

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102696138 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 26

(21) 申请号 201080045341. 0

代理人 段承恩 田欣

(22) 申请日 2010. 09. 14

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01M 4/58(2006. 01)

236469/2009 2009. 10. 13 JP

C01B 25/45(2006. 01)

C01G 53/00(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

H01M 4/136(2006. 01)

2012. 04. 09

H01M 4/36(2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

H01M 4/505(2006. 01)

PCT/JP2010/065832 2010. 09. 14

H01M 4/525(2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

H01M 10/0566(2006. 01)

W02011/046000 JA 2011. 04. 21

(71) 申请人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 原富太郎 辻子曜 汤浅幸惠

今峰崇仁 佐佐木严 伊藤勇一

竹内要二 蛭田修 奥田匠昭

水谷守 佐和田博

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 3 页

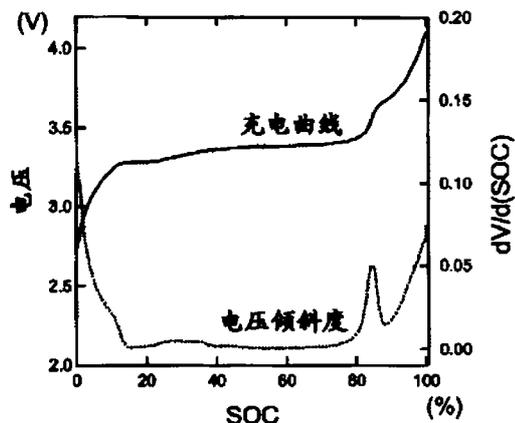
(54) 发明名称

非水电解液型锂离子二次电池

(57) 摘要

本发明提供作为正极活性物质使用两相共存型化合物的、耐久性优异的锂离子二次电池。该锂离子二次电池具有电极体和非水电解液,所述电极体具有含有正极活性物质的正极和含有负极活性物质的负极,所述非水电解液是在有机溶剂中含有锂盐的非水电解液。所述正极活性物质以含有锂的两相共存型化合物作为主体,同时还含有由层状结构的锂过渡金属氧化物形成的粒子,所述层状锂过渡金属氧化物粒子的平均粒径为 2 μm 以下,并且在所述正极活性物质中的含有比例为 5 质量% 以下。

CN 102696138 A



1. 一种锂离子二次电池,是具有电极体和非水电解液的锂离子二次电池,所述电极体具有含有正极活性物质的正极和含有负极活性物质的负极,所述非水电解液是在有机溶剂中含有锂盐的非水电解液,该锂离子二次电池的特征在于,

所述正极活性物质以含有锂的两相共存型化合物为主体,并且还含有由层状结构的锂过渡金属氧化物形成的粒子,

其中,所述层状锂过渡金属氧化物粒子,平均粒径为  $2\mu\text{m}$  以下,并且在所述正极活性物质中的含有比例为 5 质量%以下。

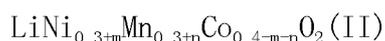
2. 如权利要求 1 所述的锂离子二次电池,其中,所述两相共存型化合物是以下通式 (I) 所示的橄榄石型化合物:



式中, M 是选自 Mn、Mg、Ni、Co、Cu、Zn、Ge、Cr、V、Nb、Mo、Ti、Ga 中的至少一种; Z 是 P 或 Si; x 满足  $0.05 \leq x \leq 1.2$ ; y 满足  $0 \leq y \leq 0.5$ 。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的锂离子二次电池,其中,在  $20^\circ\text{C}$  下以 0.2C 的恒定电流从 SOC0% 充电至 SOC100% 的电压倾斜度测定试验中,在 SOC50%~100% 的区域 SOC- 电压曲线的微分值  $dV/d(\text{SOC})$  保持在 0.125 以下。

4. 如权利要求 1~3 的任一项所述的锂离子二次电池,其中,所述层状锂过渡金属氧化物粒子具有以下通式 (II) 所示的组成:



式中, m 满足  $0 \leq m \leq 0.4$ ; n 满足  $0 \leq n \leq 0.4$ 。

5. 一种车辆,其具有权利要求 1~4 的任一项所述的锂离子二次电池。

## 非水电解液型锂离子二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及使用两相共存型正极活性物质的锂离子二次电池。

[0002] 需说明的是,本申请基于 2009 年 10 月 13 日提出的日本专利申请第 2009-236469 号要求享有优先权,并将该申请的全部内容作为参考并入到本说明书中。

### 背景技术

[0003] 锂离子二次电池包含能够可逆性吸藏和释放锂离子的正负电极和介于这两电极间的电解质,通过使该电解质中的锂离子在两电极间穿梭来进行充放电。由于重量轻且能量密度高,所以作为各种便携设备的电源普及开。此外,还期待将其用于混合动力车辆、电动汽车等需要大容量电源的领域,从而要求进一步提高安全性和耐久性。作为涉及提高锂离子二次电池的各种性能的技术文献,可以列举出专利文献 1 ~ 2。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1 :日本国专利申请公开 2007-317534 号公报

[0007] 专利文献 2 :日本国专利申请公开 2008-34218 号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 但作为牵及电池的安全性提高的正极活性物质,橄榄石型化合物、LISICON 型化合物(有时也被称作 NASICON 型化合物。)等两相共存型化合物(例如  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  等)受到人们关注。这些化合物中,氧元素在多阴离子化合物中以牢固共价键合的状态存在,与以往一般的正极活性物质即锂过渡金属复合氧化物(钴酸锂等)相比,氧气的产生困难,所以作为安全性更优异的正极材料备受期待。因此对于使用两相共存型化合物作为正极活性物质的锂离子二次电池(下文中有时简称为“两相共存型锂离子二次电池”。)来讲,需要更高性能的电池。例如如果能够提供耐久试验的性能(充放电循环特性等)的降低得到抑制的两相共存型锂离子二次电池,则是有益的。

[0010] 本发明的目的之一是,提供作为正极活性物质使用两相共存型化合物、并且具有优异耐久性的锂离子二次电池。

[0011] 解决课题的方案

[0012] 本发明人发现了在对两相共存型锂离子二次电池进行车辆用级别的耐久试验时,与小型机器用级别的耐久试验相比、有时性能(充放电循环特性等)显著劣化。于是,关注于两相共存型锂离子二次电池有时在充电末期电压急剧上升,发现了通过使上述充电末期的电压上升变缓和,可以提高耐久性,从而完成本发明。

