(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118648132 A
(43)申请公布日 2024.09.13

(21)申请号 202380020159.7

(22)申请日 2023.02.07

(30)优先权数据
2022-019842 2022.02.10 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.02

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/003975 2023.02.07

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/153395 JA 2023.08.17

(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本

(72)发明人 西森祐太 佐藤吉宣 佐佐木隆志 原田真帆 中山贵仁

(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 4/131(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/48(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)

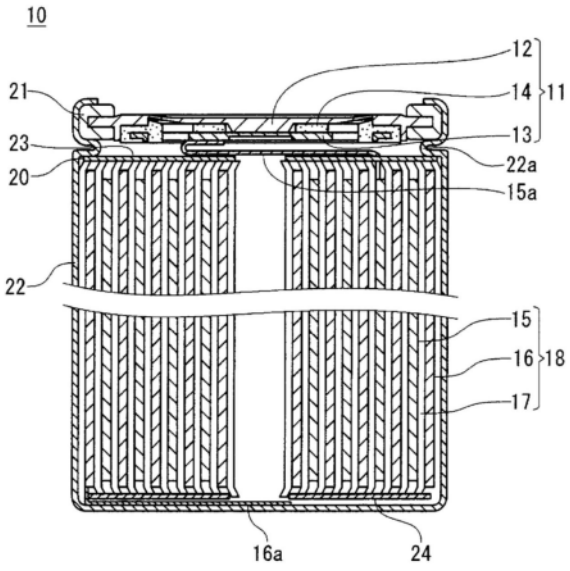
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

二次电池

(57)摘要

一种二次电池,具备:正极、负极、夹设于正极与负极之间的分隔件和锂离子传导性的电解质,正极具备:正极集电体、和负载于前述正极集电体的正极活性物质层,正极活性物质层具备:属于正极活性物质的第1金属氧化物、和不同于第1金属氧化物的第2金属氧化物,第1金属氧化物包含含锂过渡金属氧化物,第2金属氧化物中所含的金属元素M包含价数彼此不同的原子m1和原子m2,原子m1与原子m2为同一元素,金属元素M为选自由Al、Ti、Si、Zr、Mg、Nb、Ta、Sn、Ni、V和Cr组成的组中的至少1种金属元素,原子m1的氧化物和原子m2的氧化物的电阻的温度依赖性不同。



CN 118648132 A

1.一种二次电池,其具备:正极、负极、夹设于所述正极与所述负极之间的分隔件和锂离子传导性的电解质,

所述正极具备:正极集电体、和负载于所述正极集电体的正极活性物质层,

所述正极活性物质层具备:属于正极活性物质的第1金属氧化物、和不同于所述第1金属氧化物的第2金属氧化物,

所述第1金属氧化物包含含锂过渡金属氧化物,

所述第2金属氧化物中所含的金属元素M包含价数彼此不同的原子m1和原子m2,

所述原子m1与所述原子m2为同一元素,

所述金属元素M为选自由Al、Ti、Si、Zr、Mg、Nb、Ta、Sn、Ni、V和Cr组成的组中的至少1种金属元素,

所述原子m1的氧化物和所述原子m2的氧化物的电阻的温度依赖性不同。

2.根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述金属元素M至少包含Ti。

3.根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,所述金属元素M包含3价的Ti原子(Ti^{3+})和4价的Ti原子(Ti^{4+}),

所述Ti^{3+}与所述Ti^{4+}的原子数比:Ti^{3+}/Ti^{4+}为1.3以上且3以下。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的二次电池,其中,所述第2金属氧化物用TiO_x表示,TiO_x中,x=1.5以上且低于2。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的二次电池,其中,形成了所述第2金属氧化物覆盖所述第1金属氧化物的至少一部分表面的覆膜。

6.根据权利要求5所述的二次电池,其中,所述覆膜的厚度为30nm以下。

7.根据权利要求5或6所述的二次电池,其中,所述覆膜的厚度为10nm以下。

8.根据权利要求1~7中任一项所述的二次电池,其中,所述第2金属氧化物中所含的金属元素M的量相对于所述第1金属氧化物中所含的除Li之外的金属元素的总量为0.03摩尔%以上且10摩尔%以下。

二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及二次电池,更详细地涉及二次电池的正极的改良。

背景技术

[0002] 二次电池的能量密度越高,要求越改善安全性。其中,重要的是减少内部短路所导致的发热。电池发生了内部短路的情况下,短路部即使微小,由于基于短路电流的焦耳热而分隔件也熔融,形成更大的短路部。短路部扩大、短路电流增大时,电池温度加速上升。二次电池的能量密度越高,基于短路电流的焦耳热越增加。

[0003] 专利文献1提出了一种正极活性物质,其为具有层状晶体结构的以锂和镍为主成分的复合氧化物,其特征在于,为具有通式:$Li_aNi_{1-b-c}M1_bM2_cO_2$、0.95≤a≤1.05、0.01≤b≤0.10、0.10≤c≤0.20(其中,M1为选自Al、B、Y、Ce、Ti、Sn、V、Ta、Nb、W、Mo中的1种以上的元素,M2为选自Co、Mn、Fe中的1种以上的元素)所示的元素组成的粉末,且将该粉末进行加压成型时的压缩密度为4.0g/cm^3下的压粉体的25℃下的电导率:σ为$5\times10^{-2}\geqslant\sigma\geqslant5\times10^{-4}$[S/cm]的范围内。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2000-315502号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 专利文献1阐明了,根据上述正极活性物质,充电状态下的热稳定性改善,电池发生了内部短路的情况下也可抑制基于短路电流的焦耳热,变得容易确保安全性。

