



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116325228 A

(43) 申请公布日 2023.06.23

(21) 申请号 202180067121.6

(22) 申请日 2021.09.14

(30) 优先权数据

2020-166186 2020.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/033792 2021.09.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/070897 JA 2022.04.07

(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 张晋 池内一成 日比野光宏

名仓健祐

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

H01M 4/525 (2006.01)

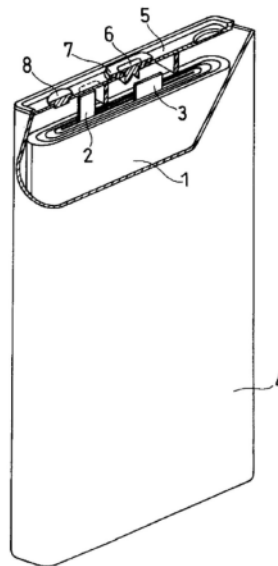
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

二次电池用正极活性物质及二次电池

(57) 摘要

使用以下二次电池用正极活性物质,该二次电池用正极活性物质包含具有以属于空间群Fm-3m的岩盐结构为基础的晶体结构的锂金属复合氧化物。锂金属复合氧化物包含Cu、以及除Li和Cu以外的过渡金属元素M¹。优选锂金属复合氧化物由组成式Li_aMn_bCu_cA²_dO_{2-e}F_e(其中,A²为除Li、Mn、Cu、O和F以外的至少1种元素,满足0<a≤1.35、0.4≤b≤0.9、0<c≤0.2、0≤d≤0.2、0≤e≤0.66、1.75≤a+b+c+d≤2)表示。



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

所述锂金属复合氧化物包含Cu、以及除Li和Cu以外的过渡金属元素M¹。

2. 根据权利要求1所述的二次电池用正极活性物质,其中,所述过渡金属元素M¹包含Mn, Mn在所述锂金属复合氧化物中所占的摩尔比大于除Mn以外的所述过渡金属元素M¹和Cu的总摩尔比。

3. 根据权利要求1或2所述的二次电池用正极活性物质,其中,所述锂金属复合氧化物在所述晶体结构中的阳离子点位具有空位。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的二次电池用正极活性物质,其中,所述锂金属复合氧化物包含氟。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的二次电池用正极活性物质,其中,所述锂金属复合氧化物由组成式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Cu}_c\text{A}^2_d\text{O}_{2-e}\text{F}_e$ 表示,式中,A²为除Li、Mn、Cu、O和F以外的至少1种元素,满足 $0 < a \leq 1.35$ 、 $0.4 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 < c \leq 0.2$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $0 \leq e \leq 0.66$ 、 $1.75 \leq a+b+c+d \leq 2$ 。

6. 根据权利要求5所述的二次电池用正极活性物质,其中,在所述锂金属复合氧化物中,所述元素A²包含选自由Ni、Fe、Co、Al、Sn、Nb、Mo、Bi、V、Cr、Y、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、Ag、Ru、Ta、P、W、Ge、Si、Ga、La、Ce、Pr、Sm、Eu、Dy和Er组成的组中的至少1种。

7. 根据权利要求6所述的二次电池用正极活性物质,其中,在所述锂金属复合氧化物中,所述元素A²包含选自由Ni、Sn、W、Ge、Fe、Ta、P、Al和Zn组成的组中的至少1种。

8. 一种二次电池,其具备正极、负极、电解质以及夹在所述正极和所述负极之间的分隔件,

所述正极包含权利要求1~7中任一项所述的二次电池用正极活性物质。

二次电池用正极活性物质及二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池用正极活性物质及二次电池。

背景技术

[0002] 由于二次电池,尤其是锂离子二次电池具有高输出且高能量密度,因此期待其用作小型民生用途、电力储存装置和电动汽车的电源。作为锂离子二次电池的正极活性物质,使用锂和过渡金属(例如钴)的复合氧化物。通过将钴的一部分置换为镍,从而能够实现高容量。

