



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115088102 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 20

(21) 申请号 202180013827.4

(22) 申请日 2021.02.25

(30) 优先权数据

2020-033553 2020.02.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.08.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/007142 2021.02.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/172444 JA 2021.09.02

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 浅野和子 冲雪寻 竹田菜菜美

日比野光宏

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

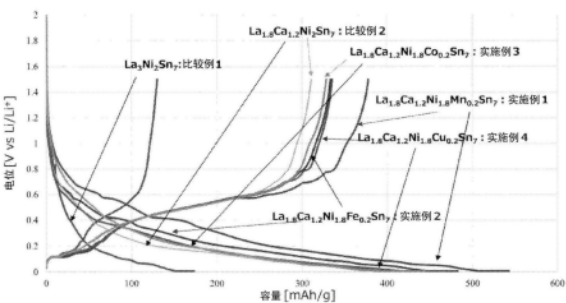
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

锂离子电池

(57) 摘要

提供一种锂离子电池,其具备:具有包含正极活性物质的正极合剂层的正极、和具有包含负极活性物质的负极合剂层的负极,通过锂离子在前述正极与前述负极之间移动从而进行充放电。负极合剂层包含通式 $\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$ (M包含Ca、Mg、Sr中的至少1者,Me包含Mn、Co、Cu、Fe中的至少1者,X包含Ge、Si、Sn、Al中的至少1者)所示的负极活性物质, $0.1 \leq x < 0.5, 0 < y \leq 1$ 。



1. 一种锂离子电池,其具备:具有包含正极活性物质的正极合剂层正极、和具有包含负极活性物质的负极合剂层的负极,通过锂离子在所述正极与所述负极之间移动从而进行充放电,

所述负极合剂层包含通式 $\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$ 所示的负极活性物质,其中, $0.1 \leq x < 0.5$, $0 < y \leq 1$, M包含Ca、Mg、Sr中的至少1者, Me包含Mn、Co、Cu、Fe中的至少1者, X包含Ge、Si、Sn、Al中的至少1者。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其中,所述负极活性物质用通式 $\text{La}_{3(1-x)}\text{Ca}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{Sn}_7$ 表示, Me包含Mn、Co、Cu、Fe中的至少1者。

锂离子电池

技术领域

[0001] 本公开涉及如下锂离子电池,其具备:具有包含正极活性物质的正极合剂层的正极、和具有包含负极活性物质的负极合剂层的负极,通过锂离子在前述正极与前述负极之间移动从而进行充放电。

背景技术

[0002] 锂离子(Li离子)通过在负极与正极间移动从而进行充放电的锂离子电池得以广泛普及。该锂离子电池中的负极合剂层的负极活性物质中大多使用石墨系的负极活性物质。石墨系的负极活性物质有时与Si一起使用,该情况下,充放电时的体积变化大,容量维持特性容易恶化,而且成本变得相对较高。

[0003] 因此,还提出了不是石墨系的负极活性物质,例如专利文献1中记载了,利用具有 $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$ 型晶体结构的合金作为负极活性物质。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第4127692号公报

发明内容

[0007] 使用具有 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ 型晶体结构的金属间化合物作为负极活性物质的二次电池中,其质量能量密度有相对较低的倾向。

[0008] 本公开的锂离子电池具备:具有包含正极活性物质的正极合剂层的正极、和具有包含负极活性物质的负极合剂层的负极,通过锂离子在前述正极与前述负极之间移动从而进行充放电,前述负极合剂层包含通式 $\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$ (M包含Ca、Mg、Sr中的至少1者,Me包含Mn、Co、Cu、Fe中的至少1者,X包含Ge、Si、Sn、Al中的至少1者)所示的负极活性物质, $0.1 \leq x < 0.5$, $0 < y \leq 1$ 。

[0009] 本公开中,作为负极活性物质,通式 $\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$ 所示的负极活性物质中,将La位点的一部分用Ca、Mg、Sr中的至少1者置换,且将Ni位点的一部分用Mn、Co、Cu、Fe中的至少1者置换,由此可以增加充放电容量。