[0009] 然而,如专利文献1控制压粉体的电导率的情况下,电池作为整体成为高电阻,因此,导致电池性能的降低。进而,专利文献1是针对以锂和镍为主成分的复合氧化物优化的措施,缺乏通用性。本公开的目的之一在于,提供:无论正极活性物质的种类、特性,在短路时等发热环境下均能维持高电阻的正极材料。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本公开的一侧面涉及一种二次电池,其具备:正极、负极、夹设于前述正极与前述负极之间的分隔件和锂离子传导性的电解质,前述正极具备:正极集电体、和负载于前述正极集电体的正极活性物质层,前述正极活性物质层具备:属于正极活性物质的第1金属氧化物、和不同于前述第1金属氧化物的第2金属氧化物,前述第1金属氧化物包含含锂过渡金属氧化物,前述第2金属氧化物中所含的金属元素M包含价数彼此不同的原子m1和原子m2,前述原子m1与前述原子m2为同一元素,前述金属元素M为选自由Al、Ti、Si、Zr、Mg、Nb、Ta、Sn、Ni、V和Cr组成的组中的至少1种金属元素,前述原子m1的氧化物和前述原子m2的氧化物的电阻的温度依赖性不同。

[0012] 发明的效果

[0013] 根据本公开,可以提供:在短路时等发热环境下也能维持高的电阻的正极材料。

[0014] 将本发明的新型的特征记载于所附的权利要求书,但本发明关于构成和内容这两者,应与本发明的其他目的和特征一起根据参照了附图的以下的详细的说明更好得理解。

附图说明

[0015] 图1为概要地示出本公开的一实施方式的二次电池的内部结构的纵剖视图。

[0016] 图2为示意性示出本公开的一实施方式的正极的主要部分的剖视图。

[0017] 图3为放大示出图2所示的正极的主要部分的剖视图。

具体实施方式

[0018] 以下,列举例子对本公开的二次电池的实施方式进行说明,但本公开不限定于以下说明的例子。以下的说明中,有时示例具体的数值、材料,但只要得到本公开的效果就也可以应用其他数值、材料。本说明书中,“数值A～数值B”这样的记载包含数值A和数值B,能替换读作“数值A以上且数值B以下”。以下的说明中,示例涉及特定的物性、条件等的数值的下限与上限的情况下,只要下限不成为上限以上就可以任意组合示例的下限的任意者与示例的上限的任意者。示例多个材料的情况下,可以从其中选择1种单独使用,也可以组合2种以上而使用。

[0019] 本公开的实施方式的二次电池具备:正极、负极、夹设于正极与负极之间的分隔件和锂离子传导性的电解质。

[0020] 正极具备:正极集电体、和负载于正极集电体的正极活性物质层。正极活性物质层聚:属于正极活性物质的第1金属氧化物、和不同于第1金属氧化物的第2金属氧化物。第1金属氧化物包含含锂过渡金属氧化物。第2金属氧化物中所含的金属元素M包含价数彼此不同的原子m1和原子m2。原子m1与原子m2为同一元素。金属元素M为选自由Al、Ti、Si、Zr、Mg、Nb、Ta、Sn、Ni、V和Cr组成的组中的至少1种金属元素。原子m1的氧化物和原子m2的氧化物的电阻的温度依赖性彼此不同。即,原子m1的氧化物和原子m2的氧化物的伴有温度上升的电阻变化彼此不同。

[0021] 第2金属氧化物具有提高电池产生发热时的安全性的作用。第2金属氧化物包含原子m1的氧化物和原子m2的氧化物,因此,与仅包含单一价数的金属元素M的氧化物相比,电阻的温度依赖性变小。第2金属氧化物的电阻的温度依赖性变小的情况下,在宽广的温度范围内电阻不大幅变化,因此,在短路时等发热环境下也维持高的电阻。其结果,电流被抑制,短路部位的温度上升被抑制。第2金属氧化物无需如第1金属氧化物那样体现电化学容量的正极活性物质。亦即,第2金属氧化物可以实质上在电化学上为非活性。

[0022] 例如,金属元素M为Ti时,金属元素M的氧化物可以包含价数彼此不同的3价的Ti原子(Ti^{3+})和4价的Ti原子(Ti^{4+})的氧化物、即Ti_2O_3和TiO_2。包含Ti_2O_3和TiO_2的正极活性物质层由于短路等而电池的温度上升的情况下,Ti_2O_3和TiO_2作为电阻成分发挥作用,因此,短路电流被抑制,焦耳热的发生所导致的温度上升被抑制。此处,Ti_2O_3与TiO_2相比,在高温环境下也维持高的电阻。因此,与正极活性物质层中仅包含TiO_2的情况相比,可以更有效地抑制短路时等电池温度的上升。

[0023] 本公开的实施方式的二次电池可以为包含电解液作为非水电解质的液式二次电

池,也可以为包含固体电解质作为非水电解质的全固体二次电池。以下,列举锂离子二次电池作为例子,对这些构成具体进行说明。

[0024] <正极>

[0025] 正极具备:正极集电体、和负载于正极集电体的正极活性物质层。正极活性物质层具备:属于正极活性物质的第1金属氧化物、和不同于第1金属氧化物的第2金属氧化物。

[0026] [正极集电体]

[0027] 正极集电体由片状的导电性材料构成。作为正极集电体使用,无孔的导电性基板(金属箔等)、多孔性的导电性基板(筛、网、冲孔片等)。作为正极集电体的材质,例如可以示例不锈钢、铝、铝合金、钛等。正极集电体的厚度没有特别限定,例如为1~50μm,可以为5~30μm。

[0028] [正极活性物质层]

[0029] 正极活性物质层负载于正极集电体的一个或两个表面。正极活性物质层通常是由正极合剂构成的正极合剂层,是配置于正极集电体上的层状或薄膜状。正极合剂包含正极活性物质的颗粒作为必须成分,作为任意成分能包含粘结剂、增稠剂、导电剂等。正极活性物质层例如可以如下形成:将分散介质中分散有正极合剂的正极浆料涂布于正极集电体的表面并干燥,从而可以形成。可以将干燥后的涂膜根据需要进行压延。

[0030] 正极活性物质层的厚度没有特别限定,例如可以为10μm以上且200μm以下,可以为30μm以上且100μm以下。可以由具有彼此不同的组成的多个层形成1个正极活性物质层。例如,可以层叠包含平均粒径彼此不同的活性物质颗粒的2层以上,也可以层叠正极活性物质的种类或正极活性物质的组成彼此不同的2层以上。