[0003] 而近年来,基于高能量密度的要求,以岩盐结构的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 为基础的Li过量型锂金属复合氧化物备受关注。

[0004] 在专利文献1中公开了一种正极活性物质,该正极活性物质包含具有属于空间群Fm-3m的晶体结构、且以组成式 $\text{Li}_{1+x}\text{Nb}_y\text{Me}_z\text{A}_p\text{O}_2$ (Me为包含Fe和/或Mn的过渡金属, $0 < x < 1$, $0 < y < 0.5$, $0.25 \leq z < 1$,A为除Nb、Me以外的元素, $0 \leq p \leq 0.2$,其中,排除 $\text{Li}_{1+p}\text{Fe}_{1-q}\text{Nb}_q\text{O}_2$ 且 $0.15 < p \leq 0.3$, $0 < q \leq 0.3$ 的情况)表示的锂过渡金属复合氧化物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献1:日本专利第6197029号说明书

发明内容

[0007] 如专利文献1所记载的那样的以岩盐结构的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 为基础的锂金属复合氧化物存在平均放电电压低的倾向。另外,放电电压的分布广,实际无法使用的容量多。因此,无法实现所期待程度的高容量化,尚有改善的余地。

[0008] 鉴于此,本发明一方面涉及一种二次电池用正极活性物质,该二次电池用正极活性物质包含具有以属于空间群Fm-3m的岩盐结构为基础的晶体结构的锂金属复合氧化物,所述锂金属复合氧化物包含Cu、以及除Li和Cu以外的过渡金属元素 M^1 。

[0009] 本发明的另一方面涉及一种二次电池,该二次电池具备正极、负极、电解质以及夹在所述正极和所述负极之间的分隔件,所述正极包含上述二次电池用正极活性物质。

[0010] 根据本发明,能够使岩盐结构的锂金属复合氧化物的平均放电电压升高,因此易于实现高能量密度的二次电池。

附图说明

[0011] 图1为切开本发明的一个实施方式所涉及的二次电池的一部分后的示意立体图。

具体实施方式

[0012] 本发明的实施方式所涉及的二次电池用正极活性物质包含具有以属于空间群Fm-3m的岩盐结构为基础的晶体结构的锂金属复合氧化物。即,该锂金属复合氧化物具有与属于空间群Fm-3m的岩盐结构类似的晶体结构。该锂金属复合氧化物包含Cu、以及除Li和Cu以

外的过渡金属元素 M^1 。通过锂金属复合氧化物包含Cu,平均放电电压上升。

[0013] 上述锂金属复合氧化物具有以例如NaCl为代表的岩盐结构为基础的晶体结构,其可具有在阴离子点位配置有氧原子的同时,在阳离子点位不规则配置有Li原子和除Li以外的金属原子(包含Cu和过渡金属元素 M^1)的结构。

[0014] 锂金属复合氧化物优选为作为过渡金属元素 M^1 包含Mn的复合氧化物。Mn在锂金属复合氧化物中所占的摩尔比可以大于除Mn以外的过渡金属元素 M^1 和Cu的总摩尔比。即,锂金属复合氧化物可以是以Li和Mn的复合氧化物为基础的复合氧化物。作为这种Li和Mn的复合氧化物,可列举出 $Li_{1+x}Mn_{1-x}O_2$ 。

[0015] 在上述晶体结构中,在阳离子点位可以具有未配置Li原子和过渡金属元素 M^1 的空位。在此,具有空位是指在对刚制造的或放电状态的二次电池进行分解并取出的正极活性物质中,未被Li原子或金属原子填埋的空位存在于锂金属复合氧化物的情况。空位的比例可为晶体结构中可配置锂原子或金属原子的点位的0.5%以上,优选为1%以上,进一步优选为2%以上。通过具有空位,锂离子通过空位易于移动的同时,容量进一步提高。

