中,M包含La和Ca中的至少任一者,Me包含选自由Mn、Ni、Fe和Co组成的组中的至少一种元素,X包含选自由Ge、Si、Sn和Al组成的组中的至少的至少一种元素)表示,负极活性物质的位错密度为$1\times10^{15}cm^{-2}$以上。



CN 117836979 A

1.一种负极活性物质,其为锂离子电池的负极中所含的负极活性物质,

所述负极活性物质由通式$M_3Me_2X_7$表示,式中,M包含La和Ca中的至少任一者,Me包含选自由Mn、Ni、Fe和Co组成的组中的至少一种元素,X包含选自由Ge、Si、Sn和Al组成的组中的至少一种元素,

所述负极活性物质的位错密度为$1\times10^{15}cm^{-2}$以上。

2.一种锂离子电池,其具备:

包含权利要求1所述的负极活性物质的负极;

正极;以及

非水电解质。

3.根据权利要求2所述的锂离子电池,其中,所述非水电解质为固体。

负极活性物质以及锂离子电池

技术领域

[0001] 本公开涉及负极活性物质以及锂离子电池。

背景技术

[0002] 通过锂离子(Li离子)在正极和负极之间移动而进行充放电的锂离子电池在广泛普及。近年来,该锂离子电池的负极中所含的负极活性物质除石墨外,还使用与石墨相比高容量的Si。但是,Si存在充放电时的体积变化大,容易引起由于重复充放电而导致电池容量下降的问题。

[0003] 为此,作为高容量的锂离子电池的负极活性物质,正在研究除Si以外的各种合金,例如专利文献1中记载了利用具有$La_3Ni_2Sn_7$型晶体结构的合金作为负极活性物质。

[0004] 现有技术文献

[0005] 非专利文献

[0006] 非专利文献1:Shinsuke Matsuno et al,$La_3Ni_2Sn_7$ Ternary Intermetallic Phase for Lithium Insertion and Deinsertion,Electrochemical and Solid-State Letters,volume 8(4),A234-A236,(2005).

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 但是,与石墨相比,非专利文献1记载的具有$La_3Ni_2Sn_7$型晶体结构的合金虽然体积能量密度高,但是重量能量密度低。

[0009] 本公开的目的在于提供一种具有$La_3Ni_2Sn_7$型晶体结构且重量能量密度高的负极活性物质以及使用它的锂离子电池。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 作为本公开的一种方式的负极活性物质为锂离子电池的负极中所含的负极活性物质,其特征在于由通式$M_3Me_2X_7$(式中,M包含La和Ca中的至少任一者,Me包含选自由Mn、Ni、Fe和Co组成的组中的至少一种元素,X包含选自由Ge、Si、Sn和Al组成的组中的至少的至少一种元素)表示,负极活性物质的位错密度为$1\times10^{15}cm^{-2}$以上。

[0012] 作为本公开的一种方式的锂离子电池具备:包含上述负极活性物质的负极、正极、以及非水电解质。

[0013] 发明的效果

[0014] 根据本公开所涉及的负极活性物质能够提高重量能量密度。

附图说明

[0015] 图1是作为实施方式的一个例子的圆筒形的锂离子电池的纵向剖视图。

具体实施方式

[0016] 为了使锂离子电池高容量化,正在使用在石墨中混合了Si的负极活性物质。但是,Si价格高,并且含有Si会使锂离子电池的循环特性变差,因此作为负极活性物质除Si以外的各种合金备受关注。例如,作为高容量的锂离子电池的负极活性物质,专利文献1中公开了一种具有$La_3Ni_2Sn_7$型晶体结构的合金。但是,与石墨相比,专利文献1公开的合金虽然体积能量密度高,但是重量能量密度低。本发明人等经深入研究,结果发现通过使负极活性物质的位错密度为$1\times10^{15}cm^{-2}$以上,能够提高重量能量密度。推测如下:位错是以缺陷、空隙为起点形成的,因此在位错密度为$1\times10^{15}cm^{-2}$以上这样大的晶体结构中会形成缺陷、空隙等,Li离子能够嵌入到该缺陷、空隙等中。

