



(21) 申请号 201910799156.3

(22) 申请日 2019.08.28

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110880585 A

(43) 申请公布日 2020.03.13

(30) 优先权数据

2018-165570 2018.09.05 JP

(73) 专利权人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 名仓健祐 夏井龙一 内田修平

辻田卓司

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 王磊 刘静

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/04 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 113571679 A, 2021.10.29

JP 2002167220 A, 2002.06.11

审查员 张欣琳

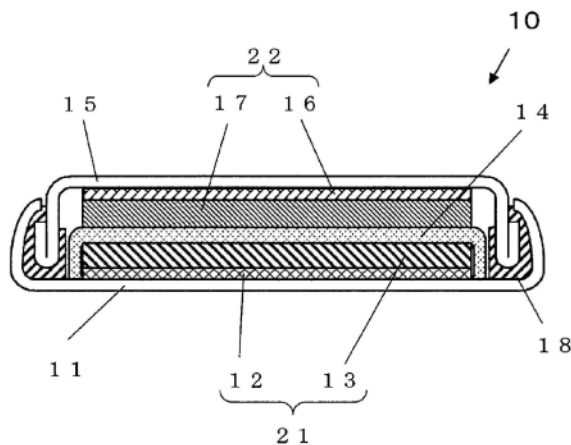
权利要求书3页 说明书24页 附图3页

(54) 发明名称

正极活性物质和具备该正极活性物质的电
池

(57) 摘要

提供为得到高容量和高循环特性的电池而使用的正极活性物质。该正极活性物质包含锂复合氧化物和被覆锂复合氧化物表面的被覆材料，该锂复合氧化物是包含第一相、第二相和第三相的多相混合物，该第一相化物具有属于单斜晶的晶体结构，该第二相具有属于六方晶的晶体结构，该第三相具有属于立方晶的晶体结构。满足数学式： $0.05 \leq \text{积分强度比} I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)} \leq 0.99$ 。积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 等于积分强度 $I_{(18^\circ-20^\circ)}$ 相对于积分强度 $I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 之比。积分强度 $I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 是在锂复合氧化物的X射线衍射图案中存在于 43° 以上 46° 以下的衍射角 2θ 范围的最大峰即第一峰的积分强度。积分强度 $I_{(18^\circ-20^\circ)}$ 是在锂复合氧化物的X射线衍射图案中存在于 18° 以上 20° 以下的衍射角 2θ 范围的最大峰即第二峰的积分强度。被覆材料的电子传导率为 10^6 S/m 以下。



1. 一种正极活性物质, 包含锂复合氧化物和被覆所述锂复合氧化物的表面的被覆材料,

其中,

所述锂复合氧化物是包含第一相、第二相和第三相的多相混合物,

所述第一相具有属于单斜晶的晶体结构, 所述第二相具有属于六方晶的晶体结构, 所述第三相具有属于立方晶的晶体结构,

且所述锂复合氧化物满足以下数学式(I),

$$0.05 \leq \text{积分强度比 } I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)} \leq 0.99 \text{ (I)}$$

其中,

积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 等于积分强度 $I_{(18^\circ-20^\circ)}$ 相对于积分强度 $I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 之比,

积分强度 $I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 是在所述锂复合氧化物的X射线衍射图案中, 存在于 43° 以上且 46° 以下的衍射角 2θ 范围中的最大峰即第一峰的积分强度, 并且

积分强度 $I_{(18^\circ-20^\circ)}$ 是在所述锂复合氧化物的X射线衍射图案中, 存在于 18° 以上且 20° 以下的衍射角 2θ 范围中的最大峰即第二峰的积分强度, 并且

所述被覆材料的电子传导率为 10^6 S/m 以下,

所述锂复合氧化物的平均组成由组成式 $\text{Li}_x\text{Me}_y\text{O}_\alpha\text{Q}_\beta$ 表示,

其中,

Me是选自Mn、Co、Ni、Fe、Cu、V、Nb、Mo、Ti、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、Ag、Ru、W、B、Si、P和Al中的至少一者,

Q是选自F、Cl、N和S中的至少一者,

$$1.05 \leq x \leq 1.5,$$

$$0.6 \leq y \leq 1.0,$$

$$1.2 \leq \alpha \leq 2.0, \text{ 并且,}$$

$$0 \leq \beta \leq 0.8.$$

2. 根据权利要求1所述的正极活性物质,

所述被覆材料是无机材料。

3. 根据权利要求1或2所述的正极活性物质,

所述被覆材料相对于所述锂复合氧化物的质量比为0.2以下。

4. 根据权利要求3所述的正极活性物质,

所述被覆材料相对于所述锂复合氧化物的质量比为0.01以上且0.1以下。

5. 根据权利要求1或2所述的正极活性物质,

所述被覆材料的厚度为0.1纳米以上且10.0纳米以下。

6. 根据权利要求1或2所述的正极活性物质,

所述被覆材料与所述锂复合氧化物的所述表面的至少一部分形成固溶体。

7. 根据权利要求1或2所述的正极活性物质,

所述被覆材料由氧化物或氮氧化物形成。

8. 根据权利要求7所述的正极活性物质,

所述被覆材料由组成式 $\text{Li}_a\text{A}_b\text{O}_c\text{N}_d$ 表示,

其中,

A是选自Mn、Co、Ni、Fe、Cu、Nb、Mo、Ti、Al、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、B、P、Si、Eu、Sm、Ce和H中的至少一者, $0 \leq a \leq 3$ 、

$0.5 \leq b \leq 4$ 、

$1 \leq c \leq 4$ 、并且

$0 \leq d \leq 1$ 。

9. 根据权利要求8所述的正极活性物质,

所述被覆材料由选自 NiO_2 、 CoO_2 、 MnO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 LiNbO_3 、 LiBO_2 和 $\text{Li}_{3-e}\text{PO}_{4-f}\text{N}_g$ 中的至少一者形成, 其中, $0 \leq e \leq 3$ 、 $0 \leq f \leq 3$ 并且 $0 \leq g \leq 1$ 。

10. 根据权利要求9所述的正极活性物质,

所述被覆材料由选自 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 和 ZrO_2 中的至少一者形成。

11. 根据权利要求1或2所述的正极活性物质,

所述单斜晶是空间群C2/m。

12. 根据权利要求1或2所述的正极活性物质,

所述六方晶是空间群R-3m。

13. 根据权利要求1或2所述的正极活性物质,

所述立方晶是选自空间群Fm-3m和空间群Fd-3m中的至少一者。

14. 根据权利要求1或2所述的正极活性物质,

积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)}/I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 为0.11以上且0.95以下。

15. 根据权利要求14所述的正极活性物质,

积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)}/I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 为0.35以上且0.95以下。

16. 根据权利要求1或2所述的正极活性物质,

所述锂复合氧化物含有Mn。

17. 根据权利要求1或2所述的正极活性物质,

所述锂复合氧化物含有选自F、Cl、N和S中的至少一种。

18. 根据权利要求17所述的正极活性物质,

所述锂复合氧化物含有F。

19. 根据权利要求1或2所述的正极活性物质,

包含所述锂复合氧化物作为主成分。

20. 根据权利要求1或2所述的正极活性物质,

所述多相混合物是由所述第一相、所述第二相和所述第三相构成的三相混合物。

21. 一种电池, 具备正极、负极和电解质,

所述正极包含权利要求1~20中任一项所述的正极活性物质。

22. 根据权利要求21所述的电池,

所述负极包含选自以下(i)和(ii)中的至少一者,

(i) 能够吸藏和放出锂离子的负极活性物质,

(ii) 一种材料, 放电时锂金属从该材料向电解质中溶解, 并且充电时所述锂金属向该材料中析出, 并且

所述电解质是非水电解质。

23. 根据权利要求21所述的电池,

所述负极包含选自以下(i)和(ii)中的至少一者,

(i) 能够吸藏和放出锂离子的负极活性物质,

(ii) 一种材料,放电时锂金属从该材料向电解质中溶解,并且充电时所述锂金属向该材料中析出,并且

所述电解质是固体电解质。

正极活性物质和具备该正极活性物质的电池

技术领域

[0001] 本公开涉及正极活性物质和具备该正极活性物质的电池。

背景技术

[0002] 专利文献1中公开了一种锂复合过渡金属氧化物,具有由通式 Li_aMO_x (其中M是包含选自Ni元素、Co元素和Mn元素中的至少一种元素)表示的化学组成。该锂复合过渡金属氧化物的X射线衍射图案中,属于空间群 C2/m 的晶体结构的(020)面的峰的积分强度(I_{020})相对于属于空间群 R-3m 的晶体结构的(003)面的峰的积分强度(I_{003})之比(I_{020}/I_{003})为0.02~0.3。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献1:国际公开第2014/192759号

发明内容

[0005] 本公开的目的在于提供一种正极活性物质,其被用于形成具有高容量和高循环特性的电池。

[0006] 本公开中的正极活性物质包含锂复合氧化物和被覆材料,所述被覆材料被覆所述锂复合氧化物的表面,

[0007] 其中,

[0008] 所述锂复合氧化物是包含第一相、第二相和第三相的多相混合物,

[0009] 所述第一相具有属于单斜晶的晶体结构,所述第二相具有属于六方晶的晶体结构,所述第三相具有属于立方晶的晶体结构,

[0010] 且满足以下数学式(I),

[0011] $0.05 \leq \text{积分强度比 } I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)} \leq 0.99 \quad (\text{I})$

[0012] 其中,

[0013] 积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 等于积分强度 $I_{(18^\circ-20^\circ)}$ 相对于积分强度 $I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 之比,

[0014] 积分强度 $I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 是在所述锂复合氧化物的X射线衍射图案中,存在于 43° 以上且 46° 以下的衍射角 2θ 的范围中的最大峰即第一峰的积分强度,并且

[0015] 积分强度 $I_{(18^\circ-20^\circ)}$ 是在所述锂复合氧化物的X射线衍射图案中,存在于 18° 以上且 20° 以下的衍射角 2θ 的范围中的最大峰即第二峰的积分强度,并且

[0016] 所述被覆材料的电子传导率为 10^6S/m 以下。

[0017] 本公开提供用于实现高容量和高循环特性的正极活性物质。本公开还提供一种具备正极、负极和电解质的电池,所述正极包含该正极活性物质。该电池具有高容量和高循环特性。

附图说明

- [0018] 图1表示实施方式2中的电池一例即电池10的截面图。
- [0019] 图2是表示实施例1和比较例1的正极活性物质的X射线衍射图案的坐标图。
- [0020] 图3是表示实施例1~2和参考例1的电池的充放电循环试验的结果的坐标图。
- [0021] 附图标记说明
- [0022] 10 电池
- [0023] 11 壳体
- [0024] 12 正极集电体
- [0025] 13 正极活性物质层
- [0026] 14 隔板
- [0027] 15 封口板
- [0028] 16 负极集电体
- [0029] 17 负极活性物质层
- [0030] 18 密封垫
- [0031] 21 正极
- [0032] 22 负极

具体实施方式

- [0033] 以下,说明本公开的实施方式。
- [0034] (实施方式1)
- [0035] 实施方式1中的正极活性物质包含锂复合氧化物和被覆材料,所述被覆材料被覆所述锂复合氧化物的表面,
- [0036] 其中,
- [0037] 所述锂复合氧化物是包含第一相、第二相和第三相的多相混合物,
- [0038] 所述第一相具有属于单斜晶的晶体结构,所述第二相具有属于六方晶的晶体结构,所述第三相具有属于立方晶的晶体结构,
- [0039] 且满足以下数学式(I),
- [0040] $0.05 \leq \text{积分强度比} I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)} \leq 0.99$ (I)
- [0041] 其中,
- [0042] 积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 等于积分强度 $I_{(18^\circ-20^\circ)}$ 相对于积分强度 $I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 之比,
- [0043] 积分强度 $I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 是在所述锂复合氧化物的X射线衍射图案中,存在于43°以上且46°以下的衍射角 2θ 的范围中的最大峰即第一峰的积分强度,并且
- [0044] 积分强度 $I_{(18^\circ-20^\circ)}$ 是在所述锂复合氧化物的X射线衍射图案中,存在于18°以上且20°以下的衍射角 2θ 的范围中的最大峰即第二峰的积分强度,并且
- [0045] 所述被覆材料的电子传导率为 10^6S/m 以下。
- [0046] 该正极活性物质是为了提供具有高容量和高循环的电池而使用的。
- [0047] 术语“循环特性高的电池”是指,即使在反复进行多次充放电循环后,容量维持率也高的电池。换句话说,术语“循环特性高的电池”是指,即使在反复进行多次充放电循环