[0016] 锂金属复合氧化物可以包含氟(F)。在上述晶体结构中,氟可取代阴离子点位的氧原子。由此,Li过量的状态稳定化,可以得到高容量。另外,通过氟原子的取代,平均放电电位上升。需要说明的是,Li过量的状态是指在复合氧化物中Li原子所占数量多于过渡金属原子的数量的状态。

[0017] 在上述锂金属复合氧化物中,因为阳离子点位中的Li的配置是不规则的,Li的结合状态是多种多样的,所以伴随Li释放的电压分布的宽度较大。因此,关于电压分布的低电位侧的下摆部分,可能变得难以作为容量加以利用。但是,通过添加Cu,平均放电电位上升。此外,通过导入氟原子,伴随Li释放的电压分布向更高电位侧移动,因此下摆部分作为容量变得易于利用。由此,可利用的容量进一步增加。

[0018] 作为锂金属复合氧化物,可列举出例如由组成式 $Li_aMn_bCu_cA^2_dO_{2-e}F_e$ (其中,满足 $0 < a \leq 1.35$ 、 $0.4 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 < c \leq 0.2$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $0 \leq e \leq 0.66$ 、 $1.75 \leq a+b+c+d \leq 2$)所表示的复合氧化物。在此, A^2 为除Li、Mn、Cu、O和F以外的至少1种其它元素。

[0019] 在上述组成式中, $2-a-b-c-d(=x)$ 所表示的x值表示在阳离子点位存在的空位的摩尔比。上述组成式中,空位的摩尔比x为 $0 \leq x \leq 0.25$ 。空位的摩尔比x优选为 $x \geq 0.02$,更优选为 $x \geq 0.05$,进一步优选为 $x \geq 0.1$ 。换言之,优选为 $a+b+c+d \leq 1.98$,更优选为 $a+b+c+d \leq 1.95$,进一步优选为 $a+b+c+d \leq 1.9$ 。另外,空位的摩尔比x更优选为 $x \leq 0.15$ ($a+b+c+d \geq 1.85$)。

[0020] 空位和空位的含有比例能够根据锂金属复合氧化物的晶体结构和组成导出。例如,在与属于空间群Fm-3m的岩盐结构类似的晶体结构的情况下,通过求出锂金属复合氧化物的组成,并根据组成式计算 $x=2-a-b-c-d$ 求出空位的含有比例。锂金属复合氧化物的晶体结构通过使用粉体X射线衍射装置(例如,株式会社Rigaku制造的桌面X射线衍射装置MiniFlex,X射线源:CuK α)测定的X射线衍射图案进行确定。锂金属复合氧化物的组成能够使用ICP发射光谱分析装置(Thermo Fisher Scientific制的iCAP6300)进行测定。

[0021] 另外,可以通过利用正电子湮没的方法评价空位和空位的含有比例。

[0022] 如上述组成式所示,阴离子点位中的氧原子的一部分可以被氟原子取代。由此,Li过量($a > 1$)的状态稳定化,可以得到高容量。另外,如上所述,平均放电电位上升,可利用的

容量进一步增加。在氧原子的一部分由氟原子取代的情况下,锂金属复合氧化物的组成式中的氟原子的取代比例 e 可以为 $0.1 \leq e \leq 0.58$,也可以为 $0.1 \leq e \leq 0.5$,或者可以为 $0.2 \leq e \leq 0.5$ 。

[0023] 锂金属复合氧化物可以包含除Li、Mn、Cu、O、F以外的元素 A^2 。作为元素 A^2 ,可以包含选自自由Ni、Fe、Co、Al、Sn、Nb、Mo、Bi、V、Cr、Y、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、Ag、Ru、Ta、P、W、Ge、Si、Ga、La、Ce、Pr、Sm、Eu、Dy和Er组成的组中的至少1种。其中,锂金属复合氧化物优选作为元素 A^2 包含选自自由Ni、Sn、W、Ge、Fe、Ta、P、Al和Zn组成的组中的至少1种。

