



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118435388 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 02

(21) 申请号 202280083444.9

(22) 申请日 2022.11.28

(30) 优先权数据

2021-211408 2021.12.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/043753 2022.11.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/120048 JA 2023.06.29

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 白发充朗 冲雪寻 长谷川千咲希

(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 4/62 (2006.01)

H01M 4/131 (2006.01)

H01M 4/1391 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

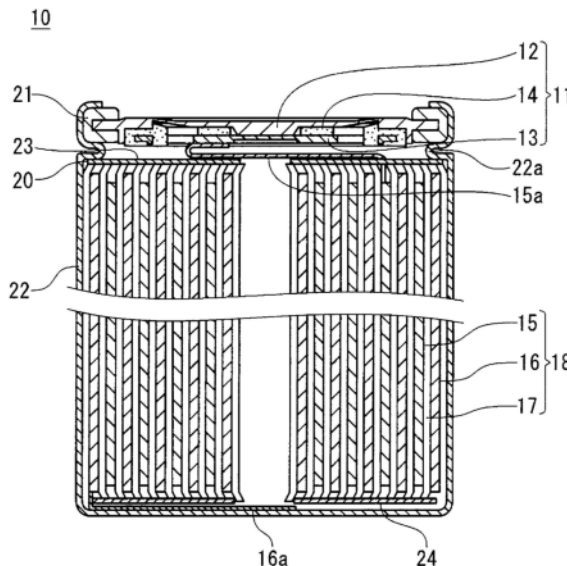
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

二次电池用正极和其制造方法以及二次电
池

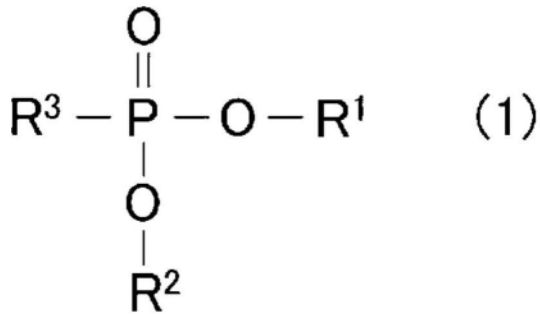
(57) 摘要

一种二次电池用正极,其具备:正极集电体、
和负载于正极集电体的正极活性物质层,正极活
性物质层包含:活性物质颗粒、粘结剂和常温下
为固体的有机磷化合物,有机磷化合物例如选自
具有碳数1~17的烷基的磷酸和磷酸酯组成的
组。



1. 一种二次电池用正极,其具备:正极集电体、和负载于所述正极集电体的正极活性物质层,

所述正极活性物质层包含:活性物质颗粒、粘结剂和常温下为固体的有机磷化合物,所述有机磷化合物用通式(1)表示:



通式(1)中,

R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子或碳数1~2的烷基,

R^3 为碳数1~17的烷基。

2. 根据权利要求1所述的二次电池用正极,其中,所述有机磷化合物的至少一部分以具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下的粒径的颗粒状存在于所述正极活性物质层中。

3. 根据权利要求1或2所述的二次电池用正极,其中,所述正极活性物质层中所含的所述有机磷化合物的含有率为0.1质量%以上且5质量%以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的二次电池用正极,其中,所述有机磷化合物的一部分覆盖所述活性物质颗粒的表面的至少一部分。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的二次电池用正极,其中, R^3 为碳数5~17的烷基。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的二次电池用正极,其中,所述活性物质颗粒包含含锂的过渡金属氧化物,

所述含锂的过渡金属氧化物包含锂镍氧化物,所述锂镍氧化物含有锂和Ni、且具有层状岩盐型的晶体结构,

Ni在所述锂镍氧化物中所含的Li以外的金属元素中所占的比例为50原子%以上。

7. 根据权利要求6所述的二次电池用正极,其中,

所述锂镍氧化物用式: $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_{x1}\text{M1}_{x2}\text{M2}_{(1-x1-x2)}\text{O}_{2+\beta}$ 表示,

元素M1为选自由V、Co和Mn组成的组中的至少1种,

元素M2为选自由Mg、Al、Ca、Ti、Cu、Zn和Nb组成的组中的至少1种,

满足 $0.9 \leq \alpha \leq 1.10$ 、

$-0.05 \leq \beta \leq 0.05$ 、

$0.5 \leq x1 < 1$ 、

$0 \leq x2 \leq 0.5$ 、

$0 < 1 - x1 - x2 \leq 0.5$ 。

8. 一种二次电池,其具备:权利要求1~7中任一项所述的二次电池用正极;负极;锂离子传导性的电解质;和,夹设于所述正极与所述负极之间的分隔件。

9. 一种二次电池用正极的制造方法,其具备如下工序:

制备正极浆料的工序,所述正极浆料包含活性物质颗粒、粘结剂、常温下为固体的有机

磷化合物和液态的分散介质；

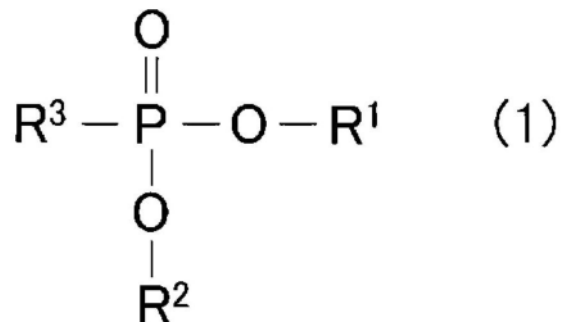
准备正极集电体的工序；

在所述正极集电体的表面涂布所述正极浆料而形成涂膜的工序；

使所述涂膜干燥,形成未压延的工序;和,

对所述未压延层进行压延,形成正极活性物质层的工序,

所述有机磷化合物用通式(1)表示:



通式(1)中,

R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子或碳数1~2的烷基,

R^3 为碳数1~17的烷基,

所述分散介质包含有机溶剂。

10. 根据权利要求9所述的二次电池用正极的制造方法,其中,所述有机磷化合物的至少一部分以具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下的粒径的颗粒状存在于所述正极浆料。

二次电池用正极和其制造方法以及二次电池

技术领域

[0001] 本公开主要涉及二次电池用正极。

背景技术

[0002] 包含电解液的二次电池有上限电压越高、电解液的分解反应所导致的气体产生量越增加、二次电池的性能越降低的倾向。上限电压作为充满电状态下的电压(充电终止电压)被设定,对应于100%的充电状态(SOC)。

[0003] 专利文献1阐明了,通过使用具有选自特定的磷酸酯和特定的亚磷酸三酯中的至少1种所形成的覆膜的正极活性物质,从而可以抑制伴有充放电的气体的产生。

[0004] 专利文献2阐明了,通过使用包含含有特定的磷酸化合物的溶剂的电解液,从而电解液的化学稳定性改善,因此,在充放电时电解液的分解反应被抑制。

[0005] 专利文献3提出了一种电池,其具备:包含正极活性物质的正极;包含具有尖晶石结构的锂过渡金属化合物作为负极活性物质的负极;和,包含溶剂和电解质盐的电解液,上述正极和上述电解液中的至少一者中含有具有P-OH结构的磷化合物。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2017/126276号

[0009] 专利文献2:日本特开2009-224258号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2013-152825号公报

发明内容

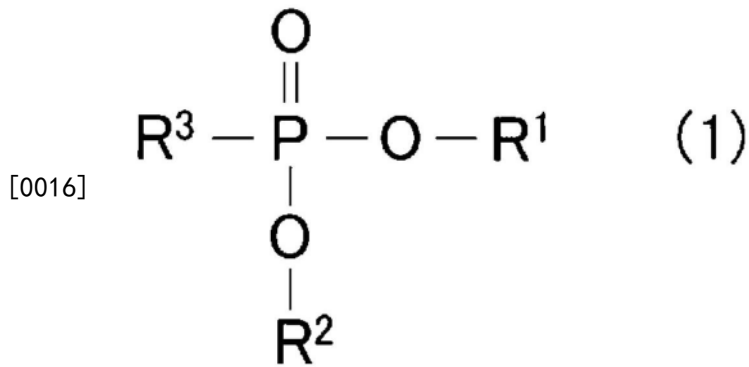
[0011] 发明要解决的问题

[0012] 然而,仅凭借在正极活性物质上形成覆膜,由于覆膜本身的氧化分解等而覆膜可能受到损伤。二次电池的上限电压越高(例如超过4.3V时),越容易产生覆膜的氧化分解。因此,现有的提案中,抑制电解液的分解反应的效果不会持续。

[0013] 在电解液中添加磷酸化合物或具有P-OH结构的磷化合物的情况下,能溶解于电解液中的磷化合物的含有率存在限度。难以充分提高电解液中的磷化合物的含有率,抑制电解液的分解反应的效果仍然不持续。

[0014] 用于解决问题的方案

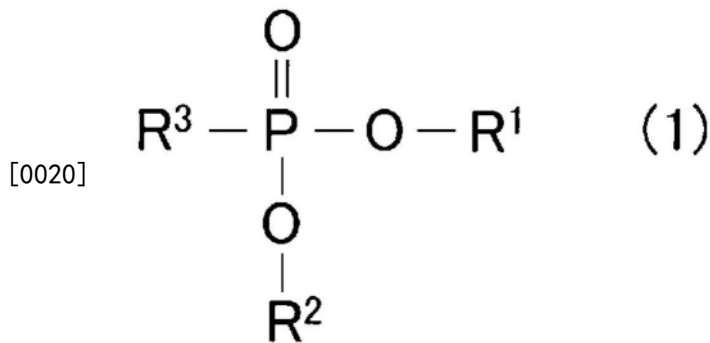
[0015] 本公开的一侧面涉及一种二次电池用正极,其具备:正极集电体、和负载于前述正极集电体的正极活性物质层,前述正极活性物质层包含:活性物质颗粒、粘结剂和常温下为固体的有机磷化合物,前述有机磷化合物用通式(1)表示:



[0017] 通式(1)中, R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子或碳数1~2的烷基, R^3 为碳数1~17的烷基。

[0018] 本公开的另一侧面涉及一种二次电池,其具备:上述二次电池用正极;负极;电解液;和,夹设于前述正极与前述负极之间的分隔件。

[0019] 本公开的进一步另一侧面涉及一种二次电池用正极的制造方法,其具备如下工序:制备正极浆料的工序,所述正极浆料包含活性物质颗粒、粘结剂、常温下为固体的有机磷化合物和液态的分散介质;准备正极集电体的工序;在前述正极集电体的表面涂布前述正极浆料而形成涂膜的工序;使前述涂膜干燥,形成未压延层的工序;和,对前述未压延层进行压延,形成正极活性物质层的工序,前述有机磷化合物用通式(1)表示:



[0021] 通式(1)中, R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子或碳数1~2的烷基, R^3 为碳数1~17的烷基,前述分散介质包含有机溶剂。