[0013] 本发明提供了一种锂离子二次电池,其具有电极体和非水电解液,所述电极体具有含有正极活性物质的正极和含有负极活性物质的负极,所述非水电解液是在有机溶剂中含有锂盐的非水电解液,所述正极活性物质以含有锂的两相共存型化合物作为主体,同时

还含有由层状结构的锂过渡金属氧化物形成的粒子,上述层状锂过渡金属氧化物(下文中也称作“层状锂氧化物”。)的粒子的平均粒径为 $2\mu\text{m}$ 以下,并且上述正极活性物质中的含有比例为5质量%以下。需说明的是,两相共存型化合物是指能够可逆性吸藏和释放锂离子,并且在同一结晶结构内同时稳定存在含有锂离子的相和不含锂离子的相的化合物。

[0014] 通过这样向作为正极活性物质的两相共存型化合物中添加层状锂氧化物,可以使充电后期(SOC(充电状态)为50~100%的区域;典型的是、SOC为75~100%的充电末期)的电压上升变得缓和,电池的劣化得到抑制。由此以来,即使反复在严酷的条件下进行充放电循环,也可以保持高水平的容量(放电容量)。因此,采取该方案可以提供具有能够应对车辆用以及其它伴有严酷使用条件的用途的耐久性(充放电循环特性等)的锂离子二次电池。

[0015] 本文公开的锂离子二次电池的优选一方案中,上述两相共存型化合物是通式(I): $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{ZO}_4$ 所示的橄榄石型化合物(具有橄榄石型的结晶结构的化合物)。上述式(I)中、M是选自Mn、Mg、Ni、Co、Cu、Zn、Ge、Cr、V、Nb、Mo、Ti、Ga中的至少一种。Z满足P或Si。x满足 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 。此外,y满足 $0 \leq y \leq 0.5$ 。这样的含有金属价格便宜的铁元素的正极活性物质,惠及成本降低,所以优选。

[0016] 在另一优选方案中,上述电池具有以下特性:在上述温度 $20^\circ\text{C}$ 下以0.2C的恒定电流从SOC0%充电至SOC100%的电压倾斜度测定试验中,在SOC50%~100%的区域SOC-电压曲线的微分值 $dV/d(\text{SOC})$ 保持在0.125以下。具有该特性的两相共存型锂离子二次电池,在充电末期的电压上升更妥当地变缓和,实现了更优异的耐久性。

[0017] 在另一优选方案中,上述层状锂过渡金属氧化物粒子具有通式(II): $\text{LiNi}_{0.3+m}\text{Mn}_{0.3+n}\text{Co}_{0.4-m-n}\text{O}_2$ 所示的组成。上述式(II)中、m满足 $0 \leq m \leq 0.4$ 。此外,n满足 $0 \leq n \leq 0.4$ 。该三元素系复合氧化物制造成本比钴酸锂、镍酸锂低,所以可以更价格低廉地提供具有优异的充放电循环特性的锂离子二次电池。

[0018] 此外,本文公开的锂离子二次电池,通过作为正极活性物质,同时使用上述两相共存型化合物和上述层状锂氧化物,显示出可以耐受在严酷条件下的充放电循环(例如急速充放电等)的优异耐久性,所以适合作为车载用电池。因此,本发明,作为另一侧面提供了具有本文公开的锂离子二次电池的车辆。

## 附图说明

[0019] 图1是一实施方式所涉及的电池的示意立体图。

[0020] 图2是显示构成一实施方式所涉及的电池的正负极和隔膜的示意平面图。

[0021] 图3是图1的III-III线截面图。

[0022] 图4是例5所涉及的电池的充电曲线和电压倾斜度的图。

[0023] 图5是例9所涉及的电池的充电曲线和电压倾斜度的图。

[0024] 图6是显示具有本发明的锂离子二次电池的车辆(汽车)的示意侧视图

## 具体实施方式

[0025] 下面对本发明的优选实施方式予以说明。需说明的是,关于虽然是实施本发明所必需的事项、但在本说明书中没有特别提及的事项,可以理解成是本领域的技术人员可基

于本领域的现有技术进行设计的事项。本发明可基于本说明书所公开的内容和本领域的技术常识进行实施。

[0026] 本文公开的技术适合用于具有含有能够可逆性吸藏和释放锂的两相共存型化合物作为正极活性物质的正极的锂离子二次电池。该二次电池的外形可以根据用途来适当变化,没有特殊限定,可以是例如长方体状、扁平形状、圆筒状等外形。此外,含有上述正极的电极体的形状,可以按照上述二次电池的形状等而有所变化,没有特殊限定。优选采用例如将片状的正极和负极与片状的隔膜一起卷绕而成的电极体。

[0027] 下面针对具有该卷绕电极体的锂离子二次电池的一实施方式,参照图 1 ~ 3 所示的示意图来更具体地说明本发明,但本发明的适用对象不受该电池限定。如图所示,本实施方式涉及的锂离子二次电池 100 具有金属制(树脂制或层合膜制也合适。)的壳体 12。在该壳体 12 中装有卷绕电极体 20,该卷绕电极体 20 是通过将长条状的正极片 30、隔膜 50A、负极片 40 和隔膜 50B 按照该顺序层叠,然后卷绕成扁平形状而构建成的。

[0028] 正极片 30 可以通过例如将正极混合剂涂布到正极集电体 32 的至少一面(优选为两面)上并使其干燥,形成正极混合剂层 35,从而制作。作为上述正极混合剂可以使用将正极活性物质、根据需要与导电剂、粘合剂等一起、分散在合适的溶剂中而得到的糊状或浆液状的组合物。

[0029] 作为正极集电体 32,使用由导电性良好的金属材料制成的导电性部件。可以使用例如铝或以铝为主成分的合金。正极集电体的形状可以根据锂离子二次电池的形状等而有所不同,没有特殊限定,可以是棒状、板状、片状、箔状、网状等各种形态。本实施方式适合采用片状的正极集电体。

[0030] 上述正极活性物质,主体为能够可逆性吸藏和释放锂的两相共存型化合物。例如可以含有选自橄榄石型化合物、LISICON 型化合物等中的一种、或两种以上。其中优选使用下面通式 (I) 所示的橄榄石型化合物。