[0024] 上述锂金属复合氧化物能够通过Ar等非活性气体气氛中由行星磨对例如氟化锂(LiF)、过渡金属元素 M^1 的氧化物(例如,锰酸锂(LiMnO₂)和氧化铜(CuO)进行混合处理从而合成。原料可以使用Li₂O和Mn₂O₃。另外,能够通过除上述原料外,加入过氧化锂(Li₂O₂)进行混合处理从而合成具有空位的锂金属复合氧化物。代替行星磨,可以使用能够向粉体赋予同样的搅拌剪切力的混合机,也可以在混合处理中对粉体进行加热。可通过变更例如LiF和LiMnO₂的混合比率、混合条件(转速、处理时间、处理温度等)将复合氧化物的组成等调整到目标范围。

[0025] 接下来,对本发明的实施方式所涉及的二次电池进行详述。二次电池具备例如如下面这样的正极、负极、电解质以及分隔件。

[0026] [正极]

[0027] 正极具备正极集电体,以及形成在正极集电体的表面且包含正极活性物质的正极合剂层。作为正极使用上述二次电池用正极。例如,能够通过正极集电体的表面涂布将包含正极活性物质、粘结剂等的正极合剂分散在分散介质中的正极浆料,并使其干燥从而形成正极合剂层。根据需要可以对干燥后的涂膜进行压延。正极合剂层可以形成在正极集电体的一侧表面,也可以形成在两侧表面。

[0028] 正极合剂层作为必要成分包含正极活性物质,作为任意成分,能够包含粘结剂、增稠剂、导电剂、正极添加剂等等。作为粘结剂、增稠剂、导电剂,能够使用公知的材料。

[0029] 作为正极活性物质,包含具有与属于空间群Fm-3m的岩盐结构类似的晶体结构的上述锂金属复合氧化物。复合氧化物例如为由多个一次颗粒聚集而成的二次颗粒。一次颗粒的粒径一般为 $0.05 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ 。复合氧化物的平均粒径例如为 $3 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$,优选为 $5 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ 。在此,复合氧化物的平均粒径是指在体积基准的粒度分布中频率累积为50%的中值粒径(D50),通过激光衍射式的粒度分布测定装置进行测定。

[0030] 需要说明的是,构成复合氧化物的元素的含量能够通过电感耦合等离子体发射光谱分析装置(ICP-AES)、电子束微量分析仪(EPMA)或能量色散型X射线分析装置(EDX)等进行测定。

[0031] 作为正极活性物质,可以在具有与上述岩盐结构类似的晶体结构的上述锂金属复合氧化物中混合除上述锂金属复合氧化物以外的其它公知的锂金属氧化物来使用。作为其它锂金属氧化物,可列举出例如Li_aCoO₂、Li_aNiO₂、Li_aMnO₂、Li_aCo_bNi_{1-b}O₂、Li_aCo_bM_{1-b}O_c、Li_aNi_{1-b}M_bO_c、Li_aMn₂O₄、Li_aMn_{2-b}M_bO₄、LiMePO₄、Li₂MePO₄F等锂过渡金属复合氧化物。在此,M为选自自由Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb和B组成的组中的至少1种。Me至少包含过渡元素(例如,包含选自自由Mn、Fe、Co、Ni组成的组中的至少1种)。在此, $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq c \leq 2.3$ 。需要说明的是,表示锂的摩尔比的 a 值通过充放电进行增减。

[0032] 正极集电体的形状和厚度从基于负极集电体的形状和范围中分别选择。作为正极集电体的材质,能够示例性举出例如不锈钢、铝、铝合金、钛等。

[0033] [负极]

