



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104882592 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 02

(21) 申请号 201410777656. 4

(22) 申请日 2014. 12. 15

(30) 优先权数据

2014-036274 2014. 02. 27 JP

(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 川田浩史

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 杨光军

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006. 01)

H01M 4/505(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

H01M 10/05(2010. 01)

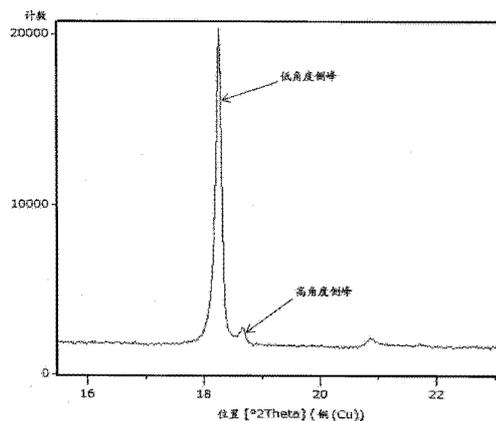
权利要求书1页 说明书10页 附图5页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池用正极活性物质及其制造方法、以及非水电解质二次电池

(57) 摘要

作为本发明实施方式的一例的非水电解质二次电池用正极活性物质,包含Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体{M为至少1种金属元素},所述固溶体具备在X射线衍射图案的衍射角18°~19°分别有峰顶的2个峰,且该各峰之中高角度侧峰的强度B相对于低角度侧峰的强度A的比R_(B/A)满足0.001<R_(B/A)<0.03。



1. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质, 包含 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体, 其中 M 为至少 1 种金属元素, 所述固溶体具备在 X 射线衍射图案的衍射角 $18^\circ \sim 19^\circ$ 分别有峰顶的 2 个峰, 且该各峰之中高角度侧峰的强度 B 相对于低角度侧峰的强度 A 的比 $R_{(B/A)}$ 满足 $0.001 < R_{(B/A)} < 0.03$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池用正极活性物质, 所述 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体以通式 $\text{Li}_x\text{Na}_y[\text{Li}_{z1}\text{Mn}_{z2}\text{M}^*_{(1-z1-z2)}]\text{O}_{(2\pm\gamma)}$ 表示, 其中 $0.67 < x < 1.1$ 、 $0 < y < 0.1$ 、 $0 < z1 < 0.33$ 、 $0.5 < z2 < 0.95$ 、 $0 \leq \gamma < 0.1$ 、 M^* 是至少包含 Ni、Co 的 2 种以上的金属元素。

3. 根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池用正极活性物质, 所述 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体相对于所述非水电解质二次电池用正极活性物质的总体积含有 50 体积% 以上。

4. 一种非水电解质二次电池, 具备:

包含权利要求 1 所述的非水电解质二次电池用正极活性物质的正极;

负极; 和

电解质。

5. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法, 包括:

合成钠复合氧化物的工序, 所述钠复合氧化物以通式 $\text{Na}_\alpha[\text{Li}_{\beta1}\text{Mn}_{\beta2}\text{M}_{(1-\beta1-\beta2)}]\text{O}_{(2\pm\gamma)}$ 表示, 其中, $0.67 < \alpha < 1.1$ 、 $0 < \beta1 < 0.33$ 、 $0.5 < \beta2 < 0.95$ 、 $0 \leq \gamma < 0.1$ 、M 为至少 1 种金属元素, 在 X 射线衍射图案的衍射角 $18^\circ \sim 19^\circ$ 有峰顶的第 2 峰的强度 b 相对于在衍射角 $16^\circ \sim 17^\circ$ 有峰顶的第 1 峰的强度 a 的比 $R_{(b/a)}$ 满足 $0.001 < R_{(b/a)} < 0.028$; 和

使所述钠复合氧化物和锂化合物反应, 将所述钠复合氧化物的 Na 与 Li 进行离子交换的工序。

非水电解质二次电池用正极活性物质及其制造方法、以及 非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解质二次电池用正极活性物质、非水电解质二次电池和非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法。

背景技术

[0002] 在 Li 层以外的过渡金属层中也含有锂的锂过剩型复合氧化物,由于参与充放电的 Li 多,作为高容量正极材料备受瞩目。例如,专利文献 1 公开了具有 O2 结构的锂过剩型复合氧化物(以下,称为「O2 锂过剩氧化物」)。专利文献 1 中,记载有通过将该 O2 锂过剩氧化物适用于锂二次电池的正极活性物质来提高电池的放电容量。再者,具有 O3 结构的锂过剩型复合氧化物(以下,称为「O3 锂过剩氧化物」)也广为人知。

[0003] 在先技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献 1:日本特开 2012-204281 号公报

发明内容

[0006] 但是,现有技术中,例如 Li 的移动被阻碍,正极活性物质的容量不足。

[0007] 本发明的一方案,提供一种使电池容量提高的非水电解质二次电池用正极活性物质。

[0008] 本发明的一方案涉及的非水电解质二次电池用正极活性物质,包含 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体 {M 为至少 1 种金属元素},所述固溶体具备在 X 射线衍射图案的衍射角 $18^\circ \sim 19^\circ$ 分别有峰顶 (peak top) 的 2 个峰,且该各峰之中高角度侧峰的强度 B 相对于低角度侧峰的强度 A 的比 $R_{(B/A)}$ 满足 $0.001 < R_{(B/A)} < 0.03$ 。

[0009] 根据本发明涉及的非水电解质二次电池用正极活性物质,与使用了以往的锂过剩氧化物的正极活性物质相比,可以使电池容量提高。

附图说明

[0010] 图 1 是作为本发明实施方式的一例的正极活性物质的 X 射线衍射图案。

[0011] 图 2 是用于制作作为本发明实施方式的一例的正极活性物质的钠复合氧化物的 X 射线衍射图案。

[0012] 图 3 是模式地表示实施例和比较例中制作出的非水电解质二次电池的图。

[0013] 图 4 是表示在实施例和比较例中制作出的非水电解质二次电池中,正极活性物质的 X 射线衍射图案中的峰强度比 $R_{(B/A)}$ 、和放电容量的关系的图。

[0014] 图 5 是表示在实施例和比较例中制作出的非水电解质二次电池中,用于制作正极活性物质的钠复合氧化物的 X 射线衍射图案中的峰强度比 $R_{(b/a)}$ 、和放电容量的关系的图。

[0015] 附图标记说明

[0016] 10:硬币型非水电解质二次电池、11:正极、12:封口板、13:壳体、14:负极、15:隔板、16:衬板、17:碟簧、18:衬垫

具体实施方式

[0017] (成为本发明基础的见解)

[0018] 在现有技术中,将 O3 锂过剩氧化物用于正极活性物质的情况下,存在充放电中过渡金属发生迁移(migration),碱金属层中的 Li 的移动被阻碍这样的课题。另一方面,将 O2 锂过剩氧化物用于正极活性物质的情况下,虽然上述迁移的问题被解决,但相比于 O3 结构,从过渡金属层到碱金属层的通路狭窄,存在 Li 在过渡金属层中难以移动这样的课题。因此,使用了以往的锂过剩氧化物的正极活性物质中,得不到所期待的容量。

[0019] 对于这些课题,本发明人发现,在包含 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体(例如,作为主成分包含)的、锂过剩型的正极活性物质中,X 射线衍射图案的 2 个指定峰的强度比在特定范围内的情况下,电池容量特别地提高。