[0032] 上述式 (I) 中、M 是选自 Mn、Mg、Ni、Co、Cu、Zn、Ge、Cr、V、Nb、Mo、Ti、Ga 中的至少一种。Z 是 P 或 Si。x 满足  $0.05 \leq x \leq 1.2$ 。此外,y 满足  $0 \leq y \leq 0.5$ 。作为该橄榄石型化合物的具体例,可以列举出  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  等。作为特别优选例,可以列举出  $\text{LiFePO}_4$ 。此外,作为 LISICON 型化合物,可以列举出  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$  等。

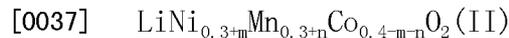
[0033] 作为这些两相共存型化合物,可以将例如通过现有公知的方法制造或提供来的产品以原样直接使用。优选使用例如调整成平均粒径为  $0.2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  程度的粉末状物。

[0034] 上述正极活性物质中所占的上述两相共存型化合物的配合量,约为 95 质量%以上。该配合量优选为约 97 质量%以上、更优选为约 98 质量%以上。

[0035] 上述正极活性物质,除了上述两相共存型化合物以外,还含有一种或两种以上能够可逆性吸藏和释放锂、并且具有层状结构的各种锂过渡金属氧化物(层状锂氧化物)。该层状锂氧化物,可以使用例如一般的锂离子二次电池的正极中使用的层状结构的各种锂过渡金属氧化物。作为上述层状锂氧化物可以列举出,作为其过渡金属、至少含有镍的氧化物(含有镍的锂复合氧化物)、至少含有钴的氧化物、至少含有锰的氧化物等。

[0036] 作为层状结构的锂过渡金属氧化物的一优选例,可以列举出含有镍的锂复合氧化

物（下文中也称作“层状 LiNi 氧化物”。）。该层状 LiNi 氧化物，除了含有 Li 和 Ni 以外，还可以含有一种或两种以上的金属元素（即，锂和镍以外的过渡金属元素和 / 或典型金属元素）。例如除了 Li 和 Ni 以外，还含有选自 Mn、Co、Mg、Al 中的一种或两种以上。优选过渡金属元素中的主成分是 Ni、或作为过渡金属元素以大致同等的比例含有 Ni、和其它的一种或两种以上的过渡金属元素（例如 Mn 和 Co）。作为特别优选的层状 LiNi 氧化物，可以列举出下述通式 (II) 所示的氧化物：



[0038] 上述式 (II) 中、m 满足  $0 \leq m \leq 0.4$ ，n 满足  $0 \leq n \leq 0.4$ 。作为优选例，可以列举出大致以相同程度的比例含有 Ni、Mn 和 Co 的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  等。

[0039] 作为本文公开的锂离子二次电池的正极中使用的层状锂氧化物，可以使用平均粒径  $2 \mu\text{m}$  以下的粒子状物。上述层状锂氧化物粒子的优选平均粒径为  $1.5 \mu\text{m}$  以下，例如优选使用  $1 \mu\text{m}$  左右或更小的。对平均粒径的下限没有特殊限定，但通常优选使用平均粒径  $0.1 \mu\text{m}$  以上的层状锂氧化物粒子。

[0040] 上述正极活性物质中所占的层状锂氧化物的配合量为约 5 质量% 以下。该配合量优选为 3 质量% 以下，更优选为 2 质量% 以下，还可以为 1 质量% 左右或更少。如果过多，则容易破坏作为正极活性物质的主体使用两相共存型化合物的优点。对层状锂氧化物的配合量的下限没有特殊限定，但通常优选为 0.1 质量% 以上。如果配合量过少，则难以发挥出充分的电压上升缓和效果。例如在作为两相共存型化合物使用  $\text{LiFePO}_4$ 、作为层状锂氧化物使用  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  的情形，可以在上述范围适当选择配合量。

[0041] 在一优选方案中，将层状锂氧化物粒子的平均粒径和配合量设定成可以得到满足后述的优选  $dV/d(\text{SOC})$  的电池。在采用该构造时，可以通过将两相共存型化合物和少量的层状锂氧化物粒子一起使用，有效缓和充电末期的电压急剧上升。由此提高电池的耐久性。这里，在使用一般尺寸（典型的是  $10 \mu\text{m}$  左右或更大）的层状锂氧化物粒子的情形，如果该层状锂氧化物粒子的使用量增多，则容易使作为活性物质使用两相共存型化合物的优点（充放电时的电压恒定性、安全性提高等）受到破坏。另一方面，如果使层状锂氧化物粒子的使用量变少，则难以充分发挥使电压急剧上升得到缓和的效果。在采用本发明的构造时，通过使用平均粒径小的层状锂氧化物粒子，即使少量添加，也可以得到充分的电压上升缓和效果。因此，可以更好的发挥使用两相共存型化合物作为正极活性物质的优点，同时提高电池的耐久性。

[0042] 本文公开的锂离子二次电池，作为正极活性物质含有两相共存型化合物和层状锂氧化物粒子，通过该构造，在充电时、电压在充电后期的中途左右（例如 SOC80%）阶段性缓缓上升，在该充电曲线（显示相对于 SOC 的变化、电压的推移变化的图）中出现了表现出充电后期的中途左右电压缓缓上升的“肩”（例如如图 4 中的充电曲线的 SOC85% 左右的部分）。更具体地说，本文公开的锂离子二次电池具有以下特性：在充电后期，上述充电曲线的微分值  $dV/d(\text{SOC})$ （下文中也称作“电压倾斜度”。）为 0.125 以下（单位为“V/%”。在其它位置也一样。）（进而为 0.10 以下）。具有该特性的锂离子二次电池，可通过使充电末期的电压上升缓和，抑制容量劣化。

[0043] 本文公开的技术，作为另一侧面还包括以下锂离子二次电池：其具有含有以含有锂的两相共存型化合物为主体的正极活性物质的正极；并且在温度  $20^\circ\text{C}$  下以 0.2C 的恒