[0017] 以下对本公开涉及的负极活性物质以及使用该负极活性物质的锂离子电池的实施方式的一个例子进行详细说明。在锂离子电池中,通过锂离子在正极和负极之间移动从而进行充放电。以下虽然对卷绕型的电极体收纳在有底圆筒形状的外装罐中的圆筒形电池进行了例示,但是外装体并不限于圆筒形的外装罐,例如可以是方形的外装罐,也可以是由包含金属层和树脂层的层压片构成的外装体。另外,电极体可以是多个正极和多个负极隔着分隔件交替层叠的层叠型电极体。另外,以下对液体状的非水电解质进行了示例,但是非水电解质不限于液体,也可以是固体。

[0018] 图1是作为实施方式的一个例子的圆筒形的锂离子电池10的纵向剖视图。在图1所示锂离子电池10中,电极体14和非水电解质(未图示)收纳在外装体15中。电极体14具有正极11和负极12隔着分隔件13卷绕而成的卷绕型的结构。作为非水电解质的溶剂(有机溶剂),可以使用碳酸酯类、内酯类、醚类、酮类、酯类等,这些溶剂可以混合两种以上使用。在混合两种以上的溶剂使用的情况下,优选使用包含环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合溶剂。例如,作为环状碳酸酯可以使用碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)等,作为链状碳酸酯可以使用碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC)等。作为非水电解质的电解质盐,可以使用$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$等以及它们的混合物。电解质盐相对于溶剂的溶解量例如可以为0.5~2.0mol/L。需要说明的是,以下为了方便说明,将封口体16侧作为“上”、将外装体15的底部侧作为“下”进行说明。

[0019] 通过外装体15的开口端部被封口体16封堵,从而锂离子电池10的内部密闭。电极体14的上下分别设有绝缘板17、18。正极引线19通过绝缘板17的贯通孔向上方延伸,并与作为封口体16的底板的带孔金属板22的下表面焊接。在锂离子电池10中,作为与带孔金属板22电连接的封口体16的顶板的盖26成为正极端子。另一方面,负极引线20通过绝缘板18的贯通孔向外装体15的底部侧延伸,并与外装体15的底部内表面焊接。在锂离子电池10中,外装体15成为负极端子。需要说明的是,在负极引线20设置在终端部的情况下,负极引线20通过绝缘板18的外侧,向外装体15的底部侧延伸,并与外装体15的底部内表面焊接。

[0020] 外装体15例如为有底圆筒形状的金属制外装罐。外装体15与封口体16之间设有垫片27,以确保锂离子电池10的内部的密闭性。外装体15具有例如从外侧冲压侧面部而形成的、支承封口体16的沟槽部21。沟槽部21优选沿外装体15的周向形成为环状,在其上表面隔着垫片27支承封口体16。

[0021] 封口体16具有从电极体14侧依次层叠的带孔金属板22、下阀体23、绝缘部件24、上阀体25和盖26。构成封口体16的各部件例如具有圆板形状或圆环形状,除绝缘部件24以外

的各部件相互电连接。下阀体23和上阀体25在各自的中央部相互连接,在各自的周缘部之间夹设绝缘部件24。电池的内压因异常发热而上升时,例如,下阀体23断裂,由此上阀体25向盖26侧膨胀并远离下阀体23,从而切断两者的电连接。内压进一步上升时,上阀体25断裂,气体从盖26的开口部26a排出。

[0022] 以下对于构成电极体14的正极11、负极12以及分隔件13,尤其是对于构成负极12的负极活性物质进行详细说明。

[0023] [正极]

[0024] 正极11例如具有正极芯体、以及设于正极芯体的表面的正极合剂层。正极芯体可以使用铝等在正极11的电位范围稳定的金属的箔、将该金属设置在表层的薄膜等。正极芯体的厚度例如为10μm～30μm。正极合剂层包含正极活性物质、粘结剂以及导电剂,优选设置在除连接正极引线19的部分以外的正极芯体的两面。例如通过将包含正极活性物质、粘结剂以及导电剂等的正极合剂浆料涂布在正极芯体的表面,并使涂膜干燥后,进行压缩从而在正极芯体的两面形成正极合剂层来制作正极11。