附图说明

[0010] 图1为作为实施方式的一例的圆筒型的二次电池10的纵向剖视图。

[0011] 图2为示出对于实施例1~5、比较例1的充放电时的电极电位的图。

具体实施方式

[0012] 以下,基于附图对本公开的实施方案进行说明。需要说明的是,本公开不限于此处记载的实施方案。

[0013] “关于负极材料”

[0014] 锂离子电池的负极材料优选满足高能量密度、低膨胀的材料。因此,进行了各种的研究开发,作为负极活性物质,提出了使用 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ 型晶体结构的金属间化合物。这种金属间化合物通过嵌入反应而进行Li的吸储释放,因此认为,为低膨胀率、可实现长寿命化。

[0015] 然而, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ 型晶体结构的金属间化合物中,与石墨系相比,其质量能量密度相对较低。

[0016] 本公开中,将 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ 型晶体结构的La位点的一部分用Ca、Mg、Sr中的至少1者置换,且将Ni位点的一部分用Mn、Co、Cu、Fe中的至少1者置换。由此,变得容易产生孔隙,能吸储Li的位点增加,由此认为,充放电容量增加。

[0017] “实施方式的构成”

[0018] 图1为作为实施方式的一例的圆筒型的二次电池10的纵向剖视图。图1所示的二次电池10的电极体14和非水电解质收纳于外壳体15中。电极体14具有正极11和负极12隔着分隔件13卷绕而成的卷绕型的结构。作为非水电解质的非水溶剂(有机溶剂),可以使用碳酸酯类、内酯类、醚类、酮类、酯类等,这些溶剂可以混合2种以上而使用。混合2种以上的溶剂而使用的情况下,优选使用包含环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合溶剂。例如,作为环状碳酸酯,可以使用碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)等,作为链状碳酸酯,可以使用碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、和碳酸二乙酯(DEC)等。作为非水电解质的电解质盐,可以使用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等和它们的混合物。相对于非水溶剂的电解质盐的溶解量例如可以设为 $0.5\sim 2.0\text{mol/L}$ 。需要说明的是,以下,为了便于说明,将封口体16侧作为“上”、外壳体15的底部侧作为“下”进行说明。

[0019] 外壳体15的开口端部由封口体16阻塞,从而二次电池10的内部被密闭。在电极体14的上方和下方分别设有绝缘板17、18。正极引线19通过绝缘板17的贯通孔向上方延伸,焊接于封口体16的底板即局部开口的金属板22的下表面。二次电池10中,与局部开口的金属板22电连接的封口体16的顶板即盖子26成为正极端子。另一方面,负极引线20通过绝缘板18的贯通孔向外壳体15的底部侧延伸,焊接于外壳体15的底部内表面。二次电池10中,外壳体15成为负极端子。需要说明的是,负极引线20设置于终端部的情况下,负极引线20通过绝缘板18的外侧向外壳体15的底部侧延伸,焊接于外壳体15的底部内表面。

[0020] 外壳体15例如为有底圆筒形状的金属制外装罐。在外壳体15与封口体16之间设有垫片27,以确保二次电池10的内部的密闭性。外壳体15例如具有从外侧加压侧面部而形成的、支撑封口体16的沟槽部21。沟槽部21优选沿外壳体15的圆周方向以环状形成,由其上表面借助垫片27支撑封口体16。

[0021] 封口体16具有从电极体14侧起依次层叠的、局部开口的金属板22、下阀体23、绝缘构件24、上阀体25、和盖子26。构成封口体16的各构件例如具有圆板形状或环形状,除绝缘构件24之外的各构件彼此电连接。下阀体23与上阀体25在各自的中央部彼此连接,在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件24。由于异常放热而电池的内压上升时,例如下阀体23断裂,由此,上阀体25向盖子26侧膨胀,从下阀体23脱离,从而两者的电连接被阻断。内压进一步上升时,上阀体25断裂,气体从盖子26的开口部26a排出。

[0022] 以下,对构成电极体14的正极11、负极12、和分隔件13、特别是对构成负极12的负极活性物质进行说明。

[0023] [正极]

[0024] 正极11具有：正极芯体、和设置于正极芯体的表面的正极合剂层。正极芯体可以使用铝等在正极11的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等。正极芯体的厚度例如为 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。正极合剂层优选：包含正极活性物质、粘结剂、和导电材料，且设置于除连接有正极引线19的部分之外的正极芯体的两面。正极11例如可以如下制作：在正极芯体的表面涂布包含正极活性物质、粘结剂、和导电材料等的正极合剂浆料，使涂膜干燥后，进行压缩，在正极芯体的两面形成正极合剂层，从而可以制作。