定电流从 SOC0% 充电至 SOC100% 的电压倾斜度测定试验中, 显示随着 SOC 的提高、电压变化的充电曲线的微分值  $dV/d(SOC)$  在 SOC50% ~ 100% 的区域为 0.125 (V/% ) 以下。上述微分值优选为 0.10 以下。特别是在充电末期 (SOC100% 附近 ; 例如 SOC80% 以上的区域) 中, 优选以上述微分值为 0.125 以下 ( 更优选为 0.10 以下) 而构建。具有该充电特性的两相共存型锂离子二次电池, 充电末期的电压急剧上升得到缓和, 从而具有更优异的耐久性。

[0044] 因此, 作为能够赋予这种特性的技术的优选使用对象, 在不合层状锂氧化物粒子的构造中, 可以列举出上述微分值 ( 典型的是在 SOC100% 附近) 大于 0.125 的两相共存型锂离子二次电池。该二次电池采用例如含有上述那样的层状锂氧化物粒子的正极活性物质而构成, 这对于降低充电末期的  $dV/d(SOC)$  特别有意义。该构造的两相共存型锂离子二次电池, 在上述电压倾斜度测定试验中, 电压从充电后期的中途 ( 例如 SOC80% ) 左右阶段性地缓缓上升, 在充电曲线中出现了表现出该电压缓缓上升的“肩” ( 例如图 4 中的充电曲线的 SOC85% 左右的部分)。通过这样, 能够成为即使在充电后期 ( 即, 从 SOC50% 到 SOC100% 的区域), 上述微分值也被控制在 0.125 以下 ( 优选为 0.10 以下) 的电池。

[0045] 需说明的是, 作为防止充电末期的电压急剧上升、保护电池的方法, 还可以考虑例如, 一并使用在电压达到规定的上限值时使充电自动结束的装置。但即使在装入了这种系统的情形, 当两相共存型锂离子二次电池那样的充电末期的电压上升变得急剧时, 即使充电自动结束, 有时在这之前的瞬间电压倾斜度也变得过大, 部分性出现过充电区域等现象, 电池会显著劣化。因此即使在并用这种系统使用两相共存型锂离子二次电池的情形, 也希望充电末期的电压上升缓和。

[0046] 此外, 在使用这种电池的保护系统的情形, 为了在达到规定的电压值、充电自动结束之前, 能够充入更多的电, 希望在上述充电曲线中出现上述“肩”的 SOC 的级别尽量高 ( 即, 更接近 SOC100% ), 使在电压几乎平坦的情况下 ( 即, 电压倾斜度几乎为零的状态) 进行充电的 SOC 区域持续更长。例如通过使用平均粒径较小 ( 例如亚微米级别 ( 小于  $1\mu m$  ) ) 的层状锂氧化物, 可以提高电压上升缓和效果效率, 即使是以更少的配合量 ( 优选为小于 1 质量%、例如 0.4 质量% 左右), 也可以实现优异的耐久性, 并且增加可充入的电量。

[0047] 作为可以在上述正极混合剂中含有的导电剂, 优选使用碳粉末、碳纤维等的导电性粉末材料。作为碳粉末, 优选各种碳黑例如乙炔黑、炉碳黑、科琴碳黑、石墨粉末等。导电剂, 既可以单独使用仅 1 种, 也可以两种以上组合使用。正极混合剂中含有的导电剂的量, 只要按照正极活性物质的种类和量来适当选择即可。

[0048] 不使用导电剂或与导电剂一起并用, 还可以使用在上述正极活性物质的粒子表面实施了提高导电性的处理的粒子。优选使用例如通过公知的方法表面赋予了碳被膜 ( 碳覆盖层) 的粒子。

[0049] 作为上述粘合剂 ( 还可以被当做增粘剂。), 可以适当选择使用例如可在水中溶解的水溶性聚合物、可在水中分散的聚合物、可在非水溶剂 ( 有机溶剂) 中溶解的聚合物等。此外, 既可以单独使用仅 1 种, 也可以 2 种以上组合使用。

[0050] 作为水溶性聚合物, 可以列举出例如羧甲基纤维素 (CMC)、甲基纤维素 (MC)、乙酸邻苯二甲酸纤维素 (CAP)、羟丙基甲基纤维素 (HPMC)、羟丙基甲基纤维素邻苯二甲酸酯 (HPMCP)、聚乙烯醇 (PVA) 等。

[0051] 作为水分散性聚合物, 可以列举出例如聚四氟乙烯 (PTFE)、四氟乙烯 - 全氟烷基

乙烯基醚共聚物 (PFA)、四氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物 (FEP)、乙烯 - 四氟乙烯共聚物 (ETFE) 等氟系树脂、乙酸乙烯基酯共聚物、苯乙烯丁二烯嵌段共聚物 (SBR)、丙烯酸改性 SBR 树脂 (SBR 系胶乳)、阿拉伯橡胶等橡胶类等。

[0052] 作为可溶解在非水溶剂 (有机溶剂) 中的聚合物, 可以列举出例如聚 1,1- 二氟乙烯 (PVDF)、聚 1,1- 二氯乙烯 (PVDC)、聚氧乙烯 (PEO)、聚氧丙烯 (PPO)、聚氧乙烯 - 氧丙烯共聚物 (PEO-PPO) 等。

[0053] 粘合剂的添加量, 只要根据正极活性物质的种类和量适当选择即可。

[0054] 与上述正极片 30 一起构成电极体 20 的负极片 40, 可通过例如将负极混合剂涂布到负极集电体 42 的至少一面 (优选为两面) 上, 干燥后形成负极混合剂层 45, 由此来制作。

[0055] 作为上述负极混合剂, 可以使用将负极活性物质、根据需要还可以与一种或两种以上的粘合剂等一起、分散在合适的溶剂中, 调制出的糊状或浆液状的组合物。

[0056] 作为负极集电体 42, 优选使用由导电性良好的金属制成的导电性部件。例如可以使用铜或以铜作为主成分的合金。此外, 负极集电体 42 的形状, 根据锂离子二次电池的形状等而有所不同, 所以没有特殊限定, 可以是棒状、板状、片状、箔状、网状等各种形态。本实施方式中使用片状的铜制的负极集电体 42, 可以在具有卷绕电极体 20 的锂离子二次电池 100 中合适地使用。

[0057] 作为负极活性物质, 可以使用以往在锂离子二次电池中使用的物质的一种或两种以上, 没有特别限定。例如作为优选的负极活性物质, 可以列举出碳粒子。优选使用至少一部分含有石墨构造 (层状结构) 的粒状碳材料 (碳粒子)。即、适合使用以下碳材料中的任一种: 石墨质的 (石墨)、难石墨化碳质的 (硬碳)、易石墨化碳质的 (软碳)、具有它们的组合结构的。尤其是, 特别优选使用天然石墨等石墨粒子。