[0022] 发明的效果

[0023] 根据本公开,二次电池的上限电压高的情况下也可以持续地得到抑制电解质的分解反应的充分的效果。

[0024] 将本发明的新型的特征记载于所附的权利要求书,但本发明关于构成和内容这两者,应与本发明的其他目的和特征一起,根据参照了附图的以下的详细的说明进一步充分理解。

附图说明

[0025] 图1为概要地示出本公开的実施方式的二次电池的内部结构的纵剖视图。

具体实施方式

[0026] 以下,关于本公开的二次电池用正极和使用了其的二次电池的实施方式,举例进

行说明,但本公开不限于以下说明的例子。以下的说明中,有时示例具体的数值、材料,但只要得到本公开的效果即可,也可以应用其他数值、材料。本说明书中,所谓“数值A~数值B”的记载包含数值A和数值B在内地可以替换读作“数值A以上且数值B以下”。以下的说明中,示例涉及特定的物性、条件等的数值的下限与上限的情况下,只要下限不成为上限以上,就可以任意组合示例的下限的任意者与示例的上限的任意者。

[0027] 另外,本公开包含从所附的权利要求书中记载的多个权利要求中任意选择的2个以上的权利要求中记载的事项的组合。亦即,只要不产生技术矛盾即可,可以组合从所附的权利要求书中记载的多个权利要求中任意选择的2个以上的权利要求中记载的事项。

[0028] A. 二次电池用正极

[0029] 本公开的实施方式的二次电池用正极具备:正极集电体、和负载于正极集电体的正极活性物质层。正极活性物质层形成于正极集电体的表面。

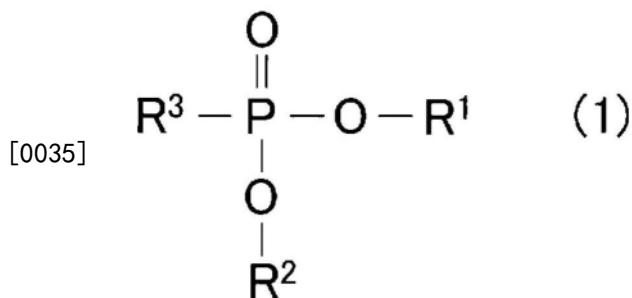
[0030] [正极集电体]

[0031] 正极集电体由片状的导电性材料构成。作为正极集电体,使用无孔的导电性基板(金属箔等)、多孔性的导电性基板(筛、网、冲裁片等)。

[0032] [正极活性物质层]

[0033] 正极活性物质层负载于正极集电体的一个或两个表面。正极活性物质层通常为由正极合剂构成的正极合剂层,为膜状或薄膜状。正极合剂包含活性物质颗粒(正极活性物质的颗粒)、粘结剂和常温下为固体的有机磷化合物作为必须成分。活性物质颗粒例如也可以包含含锂的过渡金属氧化物。粘结剂例如也可以包含选自氟树脂和氢化腈丁二烯橡胶组成的组中的至少1种。

[0034] 此处,常温是指20°C以上且30°C以下的温度。常温下为固体的有机磷化合物用通式(1)表示:



[0036] 通式(1)中, R^1 和 R^2 各自独立地为氢原子或碳数1~2的烷基, R^3 为碳数1~17的烷基。

[0037] 用通式(1)表示的有机磷化合物(以下,也称为“有机磷化合物PR”。)虽然包含于正极活性物质层中,但是在高电压环境下也是稳定的。另外,正极活性物质层中所含的有机磷化合物PR在与活性物质颗粒的接触机会多,且至少一部分为固体状,因此抑制电解液的氧化分解的作用更长地持续。

[0038] 有机磷化合物PR在形成正极时的正极浆料中部分地溶解于分散介质(例如N-甲基-2-吡咯烷酮),覆盖活性物质颗粒的表面的至少一部分,提高抑制电解质的氧化分解的作用。

[0039] 另一方面,二次电池内的电解质中,有对溶剂(例如碳酸酯)的溶解速度慢、历经长

时间地缓慢地溶解的倾向。因此,源自初始覆盖活性物质颗粒的表面的有机磷化合物PR的覆膜损伤的情况下,也随时修复覆膜。由此,二次电池的上限电压高的情况下(例如超过4.3V的情况下),也可以持续地得到抑制电解质的分解反应的充分的效果。

[0040] 有机磷化合物PR的至少一部分可以以具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下的粒径的颗粒状存在于正极活性物质层中。有机磷化合物PR具有这种粒径的情况下,可以说有机磷化合物PR过剩地包含于正极活性物质层中。颗粒状的有机磷化合物PR历经长时间地缓慢地溶解,在活性物质颗粒的表面随时补充源自有机磷化合物PR的覆膜,由此,变得更长期地得到抑制电解质的分解反应的效果。有机磷化合物PR的粒径可以为 $0.3\mu\text{m}$ 以上,可以为 $1\mu\text{m}$ 以上。另外,有机磷化合物PR的粒径的最大值可以为 $3\mu\text{m}$ 以下,可以为 $2\mu\text{m}$ 以下。粒径的最大值如果为上述范围内,则可以充分减小对电池性能的影响。此处,“颗粒”是包含一次颗粒、二次颗粒和它们聚集而成的聚集体的概念,除一般的颗粒或粒子(particle)之外还包括集合体(aggregation)、凝聚体(agglomeration)等概念。

[0041] 有机磷化合物PR的粒径例如可以按照以下的要领测定。

[0042] (1) 正极的截面试样的准备

[0043] 首先,准备测定对象的正极。接着,将正极活性物质层与正极集电体同时沿正极的厚度方向切断,形成截面。此时,可以在正极活性物质层中填充热固性树脂并使其固化。例如根据CP(截面抛光机)法、FIB(聚焦离子束)法等得到正极的截面试样。