[0031] (第1金属氧化物)

[0032] 属于正极活性物质的第1金属氧化物包含含锂过渡金属氧化物。从高容量化的观点出发,可以含有至少包含Ni作为过渡金属的锂镍复合氧化物(复合氧化物N)。复合氧化物N可以为包含Li和Ni、且具有层状岩盐型的晶体结构的含锂过渡金属氧化物。复合氧化物N在正极活性物质中所占的比例例如为50质量%以上,可以为80质量%以上,可以为90质量%以上。

[0033] 复合氧化物N包含Ni,且任选包含选自由Co、Mn和Al组成的组中的至少1种金属元素。Co、Mn和Al有助于复合氧化物N的晶体结构的稳定化。

[0034] 复合氧化物N例如用式:$Li_{\alpha}Ni_{(1-x1-x2-y-z)}Co_{x1}Mn_{x2}Al_{y}Me_{z}O_{2+\beta}$表示。元素Me为Li、Ni、Co、Mn、Al和O以外的元素。表示Li的原子数比的α例如为0.95≤α≤1.05,根据充放电而增减。表示O的原子数比的(2+β)中,β满足-0.05≤β≤0.05。表示Ni的原子数比的1-x1-x2-y-z(=v)例如为0.50以上,可以为0.80以上,可以为0.90以上或0.95以上。另外,表示Ni的原子数比的v可以为0.98以下,可以为0.95以下。

[0035] 表示Co的原子数比的x1例如为0.1以下(0≤x1≤0.1),可以为0.08以下,可以为0.05以下,可以为0.01以下。x1为0的情况下,包括Co为检测限以下的情况。

[0036] 表示Mn的原子数比的x2例如为0.1以下(0≤x2≤0.1),可以为0.08以下,可以为0.05以下,可以为0.03以下。x2可以为0.01以上,可以为0.03以上。

[0037] 表示Al的原子数比的y例如为0.1以下(0≤y≤0.1),可以为0.08以下,可以为0.05以下,可以为0.03以下。y可以为0.01以上,可以为0.03以上。

[0038] 表示元素Me的原子数比的z例如为0≤z≤0.10,可以为0<z≤0.05,可以为0.001≤z≤0.01。

[0039] 元素Me可以为选自由Ti、Zr、Nb、Mo、W、Fe、Zn、B、Si、Mg、Ca、Sr、Sc和Y组成的组中的至少1种元素。需要说明的是,第1金属氧化物中以微量包含的Ti等元素作为元素Me是构成第1金属氧化物的元素,并不是如第2金属氧化物那样作为电阻成分发挥作用的元素。

[0040] 正极活性物质的颗粒的平均粒径例如为3μm以上且30μm以下,可以为5μm以上且25μm以下。此处,平均粒径是指,用激光衍射式粒度分布测定装置得到的体积基准的粒度分布中累积体积成为50%的中值粒径(D_{50})。活性物质颗粒从正极分离回收即可。测定装置中可以使用例如株式会社堀场制作所(HORIBA)制“LA-750”。

[0041] 平均粒径可以从同时切断正极合剂层和正极集电体的厚度方向的截面测定。截面可以使用截面抛光机(CP)而形成。此时,可以在正极合剂层中填充热固性树脂并固化。接着,拍摄截面的扫描电子显微镜照片(以下,SEM图像)。SEM图像以观测到10个以上的正极活性物质颗粒方式拍摄。利用图像处理,求出10个以上的正极活性物质颗粒的截面的圆当量直径,求出它们的平均值作为平均粒径。此处,圆当量直径是指,与颗粒的截面的面积(在正极合剂层的截面观测到的颗粒的面积)具有相同的面积的圆的直径。

[0042] (第2金属氧化物)

[0043] 第2金属氧化物中所含的金属元素M包含价数彼此不同的原子m1和原子m2。原子m1与原子m2为同一元素。金属元素M为选自由Al、Ti、Si、Zr、Mg、Nb、Ta、Sn、Ni、V和Cr组成的组中的至少1种金属元素,原子m1的氧化物和原子m2的氧化物的电阻的温度依赖性不同。

[0044] 正极活性物质层中,第2金属氧化物中所含的金属元素M的量相对于第1金属氧化物的除Li之外的金属元素的总量,可以为0.03摩尔%以上且10摩尔%以下,可以为0.05摩尔%以上且1摩尔%以下。通过具有这种元素的均衡性,从而提高基于第2金属氧化物的二次电池的安全性的效果变大。

[0045] 金属元素M优选至少包含Ti。金属元素M可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0046] 金属元素M为Ti时,金属元素M的氧化物可以包含价数彼此不同的3价的Ti原子(Ti^{3+})和4价的Ti原子(Ti^{4+})的氧化物、即Ti_2O_3和TiO_2,也可以进一步含有包含2价的Ti原子的氧化物。为了使电阻的温度依赖性不同的Ti_2O_3和TiO_2存在于正极活性物质层,在发热环境下维持高的电阻,Ti^{3+}与Ti^{4+}的原子数比:Ti^{3+}/Ti^{4+}优选1.3以上且3以下、更优选1.3以上且2以下。因此,正极活性物质层中的金属元素M的氧化物优选TiO_x(x=1.5以上且低于2、优选1.5以上且低于1.8)所示的氧化物。

[0047] 金属元素M为V时,金属元素M的氧化物可以包含价数彼此不同的3价的V原子(V^{3+})和4价的V原子(V^{4+})的氧化物、即V_2O_3和VO_2,也可以进一步含有包含2价和/或5价的V原子的氧化物。为了使电阻的温度依赖性不同的V_2O_3和VO_2存在于正极活性物质层,在发热环境下维持高的电阻,V^{3+}与V^{4+}的原子数比:V^{3+}/V^{4+}优选1.3以上且3以下、更优选1.3以上且2以下。因此,正极活性物质层中的金属元素M的氧化物优选VO_x(x=1.5以上且低于2、优选1.5以上且低于1.8)所示的氧化物。