[0058] 粘合剂 (也可以被当做增粘剂。), 可以单独使用与上述正极中的粘合剂同样的粘合剂仅一种, 或将两种以上组合使用。粘合剂的添加量只要按照负极活性物质的种类和量来适当选择即可。

[0059] 此外, 作为与正极片 30 和负极片 40 叠置使用的隔膜 50A、50B, 优选使用由例如聚乙烯、聚丙烯等的聚烯烃系树脂制成的多孔质膜。该膜可以为单层, 也可以为多层。两片隔膜 50A、50B 可以使用相同的, 也可以使用不同的。

[0060] 如图 2 所示, 沿着正极片 30 的长度方向延伸的第 1 端部没有形成正极混合剂层 35 (或形成后被除去), 正极集电体 32 露出来。负极片 40 也同样, 在第 1 端部露出负极集电体 42。在将正负极片 30、40 和隔膜 50A、50B 一起叠置形成叠层体时, 以正极片的第 1 端部 (正极集电体露出部) 和负极片的第 1 端部 (负极集电体露出部) 相对于该叠层体的长度方向的轴对称配置, 并且两混合剂层 35、45 重合的方式使正负极片 30、40 稍微错开叠放。卷绕该叠层体, 接着将得到的卷绕体从侧面方向压扁, 由此得到扁平形状的卷绕电极体 20。

[0061] 将得到的卷绕电极体 20 装入壳体 12 (图 3), 同时使正极集电体 32 的露出部与外部连接用正极端子 14 电连接, 使负极集电体 42 的露出部与外部连接用负极端子 16 电连接。此时, 这些端子的一部分被配制在壳体 12 的外部。并且将非水电解液配置 (注入) 到壳体 12 内, 将壳体 12 的开口部通过将壳体与配套的盖部件 13 焊接在一起等方法进行密封, 从而完成锂离子二次电池 100 的组装。需说明的是, 壳体 12 的密封和电解液的配置, 可以使用与以往的制造锂离子二次电池所进行的方法同样的方法进行。

[0062] 上述非水电解液可以通过将合适的电解质溶解在有机溶剂中来制备。作为电解质,可以使用在一般的锂离子二次电池中使用的电解质,没有特殊限定。可以使用例如选自例如  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiI}$  中的一种或两种以上的锂盐。对电解液中的电解质的浓度没有特别限制,例如可以与以往的锂离子二次电池中使用的电解液的浓度同等程度。此外,上述电解液中,除了上述电解质以外,还可以加入各种添加剂等。

[0063] 此外,作为上述非水电解液中使用的有机溶剂(非水溶剂),优选使用碳酸酯类、酯类、醚类、腈类、砜类、内酯类等非质子性溶剂。可以使用例如碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二噁烷、1,3-二氧戊环、二甘醇二甲醚、乙二醇二甲醚、乙腈、丙腈、硝基甲烷、N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、环丁砜、 $\gamma$ -丁内酯(BL)等一般在锂离子二次电池中使用的有机溶剂中的单独一种,或将两种以上组合使用。

[0064] 如上所述,两相共存型化合物,可以在保持结晶结构的情况下使不含锂离子的相(例如  $\text{FePO}_4$ )和含锂离子的相(例如  $\text{LiFePO}_4$ )这两相稳定共存。即,在两相共存型化合物的结晶内,几乎不会发生含锂离子的相和不含锂离子的相之间的锂离子扩散,不存在锂离子扩散成的中间相,由此可以使充放电中的电位基本保持恒定。因此,即使在车辆、风力发电等反复进行深度或速度不规则的输出输入的用途中,也可以成为稳定的电源。此外,即使锂离子几乎全部被释放出,结晶结构也不会被破坏,所以能够实现显示出与理论容量基本同等的实效容量(实际上能够可逆性利用的锂量),能够得到与以往的锂离子二次电池相匹敌的容量。因此,不仅从使用两相共存型化合物的安全性方面,而且从这些特性方面,两相共存型锂离子二次电池也变得适合作为车辆用电源。

[0065] 本文公开的两相共存型锂离子二次电池,除了作为正极活性物质使用两相共存型化合物所带来的上述特性以外,还由于向正极活性物质中配合了层状的锂氧化物,所以如前面所述的那样、可以得到能够应对严酷充放电循环的优异耐久性,所以适合用作搭载在例如汽车等车辆中的电动机(motor)用电源。该二次电池,还可以将它们多个串联和/或并联连接,以电池组的形态使用。因此,本发明还提供了图5所示意性示出的、具有该锂离子二次电池(可以是电池组的形态。)100作为电源的车辆(典型的是汽车、特别是混合动力汽车、电动汽车、燃料电池汽车之类的具有电动机的汽车)1。

[0066] 需说明的是,在本发明的实施时,本文公开的两相共存型锂离子电池在车辆用级别的耐久试验中电池性能难以劣化的机理虽然没有必要解释清楚,但考虑有以下原因。

[0067] 两相共存型锂离子二次电池,如上所述,尽管不存在由锂离子扩散而成的中间相,充电中的电位基本保持恒定,并且在理论容量能够几乎全部被利用,但另一方面,由于在充电末期变为正极中的锂离子几乎全部放出来的状态,所以有时电压急激上升,陷入过充电状态。而在车辆用的耐久试验中,产生这种过充电状态的可能性更高,所以会出现显著的性能劣化(正极集电体的腐蚀以及负极表面上的锂析出等)。

[0068] 而在正极活性物质中配合了层状锂氧化物而成的两相共存型锂离子二次电池,由于两相共存型化合物和层状锂氧化物在充放电电位上具有差别,前者的电位比后者的电位低,所以电池整体具有二阶段的充放电电位。这样就使得在上述充电曲线上出现“肩部”,使

充电末期的电压上升变为阶段性且变缓和。换言之,上述层状锂氧化物中的锂离子被作为甚至在充电末期也不被使用的后备体保留,当在充电末期两相共存型化合物的锂离子不足,电压开始提高时,该后备体的锂离子能够对锂离子不足进行补充。此外,层状锂氧化物,一边进行锂离子扩散一边进行充电,所以充电中的电位也是缓缓上升。由于这样的原因,充电末期中电压上升变为阶段性且变为缓慢,从而能够抑制电极的过充电状态,减轻电池劣化。

