



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102035023 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 31

(21) 申请号 201010289838. 9

11-12 段、20 段、52 段。

(22) 申请日 2010. 09. 16

US 2009004097 A1, 2009. 01. 01, 说明书第 26 段。

(30) 优先权数据

2009-222973 2009. 09. 28 JP

审查员 张建强

(73) 专利权人 三洋电机株式会社

地址 日本国大阪府

(72) 发明人 松本浩友纪 小笠原毅 井町直希

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 李贵亮

(51) Int. Cl.

H01M 10/0569 (2010. 01)

H01M 4/13 (2010. 01)

H01M 4/38 (2006. 01)

H01M 4/139 (2010. 01)

(56) 对比文件

US 2008311481 A1, 2008. 12. 18, 说明书第 11-12 段、20 段、52 段。

US 2008311481 A1, 2008. 12. 18, 说明书第

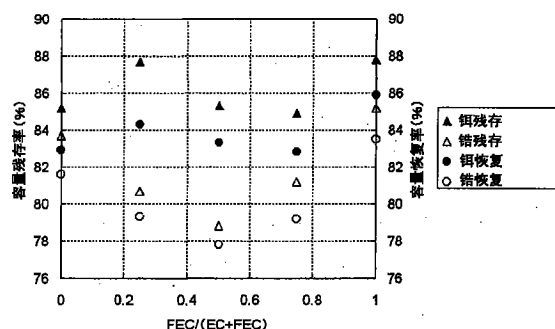
权利要求书1页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种非水电解质二次电池, 其在进行高电压及高温下的连续充电时, 可以抑制残存容量及恢复容量的减少。所述非水电解质二次电池具备正极、负极和非水电解液, 在非水电解液中作为溶剂含有碳酸亚乙酯及氟代碳酸亚乙酯, 稀土元素化合物的微粒以分散的状态附着于表面的正极活性物质包含于正极。



1. 一种非水电解质二次电池,其特征在于,
所述非水电解质二次电池具备正极、负极和非水电解液,
在所述非水电解液中作为溶剂含有氟代碳酸亚乙酯,
稀土元素化合物的微粒以分散的状态附着于表面的正极活性物质包含于所述正极中,
还含有碳酸亚乙酯作为所述溶剂,氟代碳酸亚乙酯(FEC)相对碳酸亚乙酯(EC)和氟代碳酸亚乙酯(FEC)的合计量的以体积比计的含有比例在 $0.2 \leq \text{FEC}/(\text{EC}+\text{FEC})$ 的范围。
2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其特征在于,
所述稀土元素化合物的微粒的平均粒径为 100nm 以下。
3. 根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池,其特征在于,
通过包含以下工序的制造方法,得到所述正极活性物质,
所述工序是在分散有正极活性物质的溶液中,使稀土元素的氢氧化物析出,从而使该氢氧化物附着在所述正极活性物质的表面的工序。

非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种非水电解质二次电池,特别是涉及一种改善了连续充电后的特性的非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,手机、笔记本电脑、PDA 等移动信息终端的小型・轻量化急速推进,作为驱动电源使用的二次电池希望更高容量化。

[0003] 目前,使用了含锂过渡金属氧化物作为小型・轻量化优良的正极活性物质,使用了石墨系碳材料作为负极活性物质的非水电解质二次电池被广泛使用。另外,目前,在非水电解质二次电池中,通常使用在混合了碳酸亚乙酯(EC)等环状碳酸酯、和碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙甲酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)等链状碳酸酯的溶剂中溶解了LiPF₆等锂盐的非水电解液。

[0004] 在此,为了进一步的高容量化、及高能量密度化,需要提高充电电压。但是,在提高充电电压时,存在正极侧的电解液的氧化分解及正极自身的劣化显著这样的问题。

[0005] 为了解决这样的问题,研究耐氧化性高的电解液或正极的表面涂敷等。

[0006] 在专利文献1中,使用了将碳酸亚乙酯的氢的一部分置换为氟的氟代碳酸亚乙酯(FEC)。记载了通过使用FEC,在负极侧形成热稳定的膜,从而得到提高电池的热稳定性的效果。

[0007] 在专利文献2中记载了,通过在正极的表面涂敷含有氧化锆的各种无机氧化物,从而提高循环特性等的电池特性的技术。

[0008] 在专利文献3中公开了,含有Li、Ni、Mn及Co,进一步至少含有一种稀土元素,并将具有层状结构的复合氧化物作为正极活性物质使用。

[0009] 但是,在进行高电压及高温下的连续充电时,存在残存容量及恢复容量减少这样的问题。

[0010] 专利文献1:日本特表2007-504628号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2007-305546号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2005-196992号公报

发明内容

[0013] 本发明的目的在于,提供一种在进行高电压及高温下的连续充电时,抑制残存容量及恢复容量的减少,同时抑制充电容量增加率的非水电解质二次电池。

[0014] 本发明提供一种非水电解质二次电池,其具备:正极、负极和非水电解液,其特征在于,在非水电解液中作为溶剂含有氟代碳酸亚乙酯,稀土元素化合物的微粒以分散的状态附着于表面的正极活性物质包含于正极。

[0015] 在本发明中,由于使用稀土元素化合物的微粒以分散的状态附着于表面的正极活性物质,且使用了含有氟代碳酸亚乙酯作为溶剂的非水电解液,因此,在进行高电压及高温

下的连续充电时,能够抑制残存容量及恢复容量的减少,同时抑制充电容量增加率的增加。

[0016] 在本发明中,稀土元素化合物的微粒以分散状态附着于正极活性物质的表面。稀土元素化合物的微粒的平均粒径优选为 100nm 以下,进一步优选为 1 ~ 100nm 的范围,更进一步优选为 10 ~ 100nm 的范围。在稀土元素化合物的微粒的平均粒径超过 100nm 时,在每单位面积正极活性物质附着的稀土元素化合物的个数减少,存在难以发现稀土元素化合物引起的电解液分解抑制效果的情况。

[0017] 在本发明中,优选在非水电解液中进一步含有碳酸亚乙酯作为溶剂。

[0018] 在本发明中,相对包含于非水电解液中的碳酸亚乙酯 (EC) 和氟代碳酸亚乙酯 (FEC) 的合计量的氟代碳酸亚乙酯 (FEC) 的体积比的比例优选为 $0.2 \leq \text{FEC}/(\text{EC}+\text{FEC})$ 。通过限制为这样的范围,可以抑制充电容量增加率,同时可以抑制连续充电保存试验后的充放电效率的减少。