[0025] 正极活性物质包含锂过渡金属氧化物作为主成分。正极活性物质可以实质上仅由锂过渡金属氧化物构成，也可以为在锂过渡金属氧化物的颗粒表面固着氧化铝、含镧系元素化合物等无机化合物颗粒等而成者。锂过渡金属氧化物可以使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0026] 作为锂过渡金属氧化物中含有的金属元素，可以举出镍(Ni)、钴(Co)、锰(Mn)、铝(Al)、硼(B)、镁(Mg)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)、锌(Zn)、镓(Ga)、锶(Sr)、锆(Zr)、铌(Nb)、铟(In)、锡(Sn)、钽(Ta)、钨(W)等。适合的锂过渡金属氧化物的一例为通式： $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{M}_{(1-x)}\text{O}_2$ ($0.1\leq a\leq 1.2$ 、 $0.3\leq x<1$ ，M包含Co、Mn、Al中的至少1种)所示的复合氧化物。例如，作为正极材料，使用的是，将镍的一部分用钴置换、并添加有铝的NCA等。

[0027] 作为正极合剂层中所含的导电材料，可以示例炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纳米管、碳纳米纤维、石墨等碳材料。作为正极合剂层中所含的粘结剂，可以示例聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等氟树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺树脂、丙烯酸类树脂、聚烯烃树脂等。可以将这些树脂与羧甲基纤维素(CMC)或其盐等纤维素衍生物、聚环氧乙烷(PEO)等组合使用。

[0028] [负极]

[0029] 负极12具有：负极芯体、和设置于负极芯体的表面的负极合剂层。负极芯体可以使用铜等在负极12的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的薄膜等。负极芯体的厚度例如为 $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 。负极合剂层包含：负极活性物质和粘结剂，优选例如设置于除连接有负极引线20的部分之外的负极芯体的两面。负极12例如可以如下制作：在负极芯体的表面涂布包含负极活性物质和粘结剂等负极合剂浆料，使涂膜干燥后，进行压缩，在负极芯体的两面形成负极合剂层，从而可以制作。另外，可以在负极合剂浆料中添加导电材料。通过导电材料，可以使导电通路均匀化。另外，负极合剂层中，与正极合剂层同样地，可以包含乙炔黑等导电材料。

[0030] 负极合剂层中，包含通式 $\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$ (M包含La、Ca、Mg、Sr中的至少1者，Me包含Mn、Co、Cu、Fe中的至少1者，X包含Ge、Si、Sn、Al中的至少1者)所示的负极活性物质作为负极活性物质。

[0031] 作为负极活性物质的 $\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$ 的粒径优选 $1\sim 30\mu\text{m}$ 、更优选 $2\sim 20\mu\text{m}$ 、特别优选 $2\sim 10\mu\text{m}$ 。负极活性物质的粒径如果过大，则与Li的反应性降低，而且颗粒间的接触面积变小，电阻上升。另一方面，粒径如果过度变小，则设想负极活性物质的填充密度下降、容量降低。负极活性物质的平均粒径例如为 $3\sim 15\mu\text{m}$ 、或为 $5\sim 10\mu\text{m}$ 。负极活性物质的粒径由扫描型电子显微镜(SEM)观察到的负极合剂层的截面图像中作为负极活性物质颗粒的外接圆的直径测量。平均粒径将任意的颗粒100个的粒径平均化而算出。

[0032] $\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$ 所示的金属间化合物可以通过电弧熔炼而形成，电弧熔炼

后适合地进行退火。

[0033] 另外,关于对La、Ni的置换率, $0.1 \leq x < 0.5$ 、 $0 < y \leq 1$ 是适合的。置换率如果低,则效果少,置换率如果变大,则生成杂质,推测由于合金化反应而不可逆容量变大。另外,La适合地置换为Ca,Ni适合地置换为Mn。另外,X利用Sn时,可以得到良好的结果。