[0069] 此外,当上述层状锂氧化物的平均粒径变得更小时,其分布变得更加均一(致密),所以能够使正极混合剂层中的锂离子不足变得更加均匀且迅速得到缓和。因此即使是相同的配合量,也会由于平均粒径的差别而在效果的程度上出现差异。因而通过将平均粒径较小的层状锂氧化物以更少的配合量使用,不仅可以获得充分的电压上升缓和效果(即,容量劣化抑制效果),而且还可以获得在保持电压恒定的同时使可充入的电量变得更多的效果。

[0070] 下文中对本发明所涉及的几个实施例进行说明,但并不是想使本发明受这些具体例限定。

[0071] <例 1>

[0072] 依照公知文献(Kaoru Dokko等、Journal of Power Sources, vol. 165, 第656-659页, 2007)通过水热合成法合成 $\text{LiFePO}_4$ 。将得到的 $\text{LiFePO}_4$ 用球磨机调制成平均粒径约 $0.7\ \mu\text{m}$ 的粒子状。

[0073] 接下来,依照日本特开 2008-311067 号公报向所得的粒子状 $\text{LiFePO}_4$ 的表面赋予碳覆盖层。即,相对于 100 质量份的 $\text{LiFePO}_4$ ,加入 5 质量份的聚乙烯醇,分散在水中,调制成浆液状,从得到的浆液状组合物通过旋转流动层方式得到平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ 的 $\text{LiFePO}_4$ -聚乙烯醇凝聚物。将其在氢气气氛下 $800^\circ\text{C}$ 烧成 1.5 小时,使聚乙烯醇被还原、碳化,从而得到具有碳覆盖层的 $\text{LiFePO}_4$ 。

[0074] 向得到的带有碳覆盖层的 $\text{LiFePO}_4$ (化合物 A)中加入 PVDF,使得 $\text{LiFePO}_4$ :碳覆盖层:粘合剂(PVDF)的质量比为 88:2:10,以 NMP 作为分散介质,使用珠磨机均匀粉碎混炼,从而得到固体成分(NV)为 40 质量%的浆液状的正极混合剂。相对于该正极混合剂添加平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (化合物 B),使化合物 A 和 B 的质量比 A:B 为 90:10,将它们充分混合。

[0075] 在厚度约 $15\ \mu\text{m}$ 、 $10.0\text{cm}\times 100\text{cm}$ 的铝箔(正极集电体)的两面上涂布上述正极混合剂,使涂布量(NV基准)为两面加起来约 $30\text{mg}/\text{m}^2$ 。将其干燥,然后压成整体厚度约 $150\ \mu\text{m}$ ,就得到了正极片。

[0076] 作为负极混合剂,将天然石墨粉末、SBR 和 CMC 以这些材料的质量比为 95:2.5:2.5、并且 NV 为 45 质量%的方式与离子交换水混合,调制出浆液状组合物。将该负极混合剂涂布到厚度约 $12\ \mu\text{m}$ 、 $10.5\text{cm}\times 100\text{cm}$ 的铜箔(负极集电体)的两面上。将其干燥,然后压成整体厚度为 $100\ \mu\text{m}$ ,就得到了负极片。

[0077] 将得到的正极片和负极片与 2 片厚度 $20\ \mu\text{m}$ 的聚丙烯/聚乙烯复合物多孔质片一起叠置卷绕。将所得的卷绕体与电解液一起装入到使正极端子和负极端子伸出来的构造的、内容积 100mL 的容器中,使该容器密封,就得到了例 1 所涉及的电池。作为电解液使用在 EC、DMC 和 EMC 以 1:1:1 的体积比混合的溶剂中以 $1\text{mol}/\text{L}$ 的浓度溶解了 $\text{LiPF}_6$ 的液

体。

[0078] 针对该电池,作为前期充电处理,以 1/5C 的速度进行恒定电流充电,接下来反复进行 3 次以下操作:以 1/3C 的速度充电至 4.1V 的操作、和以 1/3C 的速度放电至 3.0V 的操作,就得到了例 1 的电池。需说明的是,这里的 1C 是指能够在 1 小时充电至根据正极的理论容量预测到的电池容量 (Ah) 时的电流量。

[0079] <例 2>

[0080] 除了作为正极活性物质,使化合物 A 和化合物 B 的质量比为 95 : 5 以外,以与例 1 同样的方式得到例 2 的电池。

[0081] <例 3>

[0082] 除了作为正极活性物质,使化合物 A 和化合物 B 的质量比为 97 : 3 以外,以与例 1 同样的方式得到例 3 的电池。

[0083] <例 4>

[0084] 除了作为正极活性物质,使化合物 A 和化合物 B 的质量比为 99 : 1 以外,以与例 1 同样的方式得到例 4 的电池。

[0085] <例 5>

[0086] 除了使用平均粒径为 10  $\mu\text{m}$  的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  以外,以与例 1 同样的方式得到例 5 的电池。

[0087] <例 6>

[0088] 除了使用平均粒径为 10  $\mu\text{m}$  的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  以外,以与例 2 同样的方式得到例 6 的电池。

[0089] <例 7>

[0090] 除了使用平均粒径为 10  $\mu\text{m}$  的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  以外,以与例 3 同样的方式得到例 7 的电池。

[0091] <例 8>

[0092] 除了使用平均粒径为 10  $\mu\text{m}$  的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  以外,以与例 4 同样的方式得到例 8 的电池。

[0093] <例 9>

[0094] 除了仅使用  $\text{LiFePO}_4$  (即,不使用  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ) 以外,以与例 1 同样的方式得到例 9 的电池。

[0095] [电压倾斜度测定试验]

[0096] 将例 5 和例 9 的电池调节到 SOC0% 的状态,在温度 20°C 下进行以 0.2C 的速度从 SOC0% 充电到 SOC100% 的操作,记录这期间电压值的变化 (充电曲线),计算出该充电曲线的微分值  $dV/d(\text{SOC})$  作为电压倾斜度。针对这些电池,将绘制出的充电曲线和电压倾斜度的图分别示于图 4、图 5。

[0097] [充放电循环试验]