[0048] 金属元素M的氧化物可以为晶体状态,也可以为非晶状态,进一步也可以为它们的混合状态。

[0049] 金属元素M中所含的原子m1与原子m2的原子数比(例如Ti^{3+}与Ti^{4+}的原子数比:Ti^{3+}/Ti^{4+})可以利用X射线吸收精细结构(XAFS)测定、X射线光电子能谱(XPS)等而求出。

[0050] 将电化学器件解体取出电极,得到透射型电子显微镜(TEM)观察用的活性物质层的薄片试样(厚度100nm左右)。利用TEM观察该试样中的活性物质颗粒。对于该活性物质颗粒,进行基于能量色散型X射线光谱分析(TEM-EDS分析)的元素映射,确认在活性物质颗粒的表面存在有第2金属氧化物。

[0051] 第2金属氧化物的形态没有特别限定。第2金属氧化物可以包含于覆盖正极活性物质(第1金属氧化物)的至少一部分表面的覆膜中,可以以颗粒状附着于第1金属氧化物的表面,可以以颗粒状在正极活性物质层内与第1金属氧化物混合存在。例如,第2金属氧化物可以填充至第1金属氧化物的颗粒之间的间隙中。

[0052] 作为使第2金属氧化物附着于正极活性物质的表面的方法,例如可以举出固相合成法、液相合成法、化学气相沉积法(CVD法)、原子层沉积法(ALD法)、物理气相沉积法(PVD法)等。在能比正极活性物质层内的正极活性物质还低的低温下使第2金属氧化物附着的方面,特别优选ALD法。根据ALD法,可以在170℃以下的气氛下使第2金属氧化物附着于正极活性物质,因此,对所制造的正极的正极活性物质层应用ALD法也可以抑制正极合剂的构成成分在热下发生改性。例如,上述TiO_x和VO_x可以如下生成:在100℃以上且170℃以下、例如约150℃的气氛下、在适当的条件下,使有机Ti化合物或有机V化合物吸附于正极活性物质,进行分解或氧化,从而可以生成。其中,也可以使第2金属氧化物附着于配混于正极合剂前的正极活性物质。该情况下,可以将包含预先附着有第2金属氧化物的正极活性物质的正极浆料涂布于集电体而形成正极活性物质层即可。

[0053] 第2金属氧化物优选包含于覆盖第1金属氧化物的至少一部分表面的覆膜。其中,第1金属氧化物通常为聚集状态的颗粒,是多个一次颗粒汇聚而形成的二次颗粒。第2金属氧化物附着于二次颗粒的至少一部分表面即可。使用2种以上的金属元素M的情况下,金属元素M的氧化物可以混合存在,也可以分别以层状配置。

[0054] 包含以附着于第1金属氧化物(具体地为二次颗粒)的至少一部分表面上的方式形成的第2金属氧化物的覆膜的厚度优选30nm以下、更优选10nm以下。通过使包含第2金属氧化物的覆膜的厚度为上述的范围,从而二次电池在通常使用时包含第2金属氧化物的覆膜不妨碍锂离子的扩散性,短路时等发热时第2金属氧化物维持高电阻,抑制电流。覆膜的厚度可以根据使用了SEM或TEM的活性物质颗粒的截面观察而测量。

[0055] 例如,边参照图2和图3边对进行正极活性物质层32的距离正极集电体31的表面位于任意位置的覆盖活性物质颗粒33的包含第2金属氧化物的覆膜37的厚度T的算法进行说明。方便起见,图3中,仅示出2个具有包含第2金属氧化物的覆膜37的第1金属氧化物(活性物质颗粒)30。

[0056] 将正极活性物质层的厚度设为TA时,从正极活性物质层的距离正极集电体的表面0.25TA的位置至0.75TA的位置的区域内的任意位置处画出的直线中一部分重复,选出10个最大直径为5μm以上的活性物质颗粒(二次颗粒)30。对于各颗粒,测定上述直线与活性物质颗粒33的外缘的1个或2个交点中的包含第2金属氧化物的覆膜的厚度(T11、T12、T13、T14、…)。求出这些最大20个点中的厚度的平均值。算出其平均值后,去掉与得到的平均值差20%以上的数据,再次算出平均值。将该修改后的平均值作为覆膜的厚度T。

[0057] (粘结剂)

[0058] 作为正极的粘结剂,例如使用树脂材料。作为粘结剂,例如可以举出氟树脂、聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、丙烯酸类树脂、乙烯基树脂等。粘结剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0059] (导电剂)

[0060] 作为导电剂,可以举出碳纳米管(CNT)、CNT以外的碳纤维、导电性颗粒(例如炭黑、石墨)等。

[0061] <负极>

[0062] 负极例如包含负极集电体,也可以包含负极活性物质层。负极活性物质层负载于负极集电体的一个或两个表面。

[0063] [负极集电体]

[0064] 作为负极集电体,使用无孔的导电性基板(金属箔等)、多孔性的导电性基板(筛、网、冲孔片等)。作为负极集电体的材质,可以示例不锈钢、镍、镍合金、铜、铜合金等。

[0065] [负极活性物质层]

[0066] 负极活性物质层可以为由负极合剂构成的负极合剂层。负极合剂层为层状或薄膜状。负极合剂包含负极活性物质的颗粒作为必须成分,能包含粘结剂、导电剂、增稠剂等作为任意成分。另外,也可以将锂金属箔或者锂合金箔作为负极活性物质层粘附于负极集电体。

[0067] 负极合剂层例如可以如下形成:将分散介质中分散有包含负极活性物质的颗粒、粘结剂等的负极合剂的负极浆料涂布于负极集电体的表面并干燥,从而可以形成。可以对干燥后的涂膜根据需要进行压延。

[0068] (负极活性物质)

[0069] 负极活性物质包含电化学上吸储和释放锂离子的材料、锂金属、锂合金等。作为电化学上吸储和释放锂离子的材料,使用碳材料、合金系材料等。作为碳材料,例如可以示例石墨、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,可以举出包含至少1种能与锂形成合金的金属的材料,具体而言,可以举出硅、锡、硅合金、锡合金、硅化合物、锡化合物等。

[0070] (粘结剂)