[0020] 本发明的一方案涉及的非水电解质二次电池用正极活性物质包含 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体 {M 为至少 1 种金属元素},所述固溶体具备在 X 射线衍射图案的衍射角 $18^\circ \sim 19^\circ$ 分别有峰顶的 2 个峰,且该各峰之中高角度侧峰的强度 B 相对于低角度侧峰的强度 A 的比 $R_{(B/A)}$ 满足 $0.001 < R_{(B/A)} < 0.03$ 。

[0021] 由此,与使用以往的锂过剩氧化物的正极活性物质相比,可以使电池容量提高。

[0022] 以下,对于本发明的实施方式的一例进行详细说明。

[0023] 作为本发明实施方式的一例的非水电解质二次电池,具备正极、负极和非水电解质。在正极和负极之间优选设置隔板。非水电解质二次电池具有例如,正极和负极隔着隔板被卷绕而成的卷绕型电极体、和非水电解质被收纳于外装体的结构。或者,也可以代替卷绕型电极体,适用正极和负极隔着隔板被层叠而成的叠层型电极体等其他形式的电极体。另外,作为非水电解质二次电池的形态不特别限定,可以例示圆筒型、角型、硬币型、纽扣型、层压型等。

[0024] [正极]

[0025] 正极例如由金属箔等的正极集电体、和在正极集电体上形成的正极活性物质层构成。正极集电体可以使用铝等的在正极的电位范围稳定的金属的箔、将该金属配置于表层的薄膜等。正极活性物质层优选除正极活性物质以外,还包含导电材料和粘结剂。

[0026] 导电材料用于提高正极活性物质层的导电性。作为导电材料,可以例示炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨等的碳材料。它们可以单独使用,也可以组合 2 种以上使用。导电材料的含有率相对于正极活性物质层的总质量,优选 $0.1 \sim 30$ 重量%,更优选 $0.1 \sim 20$ 质量%,特别优选 $0.1 \sim 10$ 重量%。

[0027] 粘结剂用于维持正极活性物质和导电材料间的良好接触状态,且提高正极活性物质等相对于正极集电体表面的粘结性。粘结剂可使用例如聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇,或它们的 2 种以上的混合物等。粘结剂也可以与羧甲基纤维素 (CMC)、聚环氧乙烷 (PEO) 等的增粘剂并用。它们可以单独使用,也可以组合 2 种以上使用。粘结剂的含有率相对于正极活性物质层的总质量,优选 $0.1 \sim 30$ 重量%,更优选 $0.1 \sim 20$ 重量%,特别优选 $0.1 \sim 10$ 重量%。

[0028] 正极的充电终止电位（满充电状态下的正极电位）虽无特别限定，但优选为 4.4V(vs. Li/Li⁺) 以上，更优选为 4.5V 以上，特别优选为 4.5V ~ 5.0V。本非水电解质二次电池特别适合于充电终止电压为 4.4V 以上的高电压用途。

[0029] 以下，对于正极活性物质进行详细说明。

[0030] 正极活性物质包含 Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体（M 为至少 1 种金属元素）。例如，也可以作为主成分包含。在此，所谓主成分，表示相对于正极活性物质的总体积含有 50 体积% 以上。Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体，是在 Li 层以外的过渡金属层也含有 Li 的锂过剩型的锂复合氧化物。在 Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体的由 X 射线衍射测定得到的 X 射线衍射图案中，在衍射角 (2θ) 20° ~ 25° 附近观测到来自于超晶格结构的峰（图 1 的 X 射线衍射图案中，出现在 2θ = 21° 附近）。

[0031] 再者，在不损害本发明的目的的范围，正极活性物质也可以以混合物和 / 或固溶体的形式包含与 Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体不同的其他金属化合物等。但是，Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体相对于正极活性物质的总体积，优选含有 50 体积% 以上，更优选为 80 体积% 以上。本实施方式中，正极活性物质只由 Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体（100 体积%）构成。

[0032] Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体（正极活性物质）的 M，是选自例如 Ni、Co、Fe、Al、Mg、Ti、Sn、Zr、Nb、Mo、W、Bi、Cr、V、Ce、K、Ga、和 In 中的至少 1 种。Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体，作为过渡金属，优选除 Mn 之外还含有 Ni 和 Co 的至少一方，更优选含有 Ni 和 Co 双方。

[0033] 例如，优选以通式 Li_xNa_y[Li_{z1}Mn_{z2}M^{*}_(1-z1-z2)]O_(2±z) {0.67 < x < 1.1, 0 < y < 0.1, 0 < z1 < 0.33, 0.5 < z2 < 0.95, 0 ≤ γ < 0.1, M^{*}是至少包含 Ni、Co 的 2 种以上的金属元素} 表示的 Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体。

[0034] 在上述通式中，可以通过使 x 大于 0.67 来谋求高容量化。但是，从抑制在正极活性物质表面的残留碱量等的观点来看，x 优选低于 1.1。更优选为 0.83 < x < 1.1。z1 大于 0，这意味着过渡金属层中含有 Li。如果考虑在高电位的晶体结构的稳定性，则 z1 优选低于 0.33。

[0035] Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体，如上述通式所示，优选含有少量的 Na。具体地讲，优选上述通式中的 y 为 0.0001 以上且低于 0.1。由此，例如，能够在维持高容量的同时扩大 Li 移动的面间距，使充放电特性提高。

[0036] 图 1 是 Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体（正极活性物质）的 X 射线衍射图案。

[0037] 如图 1 所示，在 Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体的由 X 射线衍射测定得到的 X 射线衍射图案中，存在在 2θ = 18° ~ 19° 分别有峰顶的 2 个峰。即，正极活性物质以 Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体为主成分（本实施方式中为 100 体积%），所述 Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体具备在 X 射线衍射图案的 2θ = 18° ~ 19° 分别有峰顶的 2 个峰。

[0038] 进而，作为正极活性物质主成分的 Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体，该各峰之中，高角度侧峰的强度 B 相对于低角度侧峰的强度 A 的比 R_(B/A) 满足 0.001 < R_(B/A) < 0.03。如后述实施例所示，使用了峰强度比 R_(B/A) 在该范围内的 Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体的正极活性物质使放电容量特别地提高。

[0039] 在 X 射线衍射图案的 2θ = 18° ~ 19° 中的 2 个峰的存在，表示 Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体具有 2 个不同的晶体结构。低角度侧峰的强度 A 与高角度侧峰的强度 B 相比大得多，这意味着来自于 Li₂MnO₃-LiMO₂固溶体的主要晶体结构的峰是低角度侧峰。即，Li₂MnO₃-LiMO₂

固溶体在主要的晶体结构以外,稍微具有与此不同的晶体结构。

[0040] 低角度侧峰是由 O2 结构、T2 结构、O6 结构、或它们的混合引起的。即, $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体的主要晶体结构是 O2 结构、T2 结构、O6 结构、或它们混合了的结构。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体的主要晶体结构,例如是 O2 结构。再者, $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体可以仅由 O2 结构构成,也有时在合成 O2 结构的该固溶体时作为副生成物合成 T2 结构、O6 结构的氧化物。

[0041] 在此,所谓 O2 结构,是属于空间群 P63mc, Li 存在于氧八面体的中心,且氧和过渡金属的重叠方式为每个晶胞存在 2 种的结构。所谓 O6 结构,是属于空间群 R-3m, Li 存在于氧八面体的中心,且氧和过渡金属的重叠方式为每晶胞存在 6 种的结构。另外,所谓 T2 结构,是属于空间群 Cmca, Li 存在于氧四面体的中心,且氧和过渡金属的重叠方式为每晶胞存在 2 种的结构。