后,容量也不明显下降的电池。

[0048] 具备实施方式1中的正极活性物质的锂离子电池的氧化还原电位(以 Li/Li^+ 为基准)为3.4V左右。该锂离子电池的容量大致为260mAh/g以上。该锂离子电池即使在进行20次循环的充放电试验之后,容量维持率也大致为90%以上。

[0049] 当在高电位下使用以往的正极活性物质的情况下,电解质的分解(例如副反应)被促进,生成电阻层。而且,当在高电位下使用以往的正极活性物质的情况下,该正极活性物质所含的阴离子以气体形式脱离。因此,恐怕循环特性会下降。

[0050] 实施方式1中的正极活性物质除了上述锂复合氧化物以外,还包含被覆材料。被覆材料被覆锂复合氧化物的表面。被覆材料是电子传导率为 10^6S/m 以下,且与锂复合氧化物不同的材料。通过该被覆材料对上述锂复合氧化物的表面进行被覆,来抑制上述的锂复合氧化物与电解质的接触。由于被覆材料的电子传导率低,可抑制锂复合氧化物与电解质之间的电子授受。而且,能够抑制由该电子授受引起的副反应。由此,可抑制电阻层的生成或气体的脱离。因此,能够实现循环特性高的电池。

[0051] 即,具备实施方式1中的正极活性物质的电池,即使是在高电位下使用的情况下,循环特性也优异。

[0052] 在本公开中,“被覆表面”包括完全被覆表面以及部分地被覆表面。

[0053] 在实施方式1中,被覆材料相对于锂复合氧化物的质量比可以为0.2以下。

[0054] 如果质量比为0.2以下,则能够抑制实施方式1中的正极活性物质的表面发生电化学钝化。结果,能够抑制电阻增加。因此,能够实现容量更高并且循环特性更高的电池。

[0055] 为了实现容量高并且循环特性高的电池,质量比可以为0.01以上并且0.1以下。

[0056] 为了实现容量高并且循环特性高的电池,在实施方式1中,被覆材料可以为膜状。被覆材料的厚度可以为0.1纳米以上且10.0纳米以下。

[0057] 当被覆材料的厚度为0.1纳米以上的情况下,能够提高厚度的均匀性。当被覆材料的厚度为0.1纳米以上的情况下,能够抑制绝缘击穿。

[0058] 当被覆材料的厚度为10.0纳米以下的情况下,被覆材料足够薄,所以不损害Li传导性。

[0059] 为了进一步提高循环特性,在实施方式1中,被覆材料的厚度可以为5.0纳米以上并且10.0纳米以下。

[0060] 在实施方式1中,被覆材料可以将锂复合氧化物的表面进行化学修饰。

[0061] 实施方式1中的被覆材料可以与锂复合氧化物表面的至少一部分形成固溶体。

[0062] 通过化学修饰和固溶体,能够进一步抑制金属元素的溶出(例如脱离)。结果,电池的循环特性进一步提高。

[0063] 在实施方式1中,被覆材料为例如无机材料。

[0064] 在实施方式1中,被覆材料可以是选自石墨、炭黑和氟化石墨中的至少一者。作为炭黑的例子,可举出乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑或热裂炭黑。

[0065] 在实施方式1中,被覆材料可以由绝缘性化合物形成。该被覆材料可以无助于电化学反应。

[0066] 在实施方式1中,被覆材料可以是选自氧化物、氮氧化物、卤素化合物、硫化物、磷化合物中的至少一者。

- [0067] 例如,作为卤素化合物,可以使用 AlF_3 。
- [0068] 在实施方式1中,被覆材料可以是锂离子导体。
- [0069] 锂离子导体的例子是:
- [0070] (i) LiBO_2 、 Li_3PO_4 、 LiNbO_3 、 LiNbO_2 、 LiAlO_2 、 Li_2SO_4 、 Li_2MoO_4 、 Li_4SiO_4 、 Li_4FeO_4 、 Li_4ZrO_4 、 Li_2CO_3 、 LiW_2O_7 、 Li_3VO_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 和 Li_2Se 之类的锂化合物、
- [0071] (ii) $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{LiF}-\text{BF}_3$ 、 $\text{LiF}-\text{AlF}_3$ 、 $\text{LiF}-\text{VF}_3$ 之类的锂离子传导玻璃、和
- [0072] (iii) 将一部分氧取代为氮的上述锂离子导体。
- [0073] 可使用2种以上的锂离子导体。
- [0074] 具备锂离子导体的被覆材料的正极活性物质使电池的循环特性提高。
- [0075] 在实施方式1中,被覆材料可以是Li传导性高的含Li的氧化物、或者将一部分氧取代为氮的含Li的氧化物。
- [0076] 含Li的氧化物的例子是硼酸锂、铈酸锂、钴酸锂、钛酸锂和铝酸锂。可使用2种以上的含Li的氧化物。
- [0077] 含Li的氧化物提高Li离子的扩散性,使电池容量进一步提高。
- [0078] 在实施方式1中,当被覆材料在充放电反应时能够吸藏Li的情况下,电池容量进一步提高。该情况下,被覆材料具有充放电容量。因此,即使锂复合氧化物相对于正极活性物质整体的质量比下降,也可保持高的电池容量。
- [0079] 为了使循环特性进一步提高,在实施方式1中,被覆材料可以是氧化物或氮氧化物。
- [0080] 氧化物和氮氧化物是化学稳定的,与电解质的反应性低。因此,认为氧化物和氮氧化物在电化学反应中容易维持晶体结构。
- [0081] 为了使循环特性进一步提高,在实施方式1中,被覆材料可以是由下述组成式(1)表示的氧化物或氮氧化物。
- [0082] $\text{Li}_a\text{A}_b\text{O}_c\text{N}_d$ · · · 式(1)
- [0083] 其中,
- [0084] A是选自Mn、Co、Ni、Fe、Cu、Nb、Mo、Ti、Al、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、B、P、Si、Eu、Sm、Ce和H中的至少一者,
- [0085] $0 \leq a \leq 3$ 、
- [0086] $0.5 \leq b \leq 4$ 、
- [0087] $1 \leq c \leq 4$ 、并且
- [0088] $0 \leq d \leq 1$ 。
- [0089] 为了使循环特性进一步提高,在实施方式1中,被覆材料可以由例如选自 NiO_2 、 CoO_2 、 MnO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 H_3BO_3 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CuO 、 NiO 、 Co_3O_4 、 Eu_2O_3 、 Sm_2O_3 和 CeO_2 中的至少一种氧化物形成。
- [0090] 为了使循环特性进一步提高,在实施方式1中,被覆材料可以由例如选自 NiO_2 、 CoO_2 、 MnO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 LiNbO_3 、 LiBO_2 和 $\text{Li}_{3-e}\text{PO}_{4-f}\text{N}_g$ (其中 $0 \leq e \leq 3$ 、 $0 \leq f \leq 3$ 、并且 $0 \leq g \leq 1$)中的至少一者形成。
- [0091] 为了使循环特性进一步提高,在实施方式1中,被覆材料可以由例如选自 LiNbO_3 、

LiBO_2 和 $\text{Li}_{3-e}\text{PO}_{4-f}\text{N}_g$ ($0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3, 0 \leq g \leq 1$) 中的至少一者形成。

[0092] 为了使循环特性进一步提高,在实施方式1中,被覆材料可以由例如选自 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 和 ZrO_2 中的至少一者形成。

[0093] 为了使电池容量和循环特性进一步提高,在实施方式1中,被覆材料可以由 Al_2O_3 形成。

[0094] 为了使循环特性进一步提高,在实施方式1中,被覆材料可以由过渡金属氧化物形成。

[0095] 在实施方式1中,被覆材料可以具有与锂复合氧化物所含的金属元素相同的金属元素。

[0096] 当被覆材料具有与锂复合氧化物所含的金属元素相同的金属元素的情况下,在锂复合氧化物和被覆材料的界面,该金属元素形成固溶体,锂复合氧化物和被覆材料彼此牢固地结合。因此,可抑制该金属元素的溶出(例如脱离)。由此,电池的循环特性进一步提高。

[0097] 在实施方式1中,被覆材料除了锂复合氧化物以外,可以还被覆正极所含的集电体、电子传导助剂或粘结剂。

[0098] 实施方式1中的正极活性物质包含锂复合氧化物,所述锂复合氧化物是包含第一相、第二相和第三相的多相混合物,所述第一相具有属于单斜晶的晶体结构,所述第二相具有属于六方晶的晶体结构,所述第三相具有属于立方晶的晶体结构。

[0099] 属于单斜晶(例如空间群 $C2/m$)的晶体结构具有Li层与过渡金属层交替层叠了的结构。过渡金属层不仅含有过渡金属,也可以含有Li。因此,属于单斜晶的晶体结构相比于一般使用的以往材料即 LiCoO_2 ,在晶体结构内部吸藏更多量的Li。但是,当仅使用属于单斜晶的晶体结构的情况下,随着过渡金属层中的Li移动,发生原子的再排列。认为该原子的再排列使电池的循环特性下降。

[0100] 属于六方晶(例如空间群 $R-3m$)的晶体结构具有Li层与过渡金属层交替层叠了的结构。属于六方晶的晶体结构中,充放电时在Li层的二维平面发生Li的脱离和插入,因此Li扩散性高。因此,认为能够实现速率特性优异的电池。但是,与属于单斜晶的晶体结构相比,属于六方晶的晶体结构所含的过渡金属层中的Li量少。因此,认为当仅使用属于六方晶的晶体结构的情况下,电池容量变低。

[0101] 在属于立方晶(例如空间群 $Fm-3m$ 或空间群 $Fd-3m$)的晶体结构中,与充放电时的Li的脱离和插入相伴的晶体结构变化小。这样,属于立方晶的晶体结构是牢固的。因此,属于立方晶的晶体结构的循环特性优异。但是,认为当仅使用属于立方晶的晶体结构的情况下,晶体结构内所能够含有的Li量变少,因此电池容量变低。

[0102] 在实施方式1中,锂复合氧化物包含第一相、第二相和第三相,所述第一相具有属于单斜晶的晶体结构,所述第二相具有属于六方晶的晶体结构,所述第三相具有属于立方晶的晶体结构,通过这3种晶体结构的特征的协同效应来提高电池容量。

[0103] 为了使电池容量进一步提高,在锂复合氧化物中,单斜晶可以是空间群 $C2/m$ 。

[0104] 为了使电池容量进一步提高,在锂复合氧化物中,六方晶可以是空间群 $R-3m$ 。

[0105] 为了使电池容量进一步提高,在锂复合氧化物中,立方晶可以是选自空间群 $Fm-3m$ 和空间群 $Fd-3m$ 中的至少一者。即,第三相可以具有属于空间群 $Fm-3m$ 或空间群 $Fd-3m$ 的晶体结构。第三相也可以具有属于空间群 $Fm-3m$ 的晶体结构和属于空间群 $Fd-3m$ 的晶体结构这两

者。

[0106] 实施方式1中,满足以下数学式(I)。

[0107] $0.05 \leq \text{积分强度比} I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)} \leq 0.99$ (I)

[0108] 其中,

[0109] 积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 等于积分强度 $I_{(18^\circ-20^\circ)}$ 相对于积分强度 $I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 之比,

[0110] 积分强度 $I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 是在锂复合氧化物的X射线衍射图案中,存在于 43° 以上且 46° 以下的衍射角 2θ 的范围中的最大峰即第一峰的积分强度,并且