[0034] 负极具备例如负极集电体,以及形成在负极集电体的表面的负极活性物质层。例如,能够通过负极集电体的表面涂布将包含负极活性物质、粘结剂等的负极合剂分散在分散介质中的负极浆料,并使其干燥从而形成负极活性物质层。根据需要可以对干燥后的涂膜进行压延。即,负极活性物质可以是合剂层。另外,可以将锂金属箔或锂合金箔贴在负极集电体上。负极活性物质层可以形成在负极集电体的一侧表面,也可以形成在两侧表面。

[0035] 负极活性物质层作为必要成分包含负极活性物质,作为任意成分,能够包含粘结剂、导电剂、增稠剂等。作为粘结剂、导电剂、增稠剂,能够使用公知的材料。

[0036] 负极活性物质包含对锂离子进行电化性吸藏和释放的材料、锂金属、和/或锂合金。作为对锂离子进行电化性吸藏和释放的材料,使用碳材料、合金系材料等。作为碳材料,例如能够示例性举出石墨、易石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬碳)等。其中,优选充放电的稳定性优异、不可逆容量也少的石墨。作为合金系材料,可列举出包含至少1种能够与锂形成合金的金属的合金系材料,可列举出硅、锡、硅合金、锡合金、硅化合物等。可以使用这些与氧结合的氧化硅或氧化锡等。

[0037] 作为包含硅的合金系材料,能够使用例如锂离子导电相与在锂离子导电相中分散有硅颗粒的硅复合材料。作为锂离子导电相,能够使用例如硅氧化物相、硅酸盐相和/或碳相等。硅氧化物相的主成分(例如95~100质量%)可以为二氧化硅。其中,从高容量且不可逆容量少这点考虑,优选由硅酸盐相和分散在该硅酸盐相中的硅颗粒构成的复合材料。

[0038] 硅酸盐相可以包含例如选自长周期型元素周期表的第1族元素和第2族元素组成的组中的至少1种。作为长周期型元素周期表的第1族元素和长周期型元素周期表的第2族元素,可以使用例如锂(Li)、钾(K)、钠(Na)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)等。作为其它的元素,可以包含铝(Al)、硼(B)、镧(La)、磷(P)、锆(Zr)、钛(Ti)等。其中,由于不可逆容量小、初始的充放电效率高,因此优选包含锂的硅酸盐相(以下也称为锂硅酸盐相)。

[0039] 锂硅酸盐相只要是包含锂(Li)、硅(Si)和氧(O)的氧化物相即可,也可以包含其它元素。锂硅酸盐相中的O相对于Si的原子比:O/Si例如大于2且小于4。优选O/Si大于2且小于3。锂硅酸盐相中的Li相对于Si的原子比:Li/Si例如大于0且小于4。锂硅酸盐相可具有式: $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$ ($0 < z < 2$)所表示的组成。z优选满足 $0 < z < 1$ 的关系,更优选 $z = 1/2$ 。作为锂硅酸盐相中可包含的Li、Si和O以外的元素,可列举出例如铁(Fe)、铬(Cr)、镍(Ni)、锰(Mn)、铜(Cu)、钼(Mo)、锌(Zn)、铝(Al)等。

[0040] 碳相可由例如结晶度低的无定形碳(即非晶碳)构成。无定形碳例如可以为硬碳,也可以为软碳,还可以为除此以外的碳。

[0041] 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(网孔(mesh)体、网格(net)体、冲孔片等)。作为负极集电体的材质,能够示例性举出不锈钢、镍、镍合金、铜、铜合金等。

[0042] [电解质]

[0043] 电解质包含溶剂,以及溶解于溶剂的溶质。溶质为在电解质中进行离子离解的电解质盐。例如,溶质可包含锂盐。除溶剂和溶质以外的电解质的成分为添加剂。电解质中可