[0042] 高角度侧峰是由氧被立方最密堆积的结构(以下,称为「ccp 结构」)引起的。具体地讲,是由属于空间群 R-3m 或 C2/m 的 O3 结构、属于空间群 Fd3m 的尖晶石结构、或它们的混合引起的。即, $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体中稍微包含的晶体结构是 ccp 结构,例如 O3 结构。再者, O3 结构是属于空间群 R-3m, Li 存在于氧八面体的中心,且氧和过渡金属的重叠方式为每晶胞存在 3 种的结构。

[0043] 上述 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体,可以通过在合成钠复合氧化物后,将该复合氧化物的 Na 与 Li 进行离子交换而制作。

[0044] 钠复合氧化物的合成方法如下所述。

[0045] 钠复合氧化物是与 Li 相比 Na 含量多的复合氧化物,例如可以通过混合钠化合物、锂化合物和过渡金属化合物,并对该混合物进行烧成来合成。作为钠化合物,可例举例如 Na_2O 、 Na_2O_2 、 Na_2CO_3 、 NaNO_3 、 NaOH 等。作为锂化合物,可例举 Li_2O 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 LiNO_2 、 LiOH 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiH 、 LiF 等。过渡金属化合物可使用含有 Mn 的锰化合物、含有其他过渡金属的化合物(例如,镍化合物、钴化合物)。作为锰化合物,可例举例如 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 MnCO_3 、 MnSO_4 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 等。

[0046] 钠化合物、锂化合物、锰化合物、和其他过渡金属化合物(镍化合物、钴化合物)的混合比率被确定,以使得钠复合氧化物的 X 射线衍射图案中的后述峰强度比 $R_{(b/a)}$ 成为特定范围。具体地讲,与制作 O2 锂过剩氧化物的情况相比,混合稍微过剩的锂化合物。此时,如果锂化合物的量过多,则峰强度比 $R_{(b/a)}$ 超出特定范围,得不到作为目标的钠复合氧化物,所以严格调整添加量是不可欠缺的。混合方法只要是能够将它们均匀混合的方法就不特别限定,可以例示使用搅拌器(mixer)等公知的混合机的混合。

[0047] 上述混合物的烧成在大气或氧气流中进行。烧成温度优选 $600\sim 1100^\circ\text{C}$,更优选 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ 。烧成时间在烧成温度为 $600\sim 1100^\circ\text{C}$ 的情况下优选为 $1\sim 50$ 小时。烧成物优选用公知的方法粉碎。

[0048] 图 2 是采用上述的方法得到的钠复合氧化物的 X 射线衍射图案。

[0049] 如图 2 所示,钠复合氧化物的由 X 射线衍射测定得到的 X 射线衍射图案中,存在在 $2\theta = 16^\circ\sim 17^\circ$ 有峰顶的第 1 峰、和在 $2\theta = 18^\circ\sim 19^\circ$ 有峰顶的第 2 峰。即,作为正极活性物质主成分的 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体,是由具备 X 射线衍射图案的该第 1 和第 2 峰的钠复合氧化物制作的。

[0050] 进而,上述钠复合氧化物的第 2 峰的强度 b 相对于第 1 峰的强度 a 的比 $R_{(b/a)}$ 满足 $0.001 < R_{(b/a)} < 0.028$ 。第 1 峰和第 2 峰的存在表示钠复合氧化物具有 2 个不同的晶体结构。通过该钠复合氧化物的离子交换,可以制作上述 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体。

[0051] 上述钠复合氧化物优选以通式 $\text{Na}_\alpha [\text{Li}_{\beta 1} \text{Mn}_{\beta 2} \text{M}_{(1-\beta 1-\beta 2)}] \text{O}_{(2\pm z)}$ $\{0.67 < \alpha < 1.1, 0 < \beta 1 < 0.33, 0.5 < \beta 2 < 0.95, 0 \leq \gamma < 0.1, \text{M}$ 为至少 1 种金属元素 $\}$ 表示。金属元素 M 是例如选自 Ni、Co、Fe、Al、Mg、Ti、Sn、Zr、Nb、Mo、W、Bi、Cr、V、Ce、K、Ga、和 In 中的至少一种。钠复合氧化物,作为过渡金属,优选在 Mn 之外还含有 Ni 和 Co 的至少一方,更优选含有 Ni 和 Co 双方。

[0052] 离子交换的方法如下所述。

[0053] 作为将 Na 与 Li 进行离子交换的优选方法,可例举例如向钠复合氧化物添加锂盐的熔融盐床并进行加热的方法。锂盐优选使用选自 LiNO_3 、 LiNO_2 、 Li_2SO_4 、 LiCl 、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 LiI 、 LiBr 等的至少 1 种。离子交换处理时的加热温度,优选 $180 \sim 380^\circ\text{C}$,更优选 $230 \sim 330^\circ\text{C}$ 。

[0054] 作为上述离子交换处理的方法,也可适用将钠复合氧化物浸渍于至少含有 1 种锂盐的溶液中的方法。该情况下,将钠复合氧化物投入溶解有锂化合物的溶剂中进行加热处理。为提高离子交换速度,优选在溶剂的沸点附近使溶剂回流,并且或在通过加压而抑制了沸腾的状态下进行离子交换处理。处理温度优选 $80 \sim 200^\circ\text{C}$,更优选 $100 \sim 180^\circ\text{C}$ 。

[0055] 通过以上的工序,可得到 X 射线衍射图案的峰强度比 $R_{(b/a)}$ 在特定范围内 ($0.001 < R_{(b/a)} < 0.03$) 的 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体。

[0056] (负极)

[0057] 负极具备例如金属箔等的负极集电体、和形成于负极集电体上的负极活性物质层。负极集电体可以使用铝、铜等的在负极的电位范围稳定的金属的箔片、将该金属配置于表层的薄膜等。负极活性物质层优选除了能够吸收和释放锂离子的负极活性物质以外,还含有粘结剂。另外,根据需要也可以含有导电材料。

[0058] 作为负极活性物质,可以使用天然石墨、人造石墨、锂、硅、碳、锡、锗、铝、铅、镉、镓、锂合金、预先吸藏有锂的碳以及硅、和它们的合金以及混合物等。作为粘结剂也可以与正极的情况同样地使用 PTFE 等,但优选使用苯乙烯-丁二烯共聚物 (SBR) 或其改性体等。粘结剂也可以与 CMC 等的增粘剂并用。

[0059] (非水电解质)

[0060] 非水电解质包含非水溶剂、和溶解于非水溶剂的电解质盐。非水电解质不限于液体电解质 (非水电解液),也可以是使用了凝胶状聚合物等的固体电解质。非水溶剂可以使用例如酯类、醚类、乙腈等的腈类、二甲基酰胺等的酰胺类、和它们的 2 种以上的混合溶剂等。

[0061] 作为上述酯类的例子,可以例举碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯等的环状碳酸酯,碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸甲基异丙酯等的锁状碳酸酯,乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯等的羧酸酯类等。

[0062] 作为上述醚类的例子,可以例举 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- 环氧丁烷、1,3- 二噁烷、1,4- 二噁烷、1,3,5- 三噁