[0111] 积分强度 $I_{(18^\circ-20^\circ)}$ 是在锂复合氧化物的X射线衍射图案中,存在于 20° 以上且 23° 以下的衍射角 2θ 的范围中的最大峰即第二峰的积分强度。

[0112] 积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 是能够作为锂复合氧化物中的、第一相与第二相的总量和第三相的存在比例的指标而使用的参数。认为第一相与第二相的总量的存在比例变大时,积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 变大。另外,认为第三相的存在比例变大时,积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 变小。

[0113] 换句话说,积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 是能够作为锂复合氧化物中的、阳离子混合的指标而使用的参数。本公开中的“阳离子混合”表示在锂复合氧化物的晶体结构中,锂原子与过渡金属等的阳离子原子彼此取代了的状态。如果阳离子混合变少,则积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 变大。另外,如果阳离子混合变多,则积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 变小。

[0114] 认为实施方式1中的锂复合氧化物中,当积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 小于0.05的情况下,第一相与第二相的总量的存在比例变小,因此Li扩散性以及充放电时Li的插入量和脱离量不足。由此,电池容量变得不充分。

[0115] 认为实施方式1中的锂复合氧化物中,当积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 大于0.99的情况下,第三相的存在比例变小,因此晶体结构的稳定性下降。由此,认为在抽离Li时,原子的再排列被促进,锂的三维扩散路径减少。由此,电池容量变得不充分。

[0116] 作为以往技术(换句话说是比较例),专利文献1公开了一种锂复合过渡金属氧化物。专利文献1所公开的锂复合过渡金属氧化物具有属于空间群R-3m的晶体结构和属于空间群C2/m的晶体结构这两者,并且具有由通式 Li_aMO_x (其中M是包含选自Ni元素、Co元素和Mn元素中的至少一者的元素)表示的化学组成。

[0117] 但是,在专利文献1那样的以往技术中,对于如同实施方式1中的正极活性物质所含的锂复合氧化物那样地,包含全部的第一相、第二相和第三相,并且积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 为0.05以上且0.99以下的锂复合氧化物没有公开和启示,所述第一相具有属于单斜晶的晶体结构,所述第二相具有属于六方晶的晶体结构,所述第三相具有属于立方晶的晶体结构。

[0118] 认为实施方式1中的正极活性物质所含的锂复合氧化物中,抑制了Li脱离时的原子再排列。由此,能够在保持高的Li扩散性的同时使许多Li插入和脱离,并且能够实现晶体结构的稳定性高的状态。即,这样的锂复合氧化物从以往技术无法容易地想到。该锂复合氧化物使电池容量进一步提高。

[0119] 为了使电池容量进一步提高,锂复合氧化物的积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)} / I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 可以为0.11以上且0.95以下。

[0120] 为了使电池容量进一步提高,锂复合氧化物的积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)}/I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 可以为0.35以上且0.95以下。

[0121] 在实施方式1中,可以满足以下数学式(II)。

[0122] $0.08 \leq \text{积分强度比 } I_{(20^\circ-23^\circ)}/I_{(18^\circ-20^\circ)} \leq 0.25$ (II)

[0123] 其中,

[0124] 积分强度比 $I_{(20^\circ-23^\circ)}/I_{(18^\circ-20^\circ)}$ 是积分强度 $I_{(20^\circ-23^\circ)}$ 相对于积分强度 $I_{(18^\circ-20^\circ)}$ 的比,并且

[0125] 积分强度 $I_{(20^\circ-23^\circ)}$ 是在所述锂复合氧化物的X射线衍射图案中,存在于 20° 以上且 23° 以下的衍射角 2θ 的范围中的第三最大峰的积分强度。

[0126] 积分强度比 $I_{(20^\circ-23^\circ)}/I_{(18^\circ-20^\circ)}$ 是能够作为在锂复合氧化物中的第一相与第二相的存在比例的指标而使用的参数。认为第一相的存在比例变大时,积分强度比 $I_{(20^\circ-23^\circ)}/I_{(18^\circ-20^\circ)}$ 变大。另一方面,认为第二相的存在比例变大时,积分强度比 $I_{(20^\circ-23^\circ)}/I_{(18^\circ-20^\circ)}$ 变小。

[0127] 认为当积分强度比 $I_{(20^\circ-23^\circ)}/I_{(18^\circ-20^\circ)}$ 为0.08以上的情况下,第一相的存在比例变大,因此充放电时Li的插入量和脱离量增加,电池容量提高。

[0128] 认为当积分强度比 $I_{(20^\circ-23^\circ)}/I_{(18^\circ-20^\circ)}$ 为0.25以下的情况下,第二相的存在比例变大,因此Li扩散性提高,电池容量提高。

[0129] X射线衍射峰的积分强度可以使用例如X射线衍射装置所附带的软件(例如日本理学株式会社、粉末X射线衍射装置所附带的PDXL)算出。该情况下,X射线衍射峰的积分强度通过从例如各衍射峰的高度和半值宽算出面积来得到。

[0130] 一般而言,使用了CuK α 射线的XRD图案中,属于空间群C2/m的晶体结构的情况下,衍射角 2θ 存在于 18° 以上且 20° 以下的范围中的最大峰反映了(001)面。衍射角 2θ 存在于 20° 以上且 23° 以下的范围中的最大峰反映了(020)面。衍射角 2θ 存在于 43° 以上且 46° 以下的范围中的最大峰反映了(114)面。

[0131] 一般而言,使用了CuK α 射线的XRD图案中,属于空间群R-3m的晶体结构的情况下,衍射角 2θ 存在于 18° 以上且 20° 以下的范围中的最大峰反映了(003)面。衍射角 2θ 在 20° 以上且 23° 以下的范围中不存在衍射峰。衍射角 2θ 存在于 43° 以上且 46° 以下的范围中的最大峰反映了(104)面。

[0132] 一般而言,使用了CuK α 射线的XRD图案中,属于空间群Fm-3m的晶体结构的情况下,衍射角 2θ 在 18° 以上且 20° 以下的范围中不存在衍射峰。衍射角 2θ 在 20° 以上且 23° 以下的范围中不存在衍射峰。衍射角 2θ 存在于 43° 以上且 46° 以下的范围中的最大峰反映了(200)面。

[0133] 一般而言,使用了CuK α 射线的XRD图案中,属于立方晶、例如空间群Fd-3m的晶体结构的情况下,衍射角 2θ 存在于 18° 以上且 20° 以下的范围中的最大峰反映了(111)面。衍射角 2θ 在 20° 以上且 23° 以下的范围中不存在衍射峰。衍射角 2θ 存在于 43° 以上且 46° 以下的范围中的最大峰反映了(400)面。

[0134] 作为一例,实施方式1中的正极活性物质所含的锂复合氧化物具有第一相、第二相和第三相,所述第一相具有属于空间群C2/m的晶体结构,所述第二相具有属于空间群R-3m的晶体结构,所述第三相具有属于空间群Fm-3m或Fd-3m的晶体结构。

[0135] 在实施方式1中,锂复合氧化物具有这3种相,因此存在以下问题:将衍射角 2θ 存在

于 18° 以上且 20° 以下的范围中的最大峰和衍射角 2θ 存在于 43° 以上且 46° 以下的范围中的最大峰分别反映的空间群和面指数完全确定不一定容易。

[0136] 为了解决该问题,除了上述X射线衍射测定以外,可以进行使用透射型电子显微镜(以下称为“TEM”)的电子束衍射测定。通过采用公知方法观察电子束衍射图案,能够确定锂复合氧化物具有的空间群。这样,能够确认锂复合氧化物具有第一相、第二相和第三相,所述第一相具有属于单斜晶的晶体结构,所述第二相具有属于六方晶的晶体结构,所述第三相具有属于立方晶的晶体结构。

[0137] 在锂复合氧化物中,由第一相构成的多个区域、由第二相构成的多个区域以及由第三相构成的多个区域可以三维地随机排列。

[0138] 通过这样的随机排列,Li的三维扩散路径增大,因此能够使更多Li插入和脱离,电池容量进一步提高。

[0139] 在实施方式1中,锂复合氧化物是多相混合物。例如由主体层和被覆该主体层的覆盖层构成的层结构不相当于本公开中的多相混合物。多相混合物是指包含多个相的物质。在锂复合氧化物的制造时与这些相对应的多种材料可以混合。

[0140] 如后所述,锂复合氧化物是否为多相混合物可以通过X射线衍射测定法和电子束衍射测定法来判定。具体而言,如果采用X射线衍射测定法和电子束衍射测定法取得的锂复合氧化物的谱图中包含显示多个相的特征的峰的话,则判定该锂复合氧化物为多相混合物。

[0141] 为了使电池容量进一步提高,在实施方式1中,锂复合氧化物可以是由第一相、第二相和第三相构成的三相混合物。

[0142] 为了使电池容量进一步提高,在实施方式1中,锂复合氧化物不仅包含锂原子,还包含锂原子以外的原子。锂原子以外的原子的例子为Mn、Co、Ni、Fe、Cu、V、Nb、Mo、Ti、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、Ag、Ru、W、B、Si、P和Al。锂复合氧化物可以包含1种锂原子以外的原子。锂复合氧化物也可以取而代之地包含2种以上的锂原子以外的原子。

[0143] 为了使电池容量进一步提高,在实施方式1中,锂复合氧化物作为锂原子以外的原子可以包含选自Mn、Co、Ni、Fe、Cu、V、Ti、Cr和Zn中的至少1种的3d过渡金属元素。

[0144] 为了使电池容量进一步提高,在实施方式1中,锂复合氧化物作为锂原子以外的原子可以包含选自Mn、Co、Ni、Mg和Al中的至少一种。

[0145] 为了使电池容量进一步提高,在实施方式1中,锂复合氧化物作为锂原子以外的原子,可以包含选自Mn、Co、Ni、Mg和Al中的至少一种。

[0146] 在实施方式1中,锂复合氧化物可以包含Mn。

[0147] Mn和氧的轨道杂化容易形成,所以可抑制充电时的氧脱离。如上所述,在具有第一相、第二相和第三相的晶体结构内,晶体结构进一步稳定化。因此,认为能够使更多的Li插入和脱离。因此,能够提高电池容量。

[0148] 在实施方式1中,锂复合氧化物可以不仅包含Mn,还包含Co和Ni。

[0149] Mn与氧的杂化轨道容易形成。晶体结构由于Co而稳定化。Li脱离被Ni促进。由于这三个理由,不仅包含Mn还包含Co和Ni的锂复合氧化物具有更加稳定的晶体结构。因此,不仅包含Mn还包含Co和Ni的锂复合氧化物使电池容量进一步提高。

[0150] 在实施方式1中,锂复合氧化物可以包含选自F、Cl、N和S中的至少1种元素。通过这

至少1种元素,锂复合氧化物的晶体结构稳定化。

[0151] 可以通过电化学惰性的阴离子来取代锂复合氧化物的一部分氧原子。换句话说,可以通过选自F、Cl、N和S中的至少一种阴离子来取代一部分氧原子。认为通过该取代,在实施方式1中,锂复合氧化物的晶体结构更加稳定化。认为通过离子半径比氧阴离子半径大的阴离子来取代一部分氧,晶格变大,Li扩散性提高。离子半径比氧阴离子半径大的阴离子的例子是选自F、Cl、N和S中的至少一种的阴离子。如上所述,在具有第一相、第二相和第三相的晶体结构内,晶体结构更加稳定化。因此,认为能够使更多的Li插入和脱离。这样,电池容量提高。

[0152] 在实施方式1中,锂复合氧化物可以包含F。

[0153] 氟原子的电负性高,因此通过用氟原子取代一部分氧,阳离子与阴离子的相互作用变大,放电容量或工作电压提高。由于同样的理由,与不包含F的情况相比,电子由于F的固溶而局部化。因此,可抑制充电时的氧脱离,晶体结构稳定。如上所述,在具有第一相、第二相和第三相的晶体结构中,晶体结构更加稳定化。因此,能够使更多的Li插入和脱离。通过这些效果综合地发挥作用,电池容量更加提高。