包含各种添加剂。电解质通常以液态使用,但也可以是通过凝胶化剂等限制了流动性的状态。此外,如后所述,可以使用固体电解质。

[0044] 溶剂使用水系溶剂或非水溶剂。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、链状羧酸酯等。作为环状碳酸酯,可列举出碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚乙烯酯(VC)等。作为链状碳酸酯,可列举出碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)等。另外,作为环状羧酸酯,可列举出 γ -丁内酯(GBL)、 γ -戊内酯(GVL)等。作为链状羧酸酯,可列举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)等。非水溶剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0045] 作为非水溶剂,此外还可列举出环状醚类、链状醚类、乙腈等腈类、二甲基甲酰胺等酰胺类等。

[0046] 作为环状醚的实例,可列举出1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、环氧丙烷、1,2-环氧乙烷、1,3-二恶烷、1,4-二恶烷、1,3,5-三恶烷、呋喃、2-甲基呋喃、1,8-桉树醇、冠醚等。

[0047] 作为链状醚的实例,可列举出1,2-二甲氧基乙烷、二甲基醚、二乙基醚、二丙基醚、二异丙基醚、二丁基醚、二己基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、甲基苯基醚、乙基苯基醚、丁基苯基醚、戊基苯基醚、甲氧基甲苯、苄基乙基醚、二苯醚、二苄基醚、邻二甲氧基苯、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧乙烷、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二丁基醚、1,1-二甲氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、三乙二醇二甲基醚、四乙二醇二甲基醚等。

[0048] 这些溶剂可以是氢原子的一部分被氟原子取代的氟化溶剂。作为氟化溶剂,可以使用氟代碳酸亚乙酯(FEC)。

[0049] 作为锂盐,能够使用例如含氯酸的锂盐(LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等)、含氟酸的锂盐(LiPF_6 、 LiPF_2O_2 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 等)、含氟酰亚胺的锂盐($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等)、锂卤化物(LiCl 、 LiBr 、 LiI 等)等。锂盐可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0050] 电解质中的锂盐的浓度可以为1mol/升以上且2mol/升以下,也可以为1mol/升以上且1.5mol/升以下。通过将锂盐浓度控制在上述范围,能够得到离子导电性优异、且具有适度的粘性的电解质。其中,锂盐浓度不受上述限定。

[0051] 电解质可以含有其它公知的添加剂。作为添加剂,可列举出1,3-丙磺内酯、苯磺酸甲酯、环己基苯、联苯、二苯醚、氟苯等。

[0052] 电解质可以是固体电解质。作为固体电解质,能够使用离子导电性的无机固体电解质。作为无机固体电解质,可列举出硫化物、氢化物和氧化物。氢化物中通常也包含称为络合氢化物的固体电解质。对固体电解质的结晶状态没有特别限制,可以任意是结晶性和非晶质。

[0053] 作为硫化物(硫化物系固体电解质),可列举出例如包含 Li_2S 、以及包含选自由元素周期表第13族元素、第14族元素和第15族元素组成的组中的至少一种元素的一种或二种以上的硫化物。作为硫化物的具体例子,可列举出 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 等。除此之外,可以使用 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 等。

[0054] 作为氢化物(氢化物系固体电解质),可列举出例如硼氢化锂的络合氢化物等。作为络合氢化物,可列举出例如 $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 系络合氢化物及 $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ 系络合氢化物、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiBH}_4\text{-P}_2\text{I}_4$ 等。

[0055] 作为氧化物(氧化物系固体电解质),可列举出例如 LiPON 、 Li_3PO_4 、 Li_2SiO_2 、 Li_2SiO_4 、 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{0.74}$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 等。

[0056] 这些固体电解质可以单独使用一种,也可以根据需要使用二种以上。

[0057] [分隔件]

[0058] 在正极和负极之间夹有分隔件。分隔件的离子透过度高,具备适度的机械强度和绝缘性。作为分隔件,能够使用微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为分隔件的材质,优选聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃。