[0071] 作为粘结剂,例如可以使用苯乙烯-丁二烯橡胶,没有特别限定。

[0072] (导电剂)

[0073] 作为导电剂,可以举出碳纳米管(CNT)、CNT以外的碳纤维、导电性颗粒(例如炭黑、石墨)等。

[0074] (增稠剂)

[0075] 作为增稠剂,例如可以举出羧甲基纤维素(CMC)和其改性体(也包含Na盐等盐)、甲基纤维素等纤维素衍生物(纤维素醚等);聚乙烯醇等具有乙酸乙烯酯单元的聚合物的皂化物;聚醚(聚环氧乙烷等聚环氧烷等)等。

[0076] <分隔件>

[0077] 分隔件夹设于正极与负极之间。分隔件的离子透过率高,具备适度的机械强度和绝缘性。作为分隔件,可以举出微多孔薄膜、机织布、无纺布等。分隔件的材质中使用例如聚

丙烯、聚乙烯等聚烯烃。分隔件在至少一个表层部可以具有耐热绝缘层。耐热绝缘层可以包含无机氧化物填料作为主成分(例如80质量%以上),可以包含耐热性树脂作为主成分(例如40质量%以上)。耐热性树脂中可以使用芳香族聚酰胺(芳族聚酰胺)等聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂等。

[0078] <电解质>

[0079] 电解质可以为液态电解质(电解液),也可以为凝胶状电解质,还可以为固体电解质。作为液态电解质(电解液),例如使用锂离子传导性的非水电解质。非水电解质例如包含非水溶剂和溶解于非水溶剂的锂盐。非水电解质中的锂盐的浓度例如为0.5mol/L以上且2mol/L以下。非水电解质可以含有公知的添加剂。

[0080] 凝胶状电解质包含锂盐和基质聚合物、或者包含锂盐、非水溶剂和基质聚合物。作为基质聚合物,例如使用吸收非水溶剂而凝胶化的聚合物材料。作为聚合物材料,可以举出氟树脂、丙烯酸类树脂、聚醚树脂、聚环氧乙烷等。

[0081] 固体电解质可以为无机固体电解质。作为无机固体电解质,例如使用全固体锂离子二次电池等中公知的材料(例如氧化物系固体电解质、硫化物系固体电解质、卤化物系固体电解质等)。

[0082] 作为非水溶剂,例如使用环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯等。作为环状碳酸酯,可以举出碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)、氟碳酸亚乙酯(FEC)等。作为链状碳酸酯,可以举出碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)等。作为环状羧酸酯,可以举出γ-丁内酯(GBL)、γ-戊内酯(GVL)等。非水溶剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0083] 作为锂盐,例如可以举出含氯酸的锂盐($LiClO_4$、$LiAlCl_4$、$LiB_{10}Cl_{10}$等)、含氟酸的锂盐($LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$等)、含氟酸酰亚胺的锂盐($LiN(SO_2F)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$等)、卤化锂(LiCl、LiBr、LiI等)等。锂盐可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0084] <二次电池的结构>

[0085] 作为锂离子二次电池的结构的一例,可以举出正极和负极隔着分隔件卷绕而成的电极组与非水电解质一起收纳于外壳体而得到的结构。但是,不限定于其,也可以应用其他形态的电极组。例如可以为正极与负极隔着分隔件层叠而得到的层叠型的电极组。电池的形态也无限定,例如可以为圆筒型、方型、硬币型、纽扣型、层压型等。

[0086] 以下,边参照图1边对二次电池的结构进行说明。图1为作为本实施方式的一例的圆筒形的非水系二次电池10的纵剖视图。但是,本公开不限定于以下的构成。

[0087] 二次电池10具备:电极组18、电解液(未作图示)和收纳它们的有底圆筒形的电池罐22。借助垫片21,封口体11嵌紧固定于电池罐22的开口部。由此,电池内部被密闭。封口体11具备:阀体12、金属板13、和夹设于阀体12与金属板13之间的环状的绝缘构件14。阀体12与金属板13在各自的中心部彼此被连接。从正极板15导出的正极引线15a连接于金属板13。由此,阀体12作为正极的外部端子发挥功能。从负极板16导出的负极引线16a连接于电池罐22的底部内表面。在电池罐22的开口端的附近形成有环状槽部22a。在电极组18的一个端面与环状槽部22a之间配置有第1绝缘板23。在电极组18的另一个端面与电池罐22的底部之间配置有第2绝缘板24。电极组18通过将正极板15与负极板16隔着分隔件17卷绕而形成。

[0088] <正极的制造方法>

[0089] 如以下制造本公开的实施方式的锂离子二次电池的正极。该电池中,第2金属氧化物附着于第1金属氧化物的至少一部分表面。

[0090] 形成正极活性物质层的工序具备如下工序:负载工序,使第1金属氧化物(活性物质颗粒)负载于正极集电体的表面,形成前体层;压延工序,对前体层进行压延;和,覆膜形成工序,使活性物质颗粒暴露于包含第2金属氧化物中所含的金属元素M的气相,以覆盖活性物质颗粒的至少一部分表面的方式形成包含第2金属氧化物的覆膜。压延工序和覆膜形成工序的顺序没有特别限定。可以在进行压延工序后进行覆膜形成工序,也可以在进行覆膜形成工序后进行压延工序。以下,对形成正极活性物质层的工序,根据后者的例子进一步进行说明。

[0091] (I)负载工序(S1)

[0092] 前体层可以通过将分散介质中分散有正极合剂的构成成分的正极浆料涂布于正极集电体的表面并干燥而形成。正极合剂包含正极活性物质的颗粒作为必须成分,能包含粘结剂、增稠剂等作为任意成分。

[0093] 作为分散介质,没有特别限制,例如可以示例水、乙醇等醇、四氢呋喃等醚、二甲基甲酰胺等酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、或它们的混合溶剂等。

[0094] (II)覆膜形成工序(S2)