[0044] 从放电深度(DOD)90%以上的二次电池中取出测定对象的正极。放电深度(DOD)是指放电的电量相对于充满电状态的电池所具有的电量的比例。需要说明的是,对完全放电状态(DOD=100%)的电池进行充电直至成为充满电状态(SOC=100%、DOD=0%)时的充电电量(即,充满电量)相当于额定容量。充满电状态的电池的电压对应于充电终止电压。完全放电状态的电池的电压对应于放电终止电压。

[0045] (2) 基于扫描型电子显微镜(SEM)的正极的截面试样的拍摄

[0046] 接着,用SEM观察截面试样。基于SEM的观察在低倍率(例如200倍~1000倍)下进行。SEM图像以观测到正极活性物质层的面方向上的长度 $300\mu\text{m}$ 以上(期望为 $400\mu\text{m}$ 以上)的区域的方式进行拍摄。

[0047] (3) 基于能量色散型X射线能谱法(EDX)的元素分析

[0048] 用截面试样的SEM图像进行基于EDX的元素分析。由截面试样的EDX分析数据提取源自有机磷化合物PR的成分,从而得到有机磷化合物PR的图。由得到的图特定有机磷化合物PR的颗粒。将具有与所特定的颗粒的面积相同的面积的当量圆的直径作为有机磷化合物PR的粒径。

[0049] 粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上的有机磷化合物PR的颗粒只要在 $400\mu\text{m}^2$ (例如 $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ 的矩形)的观测视野内观测到1个以上即可,期望观测到3个以上、进一步6个以上。上述观测视野中观测到的粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上的有机磷化合物PR的颗粒数越多,在高电压环境下抑制电解质的分解的作用越大。上述观测视野中观测到的粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上的有机磷化合物PR的颗粒数的上限例如为16个以下。上述各个数也可以为多个(例如3个以上)的观察视野中计数的粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上的有机磷化合物PR的颗粒数的平均值。观测视野期望在截面试样中的正极活性物质层的中央附近设定。

[0050] 正极活性物质层中所含的有机磷化合物PR为少量即可。正极活性物质层中所含的

有机磷化合物PR的含有率例如可以为0.1质量%以上且5质量%以下,可以为0.2质量%以上且3质量%以下,可以为0.5质量%以上且2质量%以下。以上述含有率包含的有机磷化合物PR对电池容量没有较大影响。另外,以上述含有率包含的有机磷化合物PR作为上述的适度粒径的颗粒能均匀地分散于正极活性物质层内。

[0051] 有机磷化合物PR期望覆盖活性物质颗粒的表面的一部分。认为,存在于活性物质颗粒的表面的有机磷化合物PR高效地抑制活性物质颗粒与电解质的接触。需要说明的是,存在于活性物质颗粒的表面的有机磷化合物PR中包含源自有机磷化合物PR的覆膜(反应产物)。这是由于,有机磷化合物PR附着于活性物质颗粒的表面的情况下,化学反应能在有机磷化合物PR与活性物质颗粒之间进行。

[0052] 有机磷化合物PR中, R^3 可以为碳数5~17的烷基,可以为碳数10~15的烷基。具有这种烷基 R^3 的有机磷化合物PR或源自其的覆膜的稳定性更高,且发挥历经长时间地残留在正极活性物质层中、抑制电解质的分解反应的效果。认为,具有碳数5~17的烷基 R^3 的有机磷化合物PR对电解质中的溶剂的溶解速度足够慢,在活性物质颗粒的表面随时补充源自有机磷化合物PR的覆膜的效果大。

[0053] <正极的制造方法>

[0054] 接着,对本公开的实施方式的二次电池用正极的制造方法的一例进行说明。

[0055] 该制造方法具备如下工序:工序(I),制备正极浆料,所述正极浆料包含活性物质颗粒、粘结剂、常温(20°C~30°C)下为固体的有机磷化合物(有机磷化合物PR)和分散介质;工序(II),准备正极集电体;工序(III),在前述正极集电体的表面涂布前述正极浆料而形成涂膜;工序(IV),使前述涂膜干燥,形成未压延层;和,工序(V),对前述未压延层进行压延,形成正极活性物质层。

[0056] (I)浆料制备工序

[0057] 正极浆料通过将包含活性物质颗粒、粘结剂和有机磷化合物PR的正极合剂与液态的分散介质混合并分散于分散介质而制备。正极合剂可以还包含其他成分(例如导电材料)。作为液态的分散介质,使用与粘结剂和有机磷化合物PR这两者的亲和性优异的有机溶剂。

[0058] 作为有机溶剂,优选使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),也可以使用乙醇等醇、四氢呋喃等醚、二甲基甲酰胺等酰胺、环己酮等酮等。

[0059] 有机磷化合物PR可以预先与分散介质混合使至少一部分溶解。例如,通过将平均粒径 D_1 的颗粒状的有机磷化合物PR与分散介质混合,从而可以制备平均粒径 d_1 ($d_1 < D_1$ 或 $d_1 < 0.8D_1$)的颗粒状的有机磷化合物PR的分散液。由此,变得容易由有机磷化合物PR或源自其的覆膜覆盖活性物质颗粒的表面的至少一部分。此处,平均粒径是指,由激光衍射式粒度分布测定装置得到的体积基准的粒度分布中累积体积成为50%的中值粒径(D_{50})。