[0059] 作为二次电池的结构的一个示例,可列举出正极和负极夹着分隔件卷绕而成的电极组和非水电解质收纳在外装体的结构。或者,也可以适用正极和负极夹着分隔件层叠而成的层叠型电极组等其它形态的电极组代替卷绕型的电极组。二次电池可以为例如圆筒型、方型、硬币型、纽扣型、层压型等任意的形态。

[0060] 图1为切开本发明的一个实施方式所涉及的方形的二次电池的一部分后的示意立体图。

[0061] 电池具备有底方形的电池壳体4、以及收纳在电池壳体4内的电极组1和非水电解质。电极组1具有长条带状的负极、长条带状的正极以及夹在这些之间的分隔件。负极的负极集电体通过负极引线3与设于封口板5的负极端子6电连接。负极端子6通过树脂制垫片7与封口板5绝缘。正极的正极集电体通过正极引线2与封口板5的内表面电连接。也就是说,正极与兼做正极端子的电池壳体4电连接。封口板5的周缘嵌合在电池壳体4的开口端部,嵌合部经过激光焊接。在封口板5有非水电解质的注入孔,注液后通过密封塞8封堵。

[0062] 需要说明的是,二次电池的结构可以为具备金属制电池壳体的圆筒形、硬币形、纽扣形等,也可以为具备作为阻隔层与树脂片的层叠体的层压片制电池壳体的层压型电池。在本发明中,对二次电池的类型、形状等并不进行特别限定。

[0063] 以下基于实施例和比较例对本发明进行具体说明,但本发明并不受以下实施例限定。

[0064] <实施例1~3>

[0065] [正极的制作]

[0066] 按规定的质量比对氟化锂(LiF)、锰酸锂(LiMnO_2)和氧化铜(CuO)进行混合。将该混合粉体投入行星球磨机(Fritsch制的Premium-LineP7、转速:600rpm、容器:45mL、球体: $\phi 5\text{mm}$ 的Zr制球体),通过在Ar气氛中以室温处理35小时(以运转1小时后停止10分钟为循环,循环35次),得到具有规定的组成的锂金属复合氧化物。

[0067] 将得到的锂金属复合氧化物、乙炔黑和聚偏氟乙烯按固体成分质量比7:2:1进行混合,作为分散介质使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),制备正极合材浆料。接着,在由铝箔构成的正极芯体上涂布正极合材浆料,将涂膜干燥压缩后,切成规定的电极尺寸从而得到正极。

[0068] 在实施例1~3中,就这样合成组成不同的锂金属复合氧化物X1~X3,得到分别使用锂金属复合氧化物X1~X3的正极。

[0069] [电解质的制备]

[0070] 在碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)按规定的体积比混合的混合溶剂中作为锂盐加入 LiPF_6 ,制备非水电解质。

[0071] [试验电池的制作]

[0072] 使用上述正极、和由锂金属箔构成的负极对电极,制作试验电池。夹着分隔件使上述正极和负极对电极对向配置从而构成电极体,在硬币形的外装罐中收容电极体。将电解质注入外装罐后,密封外装罐得到硬币形的试验用的二次电池。

[0073] 使用分别将锂金属复合氧化物X1~X3用于正极活性物质的正极,制作二次电池A1~A3。二次电池A1~A3与实施例1~3对应。

[0074] <比较例1>

[0075] 在正极的制作中,按规定的质量比对氟化锂(LiF)以及锰酸锂(LiMnO_2)进行混合。将该混合粉体与实施例1同样地投入行星球磨机,通过在Ar气氛中以室温处理,得到具有规定的组成的锂金属复合氧化物Y1。

[0076] <比较例2>

[0077] 在正极的制作中,按规定的质量比对氟化锂(LiF)、过氧化锂(Li_2O_2)以及锰酸锂(LiMnO_2)进行混合。将该混合粉体与实施例1同样地投入行星球磨机,通过在Ar气氛中以室温处理,得到具有规定的组成的锂金属复合氧化物Y2。