[0019] 稀土元素化合物的微粒以分散的状态附着于表面的正极活性物质例如可以通过包含如下工序的制造方法来得到,即,在分散了正极活性物质的溶液中,析出稀土元素的氢氧化物,并将该氢氧化物附着在正极活性物质的表面的工序。在使稀土元素的氢氧化物附着后,进行干燥及热处理。附着于表面的氢氧化物通过其后的热处理,形成氢氧化物、氧化氢氧化物、氧化物等方式。因此,附着于本发明的正极活性物质表面的稀土元素化合物以氢氧化物、氧化氢氧化物、氧化物等的方式进行附着。

[0020] 作为热处理的温度,通常优选 80 ~ 600℃ 的范围,进一步特别优选处于 80 ~ 400℃ 的范围。在热处理的温度比 600℃ 高的情况下,附着于表面的稀土类化合物的微粒的一部分扩散于活性物质的内部,初期的充放电效率降低。因此,为了得到容量高,且更选择性地在表面附着稀土类化合物的状态的活性物质,优选热处理温度在 600℃ 以下。另外,附着于表面的氢氧化物通过其后的热处理,形成氢氧化物、氧化氢氧化物、氧化物等形式。因此,本发明的附着于正极活性物质表面的稀土元素化合物以氢氧化物、氧化氢氧化物、氧化物等形式进行附着。在此,在以 400℃ 以下进行热处理的情况下,主要为氢氧化物或氧化氢氧化物的状态。热处理时间通常优选为 3 ~ 7 小时。

[0021] 通过以在分散有正极活性物质的悬浊液中添加稀土元素的硝酸盐、硫酸盐等水溶性盐并使其溶解的状态,添加氢氧化钠、氢氧化钾等碱性水溶液,将 PH 调整为例如 6 ~ 13 的范围而可以析出稀土元素的氢氧化物。

[0022] 在本发明的正极活性物质中,稀土元素化合物的附着量优选为 0.005 ~ 0.5 质量%的范围,进一步优选为 0.01 ~ 0.3 质量%的范围。在稀土元素化合物的附着量少时,存在连续充电后的放电特性不能得到充分改善的情况。在稀土元素的附着量过多时,由于不能参与充放电反应的稀土元素化合物的微粒过剩地覆盖正极活性物质表面,存在放电性降低的情况。

[0023] 另外,稀土元素化合物的附着量为相对正极活性物质的附着量,例如,在附着量为 0.1 质量%的情况下,相对没有附着稀土元素化合物的正极活性物质 100 质量份,稀土元素化合物附着 0.1 质量份。另外,稀土元素化合物的附着量为稀土元素换算的值。

[0024] 作为本发明的稀土元素化合物的稀土元素,只要为稀土元素就没有特别限制,可以列举出:钪、钇、铈、镧、铪、铪、铪、铪、铪、铪、铪等。

[0025] 作为本发明的正极活性物质,可以列举含有钴、镍、锰等过渡金属的含锂过渡金属

复合氧化物。具体来说,可以列举:钴酸锂、Ni-Co-Mn 的锂复合氧化物、Ni-Mn-Al 的锂复合氧化物、Ni-Co-Al 的复合氧化物等。这些正极活性物质可以单独使用也可以混合使用。

[0026] 本发明的负极活性物质只要为作为非水电解质二次电池的负极活性物质使用的材料就没有特别限定,作为负极活性物质,可以列举:例如石墨、焦炭等碳材料、氧化锡、金属锂、硅等能够与锂合金化的金属以及这些的合金等。

[0027] 本发明的非水电解液只要是用于非水电解质二次电池的材料就没有特别限制,通常可以列举含有支持电解质及溶剂的材料。

[0028] 作为支持电解质可以列举出: LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ (其中, $1 < x < 6$, $n = 1$ 或 2) 等。这些盐可以单独或 2 种以上混合使用。支持电解质的浓度没有特别限定,优选为 0.8 ~ 1.5 摩尔/l 的范围。

[0029] 在本发明中,作为非水电解液的溶剂,含有氟代碳酸亚乙酯 (FEC),优选进一步含有碳酸亚乙酯 (EC)。在相对 EC 及 FEC 的合计的 FEC 的含有比例增大时,如后所述,电池的厚度有较大增加,但可以降低连续充电试验后的充电容量增加率。另外,如后所述,在 FEC/(EC+FEC) 的体积比例在 0.2 以上时,可以提高保存后的充放电循环效率。

[0030] 作为溶剂,优选组合使用环状碳酸酯和链状碳酸酯。由于 EC 及 FEC 为环状碳酸酯,所以优选组合碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸乙甲酯 (EMC)、碳酸二甲酯 (DMC) 等链状碳酸酯使用。另外,作为环状碳酸酯,可以进一步含有碳酸亚丙酯 (PC)、 γ -丁内酯 (GBL) 等。

[0031] 另外,可以使用上述溶剂的氢的一部分由 F 置换的碳酸酯。

[0032] 溶剂整体中的 EC 及 FEC 的含有比例优选为在 $0 < (\text{EC}+\text{FEC})/\text{溶剂整体} < 0.6$ (体积比) 的范围内。进一步优选在 $0.2 < (\text{EC}+\text{FEC})/\text{溶剂整体} < 0.5$ (体积比) 的范围内。由于 EC 及 FEC 为环状碳酸酯,所以具有高的介电常数。因此,在相对 EC+FEC 的溶剂整体的含有比例增多时,增加了电解液的粘性,可能会降低电池特性。

[0033] 根据本发明,在进行高电压及高温下的连续充电时,可以抑制残存容量及恢复容量的减少。

附图说明

[0034] 图 1 是表示根据本发明的实施例的 FEC 含有比例、和电池厚度及充电容量增加率之间的关系图;

[0035] 图 2 是表示根据本发明的实施例的 FEC 含有比例、和容量残存率及容量恢复率的关系图;

[0036] 图 3 是表示根据本发明的实施例的 FEC 含有比例、和容量残存率及容量恢复率之间的关系图;

[0037] 图 4 是表示根据本发明的实施例中制作的电极体的立体图;

[0038] 图 5 是表示根据本发明的实施例中制作的锂离子二次电池的平面图;