[0060] 作为粘结剂,例如能使用选自氟树脂和氢化腈丁二烯橡胶组成的组中的至少1种。作为氟树脂,可以举出聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、全氟烷氧基烷烃(PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物等。

[0061] (II)准备正极集电体的工序

[0062] 作为正极集电体,使用片状的导电性材料(金属箔、筛、网、冲裁片等)。其中,优选

金属箔。作为正极集电体的材质,例如可以示例不锈钢、铝、铝合金、钛等。正极集电体的厚度没有特别限定,例如为 $1 \sim 50\mu\text{m}$,可以为 $5 \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0063] (III) 形成正极浆料的涂膜的工序

[0064] 通过将正极浆料涂布于正极集电体的表面,从而形成涂膜。作为正极浆料的涂布装置,例如使用棒涂机、凹版涂布机、刮板涂布机、辊涂机、逗点涂布机、模涂机、唇涂机等。

[0065] 涂布于正极集电体的表面的正极浆料中,期望有机磷化合物PR的至少一部分为具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下的粒径的颗粒状。由此,可以容易得到包含粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下的有机磷化合物PR的正极活性物质层。

[0066] (IV) 涂膜的干燥工序

[0067] 接着,使涂膜干燥,使分散介质挥散,形成未压延涂膜。通过适宜控制干燥时的条件,从而可以使有机磷化合物PR与分散介质一起从正极集电体侧迁移至最外表面侧(即,分隔件侧)。其结果,有机磷化合物PR成为在比正极活性物质层的正极集电体侧还靠近最外表面侧不均匀存在的状态。电解质的氧化分解反应在越接近于正极活性物质层的最外表面侧的区域越容易进行。这是由于,这样的区域中,电解质的流通量多。通过使有机磷化合物PR不均匀存在于最外表面侧,从而抑制电解质的氧化分解反应的效果变得更明显。

[0068] (V) 未压延层的压延工序

[0069] 接着,对未压延层进行压延,形成正极活性物质层。压延的条件没有特别限定,压延后的正极活性物质层中的活性物质颗粒(正极活性物质)的密度例如为 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,可以为 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0070] 使有机磷化合物PR不均匀存在于正极活性物质层的最外表面侧的情况下,将正极活性物质层的厚度设为 T 时,正极活性物质层的从正极集电体的表面至 $0.5T$ 的区域(以下,也称为“下层区域”)中存在的有机磷化合物PR的存在概率 P_b 、与正极活性物质层的从距离正极集电体的表面 $0.5T$ 的位置至最外表面的区域(以下,也称为“上层区域”)中存在的有机磷化合物PR的存在概率 P_t 例如可以满足 $1.2 \leq P_t/P_b$ 。

[0071] P_b 和 P_t 可以通过用SEM和EDX分析由上述的方法得到的正极的截面试样而测定。具体而言,由截面试样的EDX分析数据得到的有机磷化合物PR的图中,测定有机磷化合物PR在下层区域和上层区域中所占的面积。此时,无论有机磷化合物PR的粒径,均计数全部有机磷化合物PR。然后,将有机磷化合物PR的面积在下层区域和上层区域的面积中所占的比例分别视为 P_b 和 P_t 。 P_b 和 P_t 在 $400\mu\text{m}^2$ (例如 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 的矩形)的观测视野内测定。 P_b 和 P_t 可以分别为多个(例如3个以上)观察视野中求出的 P_b 和 P_t 的平均值。观测视野期望在截面试样中的下层区域和上层区域的各中央附近设定。

[0072] B. 二次电池

[0073] 本公开的实施方式的二次电池具备:上述二次电池用正极;负极;锂离子传导性的电解质;和,夹设于正极与负极之间的分隔件。锂离子传导性的电解质可以为电解液,可以为基质材料中保持有电解液的凝胶电解质或固体电解质。电解液可以为非水电解液,可以为水溶液电解液。二次电池中包括:将可逆地吸储和释放锂离子的材料作为负极活性物质使用的锂离子二次电池;负极中充电时析出锂金属、且放电时锂金属溶解的锂二次电池;包含凝胶电解质或固体电解质的固体电池等。

[0074] 以下,列举锂离子二次电池作为例子,对二次电池的构成具体地进行说明。

[0075] [正极]

[0076] 作为正极,使用具有上述特征的二次电池用正极。正极活性物质层由正极合剂构成。正极合剂包含活性物质颗粒(正极活性物质的颗粒)、粘结剂和有机磷化合物PR作为必须成分,也可以包含任意成分。作为任意成分,可以包含导电材料、增稠剂等。

[0077] 正极活性物质层的厚度没有特别限定,例如可以为20 μm 以上且120 μm 以下,可以为40 μm 以上且80 μm 以下。可以由具有彼此不同的形态的多个层形成1个正极活性物质层。例如可以层叠包含平均粒径彼此不同的活性物质颗粒的2层以上,可以层叠正极活性物质的种类或组成彼此不同的2层以上。

[0078] 活性物质颗粒(正极活性物质的颗粒)的平均粒径例如为3 μm 以上且30 μm 以下,可以为5 μm 以上且25 μm 以下。此处,平均粒径也是指由激光衍射式粒度分布测定装置得到的体积基准的粒度分布中累积体积成为50%的中值粒径(D_{50})。活性物质颗粒可以从正极分离回收。测定装置中可以使用例如株式会社堀场制作所(HORIBA)制“LA-750”。

[0079] 需要说明的是,活性物质颗粒的平均粒径可以由上述正极的截面试样测定。以观测到10个以上的活性物质颗粒的方式拍摄截面的SEM图像,根据图像处理,分别求出具有与10个以上的活性物质颗粒的截面相同的面积的当量圆的直径,可以将它们的平均值作为平均粒径。