[0078] 分别使用得到的锂金属复合氧化物Y1、Y2,与实施例1同样地制作正极,得到试验用的二次电池B1、B2。

[0079] 关于锂金属复合氧化物X1~X3、Y1及Y2,分别通过粉体X射线衍射装置进行复合氧化物的X射线衍射图案的测定和解析后,从XRD峰的数量和峰位置确认到复合氧化物具有以属于空间群Fm-3m的岩盐型为基础的晶体结构。

[0080] [评价]

[0081] (平均放电电压)

[0082] 在常温环境下对二次电池以0.05C的恒定电流进行恒定电流充电至电池电压4.95V。然后,停止20分钟,再以0.2C的恒定电流进行恒定电流放电至电池电压2.5V,测定放电容量。根据恒定电流放电时的电池电压的时间变化求出电池电压的时间平均值作为平均放电电压 V_0 。

[0083] 在表1中与在各电池中作为正极活性物质使用的锂金属复合氧化物的组成一同示出了平均放电电压 V_0 的评价结果。

[0084] 如表1所示,在实施例1~3的电池A1~A3中,通过使锂金属复合氧化物包含Cu,与不包含Cu的比较例1及2的电池B1、B2相比,平均放电电压上升。

[0085] [表1]

电池	正极活性物质	平均放电电压 (V)
	组成	
[0086] A1	$\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$	3.48
A2	$\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.70}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$	3.41
A3	$\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.70}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{1.5}\text{F}_{0.5}$	3.55
B1	$\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$	3.37
B2	$\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$	3.39

[0087] 产业上的可利用性

[0088] 本发明涉及的二次电池为高容量,有效用作移动通信设备、便携电子设备等的主电源。

[0089] 附图标记说明

[0090] 1 电极组

[0091] 2 正极引线

[0092] 3 负极引线

[0093] 4 电池壳体

[0094] 5 封口板

[0095] 6 负极端子

[0096] 7 垫片

[0097] 8 密封塞

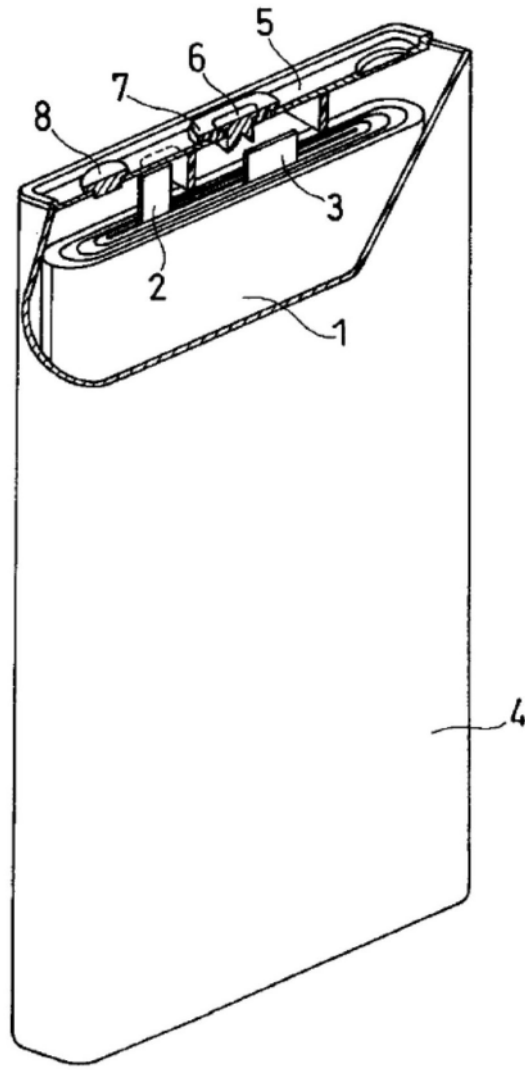


图1