[0154] 接着,说明锂复合氧化物的化学组成的一例。

[0155] 在实施方式1中,锂复合氧化物的平均组成可以由下述组成式(2)表示。

[0156] $\text{Li}_x\text{Me}_y\text{O}_\alpha\text{Q}_\beta \cdots$ 式(2)

[0157] 其中,

[0158] Me是选自Mn、Co、Ni、Fe、Cu、V、Nb、Mo、Ti、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、Ag、Ru、W、B、Si、P和Al中的至少一者,并且

[0159] Q是选自F、Cl、N和S中的至少一者。

[0160] 而且,在组成式(2)中,满足以下4个数学式。

[0161] $1.05 \leq x \leq 1.5$ 、

[0162] $0.6 \leq y \leq 1.0$ 、

[0163] $1.2 \leq \alpha \leq 2.0$ 、并且

[0164] $0 \leq \beta \leq 0.8$ 。

[0165] 上述锂复合氧化物使电池容量进一步提高。

[0166] 当Me由化学式 $\text{Me}'_{y1}\text{Me}''_{y2}$ (其中 Me' 和 Me'' 是分别独立的为了Me而选出的该至少一者)表示的情况下,满足“ $y=y1+y2$ ”。例如,若Me为 $\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.2}$,则满足“ $y=0.6+0.2=0.8$ ”。即使在Q由2种以上元素构成的情况下,也能够与Me的情况同样地计算。

[0167] 当x值为1.05以上的情况下,能够向正极活性物质插入和脱离的Li量变多。因此,容量提高。

[0168] 当x值为1.5以下的情况下,由于Me的氧化还原反应而使向正极活性物质插入和脱离的Li量变多。结果,不需要利用许多氧的氧化还原反应。由此,晶体结构稳定化。因此,容量提高。

[0169] 当y值为0.6以上的情况下,由于Me的氧化还原反应而使向正极活性物质插入和脱离的Li量变多。结果,不需要利用许多氧的氧化还原反应。由此,晶体结构稳定化。因此,容量提高。

[0170] 当y值为1.0以下的情况下,能够向正极活性物质插入和脱离的Li量变多。因此,容

量提高。

[0171] 当 α 值为1.2以上的情况下,能够防止氧的氧化还原造成的电荷补偿量下降。因此,容量提高。

[0172] 当 α 值为2.0以下的情况下,能够防止氧的氧化还原造成的容量过剩,Li脱离时晶体结构稳定化。因此,容量提高。

[0173] 当 β 值为0.8以下的情况下,能够防止Q的电化学惰性的影响变大,因此电子传导性提高。因此,容量提高。

[0174] 在实施方式1中,锂复合氧化物的“平均组成”是通过不考虑锂复合氧化物的各相组成的差异而分析锂复合氧化物的元素来得到的组成。典型地讲,是指通过使用与锂复合氧化物的一次粒子的尺寸为相同程度、或更大的试料进行元素分析来得到的组成。第一相、第二相和第三相可以具有彼此相同的化学组成。或者,第一相、第二相和第三相也可以具有彼此不同的组成。

[0175] 上述平均组成可以采用感应耦合等离子体发射光谱分析法、惰性气体熔融-红外线吸收法、离子色谱法或这些分析方法的组合来确定。

[0176] 为了使电池容量进一步提高,在组成式(2)中,Me可以包含选自Mn、Co、Ni、Fe、Cu、V、Ti、Cr和Zn中的至少一者(即至少一者的3d过渡金属元素)。

[0177] 为了使电池容量进一步提高,在组成式(2)中,Me可以包含选自Mn、Co、Ni、Mg和Al中的至少一者。

[0178] 为了使电池容量进一步提高,在组成式(2)中,Me可以包含选自Mn、Co和Ni中的至少一者。

[0179] 在组成式(2)中,Me可以包含Mn。即,Me可以是Mn。

[0180] 或者,Me可以包含选自Co、Ni、Fe、Cu、V、Nb、Mo、Ti、Cr、Zr、Zn、Na、K、Ca、Mg、Pt、Au、Ag、Ru、W、B、Si、P和Al中的至少一者以及Mn。

[0181] 如已经说明的那样,Mn和氧的轨道杂化容易形成,所以可抑制充电时的氧脱离。在具有第一相、第二相和第三相的晶体结构内,晶体结构进一步稳定化。因此,认为能够使更多的Li插入和脱离。因此,能够提高电池容量。

[0182] 在组成式(2)中,Mn相对于Me的摩尔比可以为60%以上。即,Mn相对于包含Mn的Me整体的摩尔比(即,Mn/Me的摩尔比)可以为0.6以上且1.0以下。

[0183] 如已经说明的那样,Mn和氧的轨道杂化容易形成,所以可抑制充电时的氧脱离。在具有第一相、第二相和第三相的晶体结构内,晶体结构进一步稳定化。因此,认为能够使更多的Li插入和脱离。因此,能够提高电池容量。

[0184] 在组成式(2)中,Me可以不仅包含Mn,还包含Co和Ni。

[0185] 如已经说明的那样,Mn与氧的杂化轨道容易形成。晶体结构由于Co而稳定化。Li脱离被Ni促进。由于这三个理由,不仅包含Mn还包含Co和Ni的锂复合氧化物具有更加稳定的晶体结构。因此,不仅包含Mn还包含Co和Ni的锂复合氧化物使电池容量进一步提高。

[0186] 在组成式(2)中,Me能够以选自B、Si、P和Al中的至少一种元素相对于Me的摩尔比为20%以下的方式,包含上述至少一种元素。

[0187] B、Si、P和Al具有高的共价键性,所以在实施方式1中,锂复合氧化物的晶体结构稳定化。结果,循环特性提高,能够使电池寿命进一步延长。

[0188] 可以满足以下2个数学式。

[0189] $1.166 \leq x \leq 1.33$ 、并且

[0190] $0.67 \leq y \leq 0.834$ 。

[0191] 如果满足上述2个数学式,则能够使电池容量进一步提高。

[0192] 可以满足以下2个数学式。

[0193] $1.2 \leq \alpha < 2.0$ 、并且

[0194] $0 < \beta \leq 0.8$ 。

[0195] 如果满足上述2个数学式,则能够使电池容量进一步提高。

[0196] 如上所述,由组成式(2)表示的锂复合氧化物可以包含Q(即选自F、Cl、N和S中的至少一种)。

[0197] 可以通过电化学惰性的阴离子来取代锂复合氧化物的一部分氧原子。换句话说,可以通过选自F、Cl、N和S中的至少一种阴离子来取代一部分氧原子。认为通过该取代,由组成式(2)表示的锂复合氧化物的晶体结构进一步稳定化。认为通过离子半径大于氧阴离子半径的阴离子来取代一部分氧,由此晶格扩大,Li扩散性提高。如上所述,在具有第一相、第二相和第三相的晶体结构内,晶体结构进一步稳定化。因此,认为能够使更多的Li插入和脱离。这样,电池容量提高。

[0198] Q可以包含F。即,Q可以是F。

[0199] 或者,Q可以不仅包含F,还包含选自Cl、N和S中的至少一种元素。

[0200] 氟原子的电负性高,因此通过用氟原子取代一部分氧,阳离子与阴离子的相互作用变大,放电容量或工作电压提高。由于同样的理由,与不包含F的情况相比,电子由于F的固溶而局部化。因此,可抑制充电时的氧脱离,晶体结构稳定化。如上所述,具有第一相、第二相和第三相的晶体结构中,晶体结构进一步稳定化。因此,能够使更多的Li插入和脱离。通过这些效果综合发挥作用,电池容量进一步提高。

[0201] 可以满足以下2个数学式。

[0202] $1.33 \leq \alpha \leq 1.9$ 、并且

[0203] $0.1 \leq \beta \leq 0.67$ 。

[0204] 如果满足上述2个数学式,则能够防止由于氧的氧化还原而使容量过剩。结果,通过充分发挥电化学惰性的Q的影响,即使在Li脱离时,晶体结构也保持稳定。这样,能够使电池容量进一步提高。

[0205] Li相对于的Me的摩尔比由数学式(x/y)表示。

[0206] 为了使电池容量进一步提高,摩尔比(x/y)可以为1.4以上且2.0以下。

[0207] 当摩尔比(x/y)大于1的情况下,例如相比于由组成式 LiMnO_2 表示的以往的锂复合氧化物中的Li原子数的比,锂复合氧化物中的Li原子数的比更高。因此,能够使更多的Li插入和脱离。

[0208] 当摩尔比(x/y)为1.4以上的情况下,能够利用的Li量多,所以可适当地形成Li的扩散通路。因此,当摩尔比(x/y)为1.4以上的情况下,电池容量进一步提高。

[0209] 当摩尔比(x/y)为2.0以下的情况下,能够防止能够利用的Me的氧化还原反应变少。结果,不需要利用许多氧的氧化还原反应。以充电时的Li脱离时的晶体结构的不稳定化为原因的放电时的Li插入效率下降被抑制。因此,电池容量进一步提高。

- [0210] 为了使电池容量进一步提高,摩尔比 (x/y) 可以为1.4以上且1.5以下。
- [0211] 0相对于Q的摩尔比由数学式 (α/β) 表示。
- [0212] 为了使电池容量进一步提高,摩尔比 (α/β) 可以为2以上且19以下。
- [0213] 当摩尔比 (α/β) 为2以上的情况下,能够防止氧的氧化还原造成的电荷补偿量下降。而且,能够减小电化学惰性的Q的影响,因此电子传导性提高。因此,电池容量进一步提高。
- [0214] 当摩尔比 (α/β) 为19以下的情况下,能够防止氧的氧化还原造成的容量过剩。由此,Li脱离时晶体结构稳定化。而且,通过发挥电化学惰性的Q的影响,Li脱离时晶体结构稳定化。因此,能够实现更高容量的电池。
- [0215] 如上所述,在实施方式1中,锂复合氧化物可以具有由组成式 $\text{Li}_x\text{Me}_y\text{O}_\alpha\text{Q}_\beta$ 表示的平均组成。因此,锂复合氧化物由阳离子部分和阴离子部分构成。阳离子部分由Li和Me构成。阴离子部分由O和Q构成。由Li和Me构成的阳离子部分相对于由O和Q构成的阴离子部分的摩尔比由数学式 $((x+y)/(\alpha+\beta))$ 表示。
- [0216] 为了使电池容量进一步提高,摩尔比 $((x+y)/(\alpha+\beta))$ 可以为0.75以上且1.2以下。
- [0217] 当摩尔比 $((x+y)/(\alpha+\beta))$ 为0.75以上的情况下,能够防止锂复合氧化物的合成时生成多的杂质,电池容量进一步提高。
- [0218] 当摩尔比 $((x+y)/(\alpha+\beta))$ 为1.2以下的情况下,锂复合氧化物的阴离子部分的欠缺量变少,所以即使在由于充电而使锂从锂复合氧化物离脱之后,晶体结构也被稳定地维持。
- [0219] 为了使电池容量进一步提高,摩尔比 $((x+y)/(\alpha+\beta))$ 可以为1.0以上且1.2以下。
- [0220] 在锂复合氧化物中,一部分Li可以用Na或者K之类的碱金属取代。
- [0221] 实施方式1中的正极活性物质可以包含上述锂复合氧化物作为主成分。换句话说,实施方式1中的正极活性物质能够以上述锂复合氧化物相对于正极活性物质整体的质量比为50%以上的方式包含上述锂复合氧化物。这样的正极活性物质使电池容量进一步提高。
- [0222] 为了使电池容量进一步提高,该质量比可以为70%以上。
- [0223] 为了使电池容量进一步提高,该质量比可以为90%以上。
- [0224] 实施方式1中的正极活性物质可以不仅包含上述锂复合氧化物,还包含不可避免的杂质。
- [0225] 实施方式1中的正极活性物质,作为未反应物质可以包含其起始物质。实施方式1中的正极活性物质可以包含在锂复合氧化物的合成时产生的副生成物。实施方式1中的正极活性物质可以包含由于锂复合氧化物的分解而产生的分解生成物。
- [0226] 实施方式1中的正极活性物质所含的锂复合氧化物除了不可避免的杂质以外,可以仅由上述锂复合氧化物形成。
- [0227] 这样的正极活性物质使电池容量和循环特性进一步提高。
- [0228] <锂复合氧化物的制作方法>
- [0229] 以下,说明实施方式1的正极活性物质所含的锂复合氧化物的制造方法一例。
- [0230] 锂复合氧化物能够采用例如以下方法制作。
- [0231] 准备包含Li的原料、包含Me的原料和包含Q的原料。
- [0232] 作为包含Li的原料,可举出例如 Li_2O 和 Li_2O_2 之类的锂氧化物、 LiF 、 Li_2CO_3 和 LiOH 之类的锂盐、或者 LiMeO_2 和 LiMe_2O_4 之类的锂复合氧化物。