[0080] 构成活性物质颗粒的正极活性物质可以包含含锂的过渡金属氧化物。从高容量化的观点出发,含锂的过渡金属氧化物期望包含锂镍氧化物(复合氧化物N),所述锂镍氧化物含有锂和Ni、且具有层状岩盐型的晶体结构。复合氧化物N在正极活性物质中所占的比例例如为70质量%以上,可以为90质量%以上,可以为95质量%以上。Ni在复合氧化物N中所含的Li以外的金属元素中所占的比例可以为50原子%以上。

[0081] 复合氧化物N例如用式(1): $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_{x1}\text{M1}_{x2}\text{M2}_{(1-x1-x2)}\text{O}_{2+\beta}$ 表示。此处,元素M1为选自V、Co和Mn组成的组中的至少1种。元素M2为选自Mg、Al、Ca、Ti、Cu、Zn和Nb组成的组中的至少1种。其中式(1)满足 $0.9 \leq \alpha \leq 1.10$ 、 $-0.05 \leq \beta \leq 0.05$ 、 $0.5 \leq x1 < 1$ 、 $0 \leq x2 \leq 0.5$ 、 $0 < 1-x1-x2 \leq 0.5$ 。 α 根据充放电而增减。

[0082] 复合氧化物N包含Ni,且可以包含选自Co、Mn和Al组成的组中的至少1种作为元素M1和元素M2。Co、Mn和Al有助于复合氧化物N的晶体结构的稳定化。

[0083] 从低成本化和高容量化的观点出发,Co在复合氧化物N中所含的Li以外的金属元素中所占的比例期望0原子%以上且20原子%以下,更期望0原子%以上且15原子%以下。

[0084] Mn在Li以外的金属元素中所占的比例可以为30原子%以下,可以为20原子%以下。Mn在Li以外的金属元素中所占的比例可以为1原子%以上,可以为3原子%以上,可以为5原子%以上。

[0085] Al在Li以外的金属元素中所占的比例可以为10原子%以下,可以为5原子%以下。Al在Li以外的金属元素中所占的比例可以为1原子%以上,可以为3原子%以上,可以为5原子%以上。

[0086] 复合氧化物N例如能用式(2): $\text{Li}_\alpha\text{Ni}_{(1-y1-y2-y3-z)}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{y2}\text{Al}_{y3}\text{M}_z\text{O}_{2+\beta}$ 表示。元素M为Li、Ni、Co、Mn、Al和氧以外的元素,可以为选自Ti、Zr、Nb、Mo、W、Fe、Zn、B、Si、Mg、Ca、Sr、Sc和Y组成的组中的至少1种。其中式(2)满足 $0.9 \leq \alpha \leq 1.10$ 、 $-0.05 \leq \beta \leq 0.05$ 、 $0 \leq y1 \leq 0.1$ 、 $0 \leq y2 \leq 0.2$ 、 $0 \leq y3 \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$ 。表示Ni的原子比的 $1-y1-y2-y3-z$ (=v)例如为0.8以上,可

以为0.85以上,可以为0.90以上或0.95以上。另外,表示Ni的原子比的 v 可以为0.98以下,可以为0.95以下。

[0087] 复合氧化物N包含Co的情况下,Co在Li以外的金属元素中所占的比例可以为1.5原子%以下。如果减少复合氧化物N的Co含量、增多Ni含量则成本的上是有利的,且可以确保高容量。Mn和/或Al有助于Co含量得到减少的复合氧化物N的晶体结构的稳定化。

[0088] 作为正极活性物质层中作为任意成分可以包含的导电材料,可以举出碳纳米管(CNT)、CNT以外的碳纤维、导电性颗粒(例如、炭黑、石墨)等。

[0089] [负极]

[0090] 负极至少包含负极集电体,例如包含负极集电体和负极活性物质层。负极活性物质层负载于负极集电体的一个或两个表面。

[0091] 负极活性物质层可以由负极合剂构成的负极合剂层。负极合剂层为膜状或薄膜状。负极合剂包含负极活性物质的颗粒作为必须成分,可以包含粘结剂、导电剂、增稠剂等作为任意成分。另外,可以将锂金属箔或者锂合金箔作为负极活性物质层粘附于负极集电体。

[0092] 负极合剂层例如可以如下形成:将分散介质中分散有包含负极活性物质的颗粒、粘结剂等的负极合剂的负极浆料涂布于负极集电体的表面,并干燥,从而可以形成。可以根据需要对干燥后的涂膜进行压延。

[0093] 负极活性物质包含电化学上吸储和释放锂离子的材料、锂金属、锂合金等。作为电化学上吸储和释放锂离子的材料,使用碳材料、合金系材料等。作为碳材料,例如可以示例石墨、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,可以举出包含至少1种能与锂形成合金的金属的材料,具体而言,可以举出硅、锡、硅合金、锡合金、硅化合物等。也可以使用氧化硅、氧化锡等。

[0094] 作为包含硅的合金系材料,例如可以使用锂离子导电相中分散有硅颗粒的复合材料。作为锂离子导电相,例如可以使用硅氧化物相、硅酸盐相、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,由硅酸盐相和分散于硅酸盐相的硅颗粒构成的复合材料在为高容量、且不可逆容量少的方面优选。另外,作为硅酸盐相,优选不可逆容量小、初始的充放电效率高的锂硅酸盐相(包含锂的硅酸盐相)。