[0025] 正极活性物质作为主要成分包含锂过渡金属氧化物。正极活性物质可以实质上仅由锂过渡金属氧化物构成,也可以是在锂过渡金属氧化物的颗粒表面固着有氧化铝、含有镧系元素的化合物等的无机化合物颗粒等的物质。锂过渡金属氧化物可以使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0026] 作为锂过渡金属氧化物中所含有的金属元素,可列举出镍(Ni)、钴(Co)、锰(Mn)、铝(Al)、硼(B)、镁(Mg)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、镓(Ga)、锶(Sr)、锆(Zr)、铌(Nb)、铟(In)、锡(Sn)、钽(Ta)、钨(W)等。优选的锂过渡金属氧化物的一个例子为由通式:$Li_{\alpha}Ni_{x}M_{(1-x)}O_{2}$(0.1≤α≤1.2,0.3≤x＜1,M包含Co、Mn、Al中的至少一种)表示的复合氧化物。

[0027] 作为正极合剂层中所含的导电剂,可示例出碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纳米管、碳纳米纤维、石墨等碳材料。作为正极合剂层中所含的粘结剂,可示例出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)等氟树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃树脂等。可以将这些树脂与羧甲基纤维素(CMC)或其盐等纤维素衍生物、聚氧乙烯(PEO)等组合使用。

[0028] [负极]

[0029] 负极12例如具有负极芯体、以及设于负极芯体的表面的负极合剂层。负极芯体可以使用铜等在负极12的电位范围稳定的金属的箔、将该金属配置在表层的薄膜等。负极芯体的厚度例如为5μm～15μm。负极合剂层包含负极活性物质以及粘结剂,优选设置在例如除连接负极引线20的部分以外的负极芯体的两面。例如通过将包含负极活性物质、粘结剂以及导电剂等的负极合剂浆料涂布在负极芯体的表面,并使涂膜干燥后,进行压缩从而在负极芯体的两面形成负极合剂层来制作负极12。需要说明的是,负极12可以是将负极活性物质和铜的粉体混合后进行压缩而形成粒料状的物质。

[0030] 负极12中所含的负极活性物质包含由通式$M_{3}Me_{2}X_{7}$(式中,M包含La和Ca中的至少任一者,Me包含选自由Mn、Ni、Fe和Co组成的组中的至少一种元素,X包含选自由Ge、Si、Sn和Al组成的组中的至少的至少一种元素)表示的合金(以下有时称为$M_{3}Me_{2}X_{7}$型合金)。$M_{3}Me_{2}X_{7}$型合金例如为$La_{3}Ni_{2}Sn_{7}$。另外,负极12可以包含除$M_{3}Me_{2}X_{7}$型合金以外的负极活性物质。作为

$M_3Me_2X_7$型合金以外的负极活性物质,只要是能够可逆性地吸藏、放出锂离子的物质,并不特别限定,例如可以使用石墨(天然石墨、人造石墨);硅(Si)、锡(Sn)等与锂合金化的金属;或者包含Si、Sn等金属元素的氧化物等。

[0031] $M_3Me_2X_7$型合金的位错密度例如为$1\times10^{15}cm^{-2}$以上。由此,能够提高$M_3Me_2X_7$型合金的重量能量密度。$M_3Me_2X_7$型合金的位错密度优选为$1\times10^{17}cm^{-2}$以上,更优选为$1\times10^{19}cm^{-2}$以上。例如,通过使用TEM(Transmission Electron Microscope,透射型电子显微镜)观察$M_3Me_2X_7$型合金的截面来算出位错密度。需要说明的是,常规的$M_3Me_2X_7$型合金的位错密度为1×10^{6}~1×10^{8}左右,与常规的$M_3Me_2X_7$型合金的位错密度相比,本公开涉及的$M_3Me_2X_7$型合金的位错密度高。