[0095] 接着,使负载于正极集电体的活性物质颗粒、即前体层暴露于包含金属元素M的气相。由此,在活性物质颗粒的至少一部分表面形成包含金属元素M的氧化物(第2金属氧化物)的覆膜。形成包含第2金属氧化物的覆膜时,前体层的正极活性物质的密度优选2.2g/cm^3以上且3.2g/cm^3以下、更优选2.5g/cm^3以上且3.0g/cm^3以下。

[0096] 作为气相法,例如可以举出CVD法、ALD法、PVD法等。在较低温下能够形成氧化物覆膜的方面,特别优选ALD法。根据ALD法,在200℃以下(进一步170℃以下或150℃以下)的气氛下,能够形成包含第2金属氧化物的覆膜。

[0097] ALD法中,向配置有对象物(此处为前体层)的反应室中交替地供给气化了的前体(原料气体)和氧化剂。由此,在活性物质颗粒的表面形成包含第2金属氧化物的覆膜。

[0098] ALD法中,自限(Self-limiting)作用发挥功能,因此,金属元素M以原子层单元沉积在对象物的表面。ALD法中,根据将原料气体的供给(脉冲)→原料气体的排气(吹扫)→氧化剂的供给(脉冲)→氧化剂的排气(吹扫)作为1次循环的循环次数,来控制包含第2金属氧化物的覆膜的整体厚度。

[0099] 前体为包含金属元素M的有机金属化合物。作为前体,可以使用以往ALD法中使用的各种有机金属化合物。

[0100] 金属元素M为Ti时,作为包含Ti的前体,例如可以举出双(叔丁基环戊二烯基)二氯化钛(IV)($C_{18}H_{26}Cl_2Ti$)、四(二甲基氨基)钛(IV)($[(CH_3)_2N]_4Ti$、TDMAT)、四(二乙基氨基)钛(IV)($[(C_2H_5)_2N]_4Ti$)、四(乙基甲基氨基)钛(IV)($Ti[N(C_2H_5)(CH_3)]_4$)、(二异丙醇-双(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷二酸钛(IV)($Ti[OCC(CH_3)_3CHCOC(CH_3)_3]_2(OC_3H_7)_2$)、四氯化钛($TiCl_4$)、异丙醇钛(IV)($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$)、乙醇钛(IV)($Ti[O(C_2H_5)]_4$)。作为包含Al的前体,例如可以举出三甲基铝($(CH_3)_3Al$、TMA)。

[0101] 原料气体可以包含多种前体。可以同时或者依次向反应室供给不同种类的前体。

或者,可以根据每次循环来改变原料气体中所含的前体的种类。

[0102] 作为氧化剂,可以使用以往ALD法中使用的氧化剂,例如可以举出水、氧、臭氧等。氧化剂可以作为以氧化剂为原料的等离子体向反应室供给。

[0103] 只要形成包含第2金属氧化物的覆膜即可,对ALD法的条件没有特别限定。包含前体或氧化剂的气氛的温度可以为10℃以上且200℃以下,可以为25℃以上且200℃以下,可以为100℃以上且200℃以下,可以为120℃以上且200℃以下,可以为120℃以上且170℃以下,可以为120℃以上且150℃以下。从同样的观点出发,处理中的反应室的压力可以为1×10^{-5}Pa以上且1×10^{5}Pa以下,可以为1×10^{-4}Pa以上且1×10^{4}Pa以下。

[0104] 反应室内的包含前体或氧化剂的气氛的温度为10℃以上且200℃以下(例如120℃以上且200℃以下或120℃以上且170℃以下),处理中的反应室的压力为1×10^{-5}Pa以上且1×10^{5}Pa以下时,原料气体的脉冲时间可以为0.01秒以上,可以为0.05秒以上。原料气体的脉冲时间可以为5秒以下,可以为3秒以下。

[0105] 进行了上述负载工序S1和覆膜形成工序S2后,可以进一步进行负载工序S1。例如,可以形成如下正极活性物质层:其以靠近正极集电体的方式配置含有具有包含第2金属氧化物的覆膜的活性物质颗粒的第1正极合剂层,在第1正极合剂层上配置含有不具有包含第2金属氧化物的覆膜的活性物质颗粒的第2正极合剂层。另外,之后,进而,可以进行覆膜形成工序S2。

[0106] (III)压延工序(S3)

[0107] 可以对活性物质颗粒的表面上形成有包含第2金属氧化物的覆膜的前体层(即、正极活性物质层)进行压延。压延的条件没有特别限定,可以以正极活性物质层成为规定的厚度或者密度的方式适宜设定即可。正极活性物质层的正极活性物质的密度例如优选2.5g/cm^3以上4.0g/cm^3以下,可以为3.3g/cm^3以上且3.7g/cm^3以下。

[0108] 需要说明的是,上述中,针对对负载于正极集电体的活性物质颗粒形成包含第2金属氧化物的覆膜的方法进行说明,但通过将含有形成有包含第2金属氧化物的覆膜的活性物质颗粒的正极浆料涂布于正极集电体的表面等,从而也可以得到具有本公开的正极材料的二次电池用正极。

[0109] 由包含第2金属氧化物的覆膜覆盖的活性物质颗粒可以根据固相合成法、液相合成法、化学气相生长法(CVD法)、原子层沉积法(ALD法)、物理气相生长法(PVD法)等而制作。

[0110] 以下,基于实施例和比较例,对本公开具体进行说明,但本公开不限定于以下的实施例。

[0111] 《实施例1》

[0112] [正极的制作]

[0113] 构成活性物质颗粒的正极活性物质(第1金属氧化物)中,使用具有层状岩盐型的晶体结构、且包含锂和Ni的复合氧化物N($LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O_2$)。根据激光衍射散射法测得的活性物质颗粒的体积基准的粒度分布中的中值粒径D1为13μm。作为正极集电体,准备厚度15μm的铝箔。

[0114] 在以95:2.5:2.5的质量比包含活性物质颗粒(D1=13μm)与乙炔黑与聚偏二氟乙烯(PVDF)的正极合剂中添加NMP并搅拌,制备正极浆料。

[0115] (I)负载工序(S1)

[0116] 在作为正极集电体的铝箔的表面涂布正极浆料,使涂膜干燥,在铝箔的两面形成正极活性物质层的前体层。

[0117] (II)覆膜形成工序(S2)