[0034] 负极活性物质包含 $\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$ 作为主成分(质量比率最高的成分),可以实质上仅由 $\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$ 构成。另一方面,负极活性物质可以与除 $\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$ 以外的金属化合物、石墨等碳系活性物质、或含有Si的Si系活性物质等其他活性物质组合使用。例如,组合使用石墨的情况下,石墨的含量相对于负极活性物质的质量可以为50~90质量%。

[0035] 负极合剂层中所含的粘结剂中可以采用各种物质,例如采用含有氰基的化合物。使用上述 $\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$ 作为负极活性物质的情况下,如果利用通常经常使用的聚偏二氟乙烯(PVDF)等粘结剂,则负极合剂浆料发生凝胶化,浆料的涂覆容易变困难。另一方面,通过使用含有氰基的粘结剂,从而改善负极活性物质的分散性,浆料的凝胶化得到抑制。

[0036] 作为含有氰基的粘结剂的具体例,可以举出聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯腈、聚- α -氯丙烯腈、聚- α -乙基丙烯腈等。其中,优选PAN或聚甲基丙烯腈,特别优选PAN。

[0037] 此处,含有氰基的粘结剂为溶剂系,涂覆中必须使用溶剂。有想要使用水系的粘结剂的要求,例如可以使用羧甲基纤维素(CMC)等。特别适合的是,羧甲基纤维素铵(NH_4 -CMC),优选与SBR组合使用。

[0038] 负极合剂层中的粘结剂的质量比率可以为0.5质量%~7.0质量%左右。

[0039] [分隔件]

[0040] 分隔件13中,可以使用具有离子透过性和绝缘性的多孔片。作为多孔片的具体例,可以举出微多孔膜、机织布、无纺布等。作为分隔件13的材质,聚乙烯、聚丙烯等烯烃树脂、纤维素等是适合的。分隔件13可以为单层结构、层叠结构,均可。在分隔件13的表面可以形成包含耐热性材料的耐热层。作为耐热性材料,可以示例脂肪族系聚酰胺、芳香族系聚酰胺(芳纶)等聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺等聚酰亚胺树脂等。

[0041] <实施例>

[0042] 以下,根据实施例,对本公开进一步进行说明,但本公开不限于这些实施例。

[0043] [负极的制作]

[0044] 使用粒径 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ 的 $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ 型晶体结构的金属间化合物($\text{La}_{3(1-x)}\text{M}_{3x}\text{Ni}_{2(1-y)}\text{Me}_{2y}\text{X}_7$)作为负极活性物质,分别使用 NH_4 -CMC和SBR(记作CMC/SBR)作为粘结剂,使用人造石墨粉末作为导电材料。将负极活性物质与粘结剂与导电材料以85.5:3:1.5:10的质量比进行混合,使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为分散介质,制备负极合剂浆料。接着,在由铜箔形成的负极芯体上涂布负极合剂浆料,使涂膜干燥、压缩后,切成规定的电极尺寸,得到负极。

[0045] [试验电池单元的制作]

[0046] 隔着分隔件,使上述负极与由锂金属箔形成的正极对置配置,构成电极体,在硬币形的外装罐中收纳电极体。在外装罐中注入规定的非水电解液后,密封外装罐,得到硬币形的试验电池单元(非水电解质二次电池)。

[0047] [充放电试验]

[0048] 对得到的试验电池单元,在常温环境下、以恒定电流进行充放电,考察正负电极电位(V vs. Li/Li⁺)、和充放电容量。

[0049] <比较例1>

[0050] 使用La₂Ni₂Sn₇作为负极活性物质。

[0051] <比较例2>

[0052] 使用La_{1.8}Ca_{0.2}Ni₂Sn₇作为负极活性物质。

[0053] <实施例1>

[0054] 使用La_{1.8}Ca_{0.2}Ni_{1.8}Mn_{0.2}Sn₇作为负极活性物质。

[0055] <实施例2>

[0056] 使用La_{1.8}Ca_{0.2}Ni_{1.8}Fe_{0.2}Sn₇作为负极活性物质。

[0057] <实施例3>

[0058] 使用La_{1.8}Ca_{0.2}Ni_{1.8}Co_{0.2}Sn₇作为负极活性物质。

[0059] <实施例4>

[0060] 使用La_{1.8}Ca_{0.2}Ni_{1.8}Cu_{0.2}Sn₇作为负极活性物质。

[0061] <比较例3-6>

[0062] 比较例3-6中,使用La_{3(1-x)}Ca_{3x}Ni₂Sn₇,变更Ca置换率x,对Ca置换的效果进行考察。具体而言,比较例3设为Ca置换量0%、比较例4设为Ca置换量10%、比较例5设为Ca置换量40%、比较例6设为Ca置换量50%。