[0039] 图 6 是沿图 5 所示的 A-A 线的剖面图;

[0040] 图 7 是表示根据本发明的实施例 1 中配制的正极活性物质的表面的扫描电子显微镜照片 (倍率 30000 倍);

[0041] 图 8 是表示没有附着稀土元素化合物的正极活性物质的表面的扫描电子显微镜照片 (倍率 30000 倍)。

- [0042] 符号说明
- [0043] 1...正极集电片
- [0044] 2...负极集电片
- [0045] 3...电极体
- [0046] 4...外装体的电极体部
- [0047] 5...外装体的预备室部
- [0048] 6...热封封口部

具体实施方式

[0049] 下面,通过具体的实施例对本发明进行说明,本发明不限于以下的实施例,在不变更其主旨的范围内可以对其实施进行适当变更。

[0050] < 实验 1>

[0051] (实施例 1)

[0052] [正极活性物质的合成]

[0053] 将 Mg 及 Al 分别固溶 1.5 摩尔%,且配制含有 0.05 摩尔% Zr 的钴酸锂。该钴酸锂使用 Li_2CO_3 、 Co_3O_4 、MgO、 Al_2O_3 、 ZrO_2 ,在空气氛围中以 850℃ 经过 24 小时热处理而得到。将该钴酸锂 1000g 添加于 3 升的纯水并进行搅拌,配制分散了钴酸锂的悬浊液。在该悬浊液中添加溶解了硝酸铟 5 水合物 1.78g 的溶液。在将溶解了硝酸铟 5 水合物的溶液添加到悬浊液中时,添加 10 质量%的氢氧化钠水溶液,并使包含钴酸锂的溶液的 pH 保持为 9。接着,对其吸引过滤后,进行水洗,并将得到的粉末在 120℃ 下干燥。由此,可以得到在钴酸锂的表面均一附着氢氧化铟的材料。

[0054] 将氢氧化铟附着的钴酸锂以 300℃ 在空气中进行 5 小时热处理。对得到的正极活性物质,通过扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察,以均匀分布在正极活性物质的表面的状态,平均粒径 100nm 以下的铟化合物均匀附着。铟化合物的附着量以铟元素换算相对钴酸锂为 0.067 质量%。另外,铟化合物的附着量通过 ICP 进行测定。

[0055] [正极的制作]

[0056] 将上述得到的正极活性物质、作为导电剂的乙炔黑、和作为粘结剂的溶解了聚偏氟乙烯的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮溶液进行混合,将正极活性物质、导电剂、聚偏氟乙烯以质量比计为 95 : 2.5 : 2.5 的比例进行混合,从而配制浆料。

[0057] 将该浆料涂敷在铝箔的两面后进行干燥,按照填充密度为 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的方式进行压延,制作正极。

[0058] [负极的制作]

[0059] 负极按照碳材料 (炭黑)、CMC (羧甲基纤维素钠) 和 SBR (丁苯橡胶) 达到 98 : 1 : 1 的质量比的方式在水溶液中混合,配制浆料。

[0060] 将该浆料涂敷在铜箔的两面后,在进行干燥压延后制作负极。另外,负极活性物质的填充密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0061] [非水电解液的配制]

[0062] 首先,配制第一电解液和第二电解液两种电解液。通过将 EC 和 EMC 按照 EC/EMC = 3/7 (体积比) 的方式进行混合后,将 LiPF_6 按照 1 摩尔 / 升的比例进行溶解,向其中混合 1

质量%的碳酸亚乙烯酯来配制第一电解液。通过将 FEC 和 EMC 按照 $\text{FEC/EMC} = 3/7$ (体积比) 的方式进行混合后,在所得混合溶剂中,将 LiPF_6 按照 1 摩尔 / 升的比例进行溶解,向其中混合 1 质量%的碳酸亚乙烯酯来配制第二电解液。

[0063] 将如上配制的第一电解液和第二电解液按照 $\text{EC} : \text{FEC} = 90 : 10$ (体积比) 的方式进行混合,作为非水电解液进行使用。

[0064] [电池的组装]

[0065] 将引线端子分别安装于如上制作的正极及负极,按照隔板位于正极和负极之间的方式配置隔板,并对将其卷绕为涡卷状的材料进行挤压,制作压垮为扁平状的电极体。

[0066] 图 4 是表示该电极体的立体图。如图 4 所示,在正极安装有正极集电片 1,在负极安装有负极集电片 2,构成卷绕为涡卷状的电极体 3。

[0067] 将该电极体装入由铝层叠体构成的电池外装体内,制作电池。

[0068] 图 5 是表示制作的电池的平面图。另外,图 6 是沿图 5 所示的 A-A 线的剖面图。

[0069] 如图 5 及图 6 所示,由铝层叠体构成的外装体具有配置电极体 3 的电极体部 4、用于吸收从电极体 3 产生的气体的预备室部 5。电极体部 4 和预备室部 5 在内部连通。

[0070] 将电极体 3 在 25°C 、1 气压的 CO_2 的氛围下插入到通过热封封口部 6 的一部分热封的外装体的电极体部 4 后,对剩余的一方的热封封口部 6 的一部分进行热封,从而密封外装体的三方。

[0071] 电极体部 4 的大小为 4mm (厚度) $\times 34\text{mm} \times 54\text{mm}$,将该部分用板夹持,持续施加构成压。预备室部 5 的大小为 $54\text{mm} \times 50\text{mm}$ 。如上所述,由于从电极体部 4 产生的气体移动到预备室部 5,所以即使产生气体,电极体 3 也会通过气体而膨胀,电阻增加,充放电特性不会降低。

[0072] 另外,制作的电池的设计容量将至 4.4V 的充电终止电压作为基准,设定为 750mAh 。

[0073] 如上所述,制作实施例 1 的电池。

[0074] (实施例 2)

[0075] 除使用将 EC 和 FEC 的混合比率调整为 $\text{EC} : \text{FEC} = 80 : 20$ (体积比) 的非水电解液之外,与实施例 1 同样制作实施例 2 的电池。

[0076] (实施例 3)

[0077] 除使用将 EC 和 FEC 的混合比率调整为 $\text{EC} : \text{FEC} = 75 : 25$ (体积比) 的非水电解液之外,与实施例 1 同样制作实施例 3 的电池。

[0078] (实施例 4)