烷、呋喃、2-甲基呋喃、1,8-桉树脑、冠醚等的环状醚、1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二己醚、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、二苯基醚、二苄基醚、邻二甲氧基苯、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丁醚、1,1-二甲氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚等的锁状醚类等。

[0063] 非水溶剂优选含有用氟等的卤素原子取代了上述各种溶剂的氢的卤素取代体。特别地,优选氟化环状碳酸酯、氟化锁状碳酸酯,更优选混合使用两者。由此,负极当然不用说,在正极也形成良好的保护被膜,循环特性提高。作为氟化环状碳酸酯的优选例,可以例举 4-氟代碳酸亚乙酯、4,5-二氟代碳酸亚乙酯、4,4-二氟代碳酸亚乙酯、4,4,5-三氟代碳酸亚乙酯、4,4,5,5-四氟代碳酸亚乙酯等。作为氟化锁状酯的优选例,可例举 2,2,2-三氟乙酸乙酯、3,3,3-三氟丙酸甲酯、五氟丙酸甲酯等。

[0064] 上述电解质盐优选是锂盐。作为锂盐的例子,可例举 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{21+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2$) ($1, m$ 为 1 以上的整数)、 $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2$) ($\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2$) (p, q, r 为 1 以上的整数)、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (双(草酸)硼酸锂 (LiBOB))、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2]$ 等。这些锂盐可以使用 1 种,也可以组合 2 种以上使用。

[0065] (隔板)

[0066] 隔板可使用具有离子透过性和绝缘性的多孔性片。作为多孔性片的具体例,可例举微多孔薄膜、纺布、无纺布等。作为隔板的材质,优选聚乙烯、聚丙烯等的烯烃系树脂、纤维素等。隔板也可以是具有纤维素纤维层和烯烃系树脂等的热塑性树脂纤维层的叠层体。

[0067] 以下,通过实施例更加详细地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0068] < 实施例 1 >

[0069] [Li_2MnO_3 - LiMO_2 固溶体(正极活性物质)的制作]

[0070] 将 NiSO_4 、 CoSO_4 和 MnSO_4 在水溶液中混合以成为 13.5 : 13.5 : 73 的化学计量比,并使其共沉淀,由此得到作为前驱体物质的 $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})(\text{OH})_2$ 。接着,将该前驱体物质、 Na_2CO_3 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 进行混合以成为 85 : 74 : 15 的化学计量比,进一步混合追加的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 后,将该混合物在 900°C 保持 10 小时,合成了钠复合氧化物。 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的追加部分是调整了其添加量以使得钠复合氧化物的 X 射线衍射图案中的峰强度比 $R_{(b/a)}$ 成为 0.0035。

[0071] 使用电感耦合等离子体 (ICP) 发射光谱分析装置 (Thermo Fisher Scientific 公司制、商品名「iCAP6300」),分析了得到的钠复合氧化物的组成。其结果为 $\text{Na} : \text{Li} : \text{Mn} : \text{Co} : \text{Ni} = 0.756 : 0.145 : 0.625 : 0.115 : 0.115$ 。

[0072] 使用粉末 X 射线衍射装置 (Rigaku 公司制、商品名「RINT2200」),求得得到的钠复合氧化物的峰强度比 $R_{(b/a)}$ 。其结果,在该钠复合氧化物的 X 射线衍射图案中,可确认在 $2\theta = 16^\circ \sim 17^\circ$ 具有峰顶的第 1 峰、和在 $2\theta = 18^\circ \sim 19^\circ$ 具有峰顶的第 2 峰,峰强度比 $R_{(b/a)}$ 为 0.0036。

[0073] 接着,将硝酸锂和氯化锂以 88 : 12 的摩尔比混合了的熔融盐床,相对于 5g 合成的钠复合氧化物添加 5 倍当量 (25g)。其后,将该混合物在 280°C 保持 2 小时,将钠复合氧化物的 Na 与 Li 进行离子交换,制作了锂过剩型的锂复合氧化物 (Li_2MnO_3 - LiMO_2 固溶体)。

[0074] 使用上述 ICP 发射光谱分析装置,分析了得到的锂复合氧化物组成。其结果为 $\text{Na} :$

Li :Mn :Co :Ni = 0.0005 :0.889 :0.625 :0.115 :0.115。

[0075] 使用上述粉末 X 射线衍射装置,求得得到的锂复合氧化物的峰强度比 $R_{(B/A)}$ 。其结果,在该锂复合氧化物的 X 射线衍射图案中,可确认在 $2\theta = 18^\circ \sim 19^\circ$ 分别包含峰顶的 2 个峰,峰强度比 $R_{(B/A)}$ 为 0.007。晶体结构分析的结果可知,主要的晶体结构是属于空间群 $P6_3mc$ 的 $O2$ 结构,包含 0.4% 的 ccp 结构(基于峰强度比 $R_{(B/A)}$ 算出)。另外,从 Rietveld 分析确认出,该锂复合氧化物是以 $Li_{0.744}Na_{0.0005}[Li_{0.145}Mn_{0.625}Co_{0.115}Ni_{0.115}]O_2$ 表示的 $Li_2MnO_3-LiMO_2$ 固溶体。

[0076] [电解液的调整]

[0077] 将 4- 氟代碳酸亚乙酯 (FEC) 和氟代碳酸甲乙酯 (FEMC) 进行混合以使得体积比成为 1 :3,得到了非水溶剂。在该非水溶剂中,作为电解质盐将 $LiPF_6$ 溶解为 1.0mol/L 的浓度制作了电解液。

[0078] [硬币型非水电解质二次电池的制作]

[0079] 根据以下步骤,制作了图 3 所示的硬币型非水电解质二次电池 10(以下,称为「硬币型电池 10」)。首先,将得到的 $Li_2MnO_3-LiMO_2$ 固溶体作为正极活性物质、乙炔黑作为导电剂、聚偏二氟乙烯作为粘结剂,进行混合使得正极活性物质、导电剂、粘结剂的质量比成为 80 :10 :10。接着,使用 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮将该混合物浆液化。将该浆液涂布于作为正极集电体的铝箔集电体上,在 $110^\circ C$ 真空干燥制作了正极 11。

[0080] 接着,准备具有封口板 12 和壳体 13 的电池外装体,在露点 $-50^\circ C$ 以下的干燥空气下,在封口板 12 的内表面贴附厚度 0.3mm 的锂金属箔作为负极 14。在负极 14 上配置隔板 15,接着以正极活性物质层与隔板 15 相对那样地配置正极 11。进而,在正极 11 的与隔板 15 相反侧,配置了不锈钢制的衬板 16 和碟簧 17。并且,将调整了的电解液充满封口板 12 的凹部后,对封口板 12 安装衬垫 18 和壳体 13,制作了硬币型电池 10。

[0081] 钠复合氧化物的峰强度比 $R_{(b/a)}$ 、 $Li_2MnO_3-LiMO_2$ 固溶体的峰强度比 $R_{(B/A)}$ 和 $Li_2MnO_3-LiMO_2$ 固溶体所包含的 ccp 结构的含量,与后述的放电容量一起示于表 1。(对于以下的实施例、比较例也相同)。

[0082] < 实施例 2 ~ 5 >

[0083] 在钠复合氧化物的合成中,分别调整了 $LiOH \cdot H_2O$ 的追加部分的添加量以使得该复合氧化物的 X 射线衍射图案中的峰强度比 $R_{(b/a)}$ 成为目标值,除此以外与实施例 1 同样地制作了硬币型电池。再者,表 1 所示的峰强度比 $R_{(b/a)}$ 是由粉末 X 射线衍射测定得到的分析结果,目标值是与该值近似的值(以下相同)。