[0233] 作为包含Me的原料,可举出例如 Me_2O_3 之类的金属氧化物、 MeCO_3 和 $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ 之类的金属盐、 $\text{Me}(\text{OH})_2$ 和 MeOOH 之类的金属氢氧化物、或者 LiMeO_2 和 LiMe_2O_4 之类的锂复合氧化物。

[0234] 例如,Me为Mn的情况下,作为包含Mn的原料,可举出例如 MnO_2 和 Mn_2O_3 之类的氧化锰、 MnCO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 之类的锰盐、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 和 MnOOH 之类的氢氧化锰、或者 LiMnO_2 和 LiMn_2O_4 之类的锂锰复合氧化物。

[0235] 作为包含Q的原料,可举出例如卤化锂、过渡金属卤化物、过渡金属硫化物和过渡金属氮化物。

[0236] Q为F的情况下,作为包含F的原料,可举出例如LiF和过渡金属氟化物。

[0237] 例如以Li相对于过渡金属的摩尔比变为0.5~2.0的范围的方式准备这些原料。采用例如干式法或湿式法将准备好的原料进行混合,接着在行星型球磨机之类的混合装置内进行30小时以上的机械化学研磨,使彼此反应,由此得到锂复合氧化物的第一前体。

[0238] 与此不同地,以具有不同于第一前体的摩尔比的方式准备包含Li的原料、包含Me的原料和包含Q的原料。采用干式法或湿式法将准备好的原料进行混合,接着在行星型球磨机之类的混合装置内进行30小时以上机械化学研磨使其反应,由此得到组成比不同于第一前体的第二前体。

[0239] 此外,以具有组成式(2)所示摩尔比的方式准备第一前体和第二前体。采用干式法或湿式法将准备好的第一前体和第二前体进行混合,接着在行星型球磨机之类的混合装置内进行1小时以上机械化学研磨使其反应,得到最终的前体。

[0240] 用于得到最终前体的方法不限于上述制作方法。例如该方法可以还包括得到摩尔比不同于第一前体和第二前体的第三前体的工序。该情况下,采用干式法或湿式法将以具有组成式(2)所示摩尔比的方式准备好的第一前体、第二前体和第三前体进行混合,接着在行星型球磨机之类的混合装置内进行1小时以上机械化学研磨使其反应,由此也可以得到最终的前体。

[0241] 这样,能够使x、y、 α 和 β 的值在组成式(2)中所示范围内变化。

[0242] 对得到的最终前体进行热处理。热处理的条件以在实施方式1中得到锂复合氧化物的方式适当设定。热处理的最佳条件依赖于其他制造条件和目标组成而不同。

[0243] 热处理的温度和时间可以从例如200~900°C的范围和1分钟~20小时的范围中分别选择。热处理气氛的例子是大气气氛、氧气气氛或惰性气氛(例如氮气气氛或氩气氛)。

[0244] 本发明人发现了热处理温度越低、或热处理时间越短,积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)}/I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 的值就越小的倾向。制造者能够以该倾向为指针,确定热处理条件。

[0245] 如上所述,通过调整原料、原料的混合条件和热处理条件,能够在实施方式1中得到锂复合氧化物。

[0246] 得到的锂复合氧化物具有的晶体结构的空間群能够采用例如X射线衍射测定或电子束衍射测定来确定。由此,能够确认得到的锂复合氧化物包含例如具有属于单斜晶的晶体结构的第一相、具有属于六方晶的晶体结构的第二相和具有属于立方晶的晶体结构的第三相。

[0247] 得到的锂复合氧化物的平均组成可通过采用例如ICP发射光谱分析法、惰性气体熔融-红外线吸收法、离子色谱法或这些分析方法的组合来确定。

[0248] 通过作为原料使用锂过渡金属复合氧化物,能够使元素混合的能量下降。由此,在

实施方式1中,可提高锂复合氧化物的纯度。

[0249] 如上所述,在实施方式1中,锂复合氧化物的制造方法具备:准备原料的工序(a)、使原料通过机械化学研磨反应来得到锂复合氧化物的前体的工序(b)、以及通过对前体进行热处理来得到锂复合氧化物的工序(c)。

[0250] 原料可以是混合原料,该混合原料中,Li相对于Me的比可以为1.4以上且2.0以下。

[0251] 作为原料使用的锂化合物可以采用公知方法制作。

[0252] 上述工序(b)中,使用球磨机以机械化学研磨来使原料反应的操作可以反复进行2次或3次。

[0253] 如上所述,在实施方式1中,为了得到锂复合氧化物,可以使用行星型球磨机使原料(例如LiF、Li₂O、氧化过渡金属或锂复合过渡金属)通过机械化学研磨反应进行混合而得到前体,接着对得到的前体进行热处理。

[0254] 以下,说明用被覆材料被覆锂复合氧化物表面的方法的一例。

[0255] 用被覆材料被覆如上所述得到的锂复合氧化物的方法没有限定。该方法中,可以采用原子层沉积、中和反应、硅烷偶联反应、溶胶-凝胶法或行星型球磨。

[0256] 被覆材料的例子是金属氧化物。用金属氧化物被覆锂复合氧化物的方法中,可以采用中和反应。例如,在溶解有锂复合氧化物的碱性水溶液中,可以加入酸性金属氧化物的盐。通过该添加而发生中和反应,能够在锂复合氧化物表面形成金属氧化物皮膜。酸性金属氧化物的盐的例子是例如硝酸锰、硝酸镁、硫酸铝、硝酸钙、硝酸钠、硝酸钾和硫酸钛。

[0257] 作为用被覆材料被覆锂复合氧化物的方法,可以采用例如原子层沉积法。由此,能够用被覆材料被覆锂复合氧化物的表面。被覆材料的例子是氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化锌和氧化钽。

[0258] 实施方式1中的正极活性物质是包含锂复合氧化物和被覆材料(具体而言是锂复合氧化物的表面被覆有被覆材料)的状态,可以采用例如X射线电子光谱法、或者扫描型电子显微镜或透射型电子显微镜来观察。

[0259] (实施方式2)

[0260] 以下,说明实施方式2。在实施方式1中说明过的事项可被适当省略。

[0261] 实施方式2中的电池具有正极、负极和电解质,所述正极包含实施方式1中的正极活性物质。

[0262] 实施方式2中的电池具有高容量和高循环特性。

[0263] 在实施方式2中的电池中,正极可以具备正极活性物质层。正极活性物质层可以包含实施方式1中的正极活性物质作为主成分。即,正极活性物质相对于正极活性物质层整体的质量比为50%以上。

[0264] 这样的正极活性物质层使电池容量和循环特性进一步提高。

[0265] 该质量比可以为70%以上。

[0266] 这样的正极活性物质层使电池容量和循环特性进一步提高。

[0267] 该质量比可以为90%以上。

[0268] 这样的正极活性物质层使电池容量和循环特性进一步提高。

[0269] 实施方式2中的电池是例如锂离子二次电池、非水电解质二次电池或全固体电池。

[0270] 在实施方式2中的电池中,负极可以含有能够吸藏和放出锂离子的负极活性物质。

或者,负极可以含有一种材料,放电时锂金属从该材料向电解质溶解,并且充电时所述锂金属向该材料析出。

[0271] 在实施方式2中的电池中,电解质可以是非水电解质(例如非水电解液)。

[0272] 在实施方式2中的电池中,电解质可以是固体电解质。

[0273] 图1表示实施方式2中的电池10的截面图。

[0274] 如图1所示,电池10具备正极21、负极22、隔板14、壳体11、封口板15和密封垫18。

[0275] 隔板14配置在正极21与负极22之间。

[0276] 在正极21、负极22与隔板14中浸渗有例如非水电解质(例如非水电解液)。

[0277] 通过正极21、负极22和隔板14来形成电极群。

[0278] 电极群被收纳于壳体11中。

[0279] 通过密封垫18和封口板15来封闭壳体11。

[0280] 正极21具备正极集电体12和配置在正极集电体12上的正极活性物质层13。

[0281] 正极集电体12由例如金属材料(例如选自铝、不锈钢、镍、铁、钛、铜、钯、金和铂中的至少一种)或它们的合金制作。

[0282] 有时不设置正极集电体12。该情况下,将壳体11用作正极集电体。

[0283] 正极活性物质层13包含实施方式1中的正极活性物质。

[0284] 正极活性物质层13可以根据需要包含添加剂(导电剂、离子传导辅助剂或粘结剂)。

[0285] 负极22具备负极集电体16和配置在负极集电体16上的负极活性物质层17。

[0286] 负极集电体16由例如金属材料(例如选自铝、不锈钢、镍、铁、钛、铜、钯、金和铂中的至少一种)或它们的合金制作。

[0287] 有时不设置负极集电体16。该情况下,将封口板15用作负极集电体。

[0288] 负极活性物质层17包含负极活性物质。

[0289] 负极活性物质层17可以根据需要包含添加剂(导电剂、离子传导辅助剂或粘结剂)。

[0290] 负极活性物质材料的例子是金属材料、碳材料、氧化物、氮化物、锡化合物和硅化合物。

[0291] 金属材料可以是单质金属。或者,金属材料也可以是合金。作为金属材料的例子,可举出锂金属和锂合金。

[0292] 作为碳材料的例子,可举出天然石墨、焦炭、部分石墨化碳、碳纤维、球状碳、人造石墨和非晶质碳。

[0293] 从容量密度的观点出发,作为负极活性物质,可以使用硅(即Si)、锡(即Sn)、硅化合物或锡化合物。硅化合物和锡化合物可以是合金或固溶体。

[0294] 作为硅化合物的例子,可举出 SiO_x (其中 $0.05 < x < 1.95$)。也可以使用将 SiO_x 的一部分硅原子用其他元素取代而得到的化合物。该化合物是合金或固溶体。其他元素是选自硼、镁、镍、钛、钼、钴、钙、铬、铜、铁、锰、铌、钽、钨、锌、碳、氮和锡中的至少1种元素。

[0295] 作为锡化合物的例子,可举出 Ni_2Sn_4 、 Mg_2Sn 、 SnO_x (其中 $0 < x < 2$)、 SnO_2 和 SnSiO_3 。可以单独使用从中选出的1种锡化合物。或者,可以使用从中选出的2种以上锡化合物的组合。

[0296] 负极活性物质的形状没有限定。作为负极活性物质,可使用具有公知形状(例如粒

状或纤维状)的负极活性物质。

[0297] 用于使锂填补(即吸藏)于负极活性物质层17中的方法没有限定。具体而言,该方法例子是(a)采用真空蒸镀法之类的气相法使锂在负极活性物质层17上沉积的方法、或(b)使锂金属箔与负极活性物质层17接触而将两者加热的方法。在任意方法中,锂都由于热而向负极活性物质层17扩散。也可采用使锂向负极活性物质层17电化学吸藏的方法。具体而言,使用不具有锂的负极22和锂金属箔(负极)组装电池。其后,对该电池充电以使负极22中吸藏锂。

[0298] 正极21和负极22的粘结剂的例子是聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、芳族聚酰胺树脂、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸己酯、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸己酯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚醚、聚醚砜、聚六氟丙烯、苯乙烯丁二烯橡胶和羧甲基纤维素。