[0095] 锂硅酸盐相只要为包含锂(Li)、硅(Si)和氧(O)的氧化物相即可,也可以包含其他元素。锂硅酸盐相中的O相对于Si的原子比: O/Si 例如大于2且低于4。优选 O/Si 大于2且低于3。锂硅酸盐相中的Li相对于Si的原子比: Li/Si 例如大于0且低于4。锂硅酸盐相能具有用式: $Li_{2z}SiO_{2+z}$ ($0 < z < 2$)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以包含的Li、Si和O以外的元素,例如可以举出铁(Fe)、铬(Cr)、镍(Ni)、锰(Mn)、铜(Cu)、钼(Mo)、锌(Zn)、铝(Al)等。

[0096] 碳相例如可以由结晶性低的无定形碳(即,无定形碳)构成。无定形碳例如可以为硬碳,可以为软碳,可以为除此以外。

[0097] 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(筛、网、冲裁片等)。作为负极集电体的材质,可以示例不锈钢、镍、镍合金、铜、铜合金等。

[0098] (粘结剂)

[0099] 作为粘结剂,例如使用树脂材料。作为粘结剂,例如可以举出聚丙烯酸和聚丙烯酸

盐以及它们的衍生物、氟树脂、聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、丙烯酸类树脂、乙烯基树脂、橡胶颗粒等。粘结剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0100] 作为导电材料,可以举出碳纳米管(CNT)、CNT以外的碳纤维、导电性颗粒(例如炭黑、石墨)等。

[0101] 作为增稠剂,例如可以举出羧甲基纤维素(CMC)和其改性体(还包含Na盐等盐)、甲基纤维素等纤维素衍生物(纤维素醚等);聚乙烯醇等具有乙酸乙烯酯单元的聚合物的皂化物;聚醚(聚环氧乙烷等聚环氧烷等)等。

[0102] [分隔件]

[0103] 分隔件夹设于正极与负极之间。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,可以举出微多孔薄膜、机织布、无纺布等。分隔件的材质中使用例如聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃。分隔件在至少一个表层部中具有耐热绝缘层。耐热性绝缘层可以包含无机氧化物填料作为主成分(例如80质量%以上),可以包含耐热性树脂作为主成分(例如40质量%以上)。耐热性树脂中可以使用芳香族聚酰胺(芳族聚酰胺)等聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂等。

[0104] [锂离子传导性的电解质]

[0105] 锂离子传导性的电解质可以为液态电解质(电解液),可以为凝胶状电解质,可以为固体电解质。液态电解质例如为包含非水溶剂和溶解于非水溶剂的锂盐的电解液。电解液中的锂盐的浓度例如为0.5mol/L以上且2mol/L以下。电解液可以含有公知的添加剂。

[0106] 凝胶状电解质包含锂盐和基质聚合物,或者包含锂盐、非水溶剂和基质聚合物。作为基质聚合物,例如使用吸收非水溶剂而凝胶化的聚合物材料。作为聚合物材料,可以举出氟树脂、丙烯酸类树脂、聚醚树脂、聚环氧乙烷等。

[0107] 固体电解质可以为无机固体电解质。作为无机固体电解质,例如使用全固体锂离子二次电池等中公知的材料(例如氧化物系固体电解质、硫化物系固体电解质、卤化物系固体电解质等)。

[0108] 作为非水溶剂,例如使用环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯等。作为环状碳酸酯,可以举出碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)等。作为链状碳酸酯,可以举出碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)等。作为环状羧酸酯,可以举出 γ -丁内酯(GBL)、 γ -戊内酯(GVL)等。非水溶剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0109] 作为锂盐,例如可以举出含氯酸的锂盐(LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等)、含氟酸的锂盐(LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 等)、含氟酸酰亚胺的锂盐($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等)、卤化锂(LiCl 、 LiBr 、 LiI 等)等。锂盐可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0110] 作为二次电池的结构的一例,可以举出正极和负极隔着分隔件卷绕而成的电极组与电解液一起被收纳于外壳体的结构。但是,不限于于此,也可以应用其他形态的电极组。例如,也可以为正极与负极隔着分隔件层叠而得到的层叠型的电极组。二次电池的形态也无限定,例如为圆筒型、方型、硬币型、纽扣型、层压型等即可。

[0111] 以下,边参照图1边对二次电池的结构进行说明。图1为作为本实施方式的一例的圆筒形的非水系二次电池10的纵剖视图。但是,本公开不限于以下的构成。

[0112] 二次电池10具备:电极组18、电解液(未作图示)和收纳有这些的有底圆筒形的电

池罐22。借助垫片21,封口体11被嵌紧固定于电池罐22的开口部。由此,电池内部被密闭。封口体11具备:阀体12、金属板13和夹设于阀体12与金属板13之间的环状的绝缘构件14。阀体12与金属板13在各自中心部彼此被连接。从正极板15导出的正极引线15a与金属板13连接。由此,阀体12作为正极的外部端子发挥功能。从负极板16导出的负极引线16a与电池罐22的底部内表面连接。在电池罐22的开口端的附近形成有环状槽部22a。在电极组18的一个端面与环状槽部22a之间配置有第1绝缘板23。在电极组18的另一端面与电池罐22的底部之间配置有第2绝缘板24。电极组18是将正极板15与负极板16隔着分隔件17卷绕而形成的。

[0113] 以下,基于实施例和比较例对本公开具体进行说明,但本公开不限于以下的实施例。

[0114] [实施例]