[0063] “结果”

[0064] 图2为示出实施例1-4和比较例1-2的基于充放电试验的正负极电位的图,表1示出它们的充放电容量。

[0065] [表1]

[0066]

	Ni 位点的 Me 置换组成	充电容量 (mAh/g)	放电容量 (mAh/g)
比较例1	Ref.La ₃ -Ni ₂ -Sn ₇	173	129
比较例2	La _{1.8} -Ca _{1.2} -Ni ₂ -Sn ₇	418	311
实施例1	La _{1.8} -Ca _{1.2} -Ni _{1.8} -Mn _{0.2} -Sn ₇	543	378
实施例2	La _{1.8} -Ca _{1.2} -Ni _{1.8} -Fe _{0.2} -Sn ₇	482	333
实施例3	La _{1.8} -Ca _{1.2} -Ni _{1.8} -Co _{0.2} -Sn ₇	443	328
实施例4	La _{1.8} -Ca _{1.2} -Ni _{1.8} -Cu _{0.2} -Sn ₇	480	335

[0067] 可知:实施例1-4与比较例1相比,充放电容量大幅(2倍以上)增加。另外,比较例2与比较例1相比,充放电容量大,但与实施例1-4相比,容量小。另外,可知:将实施例1的Ni位点用Mn置换而成者的容量特别大。如此可知:除La位点的置换之外,通过Ni位点对其他3d金属元素的置换,Li的贮藏量得到改善,充放电容量变大。

[0068] 表2示出比较例3-6的初次放电容量和效率。效率为初次放电容量除以初次充电容

量而得到的值。

[0069] [表2]

[0070]

	Ca 置换量	初次放电 容量 (mAh/g)	效率
比较例3	0%	85	63%
比较例4	10%	145	74%
比较例5	40%	223	74%
比较例6	50%	205	46%