[0079] 除使用将 EC 和 FEC 的混合比率调整为 $\text{EC} : \text{FEC} = 50 : 50$ (体积比) 的非水电解液之外,与实施例 1 同样制作实施例 4 的电池。

[0080] (实施例 5)

[0081] 除使用将 EC 和 FEC 的混合比率调整为 $\text{EC} : \text{FEC} = 25 : 75$ (体积比) 的非水电解液之外,与实施例 1 同样制作实施例 5 的电池。

[0082] (实施例 6)

[0083] 使用将 EC 和 FEC 的混合比率调整为 $\text{EC} : \text{FEC} = 0 : 100$ (体积比) 的非水电解液。即,只将第二非水电解液作为非水电解液使用。除此之外,与实施例 1 同样,制作实施

例 6 的电池。

[0084] (比较例 1)

[0085] 使用将 EC 和 FEC 的混合比率调整为 EC : FEC = 100 : 0 (体积比) 的非水电解液。即, 只将第一非水电解液作为非水电解液使用。除此之外, 与实施例 1 同样, 制作比较例 1 的电池。

[0086] (比较例 2)

[0087] 除代替硝酸铟 5 水合物而使用硝酸氧锆 2 水合物 1.96g 以外, 与实施例 1 同样制作正极活性物质。该正极活性物质是在表面附着有 Zr 化合物的正极活性物质。通常 SEM 观察的结果, 与实施例 1 的正极活性物质相同, 在正极活性物质的表面均一附着有平均粒径 100nm 以下的锆化合物。锆化合物的附着量以锆元素换算计, 相对钴酸锂为 0.067 质量%。

[0088] 除使用该正极活性物质, 将非水电解液中的 EC : FEC 的混合比率设定为 EC : FEC = 100 : 0 (体积比) 以外, 与实施例 1 相同, 制作比较例 2 的电池。

[0089] (比较例 3)

[0090] 除使用将 EC 和 FEC 的混合比率调整为 EC : FEC = 75 : 25 (体积比) 的非水电解液之外, 与比较例 2 同样制作比较例 3 的电池。

[0091] (比较例 4)

[0092] 除使用将 EC 和 FEC 的混合比率调整为 EC : FEC = 50 : 50 (体积比) 的非水电解液之外, 与比较例 2 同样制作比较例 4 的电池。

[0093] (比较例 5)

[0094] 除使用将 EC 和 FEC 的混合比率调整为 EC : FEC = 25 : 75 (体积比) 的非水电解液之外, 与比较例 2 同样制作比较例 5 的电池。

[0095] (比较例 6)

[0096] 除使用将 EC 和 FEC 的混合比率调整为 EC : FEC = 0 : 100 (体积比) 的非水电解液之外, 与比较例 2 同样制作比较例 6 的电池。

[0097] (比较例 7)

[0098] 作为正极活性物质, 除使用附着氢氧化铟前的钴酸锂, 并将 EC 和 FEC 的混合比率调整为 EC : FEC = 100 : 0 (体积比) 的非水电解液之外, 与实施例 1 同样制作比较例 7 的电池。

[0099] (比较例 8)

[0100] 作为正极活性物质, 除使用附着氢氧化铟前的钴酸锂, 并将 EC 和 FEC 的混合比率调整为 EC : FEC = 0 : 100 (体积比) 的非水电解液之外, 与实施例 1 同样制作比较例 8 的电池。

[0101] < 利用扫描电子显微镜 (SEM) 的观察 >

[0102] 图 7 是表示以实施例 1 制作的正极活性物质的表面的 SEM 照片。图 8 是在实施例 1 中表示附着氢氧化铟前的钴酸锂 (比较例 7 及 8 的正极活性物质) 的表面的 SEM 照片。

[0103] 如图 7 所示, 可知在实施例 1 的正极活性物质中, 平均粒径 100nm 以下的微粒以均匀分散的状态附着在表面。

[0104] 如图 8 所示, 在没有附着稀土元素化合物的正极活性物质的表面, 没有观察到如图 7 所示的微粒。

[0105] < 电池的评价 >

[0106] 在下面的初期充放电容量的测定及 60℃连续充放电试验中,以下面的充放电条件,进行充放电循环试验。

[0107] • 充电 :以 1It (750mA) 的电流进行恒电流充电到 4.4V,其后以 4.4V 的恒电压充电到电流达到 37.5mA。

[0108] • 放电 :以 1It (750mA) 的电流进行恒电流放电到 2.75V。

[0109] • 休止 :充电和放电之间的休止间隔设定为 10 分钟。

[0110] [初期放电容量的测定]

[0111] 以上述的充放电条件,进行一次充放电循环试验,对初期的充电容量及放电容量进行测定。

[0112] [60℃连续充电试验]

[0113] 以上述的充放电条件进行一次充放电循环试验,在确认得到与上述同样的初期的充电容量及放电容量后,在 60℃的恒温槽中放置 1 小时。其后,在 60℃的氛围下,以 750mA 的恒电流充电到 4.4V,进而,以 4.4V 的恒电压充电 60 小时。

[0114] 对连续充电后的相对连续充电前的预备室部的电池厚度增加进行测定。其后,冷却至室温,在室温下对连续充电试验后的第一次的充电容量及放电容量以及连续充电试验后的第二次的放电容量进行测定,从下面的式子求得容量残存率、容量恢复率及充电容量增加率。

[0115] 容量残存率 (%) = [连续充电试验后第一次的放电容量 / 连续充电试验前的放电容量] × 100

[0116] 恢复容量率 (%) = [连续充电试验后第二次的放电容量 / 连续充电试验前的放电容量] × 100

[0117] 充电容量增加率 (%) = [连续充电试验前的充电容量 + 连续充电试验第一次中充电的充电容量 / 连续充电试验前的充电容量] × 100

[0118] 表 1 表示各实施例及各比较例的容量残存率、容量恢复率、充电容量增加率及厚度增加量。

[0119] 【表 1】

[0120]