[0098] 将在 60°C 下以 2C 进行充电至端子间电压达到 4.1V 的操作,以及从 4.1V 以 2C 进行放电至 2.5V 的操作作为 1 次充放电循环,针对各电池反复进行 1000 次循环。

[0099] [容量保持率]

[0100] 针对各电池,在上述耐久试验前和后,测定在调节到 SOC (充电状态) 100% 的状态

后在温度 25℃ 下以 0.2C 的速度放电至 SOC 为 0% 时的放电容量。求出耐久试验前的放电容量相对于耐久试验后的放电容量的百分率作为容量保持率 (%)。

[0101] 此外,作为容量保持率的提高比,将没有使用层状锂氧化物的例 9 的电池的容量保持率 (82%) 和例 4 的电池 (平均粒径 10 μm; 配合量 1 质量%) 的容量保持率 (82.5%) 之差 (0.5%) 作为基准值 1, 计算出各电池的容量保持率提高量相对于该基准值的比值作为容量保持率提高比。

[0102] 关于例 1~9 的电池, 将它们的结果和各电池中的层状锂氧化物的平均粒径 (μm) 和相对于正极活性物质的总量的配合比率 (质量%) 一并示于表 1 中。

[0103] [表 1]

表 1 例	层状锂氧化物		容量保持率 (%)	容量保持率 提高比
	平均粒径 (μm)	配合比率 (质量%)		
1	1	10	89	14
2	1	5	88	12
3	1	3	87	10
4	1	1	85.5	7
5	10	10	85	5
6	10	5	84	4
7	10	3	83	2
8	10	1	82.5	1
9	—	0	82	—

[0105] 如表 1 所示, 作为正极活性物质使用两相共存型化合物 (这里是  $\text{LiFePO}_4$ ) 和层状锂氧化物 (这里是  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ) 的例 1~8 的电池, 与例 9 的电池相比, 充放电循环试验后的容量保持率均提高了。尤其是使用平均粒径为 1 μm 的层状锂氧化物的例 1~4 的电池, 与使用平均粒径为 10 μm 的层状锂氧化物的例 5~8 的电池相比, 容量保持率的提高比高达约 3~7 倍。更详细说, 在配合量为 1 质量% 时, 使用平均粒径为 1 μm 的情形 (例 4), 与使用平均粒径为 10 μm 的情形 (例 8) 相比, 显示出了 7 倍的提高比。同样, 在比较平均粒径为 1 μm 的情形与平均粒径为 10 μm 的情形的提高比时, 在配合量 3 质量% 时、前者 (例 3) 提高比为后者 (例 7) 的 5 倍、配合量 5 质量% 时、前者 (例 2) 提高比为后者 (例 6) 的 3 倍, 配合量 1 质量% 时、前者 (例 1) 提高比为后者 (例 5) 的约 3 倍, 前者显示出更高的容量劣化抑制效果。例如使用平均粒径为 1 μm 的层状锂氧化物的情形, 以仅 1 质量% 的配合量就得到了高于配合了平均粒径为 10 μm 的层状锂氧化物 5 质量% 的情形的高容量保持率。

[0106] 此外, 如图 5 所示那样, 作为正极活性物质仅使用两相共存型化合物的例 9 的电池, 在充电末期出现电压急剧上升, 其电压倾斜度大于 0.125。而从图 4 可知, 使用层状锂氧化物的例 5 的电池, 充电曲线保持平坦直至 SOC 大于 80%。在接近充电末期 (这里是 SOC80~100% 的区域), 显示出缓缓的电压上升, 电压倾斜度为 0.125 以下 (这里约为 0.075 以下)。此外, 以例 5 的电池的 1/10 的配合量使用平均粒径 1 μm 的层状锂氧化物的例 4 的电池, 上述充电曲线的平坦部分持续更长 (即, 直至更接近 SOC100% 的区域), 能够

以恒定电压充电的电量进一步增加。

[0107] 上文中对本发明的具体例进行了具体说明,但这些仅是举例,并不用来限定权利要求。权利要求记载的技术中包含对以上所例示具体例的各种变形、改变。产业可利用性

[0108] 本发明涉及的锂离子二次电池,可以作为各种用途中的电源使用。特别是,由于其使用了与成本降低攸关的两相共存型化合物作为正极活性物质,并且对于苛刻条件的充放电也显示出优异耐久性,所以适合作为车载用电池。此外,还适合以搭载了该二次电池的车辆的形态使用。

[0109] 附图标记说明

[0110] 1 车辆(汽车)

[0111] 20 卷绕电极体

[0112] 30 正极片(正极)

[0113] 32 正极集电体

[0114] 35 正极混合剂层

[0115] 40 负极片(负极)