[0084] 使用上述粉末 X 射线衍射装置,测定了实施例 2 ~ 5 中得到的锂复合氧化物的 X 射线衍射图案,结果峰强度比 $R_{(B/A)}$ 分别是表 1 所示的值。

[0085] 再者,得到的锂复合氧化物是具有与实施例 1 的情况相同组成的 $Li_2MnO_3-LiMO_2$ 固溶体。

[0086] < 实施例 6 ~ 11 >

[0087] 将 $NiSO_4$ 、 $CoSO_4$ 和 $MnSO_4$ 在水溶液中混合以成为 6.5 :13.5 :80 的化学计量比,并使其共沉淀,由此得到作为前驱体物质的 $(Ni, Co, Mn) (OH)_2$ 。接着,将该前驱体物质、 Na_2CO_3 和 $LiOH \cdot H_2O$ 进行混合以成为 85 :74 :15 的化学计量比,进一步混合追加的 $LiOH \cdot H_2O$ 后,将该混合物在 $900^\circ C$ 保持 10 小时,合成了钠复合氧化物。此时,分别调整了 $LiOH \cdot H_2O$ 的追加部

分的添加量,以使得钠复合氧化物的 X 射线衍射图案中的峰强度比 $R_{(b/a)}$ 成为目标值(表 1 所示的值)。

[0088] 在以上工序以外,与实施例 1 同样地制作了硬币型电池。

[0089] 使用上述 ICP 发射光谱分析装置,分析了实施例 6 ~ 11 中得到的锂复合氧化物的组成,结果均为 Na :Li :Mn :Co :Ni = 0.0004 :0.932 :0.666 :0.112 :0.054。

[0090] 使用上述粉末 X 射线衍射装置,测定了实施例 6 ~ 11 中得到的锂复合氧化物的 X 射线衍射图案,结果峰强度比 $R_{(B/A)}$ 分别是表 1 所示的值。

[0091] 另外,从 Rietveld 分析确认出,该锂复合氧化物全都是以 $\text{Li}_{0.765}\text{Na}_{0.0004}[\text{Li}_{0.167}\text{Mn}_{0.666}\text{Co}_{0.112}\text{Ni}_{0.054}]\text{O}_2$ 表示的 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体。

[0092] < 实施例 12 ~ 16 >

[0093] 将 NiSO_4 、 CoSO_4 和 MnSO_4 在水溶液中混合以成为 13.5 :6.5 :80 的化学计量比,并使其共沉淀,由此得到作为前驱体物质的 $(\text{Ni, Co, Mn}) (\text{OH})_2$ 。接着,将该前驱体物质、 Na_2CO_3 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 进行混合以成为 85 :74 :15 的化学计量比,进一步混合追加的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 后,将该混合物在 900°C 保持 10 小时,合成了钠复合氧化物。此时,分别调整了 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的追加部分的添加量,使得钠复合氧化物的 X 射线衍射图案中的峰强度比 $R_{(b/a)}$ 成为目标值(表 1 所示的值)。

[0094] 在以上工序以外,与实施例 1 同样地制作了硬币型电池。

[0095] 使用上述 ICP 发射光谱分析装置,分析了实施例 12 ~ 16 中得到的锂复合氧化物的组成,结果均为 Na :Li :Mn :Co :Ni = 0.0004 :0.896 :0.684 :0.056 :0.115。

[0096] 使用上述粉末 X 射线衍射装置,测定了实施例 12 ~ 16 中得到的锂复合氧化物的 X 射线衍射图案,结果峰强度比 $R_{(B/A)}$ 分别是表 1 所示的值。另外,从 Rietveld 分析确认出,该锂复合氧化物全都是以 $\text{Li}_{0.751}\text{Na}_{0.0004}[\text{Li}_{0.145}\text{Mn}_{0.684}\text{Co}_{0.056}\text{Ni}_{0.115}]\text{O}_2$ 表示的 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体。

[0097] < 比较例 1 >

[0098] 在钠复合氧化物的合成中,没有添加追加的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$,除此以外与实施例 1 同样地制作了硬币型电池。

[0099] 使用上述粉末 X 射线衍射装置,测定了得到的锂复合氧化物的 X 射线衍射图案,结果高角度侧峰无法确认(峰强度比 $R_{(B/A)}$ 是 0)。

[0100] 再者,得到的锂复合氧化物是具有与实施例 1 的情况相同组成的 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体。

[0101] < 比较例 2 >

[0102] 在钠复合氧化物的合成中,没有添加追加的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$,除此以外与实施例 12 同样地制作了硬币型电池。

[0103] 使用上述粉末 X 射线衍射装置,测定了得到的锂复合氧化物的 X 射线衍射图案,结果高角度侧峰无法确认(峰强度比 $R_{(B/A)}$ 是 0)。

[0104] 再者,得到的锂复合氧化物是具有与实施例 12 的情况相同组成的 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体。

[0105] < 比较例 3、4 >

[0106] 在钠复合氧化物的合成中,分别调整了 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的追加部分的添加量以使得该

复合氧化物的 X 射线衍射图案中的峰强度比 $R_{(b/a)}$ 成为目标值 (表 1 所示的值), 除此以外与实施例 1 同样地制作了硬币型电池。

[0107] 使用上述粉末 X 射线衍射装置, 测定了比较例 3、4 中得到的锂复合氧化物的 X 射线衍射图案, 结果峰强度比 $R_{(b/a)}$ 分别是表 1 所示的值。

[0108] 再者, 得到的锂复合氧化物是具有与实施例 1 的情况相同组成的 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体。

[0109] < 比较例 5 >

[0110] 在钠复合氧化物的合成中, 分别调整了 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的追加部分的添加量以使得该复合氧化物的 X 射线衍射图案中的峰强度比 $R_{(b/a)}$ 成为目标值 (表 1 所示的值), 除此以外与实施例 6 同样地制作了硬币型电池。

[0111] 使用上述粉末 X 射线衍射装置, 测定了得到的锂复合氧化物的 X 射线衍射图案, 结果峰强度比 $R_{(b/a)}$ 分别是表 1 所示的值。

[0112] 再者, 得到的锂复合氧化物是具有与实施例 6 的情况相同组成的 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ 固溶体。

[0113] [放电容量的评价]

[0114] 对于实施例和比较例中制作出的硬币型电池, 以 15mA/g 的恒定电流进行充电直到电池电压达到 4.7V 后, 以 15mA/g 的恒定电流进行放电直到电池电压达到 2.0V, 求得此时的放电容量。充放电试验使用 Solartron 公司制的电化学测定系统进行。评价结果示于表 1。

[0115] 表 1

[0116]