	稀土元素化合物	FEC 比例	容量残存率 (%)	容量恢复率 (%)	充电容量增加率 (%)	厚度增加量 (mm)
比较例 1	铈	0	85.2	82.9	126.1	0.3
实施例 1	铈	0.1	87.6	87.6	125.7	2.0
实施例 2	铈	0.2	86.4	86.6	121.6	2.8
实施例 3	铈	0.25	87.7	84.3	116.6	3.0
实施例 4	铈	0.5	85.3	83.3	116.3	4.0
实施例 5	铈	0.75	84.9	82.8	114.8	4.7
实施例 6	铈	1	87.8	85.9	115.0	5.6
比较例 2	锆	0	83.7	81.6	131.8	1.4
比较例 3	锆	0.25	80.7	79.3	120.7	4.4
比较例 4	锆	0.5	78.8	77.8	117.9	5.5
比较例 5	锆	0.75	81.2	79.2	117.0	6.1
比较例 6	锆	1	85.2	83.5	116.7	7.3
比较例 7	—	0	52.7	49.9	180.3	3.8
比较例 8	—	1	69.8	68.4	135.3	12.0

[0121] 图 1 是表示实施例 3 ~ 6 和比较例 1 的 FEC/(EC+FEC) 的比例、电池厚度及充电容量增加率的关系的图。

[0122] 图 2 是表示实施例 3 ~ 6 及比较例 1 ~ 6 的 FEC/(EC+FEC) 的比例、容量残存率及容量恢复率的关系的图。对实施例 1 及 2, 由于没有附着对应的锆的比较例的数据, 因此图 2 中没有图示。

[0123] 通过表 1 及图 1, 随着 FEC 的含有比例增加, 可知充电容量增加率减少。其用于抑制电解液和电极的反应。

[0124] 从表 1 及图 2 可知, 在附着有锆的正极活性物质中, 在 $0 < \text{FEC}/(\text{EC}+\text{FEC}) \leq 0.5$ 的情况 (比较例 3, 4) 下, 残存容量 (容量残存率和容量恢复率) 降低。其考虑为, 不只是 EC 在正极反应并伴随 EC 的分解残容量降低的影响, 而且, 在负极侧, FEC 还原分解, 其还原分解物向正极移动, 在正极反应, 因此, 由于两种副反应的影响而使残存容量 (容量残存率和容量恢复率) 比在 EC 单独 (比较例 2) 时降低。另外, 在 $0.5 < \text{FEC}/(\text{EC}+\text{FEC})$ 的情况 (比较例 5, 6) 下, 残存容量 (容量残存率和容量恢复率) 上升。其考虑为, 虽然产生 FEC 的负极还原分解物在正极反应的反应, 但由于 EC 的比例减少, 所以抑制了由 EC 的正极的分解引起的劣化。即, 残存容量率 (容量残存率和容量恢复率) 的降低转换为以 $\text{FEC}/(\text{EC}+\text{FEC}) = 0.5$ 的条件上升。

[0125] 与此相对, 在使用作为稀土元素的铈化合物附着于表面的正极活性物质的情况下, 可以抑制即使混合使用 FEC 及 EC, 容量残存率及容量恢复率也会降低的现象。如表 1 及

图 2 所示,在实施例 1 ~ 6 中,容量残存率几乎为 86%左右,容量恢复率几乎为 84%左右。

[0126] 因此,通过使用在表面附着有稀土元素的化合物的微粒的正极活性物质,在混合使用 FEC 及 EC 的情况及只使用 FEC 的情况下,可以抑制充电容量增加率增加,同时也可以抑制容量残存率及容量恢复率的降低。

[0127] < 实验 2>

[0128] 在下面的实验中,作为稀土元素,使用钐及镨。

[0129] (实施例 7)

[0130] 除代替硝酸铕 5 水合物,使用硝酸钐 6 水合物 1.99g 之外,与实施例 1 同样制作正极活性物质。对得到的正极活性物质用 SEM 进行观察,平均粒径 100nm 以下的钐化合物均一附着于表面。钐化合物的附着量以钐元素换算,相对钴酸锂为 0.067 质量%。

[0131] 除使用该正极活性物质外,与实施例 3 相同,制作实施例 7 的电池。

[0132] (实施例 8)

[0133] 除使用将 EC 和 FEC 的混合比率调整为 EC : FEC = 50 : 50 (体积比) 的非水电解液之外,与实施例 7 同样制作实施例 8 的电池。

[0134] (实施例 9)

[0135] 除使用将 EC 和 FEC 的混合比率调整为 EC : FEC = 0 : 100 (体积比) 的非水电解液之外,与实施例 7 同样制作实施例 9 的电池。

[0136] (实施例 10)

[0137] 除代替硝酸铕 5 水合物,使用硝酸镨 6 水合物 2.06g 之外,与实施例 1 同样制作正极活性物质。对得到的正极活性物质用 SEM 进行观察,平均粒径 100nm 以下的镨化合物均一附着于表面。镨化合物的附着量以镨元素换算,相对钴酸锂为 0.067 质量%。

[0138] 除使用该正极活性物质外,与实施例 3 相同,制作实施例 10 的电池。

[0139] (实施例 11)

[0140] 除使用将 EC 和 FEC 的混合比率调整为 EC : FEC = 50 : 50 (体积比) 的非水电解液之外,与实施例 10 同样制作实施例 11 的电池。

[0141] (实施例 12)

[0142] 除使用将 EC 和 FEC 的混合比率调整为 EC : FEC = 0 : 100 (体积比) 的非水电解液之外,与实施例 10 同样制作实施例 12 的电池。

[0143] (比较例 9)

[0144] 除使用将 EC 和 FEC 的混合比率调整为 EC : FEC = 100 : 0 (体积比) 的非水电解液之外,与实施例 7 同样制作比较例 9 的电池。

[0145] (比较例 10)

[0146] 除使用将 EC 和 FEC 的混合比率调整为 EC : FEC = 100 : 0 (体积比) 的非水电解液之外,与实施例 10 同样制作比较例 10 的电池。

[0147] [电池的评价]

[0148] 与实验 1 相同,对得到的各实施例及比较例的电池进行评价。评价结果如表 2 所示。另外,实施例 7 ~ 12、比较例 9 ~ 10 的容量恢复率及容量恢复率如图 3 所示。

[0149] 【表 2】

[0150]

	稀土元素化合物	FEC 比例	容量残存率 (%)	容量恢复率 (%)	充电容量增加率 (%)	厚度增加量 (mm)
比较例 9	钐	0	83.2	81.9	129.1	0.2
实施例 7	钐	0.25	88.2	83.8	122.5	4.5
实施例 8	钐	0.5	87.1	82.3	121.0	4.7
实施例 9	钐	1	84.4	82.3	117.1	5.0
比较例 10	镨	0	83.1	80.0	127.1	0.4
实施例 10	镨	0.25	86.6	83.0	121.2	4.2
实施例 11	镨	0.5	83.2	80.2	114.2	4.1
实施例 12	镨	1	86.3	85.2	114.1	5.0