[0032] $M_3Me_2X_7$型合金的体积基准的中值粒径(D50)例如可以为0.1μm~50μm,也可以为1μm~10μm。$M_3Me_2X_7$型合金的D50例如可通过球磨机粉碎从而减小,能够根据粉碎条件进行调整。D50是指在体积基准的粒度分布中累积频率从粒径小的颗粒起达到50%的粒径,也称为中位径。$M_3Me_2X_7$型合金的粒度分布能够使用激光衍射式的粒度分布测定装置(例如,microtracbel株式会社制,MT3000II),以水为分散介质进行测定。

[0033] 本公开涉及的$M_3Me_2X_7$型合金例如能够如下这样制作。

[0034] <$M_3Me_2X_7$型合金的制作方法>

[0035] (1)作为原料,准备M金属、Me金属以及X金属,将这些原料以规定的比例混合后进行电弧熔化,制作$M_3Me_2X_7$型合金的块。

[0036] (2)将制作的$M_3Me_2X_7$型合金的块真空封入石英管后,在缓冷炉中进行退火。关于退火的条件,例如,退火温度为400℃~1000℃,保持时间为10小时~720小时。

[0037] (3)例如通过研钵或行星型球磨机对退火后的$M_3Me_2X_7$型合金的块进行粉碎处理。关于球磨处理条件,例如旋转速度为100rpm~500rpm,处理时间为1小时~720小时。

[0038] (4)对球磨处理后的$M_3Me_2X_7$型合金,例如用筛子进行分级,去除粗大颗粒。

[0039] 由上述制作方法制作的$M_3Me_2X_7$型合金的位错密度为$1\times10^{15}cm^{-2}$以上。可以认为通过粉碎,在$M_3Me_2X_7$型合金的晶体结构中形成缺陷、空隙等,$M_3Me_2X_7$型合金的位错密度变高。

[0040] 与正极11的情况同样,负极合剂层中所含的粘结剂能够使用氟树脂、PAN、聚酰亚胺树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃树脂等。在使用水系溶剂制备合剂浆料的情况下,优选使用CMC或其盐、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、聚丙烯酸(PAA)或其盐、聚乙烯醇等。

[0041] 负极合剂层可以包含导电剂。通过导电剂,能够使导电路径均匀化。作为负极合剂层中所含的导电剂,能够示例出碳黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、碳纳米管(CNT)、石墨烯、石墨等碳系颗粒。这些可以单独使用,也可以组合两种以上使用。导电剂优选包含CNT。CNT可以任意是单层碳纳米管(SWCNT)、多层碳纳米管(MWCNT)。SWCNT与MWCNT相比少量就能够在负极合剂层中形成导电路径,因此CNT优选包含SWCNT。

[0042] [分隔件]

[0043] 分隔件13使用具有离子透过性和绝缘性的多孔性片。作为多孔性片的具体例子,可列举出微多孔膜、织布、无纺布等。作为分隔件13的材质,优选聚乙烯、聚丙烯等烯烃树脂、纤维素等。分隔件13可任选为单层结构、层叠结构。分隔件13的表面可以形成包含耐热性材料的耐热层。作为耐热性材料,能够示例出脂肪族系聚酰胺、芳香族系聚酰胺(芳纶)等聚酰胺树脂;聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺等聚酰亚胺树脂等。

[0044] 实施例

[0045] 以下通过实施例对本公开进行进一步说明,但本公开并不受这些实施例限定。

[0046] ＜实施例1＞

[0047] [负极活性物质的制作]