	组成 [*]	$R_{(b/a)}$	$R_{(B/A)}$	ccp 结构含量 vol%	放电容量 mAh/g
实施例 1	M 1	0.0036	0.0070	0.4	261.6
实施例 2	M 1	0.0101	0.0123	0.7	264.2
实施例 3	M 1	0.0081	0.0144	0.8	263.7
实施例 4	M 1	0.0193	0.0167	1.2	262.1
实施例 5	M 1	0.0251	0.0231	1.7	260.7
实施例 6	M 2	0.0036	0.0041	0.1	257.1
实施例 7	M 2	0.0067	0.0108	0.4	271.4
实施例 8	M 2	0.0156	0.0150	0.8	260.4
实施例 9	M 2	0.0099	0.0154	0.8	260.3
实施例 10	M 2	0.0135	0.0221	1.1	260.0
实施例 11	M 2	0.0196	0.0280	1.5	255.9
实施例 12	M 3	0.0015	0.0018	0.2	257.5
实施例 13	M 3	0.0027	0.0071	0.3	263.0
实施例 14	M 3	0.0034	0.0130	0.5	264.6
实施例 15	M 3	0.0091	0.0157	0.9	267.6
实施例 16	M 3	0.0183	0.0188	1.1	269.3
比较例 1	M 1	0	0	0	254.2
比较例 2	M 3	0	0	0	253.2
比较例 3	M 1	0.0295	0.0340	2.0	237.6
比较例 4	M 1	0.0546	0.0694	3.8	233.4
比较例 5	M 2	0.0373	0.0475	2.5	238.3

[0117] ※ 正极活性物质所包含的过渡金属的组成

[0118] M1 Mn :Ni :Co = 73 :13.5 :13.5

[0119] M2 Mn :Ni :Co = 80 :6.5 :13.5

[0120] M3 Mn :Ni :Co = 80 :13.5 :6.5

[0121] 基于表 1 所示的数据,制作了图 4 和图 5。

[0122] 图 4 是表示在实施例和比较例制作出的硬币型电池中,正极活性物质的 X 射线衍射图案中的峰强度比 $R_{(B/A)} \times 100$ 、和放电容量的关系的图。图 5 是表示用于制作正极活性物质的钠复合氧化物的 X 射线衍射图案中的峰强度比 $R_{(b/a)} \times 100$ 、和放电容量的关系的图。

[0123] 从图 4 可明确,峰强度比 $R_{(B/A)}$ 满足 $0.001 < R_{(B/A)} < 0.03$ ($0.1 < R_{(B/A)} \times 100 < 3$) 的实施例的硬币型电池,相对于不满足该条件的比较例的硬币型电池,放电容量特别地提高。即,峰强度比 $R_{(B/A)}$ 低于 0.001 的情况(比较例 1、2)、峰强度比 $R_{(B/A)}$ 超过 0.03 的情况(比较例 3、4) 的任一情况下,与满足该条件的情况相比放电容量都下降。特别地,在峰强度比 $R_{(B/A)}$ 超过 0.03 的情况放电容量的下降变大。

[0124] 如上所述,低角度侧峰(强度 A)是由例如 O2 结构引起,高角度测峰(强度 B)是由例如 O3 结构等的 ccp 结构引起的,所以正极活性物质在主要晶体结构是 O2 结构,稍微包含 ccp 结构的情况下,放电容量特别地提高。可认为这样特别的效果是由于通过将主要晶体结构设为 O2 结构来抑制过渡金属的迁移,且通过稍微含有 ccp 结构来促进过渡金属层中的 Li 的移动所带来的。也就是说,通过不将正极活性物质的晶体结构设为纯粹的 O2 结构,而是有意地制作少许的 ccp 结构,能够得到高放电容量。另一方面,如果 ccp 结构的含量大于 1.9 体积%,则放电容量反而降低。这样,放电容量的特别的提高仅在 ccp 结构的含量为 0.03 ~ 1.9 体积%(或 0.05 ~ 1.8 体积%)这一被极端限定了的范围内才可得到。

[0125] 再者,如图 5 所示,在使用了峰强度比 $R_{(b/a)}$ 满足 $0.001 < R_{(b/a)} < 0.028$ ($0.1 < R_{(b/a)} \times 100 < 2.8$) 的钠复合氧化物的情况下,相对于使用了不满足该条件的钠复合氧化物的比较例的硬币型电池,放电容量特别地提高。