[0116] 42 负极集电体

[0117] 45 负极混合剂层

[0118] 50A、50B 隔膜

[0119] 100 锂离子二次电池

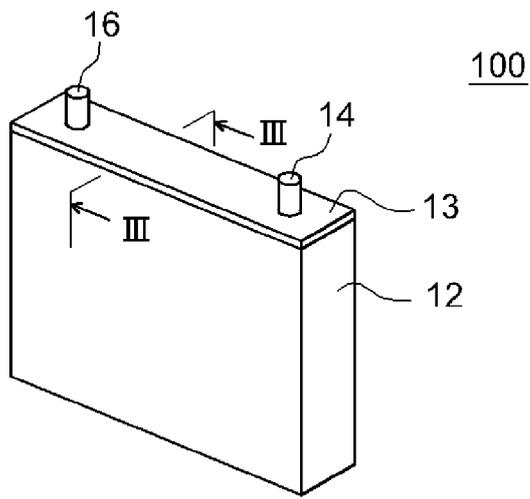


图 1

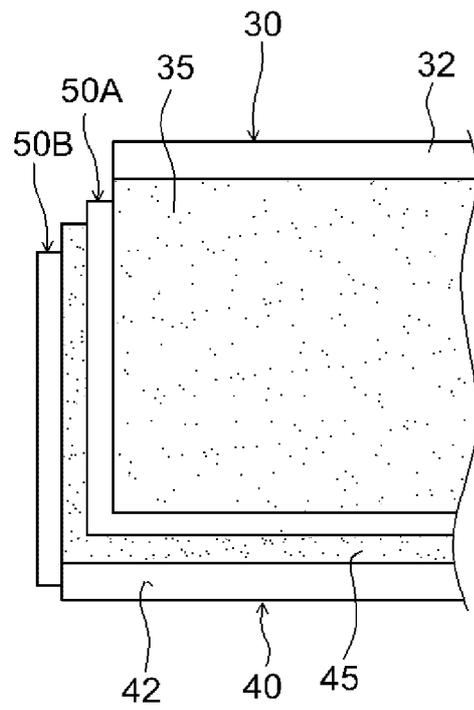


图 2

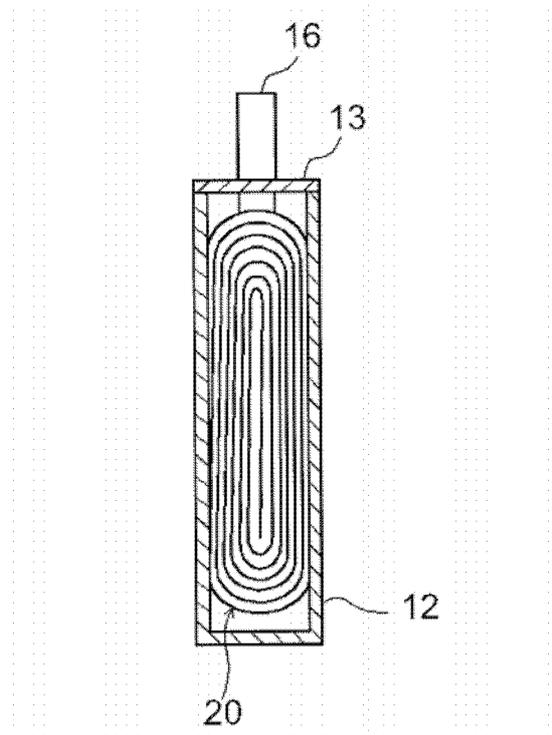


图 3

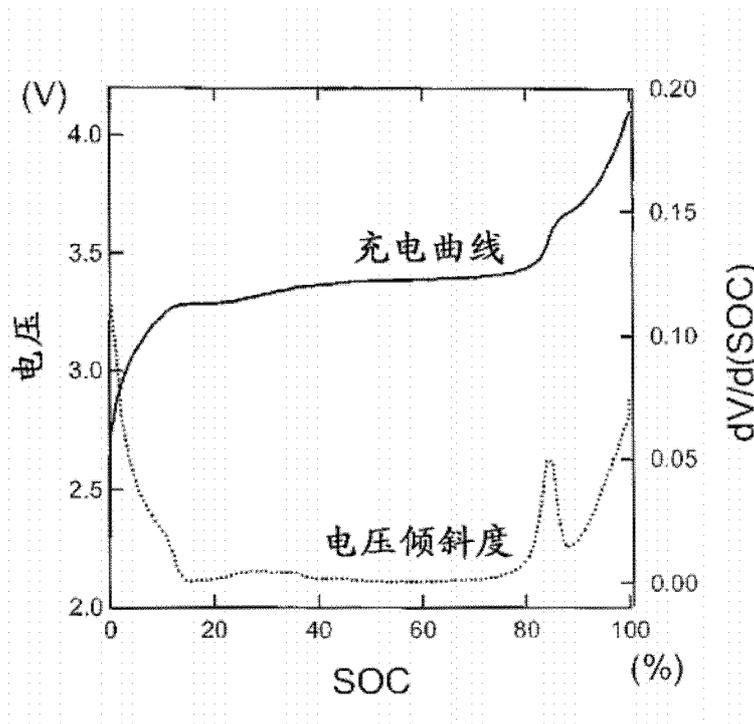


图 4

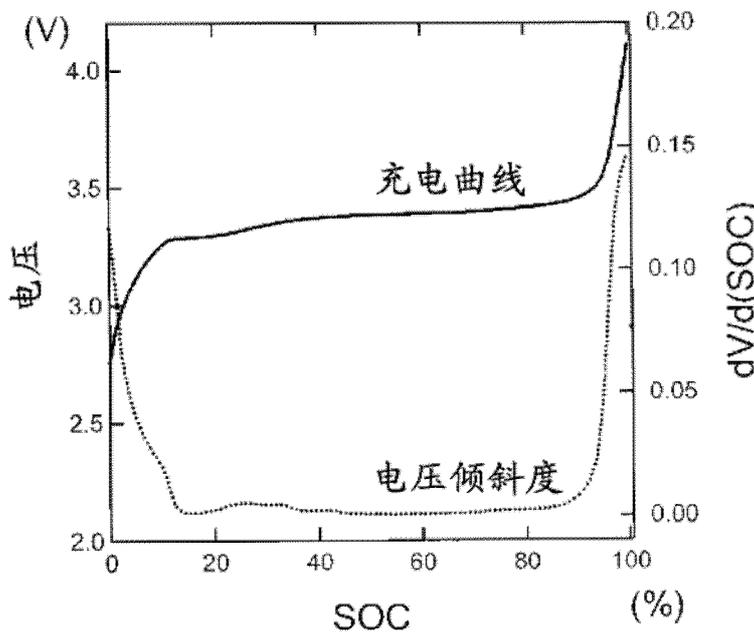


图 5

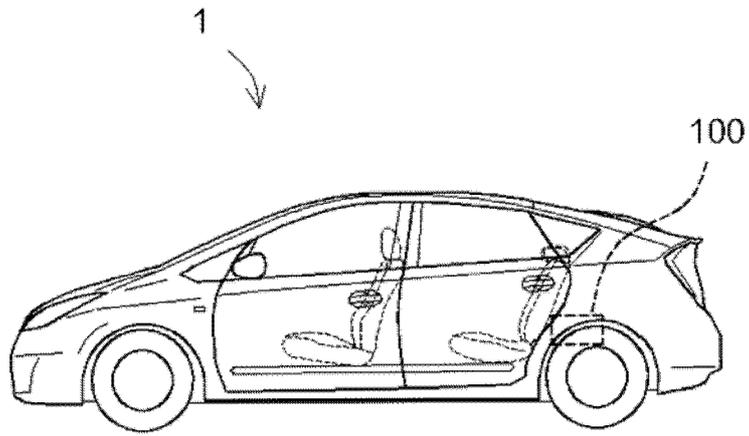


图 6