[0048] 作为原料使用La的金属片、Ni的线材以及Sn的金属片。La的金属片使用将钇制且纯度3N的金属片先电弧熔化并去除气体后用金属刷对表面进行研磨的金属片。Ni的线材使用高纯度化学制且纯度3N的φ3mm的线材。Sn的金属片使用Furuuchi化学制且纯度4N的弹丸形状的金属片。将这些原料以摩尔比计La:Ni:Sn＝3:2:7的比例混合后进行电弧熔化而得到具有$La_3Ni_2Sn_7$的晶体结构的合金的块。将该块以真空状态封入石英管后,在马弗炉中退火。通过从室温起以300℃/小时升温,到达680℃后在该温度保持48小时,然后,自然冷却来实施退火。此外,用研钵手动粉碎经退火的合金的块1小时后,与氧化锆球一起投入氧化锆的容器中,并使用行星型球磨机,以规定的旋转速度进行规定时间的球磨处理。需要说明的是,球磨处理每进行5分钟暂停5分钟来实施。用45μm的筛子对球磨处理后的粉体进行分级,去除粗大颗粒。制作的负极活性物质(粉体的$La_3Ni_2Sn_7$)的体积基准的中值粒径(D50)为6.8μm。

[0049] [负极的制作]

[0050] 将上述负极活性物质和Cu的粉体以4:6的质量比混合后进行压缩,制作φ7.5mm、高度0.8mm的粒料,将该粒料作为负极。

[0051] [对电极的制作]

[0052] 为了调查负极活性物质的特性,使用金属锂(Li)而非上述正极作为对电极。通常,在锂离子电池中,正极活性物质使用$LiNiO_2$等锂过渡金属氧化物(通常包含Co、Mn、Ni等过渡金属)。但是,在此,为了调查不依赖于正极活性物质的负极活性物质本身的特性,不是将电极通常使用的正极活性物质而是将锂金属箔切断为φ17mm作为对电极使用。这种方法常用于活性物质的评价。

[0053] [非水电解质的制作]

[0054] 在碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)以体积比1:3进行混合的非水溶剂中溶解1.0mol/L作为电解质盐的$LiPF_6$而制备非水电解质。

[0055] [试验电池单元的制作]

[0056] 隔着分隔件使上述负极和由锂金属箔形成的正极对向配置从而构成电极体,并将电极体收纳在硬币形状的外装罐中。向外装罐注入非水电解质后,密封外装罐从而得到硬币形状的试验电池单元(非水电解质二次电池)。

[0057] ＜实施例2＞

[0058] 在负极活性物质的制作中,除延长使用行星型球磨机的球磨处理的时间以外,与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0059] ＜比较例＞

[0060] 在负极活性物质的制作中,除不进行使用行星型球磨机的球磨处理以外,与实施例1同样地制作试验电池单元。

[0061] 关于实施例和比较例的各试验电池单元,通过以下方法进行电池容量(充电容量和放电容量)的评价。评价结果如表1所示。另外,表1中也一并示出了负极活性物质的位错

密度和充放电效率。

[0062] [电池容量的评价]本评价中的放电是指将实施例和比较例的负极活性物质与由$LiNiO_2$等例示出的、常规使用的正极进行组合的电池的放电。在此,因为上述硬币形状电池将负极作为工作电极并将金属锂(Li)作为对电极,所以本来应该充电,但是与将常规使用的正极与负极进行组合的电池中的负极的充放电行为进行匹配,其表现出了相反的充放电方向。即,充电是指电流流动以使成为工作电极的负极的电位下降,放电是指电流流动以使成为工作电极的负极的电位上升。

[0063] 进行两次如下这样的充放电循环:以2.6mA的恒定电流进行充电直至电池电压达到0.01V后,以2.6mA的恒定电流进行放电直至电池电压达到1.5V,测定第2次循环的充电容量和放电容量。需要说明的是,如上所述,在此关于充放电的记载与常规情况的记载相反。即,充电是指电流流动以使工作电极的电位下降直至电池电压为0V,放电是指电流流动以使工作电极的电位上升直至电池电压为1V。

[0064] [表1]

[0065]

	位错密度 [/cm²]	电池容量 [mAh/g]		充放电效率 [%]
		充电容量	放电容量	
实施例 1	3.0×10^{20}	51.1	48.7	95.4
实施例 2	0.9×10^{20}	135.7	132.3	97.5
比较例 1	1.0×10^{7}	8.8	7.6	86.0