[0071] 如此可知：对于La，通过置换为Ca，从而充放电容量增加。特别是，Ca置换10%～40%时充放电容量增加，50%时充放电容量减少。

[0072] 附图标记说明

[0073] 10 二次电池

[0074] 11 正极

[0075] 12 负极

[0076] 13 分隔件

[0077] 14 电极体

[0078] 15 外壳体

[0079] 16 封口体

[0080] 17、18 绝缘板

[0081] 19 正极引线

[0082] 20 负极引线

[0083] 21 沟槽部

[0084] 22 局部开口的金属板

[0085] 23 下阀体

[0086] 24 绝缘构件

[0087] 25 上阀体

[0088] 26 盖子

[0089] 26a 开口部

[0090] 27 垫片

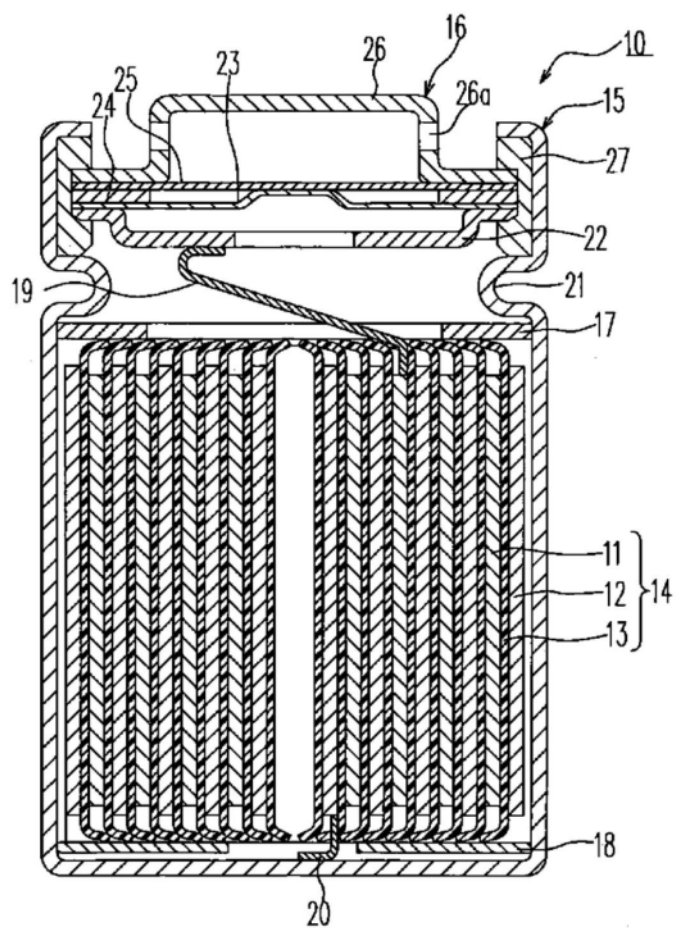


图1

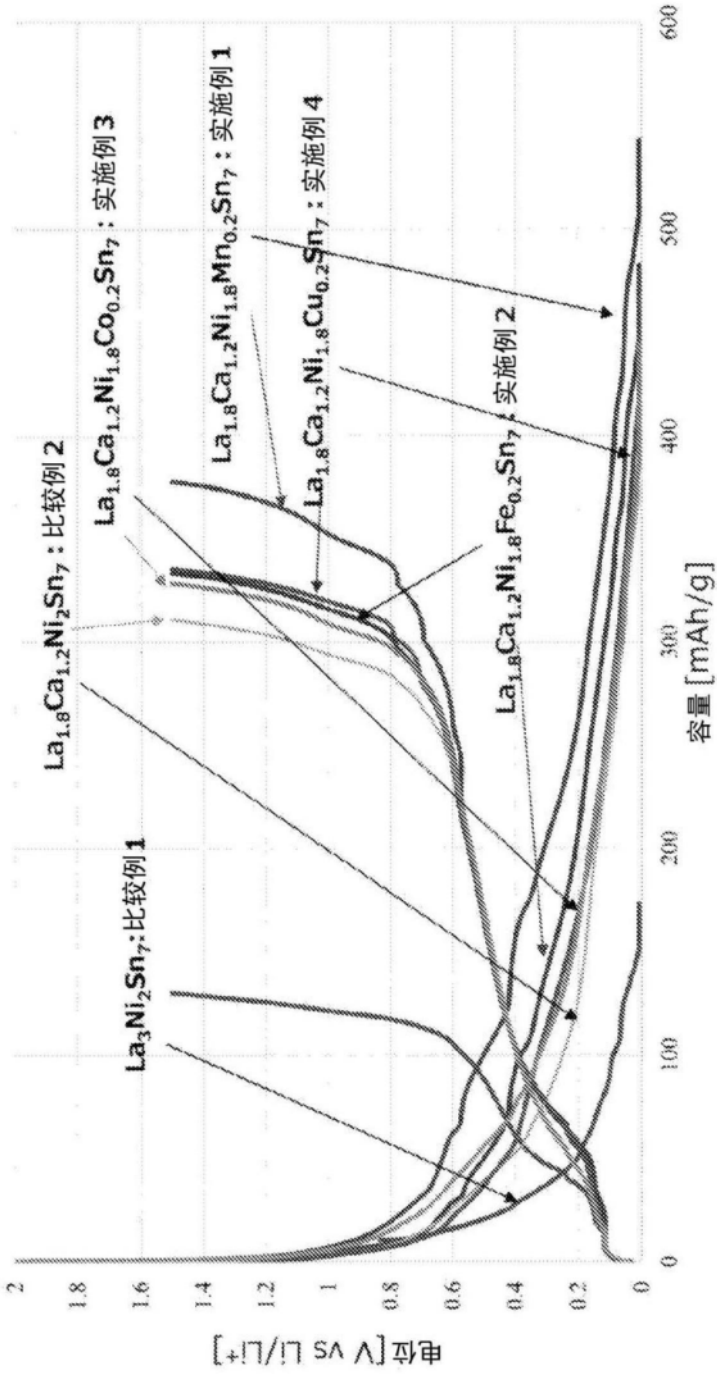


图2