[0151] 从表 2 及图 3 可知,在使用作为稀土元素的钐及镨的情况下,根据本发明,不只抑制了 EC 在正极的分解,还可以抑制 FEC 在负极侧还原分解的分解物与正极的反应,因此,如图 3 所示,即使混合 EC 和 FEC,也可以提高连续充电后的容量残存率及容量恢复率。因此,在使用钐或镨的情况下,也可以发现与实施例 1 ~ 6 同样的倾向。因此,可知不限于镨,通过将稀土类化合物均一分散于正极活性物质的表面,也可以得到本申请的发明效果。

[0152] < 保存后效率的评价 >

[0153] 对实验 1 的实施例 1 ~ 6 及比较例 1、7 及 8 以及实验 2 的实施例 7 ~ 12 及比较例 9 ~ 10,通过下式,算出保存后效率。

[0154] 保存后效率 (%) = [连续充电试验后第二次的放电容量 / 连续充电试验后第一次的充电容量] × 100

[0155] 将保存后效率的数据示于表 3 及表 4。

[0156] 另外,保存后效率是指在保存后一次放电后的充放电循环的效率。

[0157] 【表 3】

[0158]

	稀土元素化合物	FEC 比例	保存后效率 (%)
比较例 1	铈	0	96.2
实施例 1	铈	0.1	95.5
实施例 2	铈	0.2	99.0
实施例 3	铈	0.25	99.5
实施例 4	铈	0.5	100.8
实施例 5	铈	0.75	100.2

实施例 6	铟	1	101.3
比较例 7	—	0	82.5
比较例 8	—	1	93.4

[0159] 【表 4】

[0160]

	稀土元素化合物	FEC 比例	保存后效率 (%)
比较例 9	钐	0	89.6
实施例 7	钐	0.25	99.3
实施例 8	钐	0.5	99.1
实施例 9	钐	1	100.6
比较例 10	镨	0	94.7
实施例 10	镨	0.25	99.3
实施例 11	镨	0.5	99.2
实施例 12	镨	1	100.8