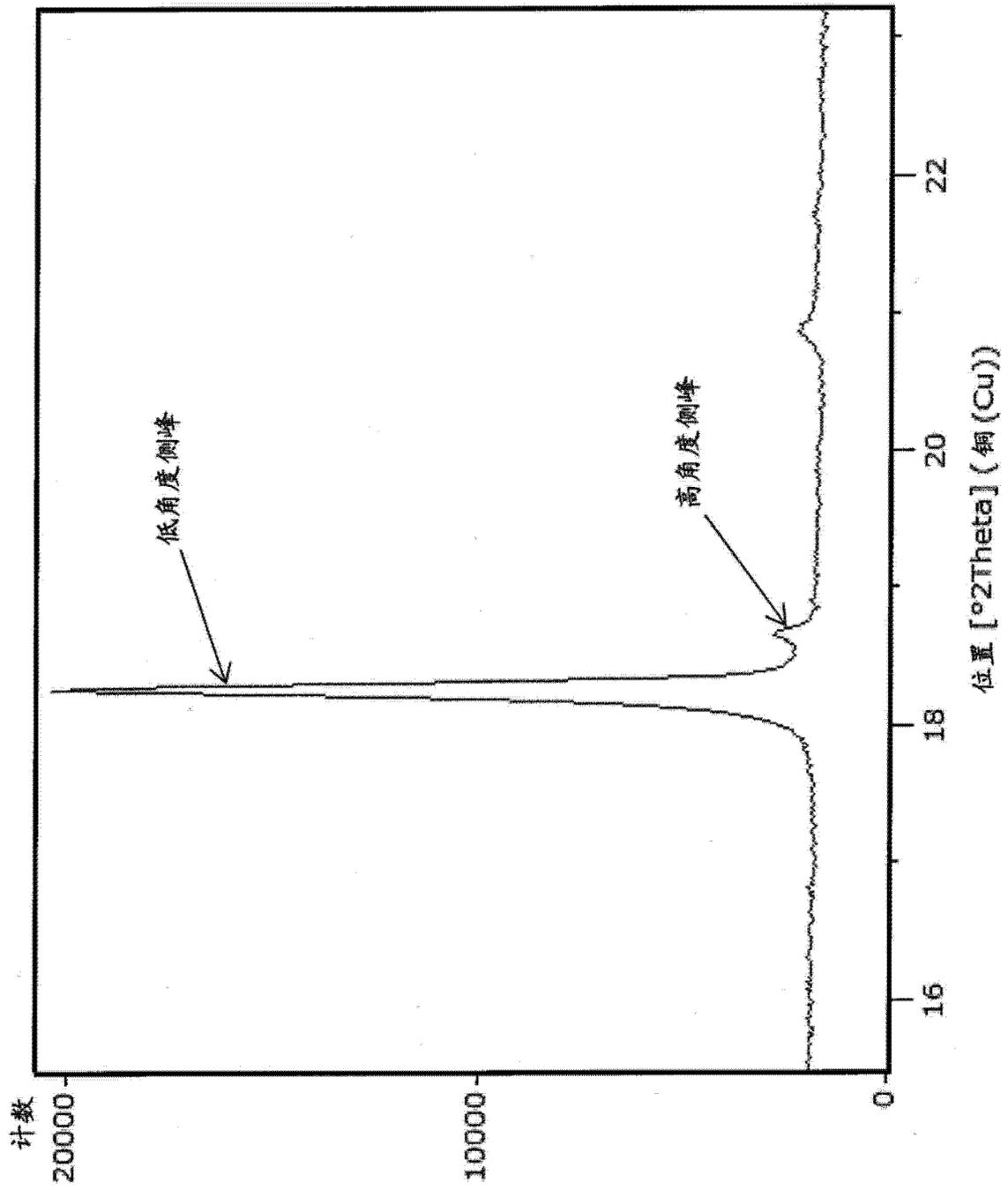


图 1

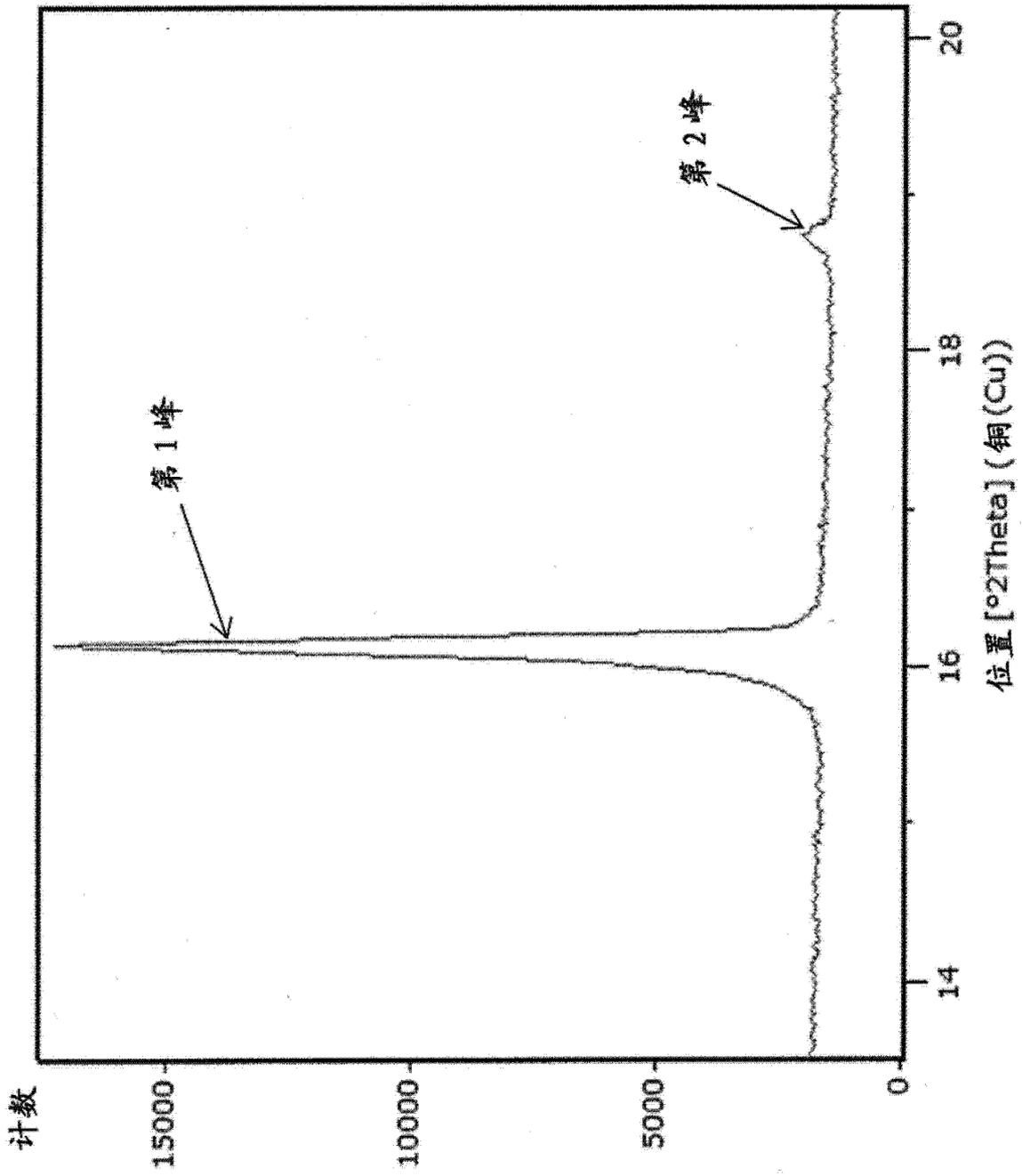


图 2

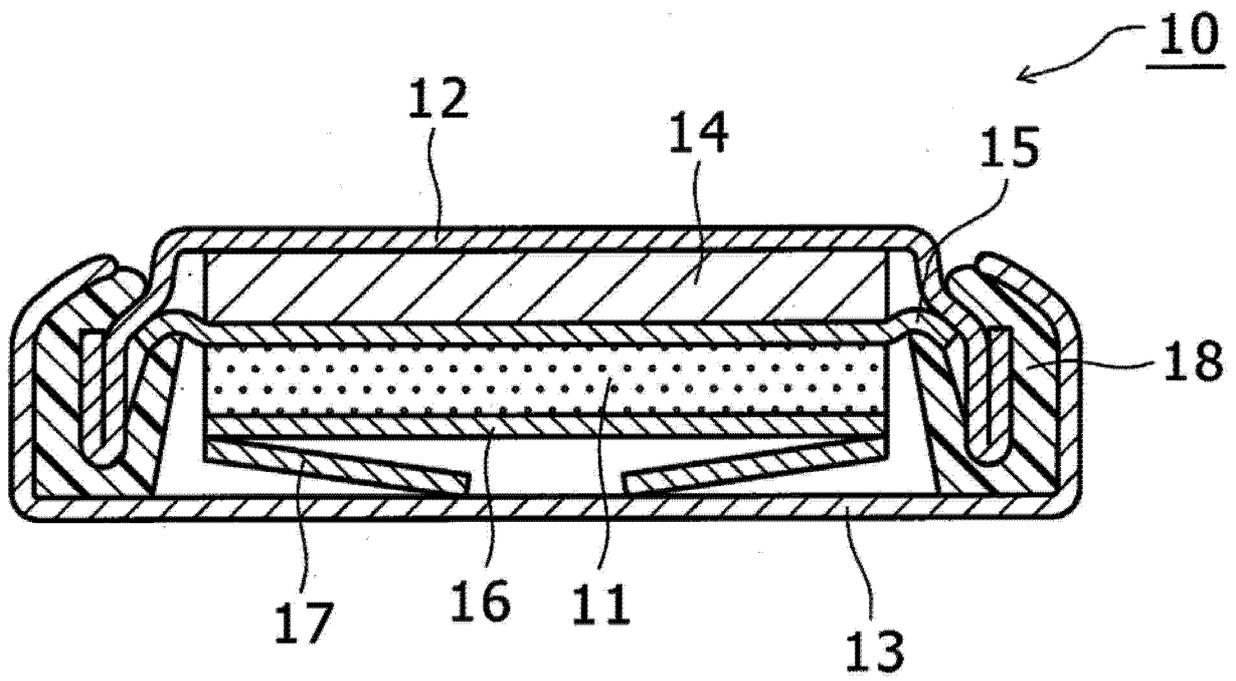