[0299] 粘结剂的其他例子是选自四氟乙烯、六氟乙烷、六氟丙烯、全氟烷基乙烯基醚、偏二氟乙烯、三氟氯乙烯、乙烯、丙烯、五氟丙烯、氟甲基乙烯基醚、丙烯酸、己二烯中的2种以上的材料的共聚物。可以使用选自上述材料中的2种以上的粘结剂的混合物。

[0300] 正极21和负极22的导电剂的例子是石墨、炭黑、导电性纤维、氟化石墨、金属粉末、导电性晶须、导电性金属氧化物和有机导电性材料。

[0301] 作为石墨的例子,可举出天然石墨和人造石墨。

[0302] 作为炭黑的例子,可举出乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑和热裂炭黑。

[0303] 作为金属粉末的例子,可举出铝粉末。

[0304] 作为导电性晶须的例子,可举出氧化锌晶须和钛酸钾晶须。

[0305] 作为导电性金属氧化物的例子,可举出氧化钛。

[0306] 作为有机导电性材料的例子,可举出亚苯基衍生物。

[0307] 可以使用导电剂来被覆粘结剂的表面的至少一部分。例如,粘结剂的表面可以由炭黑被覆。由此,能够使电池容量提高。

[0308] 隔板14的材料是具有大的离子透过率和充分的机械强度的材料。隔板14的材料例子可举出微多孔性薄膜、纺布和无纺布。具体而言,优选隔板14由聚丙烯或聚乙烯之类的聚烯烃制作。由聚烯烃制成的隔板14不仅具有优异的耐久性,在被过度加热时还能够发挥关闭功能。隔板14的厚度处于例如10~300 μm (或10~40 μm)的范围。隔板14可以是由1种材料构成的单层膜。或者,隔板14可以是由2种以上的材料构成的复合膜(或多层膜)。隔板14的孔隙率处于例如30~70%(或35~60%)的范围。术语“孔隙率”是指孔隙的体积在隔板14整体的体积中所占的比例。孔隙率由例如水银压入法测定。

[0309] 非水电解液包含非水溶剂和溶解于非水溶剂中的锂盐。

[0310] 非水溶剂的例子是环状碳酸酯溶剂、链状碳酸酯溶剂、环状醚溶剂、链状醚溶剂、环状酯溶剂、链状酯溶剂和氟溶剂。

[0311] 环状碳酸酯溶剂的例子是碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和碳酸亚丁酯。

[0312] 链状碳酸酯溶剂的例子是碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯。

[0313] 环状醚溶剂的例子是四氢呋喃、1,4-二噁烷和1,3-二氧戊环。

[0314] 作为链状醚溶剂的例子,是1,2-二甲氧基乙烷和1,2-二乙氧基乙烷。

[0315] 环状酯溶剂的例子是 γ -丁内酯。

[0316] 链状酯溶剂的例子是乙酸甲酯。

[0317] 作为氟溶剂的例子,是氟代碳酸亚乙酯、氟丙酸甲酯、氟代苯、氟代碳酸甲乙酯和氟代碳酸二甲酯。

[0318] 作为非水溶剂,可以单独使用选自它们中的1种非水溶剂。或者,作为非水溶剂,可以组合使用选自它们中的2种以上非水溶剂。

[0319] 非水电解液可以包含选自氟代碳酸亚乙酯、氟代丙酸甲酯、氟代苯、氟代碳酸甲乙酯和氟代碳酸二甲酯中的至少1种氟溶剂。

[0320] 如果在非水电解液中包含该至少1种氟溶剂,则非水电解液的耐氧化性提高。

[0321] 结果,即使在以高电压对电池10充电的情况下,也能够使电池10稳定地工作。

[0322] 在实施方式2的电池中,电解质可以是固体电解质。

[0323] 固体电解质的例子是有机聚合物固体电解质、氧化物固体电解质和硫化物固体电解质。

[0324] 有机聚合物固体电解质的例子是高分子化合物和锂盐的化合物。这样的化合物的例子是聚苯乙烯磺酸锂。

[0325] 高分子化合物可以具有环氧乙烷结构。通过高分子化合物具有环氧乙烷结构,能够含有许多锂盐。结果,能够更加提高离子导电率。

[0326] 氧化物固体电解质的例子是:

[0327] (i) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 或其取代体那样的NASICON固体电解质、

[0328] (ii) $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 那样的钙钛矿固体电解质、

[0329] (iii) $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 LiGeO_4 或其取代体那样的LISICON固体电解质、

[0330] (iv) $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 或其取代体那样的石榴石固体电解质、

[0331] (v) Li_3N 或其H取代体、或者

[0332] (vi) Li_3PO_4 或其N取代体。

[0333] 硫化物固体电解质的例子是 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 和 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 。硫化物固体电解质中可以添加 LiX (X是F、Cl、Br或I)、 MO_y 或 Li_xMO_y (M是P、Si、Ge、B、Al、Ga、和In中的任意者,并且x和y是分别独立的自然数)。

[0334] 它们之中,硫化物固体电解质的成形性优异,并且具有高的离子传导性。因此,通过作为固体电解质使用硫化物固体电解质,能够使电池的能量密度进一步提高。

[0335] 硫化物固体电解质之中, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 具有高的电化学稳定性和高的离子传导性。因此,如果作为固体电解质使用 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$,则能够使电池的能量密度进一步提高。

[0336] 固体电解质包含的固体电解质层中可以还包含上述非水电解液。

[0337] 由于固体电解质层包含非水电解液,所以在活性物质与固体电解质之间的锂离子移动变得容易。结果,能够使电池的能量密度进一步提高。

[0338] 固体电解质层可以包含凝胶电解质或离子液体。

[0339] 凝胶电解质的例子是浸渗有非水电解液的聚合物材料。聚合物材料的例子是聚环氧乙烷、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯。聚合物材料的其他例子是具有环氧乙烷键的聚合物。

[0340] 离子液体所含的阳离子的例子是:

- [0341] (i) 四烷基铵那样的脂肪族链状季铵盐的阳离子、
- [0342] (ii) 四烷基**磷**那样的脂肪族链状季**磷**盐的阳离子、
- [0343] (iii) 吡咯烷**鎓**、吗啉**鎓**、咪唑啉**鎓**、四氢嘧啶**鎓**、哌嗪**鎓**或哌啶**鎓**那样的脂肪族环状铵、或
- [0344] (iv) 吡啶**鎓**或咪唑**鎓**那样的含氮异环芳香族阳离子。
- [0345] 构成离子液体的阴离子是 PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 SO_3CF_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)^-$ 或 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 。离子液体可以含有锂盐。
- [0346] 锂盐的例子是 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 。作为锂盐,可以单独使用选自它们中的1种锂盐。或者,作为锂盐,可以使用选自它们中的2种以上锂盐的混合物。锂盐的浓度处于例如0.5~2mol/升的范围。
- [0347] 对于实施方式2中的电池形状,电池是硬币型电池、圆筒型电池、方型电池、片型电池、钮扣型电池(即钮扣型单元电池)、扁平型电池或层叠型电池。
- [0348] (实施例)
- [0349] <实施例1>
- [0350] [正极活性物质的制作]
- [0351] 以Li/Mn/Co/Ni/O/F摩尔比为1.25/0.56/0.12/0.12/1.9/0.1的方式,得到LiF、 LiMnO_2 、 LiCoO_2 和 LiNiO_2 的混合物。
- [0352] 将混合物与直径为3mm的适量氧化锆制球一同放入容积为45毫升的容器中,在氩手套箱内密闭。容器是氧化锆制的。
- [0353] 接着,从氩手套箱中取出容器。容器所含有的混合物在氩气氛下利用行星型球磨机以600rpm进行30小时的处理,由此制作了第一前体。
- [0354] 对得到的第一前体实施了粉末X射线衍射测定。结果,第一前体的空间群被确定为Fm-3m。
- [0355] 与此不同地,以Li/Mn/Ni/O/F摩尔比为1.0/1.5/0.5/3.8/0.2的方式,得到LiF、 LiMnO_2 、 MnO_2 和NiO的混合物。
- [0356] 将混合物与直径为3mm的适量氧化锆制球一同放入容积为45毫升的容器中,在氩手套箱内密闭。容器是氧化锆制的。
- [0357] 接着,从氩手套箱中取出容器。容器所含有的混合物在氩气氛下利用行星型球磨机以600rpm进行5小时处理,由此制作了第二前体。
- [0358] 对得到的第二前体实施了粉末X射线衍射测定。结果,第二前体的空间群被确定为Fm-3m。
- [0359] 如下地得到第三前体。以Li/Mn/Co/Ni/O/F摩尔比为1.0/0.15/0.5/0.35/1.9/0.1的方式,得到LiF、 LiMnO_2 、 LiCoO_2 和 LiNiO_2 的混合物。
- [0360] 将混合物与直径为3mm的适量氧化锆制球一同放入容积为45毫升的容器中,在氩手套箱内密闭。容器是氧化锆制的。
- [0361] 接着,从氩手套箱中取出容器。容器所含有的混合物在氩气氛下,利用行星型球磨机以600rpm进行5小时处理,由此制作第三前体。

[0362] 对得到的第三前体实施了粉末X射线衍射测定。结果,得到的第三前体的空间群被确定为Fm-3m。

[0363] 接着,以Li/Mn/Co/Ni/O/F摩尔比为1.2/0.54/0.13/0.13/1.9/0.1的方式,得到第一前体、第二前体和第三前体的混合物。

[0364] 将混合物与直径为3mm的适量氧化锆制球一同放入容积为45毫升的容器中,在氩手套箱内密闭。容器是氧化锆制的。

[0365] 接着,从氩手套箱中取出容器。容器所含有的混合物在氩气氛下利用行星型球磨机以450rpm进行5小时处理,由此制作最终的前体。

[0366] 将最终的前体在700°C的大气气氛下进行1小时热处理。这样,得到锂复合氧化物。

[0367] 对锂复合氧化物实施了粉末X射线衍射测定。

[0368] 粉末X射线衍射测定的结果示于图2。

[0369] 对锂复合氧化物也进行了电子衍射测定。基于粉末X射线衍射测定和电子衍射测定的结果,分析了锂复合氧化物的晶体结构。

[0370] 结果,判定出锂复合氧化物是包含属于空间群C2/m的相、属于空间群R-3m的相和属于空间群Fm-3m的相的多相混合物。

[0371] 根据使用X射线衍射装置(日本理学株式会社制)得到的粉末X射线衍射测定的结果,使用该X射线衍射装置所附属的软件(商品名:PDXL)来算出X射线衍射峰的积分强度。锂复合氧化物中的积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)}/I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 为0.91。

[0372] 接着,采用原子层沉积法在锂复合氧化物的表面实施表面处理。表面处理中,在摄氏120度的真空气氛中,使三甲基铝和水(即水蒸气)交替层叠,由此在锂复合氧化物的表面形成了氧化铝(即 Al_2O_3)的被膜。这样,得到了实施例1中的正极活性物质。

[0373] 对实施例1中的正极活性物质实施了X射线光电光谱测定。X射线光电光谱测定的结果确认出在锂复合氧化物的表面存在 Al_2O_3 。被膜的厚度为5纳米。

[0374] 在X射线光电光谱测定中,基本上确认不到有关 Al_2O_3 被膜的峰。作为其理由,认为是 Al_2O_3 的被膜薄、并且为无定形状态。

[0375] [电池的制作]

[0376] 接着,将70质量份实施例1中的正极活性物质、20质量份乙炔黑、10质量份聚偏二氟乙烯(以下称为“PVDF”)和适量N-甲基-2-吡咯烷酮(以下称为“NMP”)进行混合。由此,得到了正极合剂浆料。乙炔黑作为导电剂发挥作用。聚偏二氟乙烯作为粘结剂发挥作用。