[0161] 从表 3 及表 4 表示的结果可知,保存后效率的 FEC 比例在 0.2 以上时,成为 99%以上。因此,可知优选 FEC 比例为 0.2 以上。

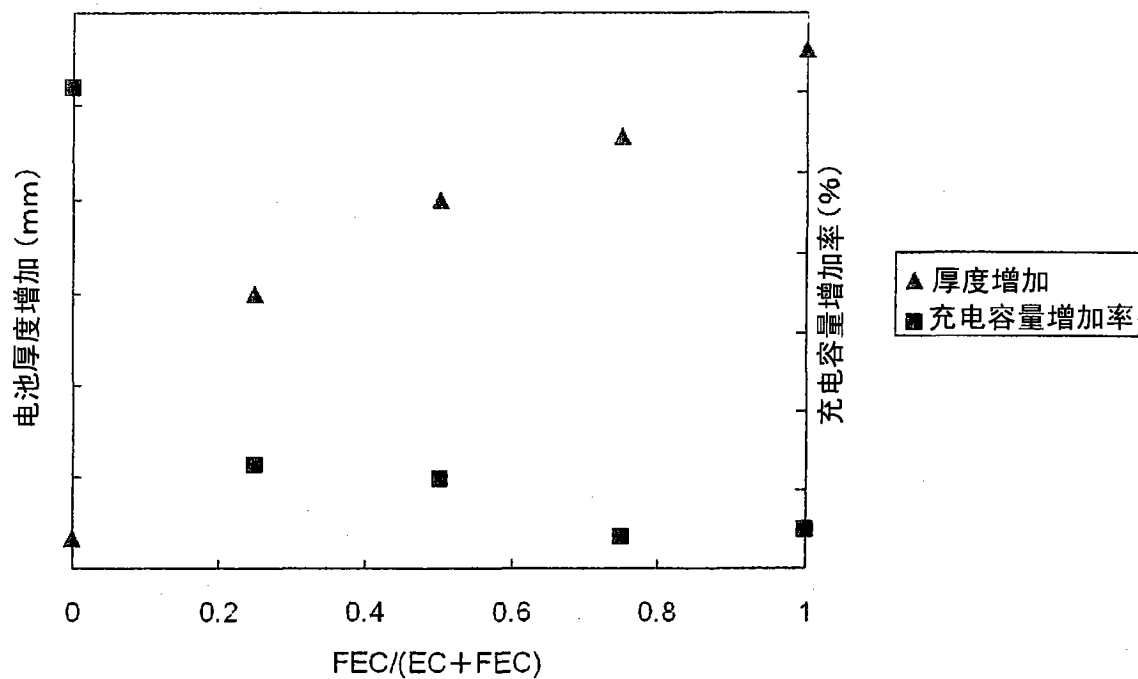


图 1

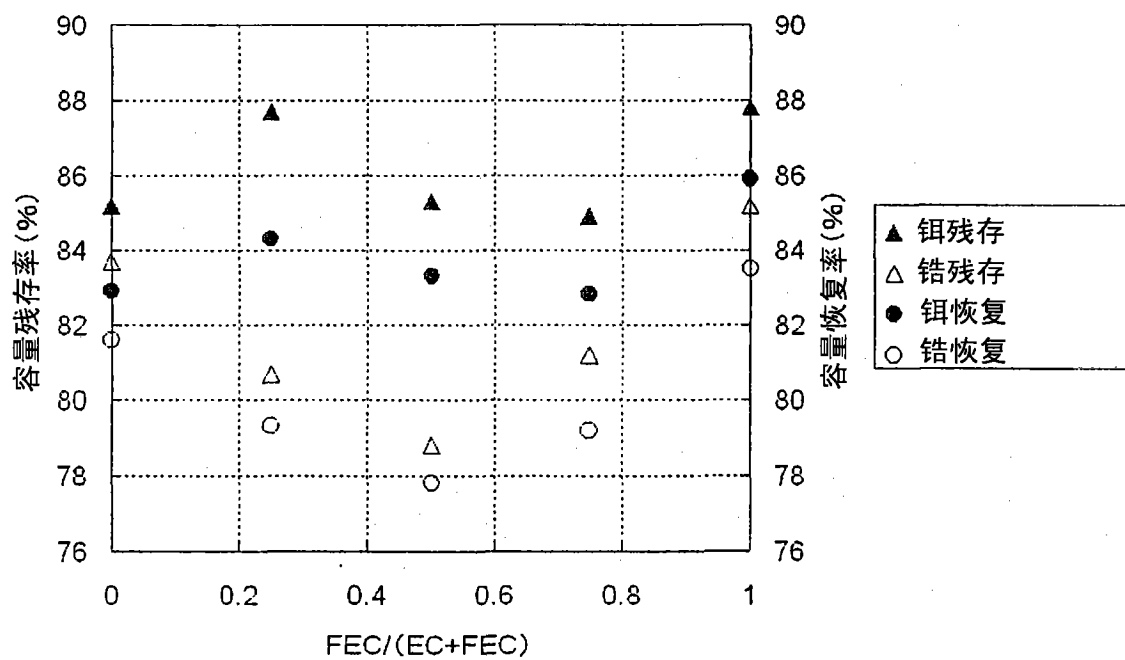


图 2

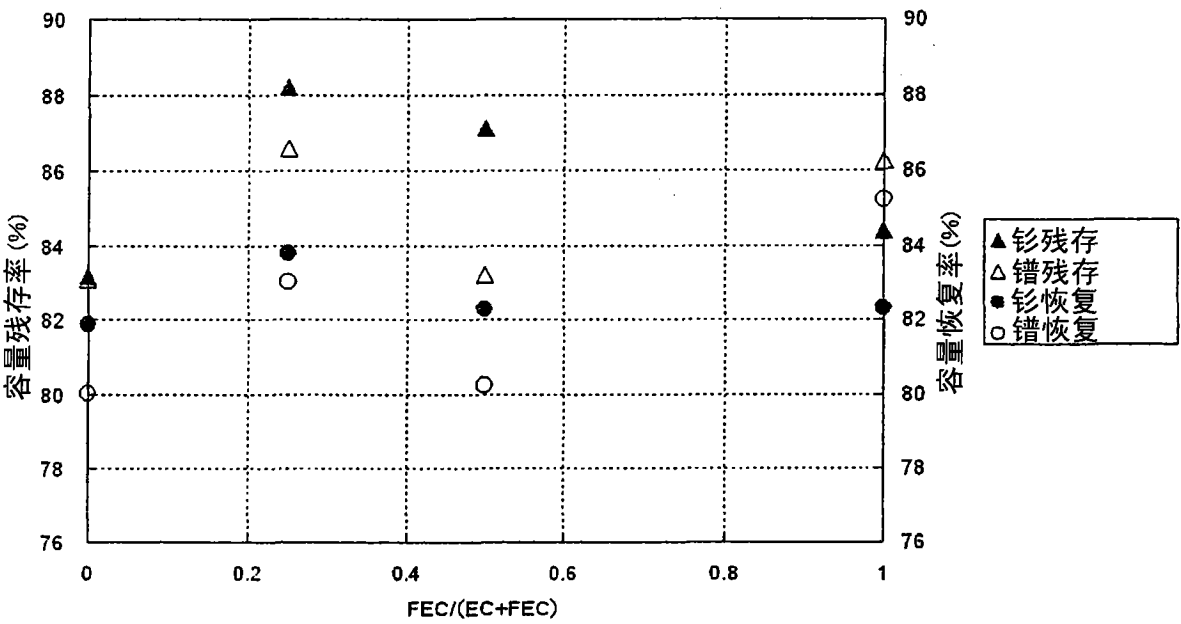


图 3