图 3

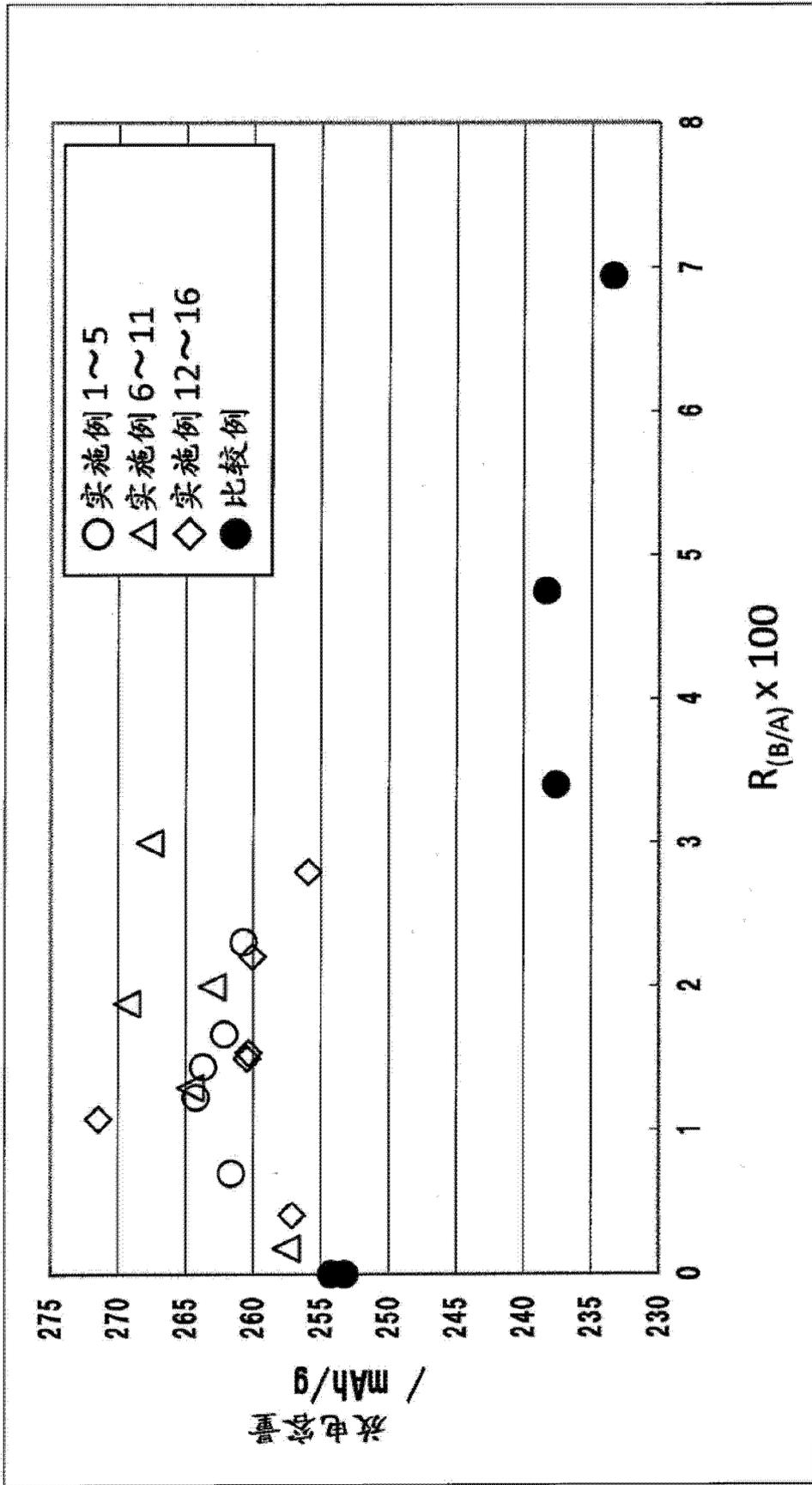


图 4

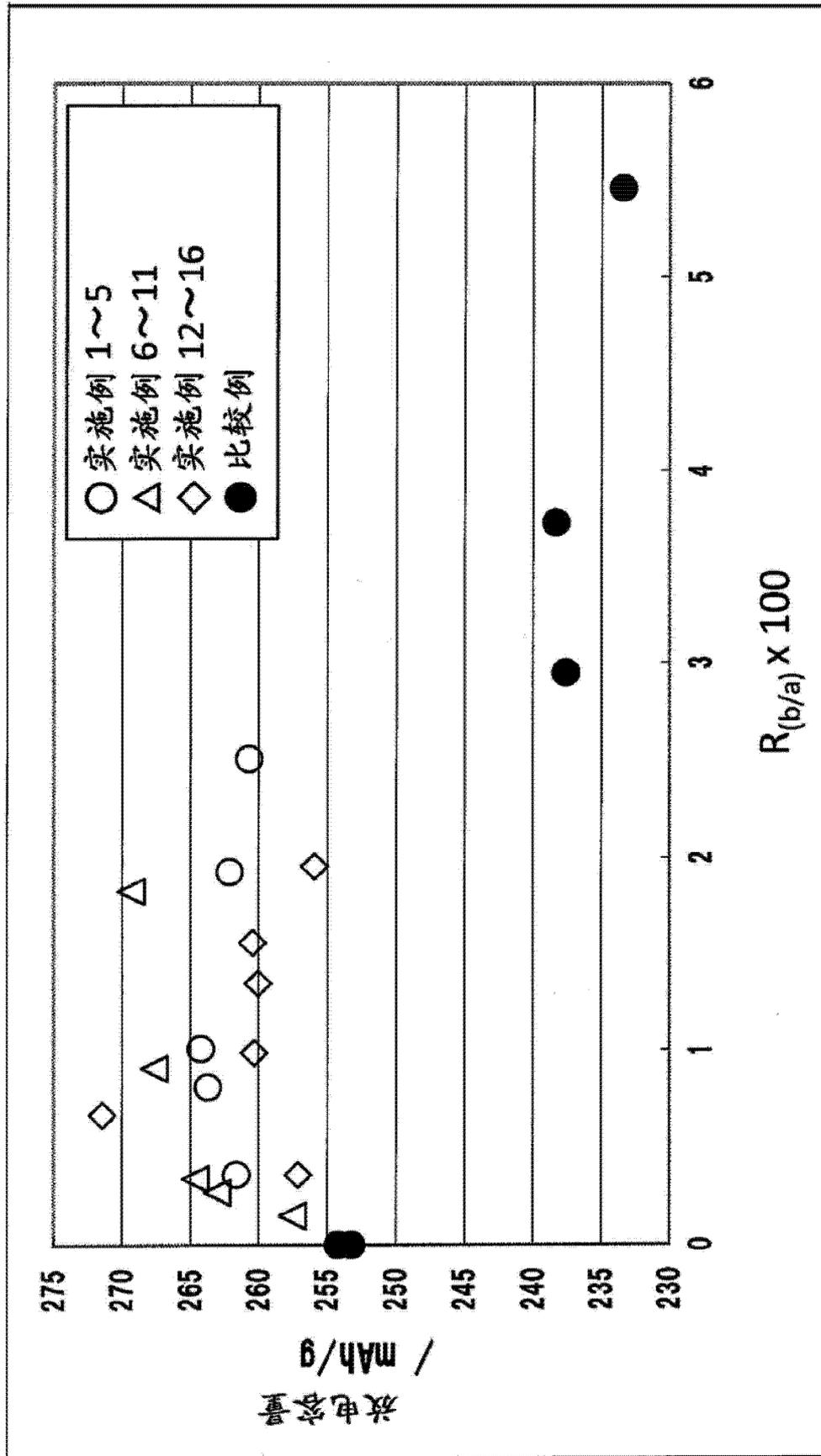


图 5