[0377] 在以20微米厚度的铝箔形成的正极集电体的单面涂布正极合剂浆料。

[0378] 通过将正极合剂浆料干燥和轧制,得到了具备正极活性物质层的厚度为60微米的正极板。

[0379] 本发明人确认到,在使用不具有 Al_2O_3 被覆的正极活性物质得到正极板之后,采用上述原子沉积法在正极活性物质层整体形成 Al_2O_3 被膜的情况下,也可得到循环特性提高的效果。

[0380] 对得到的正极板冲孔,得到直径12.5mm的圆形状正极。

[0381] 对厚度为300微米的锂金属箔冲孔,得到了直径14mm的圆形状负极。

[0382] 与此不同地,将氟代碳酸亚乙酯(以下称为“FEC”)、碳酸亚乙酯(以下称为“EC”)和碳酸甲乙酯(以下称为“EMC”)按1:1:6的体积比进行混合,得到了非水溶剂。

- [0383] 在该非水溶剂中以1.0mol/升的浓度溶解 LiPF_6 ,由此得到了非水电解液。
- [0384] 使得到的非水电解液渗入隔板中。隔板是Celgard公司的制品(编号2320、厚度25微米)。该隔板是由聚丙烯层、聚乙烯层和聚丙烯层形成的3层隔板。
- [0385] 使用上述的正极、负极和隔板,在露点被维持在 -50°C 的干燥箱中,制作直径为20毫米、并且厚度为3.2毫米的硬币型电池。
- [0386] <实施例2>
- [0387] 实施例2中,除了以下事项(i)以外,与实施例1同样地得到正极活性物质和使用该正极活性物质的硬币型电池。
- [0388] (i) Al_2O_3 被膜的厚度是10纳米而不是5纳米。
- [0389] <实施例3~5>
- [0390] 实施例3~5中,除了以下事项(i)以外,与实施例1同样地得到正极活性物质和使用该正极活性物质的硬币型电池。
- [0391] (i) 实施例3、实施例4和实施例5中,被覆材料材料分别为 MgO 、 SiO_2 和 ZrO_2 。
- [0392] <实施例6~14>
- [0393] 实施例6~实施例14中,除了以下事项(i)和(ii)以外,与实施例1同样地制作正极活性物质和使用该正极活性物质的硬币型电池。
- [0394] (i) 改变各前体的制作条件和混合比。
- [0395] (ii) 使加热条件在 $500\sim 900^\circ\text{C}$ 和10分钟~5小时的范围内改变。
- [0396] 表1表示实施例6~14的锂复合氧化物的平均组成。
- [0397] 确定了实施例6~14的各锂复合氧化物是多相混合物,所述多相混合物包含属于空间群C2/m的第一相、属于空间群R-3m的第二相和属于空间群Fd-3m或Fm-3m的第三相。
- [0398] <比较例1>
- [0399] 比较例1中,采用公知方法得到具有由化学式 LiCoO_2 (即钴酸锂)表示的组成的正极活性物质。
- [0400] 与实施例1不同,比较例1中,没有形成 Al_2O_3 被膜。
- [0401] 对得到的正极活性物质实施了粉末X射线衍射测定。
- [0402] 粉末X射线衍射测定的结果示于图2。
- [0403] 根据粉末X射线衍射测定结果,确定了得到的正极活性物质的空间群是R-3m。
- [0404] 比较例1中的正极活性物质中的积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)}/I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 为1.27。
- [0405] 使用比较例1中的正极活性物质,与实施例1同样地制作了比较例1的硬币型电池。
- [0406] <参考例1>
- [0407] 参考例1中,没有形成 Al_2O_3 被膜,除此以外与实施例1同样地制作了正极活性物质和使用该正极活性物质的硬币型电池。
- [0408] <电池的评价>
- [0409] 以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度对实施例1~14和参考例1的电池进行充电直到电压达到4.7伏为止。
- [0410] 其后,以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度使实施例1~14和参考例1的电池放电直到电压达到2.5伏为止。
- [0411] 以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度对比较例1的电池进行充电直到电压达到4.3伏为止。

[0412] 其后,以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度使比较例1的电池放电直到电压达到2.5伏为止。

[0413] 此外,反复进行20次(即20循环)上述的充放电试验,接着,测定了实施例1~14、比较例1和参考例1的电池容量维持率。

[0414] 图3是表示实施例1~2和参考例1的电池的充放电循环试验结果的坐标图。

[0415] 实施例1、实施例2和参考例1的电池的初次放电容量分别为 280mAh/g 、 276mAh/g 和 282mAh/g 。

[0416] 实施例1和实施例21的电池的20次循环后的容量维持率分别为96.4%和97.2%。

[0417] 另一方面,比较例1的电池的初次放电容量为 150mAh/g 。比较例1的电池的20次循环后的容量维持率为80.0%。参考例1的电池的20次循环后的容量维持率为86.8%。

[0418] 表1~表3中,实施例1~14、比较例1和参考例1的结果被示于表1。

[0419] 表1

[0420]

	锂复合氧化物			
	平均组成	x/y	α/β	$(x+y)/(\alpha+\beta)$
实施例 1	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.5	19	1.0
实施例 2	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.5	19	1.0
实施例 3	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.5	19	1.0
实施例 4	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.5	19	1.0
实施例 5	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.5	19	1.0
实施例 6	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.5	19	1.0
实施例 7	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.5	19	1.0
实施例 8	$\text{Li}_{1.116}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.4	19	1.0
实施例 9	$\text{Li}_{1.116}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.4	19	1.0
实施例 10	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$	1.5	9	1.0
实施例 11	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.5	19	1.0
实施例 12	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.5	19	1.0
实施例 13	$\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_{1.33}\text{F}_{0.67}$	2.0	2	1.0
实施例 14	$\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_{1.33}\text{F}_{0.67}$	2.0	2	1.0
比较例 1	LiCoO_2	1.0	-	1.0
参考例 1	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$	1.5	19	1.0

[0421] 表2

[0422]

	锂复合氧化物			
	第一相	第二相	第三相	$I_{(18^\circ-20^\circ)}$ / $I_{(43^\circ-46^\circ)}$
实施例 1	C2/m	R-3m	Fd-3m	0.91
实施例 2	C2/m	R-3m	Fm-3m	0.91
实施例 3	C2/m	R-3m	Fd-3m	0.91
实施例 4	C2/m	R-3m	Fd-3m	0.91
实施例 5	C2/m	R-3m	Fd-3m	0.91
实施例 6	C2/m	R-3m	Fm-3m	0.35
实施例 7	C2/m	R-3m	Fd-3m	0.11
实施例 8	C2/m	R-3m	Fm-3m	0.95
实施例 9	C2/m	R-3m	Fd-3m	0.35
实施例 10	C2/m	R-3m	Fd-3m	0.75
实施例 11	C2/m	R-3m	Fd-3m	0.88
实施例 12	C2/m	R-3m	Fd-3m	0.95
实施例 13	C2/m	R-3m	Fd-3m	0.45
实施例 14	C2/m	R-3m	Fm-3m	0.22
比较例 1	-	R-3m	-	1.27
参考例 1	C2/m	R-3m	Fd-3m	0.91

[0423] 表3

[0424]

	被覆材料		初次放电容量 (mAh/g)	容量维持率 (%)
	组成	厚度 (nm)		
实施例 1	Al ₂ O ₃	5	280	96.4
实施例 2	Al ₂ O ₃	10	276	97.2
实施例 3	MgO	5	279	96.5
实施例 4	SiO ₂	5	277	95.8
实施例 5	ZrO ₂	5	278	94.6
实施例 6	Al ₂ O ₃	5	269	94.2
实施例 7	Al ₂ O ₃	5	273	95.3
实施例 8	Al ₂ O ₃	5	276	96.0
实施例 9	Al ₂ O ₃	5	277	96.2
实施例 10	Al ₂ O ₃	5	264	95.5
实施例 11	Al ₂ O ₃	5	273	94.1
实施例 12	Al ₂ O ₃	5	270	95.2
实施例 13	Al ₂ O ₃	5	264	95.0
实施例 14	Al ₂ O ₃	5	260	94.3
比较例 1	-	-	150	80.0
参考例 1	-	-	282	86.8

[0425] 如表1～表3所示,实施例1～14和参考例1的电池中,初次放电容量为260～282mAh/g。

[0426] 即,实施例1～14和参考例1的电池的初次放电容量与比较例1的电池的初次放电容量相比极大。

[0427] 作为其理由,认为实施例1～14和参考例1的电池中,正极活性物质所含有的锂复合氧化物是包含第一相、第二相和第三相的多相混合物,所述第一相具有属于单斜晶的晶体结构,所述第二相具有属于六方晶的晶体结构,所述第三相具有属于立方晶的晶体结构,且积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)}/I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 为0.05以上且0.99以下。因此,认为能够使许多Li插入和脱离,并且Li扩散性和晶体结构的稳定性高。因此,认为初次放电容量明显提高。

[0428] 比较例1中,积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)}/I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 大于0.99。而且,比较例1中,晶体结构是空间群R-3m的单相。因此,认为充放电时的Li的插入量和脱离量以及晶体结构的稳定性下降。x/y值是1这样比较小的值。因此,认为能够参与反应的Li量变少,Li离子的扩散性下降。因此,认为初次放电容量明显下降。

[0429] 如表1～表3所示,实施例6和实施例7的电池的初次放电容量小于实施例1的电池的初次放电容量。

[0430] 作为其理由,认为实施例6和实施例7中,积分强度比 $I_{(18^\circ-20^\circ)}/I_{(43^\circ-46^\circ)}$ 比实施例1小。因此,认为阳离子混合量变大,由此充放电时的Li扩散性下降。因此,认为初次放电容量下降。

[0431] 如表1～表3所示,实施例8和实施例9的电池的初次放电容量小于实施例1的电池

的初次放电容量。

[0432] 作为其理由,认为实施例8和实施例9中,与实施例1相比, x/y 值是1.4这样小的值。因此,认为能够参与充放电的Li量减少。因此,认为初次放电容量下降。

[0433] 如表1~表3所示,实施例10的电池的初次放电容量小于实施例1的电池的初次放电容量。

[0434] 作为其理由,认为实施例10中,F含量比实施例1多(即 $\alpha/\beta=9$)。因此,认为与实施例1相比电子传导性下降。而且,认为在晶体结构内与F结合了的Li的扩散性可能下降。因此,认为初次放电容量下降。

[0435] 如表1~表3所示,实施例11和实施例12的电池的初次放电容量小于实施例1的电池的初次放电容量。

[0436] 作为其理由,认为实施例11和实施例12中,Co和Ni的含量比实施例1小。因此,认为晶体结构不稳定化。因此,认为初次放电容量下降。

[0437] 如表1~表3所示,实施例13和实施例14的电池的初次放电容量小于实施例1的电池的初次放电容量。

[0438] 作为其理由,认为实施例13和实施例14中,与实施例1相比, x/y 值是2.0这样大的值。因此,认为Li脱离后的晶体结构不稳定化。认为实施例13和实施例14中,F含量比实施例1多(即 $\alpha/\beta=2$)。因此,认为电子传导性下降。而且,认为在晶体结构内与F结合了的Li的扩散性可能下降。因此,认为初次放电容量下降。

[0439] 如表1~表3所示,实施例1~14的电池在20次循环后的容量维持率高于比较例1和参考例1的电池在20次循环后的容量维持率。

[0440] 作为其理由,认为实施例1~14的电池中,锂复合氧化物的表面包含被覆材料。即,认为通过被覆材料,抑制了锂复合氧化物的表面与电解液的直接接触。由此,认为例如与锂复合氧化物和电解液之间的副反应相伴气体产生、氧的脱离、以及向正极活性物质表面的副反应生成物的产生被抑制。因此,认为20次循环后的容量维持率提高。

[0441] 如表1~表3所示,实施例2的电池与实施例1的电池相比,初次放电容量低,20次循环后的容量维持率高。

[0442] 作为其理由,认为实施例2的电池中,作为被覆材料发挥作用的 Al_2O_3 的厚度比实施例1的电池大。由此,认为锂复合氧化物和电解液之间的副反应被抑制,但另一方面与Li传导有关的电阻增加。