[0118] 将正极集电体与前体层的层叠体(正极前体)收纳于规定的反应室,根据ALD法,按照下述步骤,由包含第2金属氧化物的覆膜来覆盖前体层内的活性物质颗粒的一部分表面。

[0119] 使成为Ti的供给源的前体即四(二甲基氨基)钛(IV)(TDMAT)气化并供给至收纳有正极前体的反应室。脉冲时间设为0.1秒。反应室中的包含前体的气氛的温度控制为150℃、压力控制为260Pa。30秒后,由前体的单分子层覆盖正极前体的表面,用氮气吹扫多余的前体。

[0120] 接着,使氧化剂(H_2O)气化并供给至收纳有正极前体的反应室。脉冲时间设为0.015秒。包含氧化剂的气氛的温度控制为150℃、压力控制为260Pa。30秒后,用氮气吹扫多余的氧化剂。

[0121] 重复由前体的供给、吹扫、氧化剂的供给、吹扫构成的一系列的操作(ALD循环)60次,由此,形成包含Ti的氧化物覆膜作为包含第2金属氧化物的覆膜。

[0122] 用SEM、XAFS和XPS对氧化物覆膜进行分析。氧化物覆膜的平均厚度为3nm。氧化物覆膜包含Ti,Ti^{3+}与Ti^{4+}的原子数比:Ti^{3+}/Ti^{4+}为1.34。另外,氧化物TiO_x的x为1.71。XPS解析如下进行:将表面污染碳的内核1s能谱的峰确定为284.6eV,在经带电校正的基础上用氧1s光谱进行。使用高斯函数作为拟合函数的峰拟合中,以530.4eV、530.8eV为中心的峰分别对应于4价的钛、3价的钛,利用其面积比算出平均钛价数。

[0123] (III)压延工序(S3)

[0124] 接着,对活性物质颗粒的表面形成有包含第2金属氧化物的覆膜的前体层(即正极活性物质层)进行压延,调整压延后的正极活性物质层的正极活性物质的密度使其成为3.6g/cm^3。压延后的正极整体的厚度为160μm。

[0125] [负极的制作]

[0126] 在以96:2:2的质量比包含作为负极活性物质的石墨、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)和苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)的负极合剂中,添加水并搅拌,制备负极浆料。接着,在作为负极集电体的铜箔的表面涂布负极浆料,使涂膜干燥后进行压延,在铜箔的两面形成负极活性物质层。以负极活性物质层的负极活性物质的密度成为1.6g/cm^3的方式进行调整。负极整体的厚度为170μm。

[0127] [非水电解质的制备]

[0128] 使$LiPF_6$以1.0mol/L浓度溶解于以3:7的体积比包含碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶剂中,制备非水电解质。

[0129] [二次电池的制作]

[0130] 在各电极上分别安装极耳,以极耳位于最外周部的方式隔着分隔件将正极和负极以螺旋状卷绕,从而制作电极组。将电极组嵌入至铝层压薄膜制的外壳体内,在105℃下进行真空干燥2小时后,注入电解液,密封外壳体的开口部,得到二次电池A1。

[0131] 《比较例1》

[0132] 未进行氧化物覆膜的形成,除此之外,与实施例1同样地制作正极和二次电池B1。

[0133] 《比较例2》

[0134] 覆膜形成工序S2中,在200℃下重复ALD循环20次,除此之外,与实施例1同样地制作正极和二次电池B2。氧化物覆膜的平均厚度为1nm。氧化物覆膜包含Ti,形成覆膜的氧化物TiO_x的x为2。Ti仅包含Ti^{4+},不含Ti^{3+}。

[0135] 《比较例3》

[0136] 覆膜形成工序S2中,在200℃下重复ALD循环60次,除此之外,与实施例1同样地制作正极和二次电池B3。氧化物覆膜的平均厚度为3nm。氧化物覆膜包含Ti,形成覆膜的氧化物TiO_x的x为2。Ti仅包含Ti^{4+},不含Ti^{3+}。

[0137] 《比较例4》

[0138] 覆膜形成工序S2中,在200℃下重复ALD循环100次,除此之外,与实施例1同样地制作正极和二次电池B4。氧化物覆膜的平均厚度为5nm。氧化物覆膜包含Ti,形成覆膜的氧化物TiO_x的x为2。Ti仅包含Ti^{4+},不含Ti^{3+}。

[0139] [评价]

[0140] 对于实施例和比较例中得到的二次电池,如下述进行钉刺试验,进行评价。将结果示于表1。

[0141] (钉刺试验)

[0142] (a)在25℃的环境下,以0.3C的恒定电流对电池进行充电直至电池电压成为4.2V,之后,接着进行恒定电压充电直至电流值成为0.05C。

[0143] (b)在25℃的环境下,使圆钉(直径2.7mm)的前端与(a)中充电的电池的中央部接触,以1mm/秒的速度穿刺,刚刚检测到内部短路所导致的电池电压降低(Δ50mV)后,停止圆钉的穿刺。测定电池发生短路1分钟后的电池的表面温度。

[0144] [表1]

[0145]

电池	氧化物覆膜			表面温度
	膜厚(nm)	Ti^{3+}/Ti^{4+}	TiOx	(℃)
A1	3	1.34	$TiO_{1.71}$	37
B1	0	-	-	80
B2	1	0	TiO_2	53
B3	3	0	TiO_2	51
B4	5	0	TiO_2	52

[0146] 根据表1,在150℃下形成氧化物覆膜的电池A1中,与未形成氧化物覆膜的电池B1相比,表面温度降低至1/2以下。另外,在200℃下形成氧化物覆膜的电池B2~B4中,与电池A1相比,达到表面温度变高。

[0147] 电池B2~B4如下:氧化物覆膜中不含Ti_2O_3,仅存在有TiO_2。认为,电池A1中,在氧化物覆膜中包含大量在高温下电阻也高的Ti_2O_3而多于TiO_2,因此,与其他电池相比,电池A1表面温度降低。可知,根据包含电阻不同的TiO_2和Ti_2O_3的氧化物覆膜,在发热后也维持了活性物质颗粒的电阻。