[0066] 如表1所示,与包含位错密度小于$1\times10^{15}cm^{-2}$的负极活性物质的比较例的试验电池单元相比,包含位错密度为$1\times10^{15}cm^{-2}$以上的负极活性物质的实施例的试验电池单元的电池容量高。另外,与比较例1的电池相比,实施例的电池的充放电效率也高。

[0067] 附图标记说明

[0068] 10、锂离子电池;11正极、始端部;12负极;13分隔件;14电极体;15外装体;16封口体;17、18绝缘板;19正极引线;20负极引线;21沟槽部;22带孔金属板;23下阀体;24绝缘部件;25上阀体;26盖;26a开口部;27垫片。

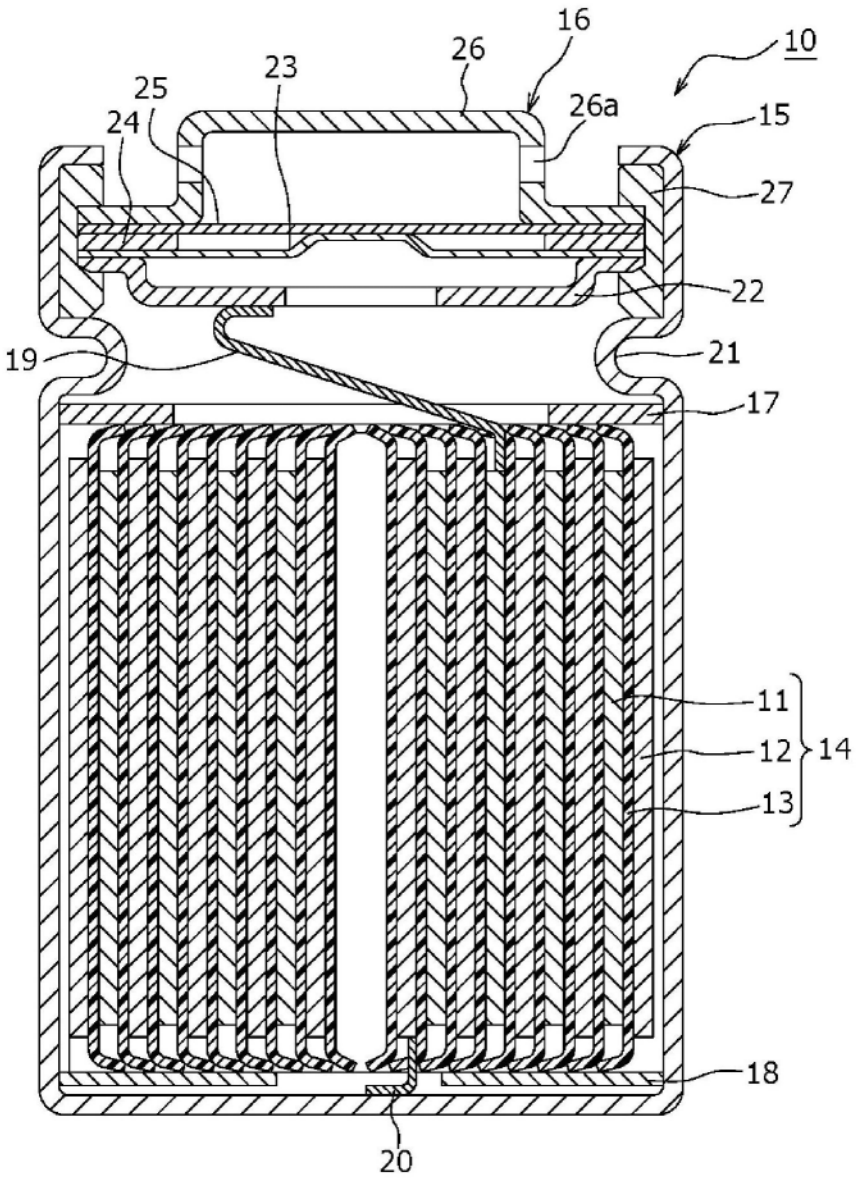


图1