[0443] 如表1~表3所示,实施例1和实施例3~5的电池的20次循环后的容量维持率比参考例1的电池的20次循环后的容量维持率高。在实施例1和实施例3~5的电池中,被覆材料分别为 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 和 ZrO_2 。由此可知,在本公开中,被覆材料的材料不限于 Al_2O_3 ,作为被覆材料的材料可使用各种氧化物。为了实现更高容量并且循环特性高的电池, Al_2O_3 作为本公开中使用的被覆材料是合适的。

[0444] 产业上的可利用性

[0445] 本公开的正极活性物质能够被用于二次电池那样的电池。

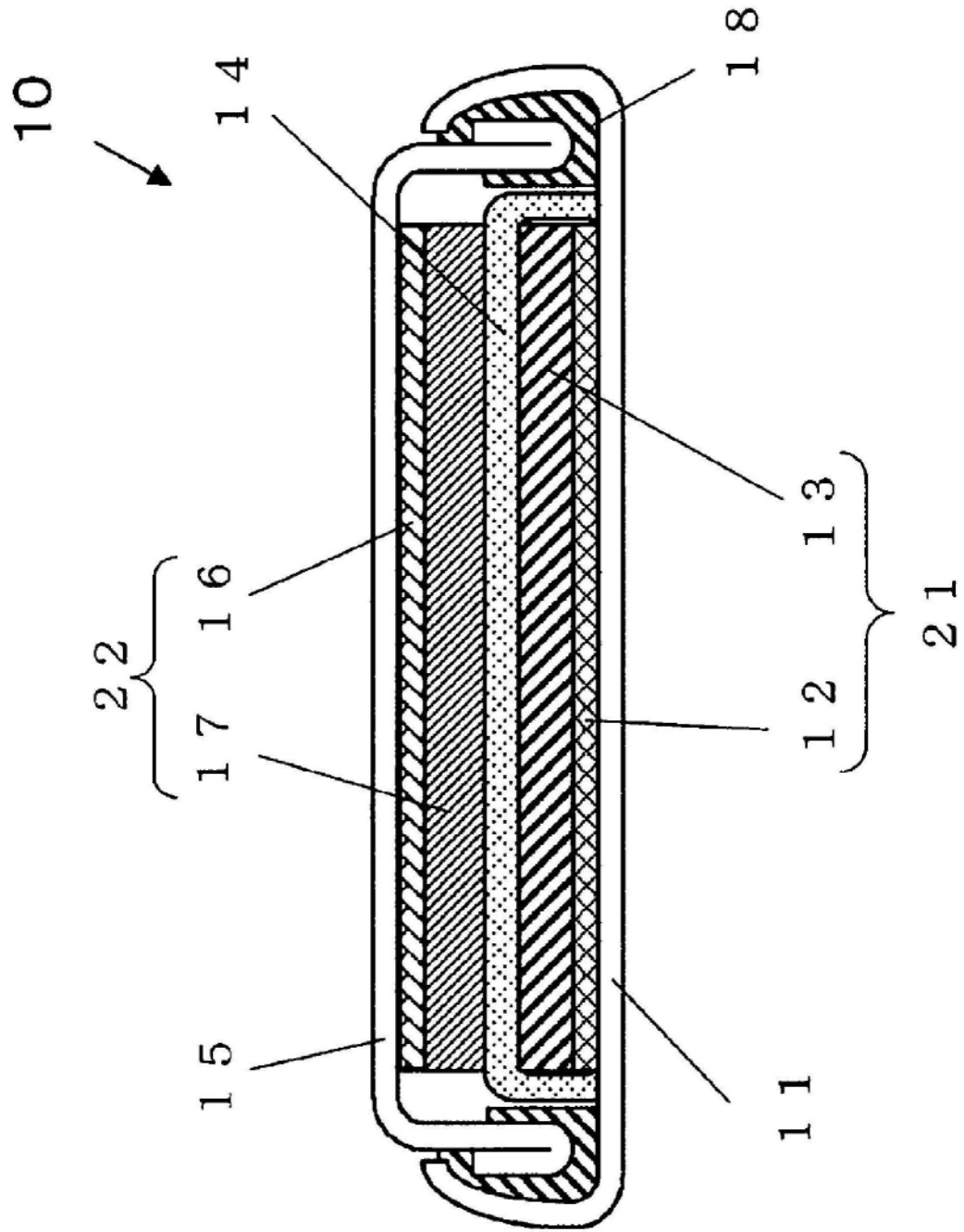


图1

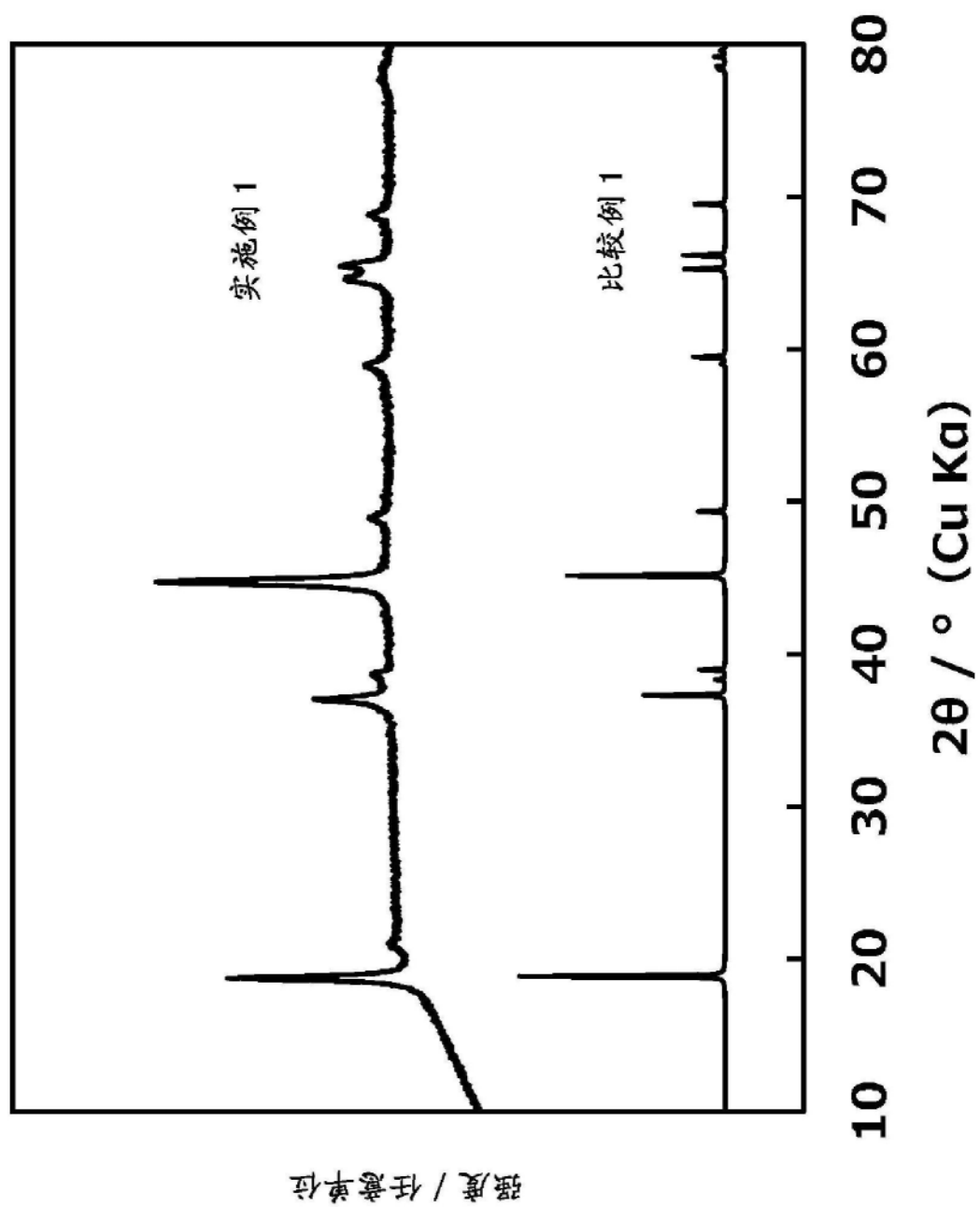


图2

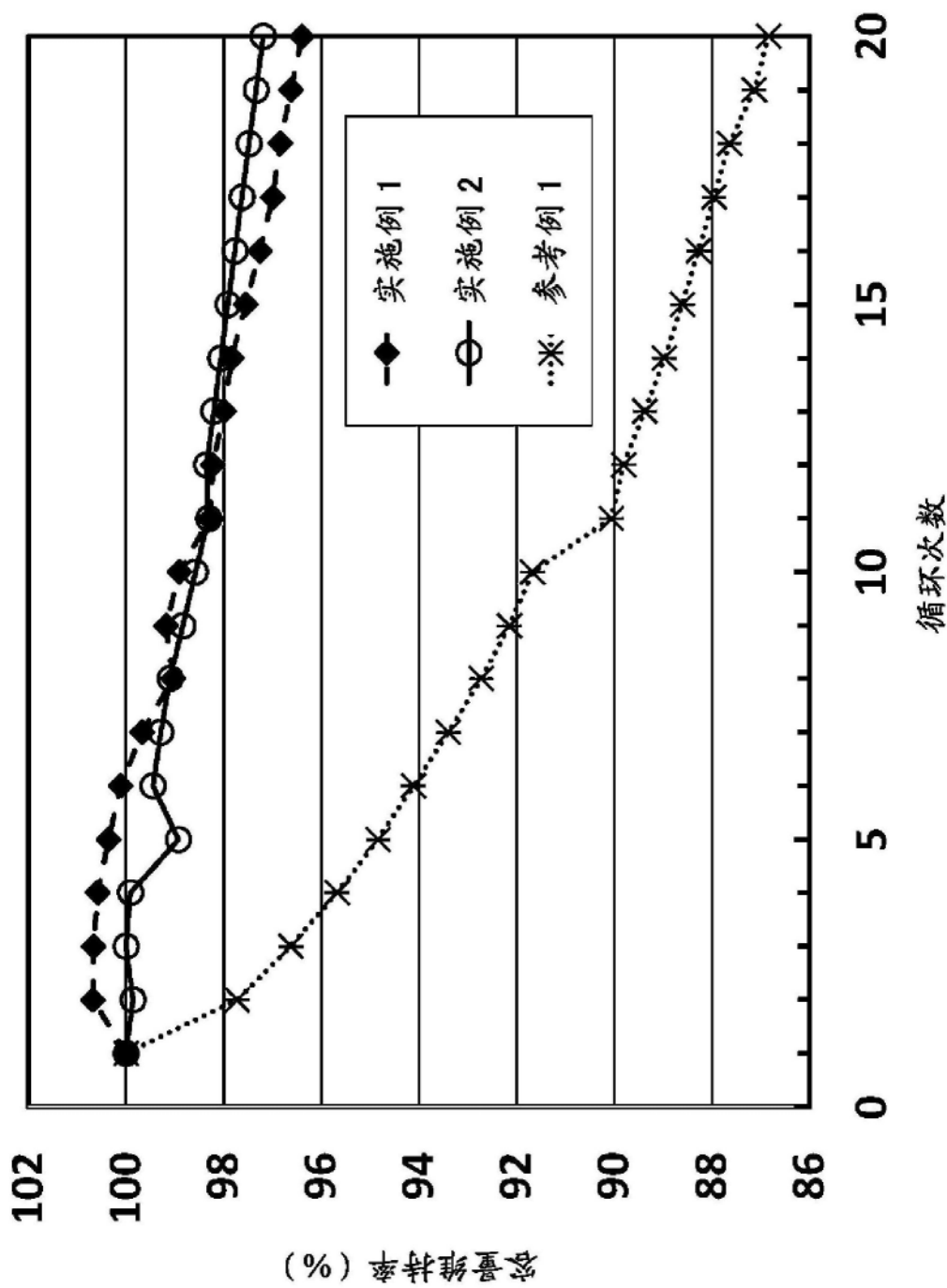


图3