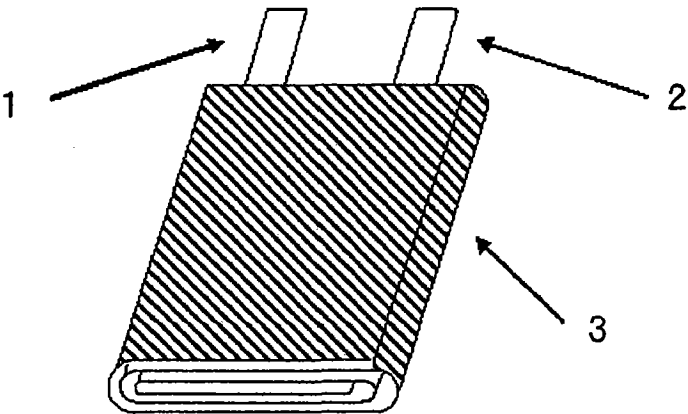


图 4

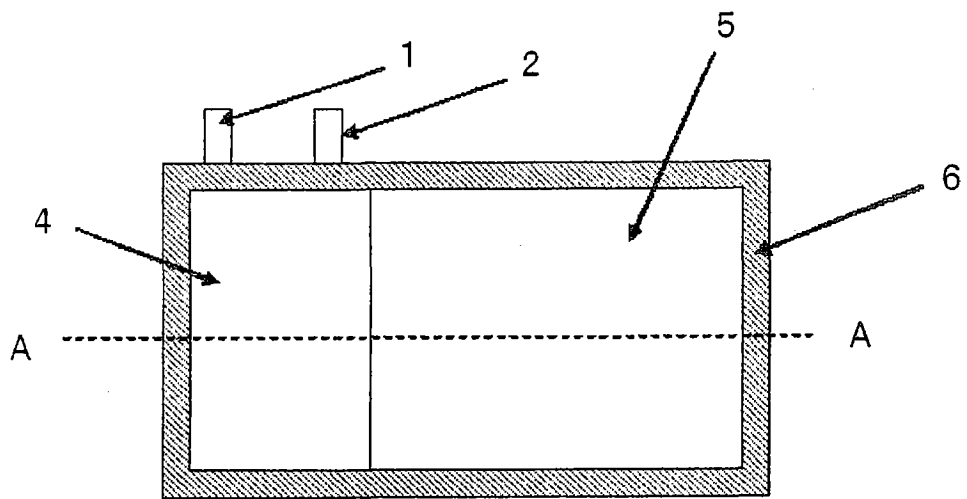


图 5

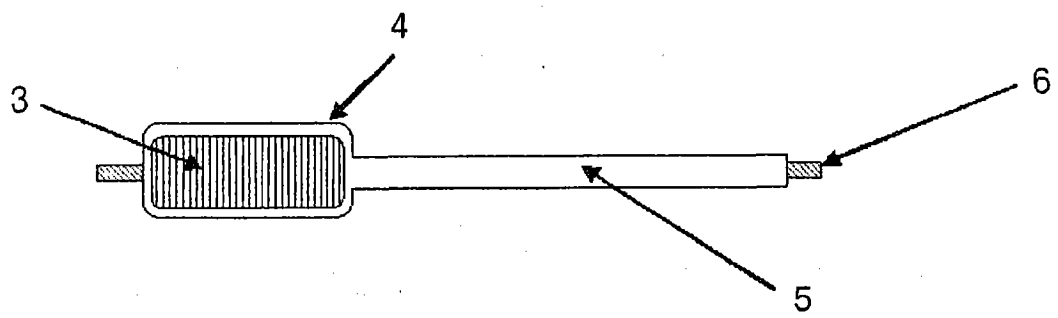


图 6

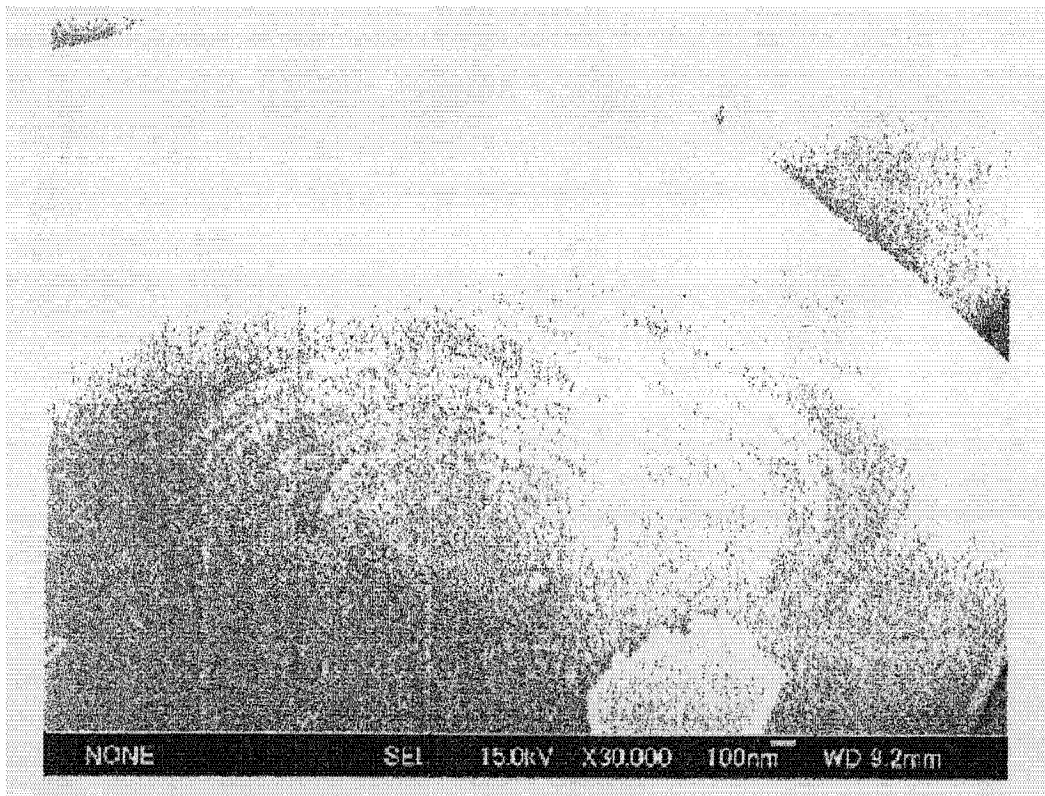


图 7

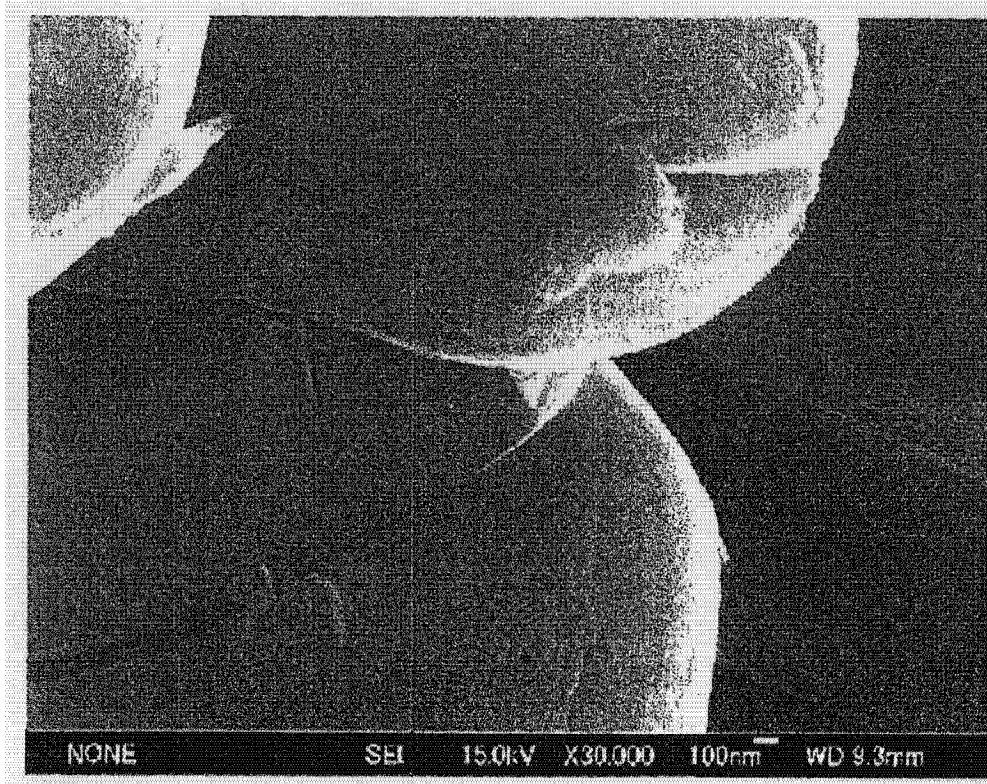


图 8