[0148] 产业上的可利用性

[0149] 本公开的二次电池用正极和包含其的二次电池在移动体通信设备、便携式电子设备、电动汽车等的主电源中是有用的。

[0150] 涉及目前的优选的实施方式,对本发明进行了说明,但不限定性解释这样的公开。

各种变形和改变通过阅读上述公开而对于属于本发明的技术领域中的本领域技术人员来说应是毫无疑问的。因此,所附的权利要求书在不脱离本发明的主旨精神和范围的情况下应解释为包括全部变形和改变。

[0151] 附图标记说明

[0152] 10 二次电池

[0153] 11 封口体

[0154] 12 阀体

[0155] 13 金属板

[0156] 14 绝缘构件

[0157] 15 正极板

[0158] 15a 正极引线

[0159] 16 负极板

[0160] 16a 负极引线

[0161] 17 分隔件

[0162] 18 电极组

[0163] 21 垫片

[0164] 22 电池罐

[0165] 22a 槽部

[0166] 23第1绝缘板

[0167] 24第2绝缘板

[0168] 31 正极集电体

[0169] 32 正极活性物质层

[0170] 30具有氧化物覆膜的活性物质颗粒

[0171] 33 活性物质颗粒

[0172] 37 氧化物覆膜。

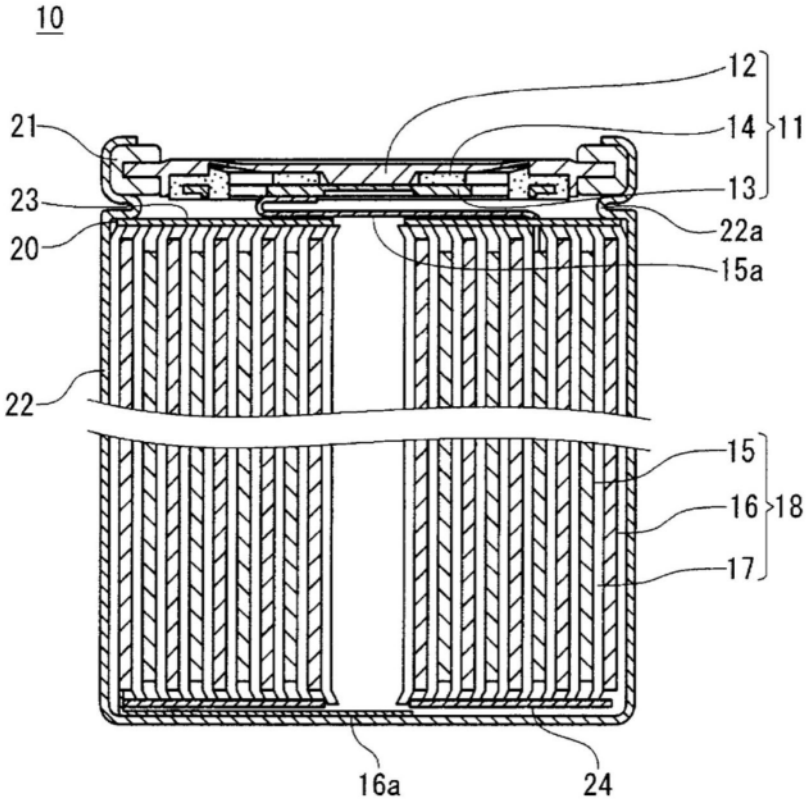


图1

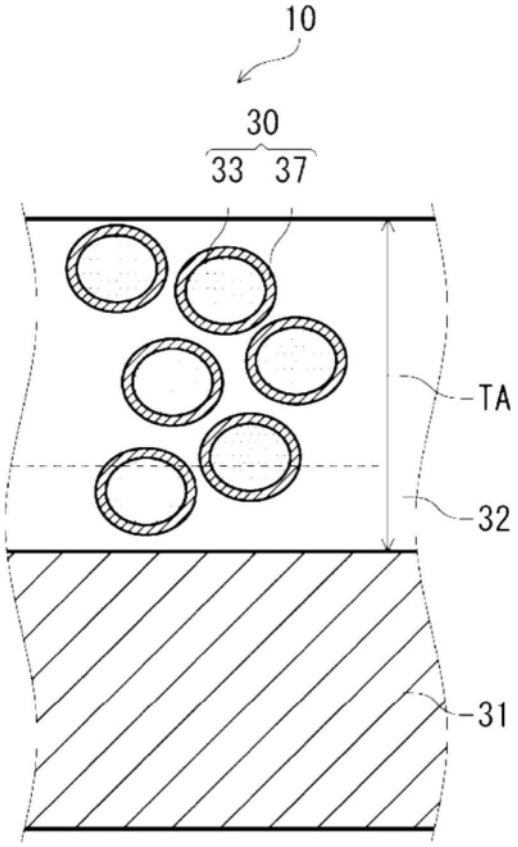


图2

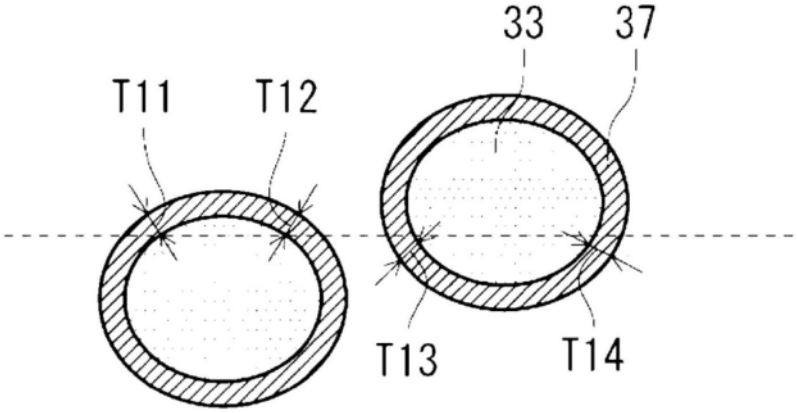


图3