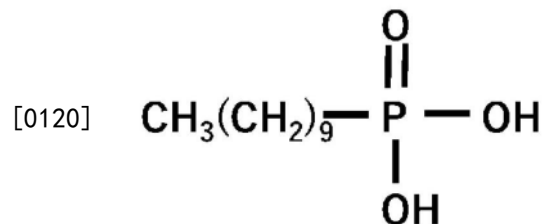
[0115] 《实施例1、2》

[0116] 按照下述的步骤制作锂离子二次电池的试验电池单元,进行评价。

[0117] (1) 正极的制作

[0118] (I) 浆料制备工序

[0119] 将包含活性物质颗粒($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$) 95质量份、作为粘结剂的聚偏二氟乙烯(PVDF) 2.5质量份、作为导电材料的乙炔黑2.5质量份、和规定量的用下式表示的有机磷化合物PR(癸基磷酸)(平均粒径 $D1 = 3\mu\text{m}$):



[0121] 的正极合剂与作为液态的分散介质的NMP混合,使正极合剂分散于NMP,制备正极浆料。

[0122] 有机磷化合物PR(癸基磷酸)在正极合剂中的含有率(即,正极活性物质层中所含的有机磷化合物PR的含有率)如下:实施例1中设为0.1质量%、实施例2中设为1.0质量%。使正极浆料中的有机磷化合物PR不全部溶解,使一部分以具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下的粒径(平均粒径 $d1 < 3\mu\text{m}$)的颗粒状存在于正极浆料中。

[0123] (II) 准备正极集电体的工序

[0124] 准备铝箔(厚度 $15\mu\text{m}$)作为正极集电体。

[0125] (III) 形成正极浆料的涂膜的工序

[0126] 用规定的涂布机,将正极浆料涂布于正极集电体的一个表面,从而形成涂膜。

[0127] (IV) 涂膜的干燥工序

[0128] 接着,使涂膜在 80°C 下干燥,使分散介质挥散,形成未压延层。

[0129] (V) 未压延层的压延工序

[0130] 接着,对未压延层进行压延,在铝箔的单面形成正极活性物质层(厚度 $95\mu\text{m}$ 、密度 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$),得到正极。

[0131] 将正极切成规定形状,部分地剥离正极活性物质层,得到评价用的正极。正极设为具备具有正极活性物质层的 $60\text{mm} \times 40\text{mm}$ 的发电区域和不具有正极活性物质层的 $10\text{mm} \times$

10mm的连接区域的形状。在连接区域上连接正极极耳引线。

[0132] (2) 负极的制作

[0133] 在电解铜箔(集电体)的单面粘附锂金属箔,从而制作负极。将负极切成与正极相同的形状,剥离连接区域上的锂金属箔后,在连接区域上连接负极极耳引线。

[0134] (3) 非水电解液的制备

[0135] 使 LiPF_6 以 1mol/L 的浓度溶解于氟碳酸亚乙酯(FEC)与碳酸二甲酯(DMC)的体积比20:80的混合溶剂,制备电解液。

[0136] (4) 评价用电池单元的制作

[0137] 使用上述评价用正极和负极,制作负极标准的设计容量 114mAh 的电池单元。在正极活性物质层与锂金属箔之间,隔着聚乙烯制分隔件(厚度 $15\mu\text{m}$),重叠正极与负极,得到极板组。将极板组与 1.2cm^3 的电解液一起收纳于层压薄膜制的两端开口的封筒状壳体,从一个开口部导出各极耳引线,将该开口部封固。之后,在 0.02MPa 的减压下静置3分钟后,恢复至大气压,实施该操作2次,使电解液浸渗于正极活性物质层中。最后,将另一个开口封固,得到实施例1、2的评价用电池单元A1、A2。评价用电池单元的制作在露点 -60°C 以下的干燥空气气氛下进行。

[0138] (5) 电池的评价

[0139] 将评价用电池单元用一对 $10\times 5\text{cm}$ 的不锈钢(厚度 6mm)的夹具夹持,并在 3.2MPa 下加压固定,在 25°C 的恒温槽中、以 0.3It 的恒定电流对电池进行充电直至电压成为 4.5V ,之后,以 0.3It 的恒定电流进行放电直至 2.5V ,重复该充放电2次。接着,以 0.3It 的恒定电流进行充电直至电压成为 4.5V 。之后,将恒温槽的温度变更为 55°C ,进行在 4.5V 的恒定电压下维持3天的涓流充电。

[0140] 此处,测定第2次放电中的放电容量、和涓流充电后在电池内产生的气体量。将放电容量和气体产生量示于表1。需要说明的是,表1中,为将后述的比较例1的电池单元B1的放电容量和气体产生量分别设为100%时的相对值。

[0141] 《比较例1》

[0142] 浆料制备工序(I)中,使正极浆料中不含有有机磷化合物PR,除此之外,与实施例1、2同样地制作电池单元B1并评价。

[0143] 《比较例2》

[0144] 浆料制备工序(I)中,使正极浆料中不含有有机磷化合物PR,和使2质量%的有机磷化合物(三(三甲基硅烷)磷酸酯)溶解于电解液,除此之外,与实施例1、2同样地制作电池单元B2并评价。

[0145] 《比较例3》

[0146] 浆料制备工序(I)中,使正极浆料中不含有有机磷化合物PR,和使2质量%的有机磷化合物PR(甲基磷酸二乙酯)溶解于电解液,除此之外,与实施例1、2同样地制作电池单元B3并评价。

[0147] 《比较例4》

[0148] 使有机磷化合物PR(癸基磷酸)完全溶解于碳酸二甲酯与乙醇的体积比80:20的混合溶剂(DMC/EtOH),制备有机磷化合物的浓度为0.5质量%的DMC/EtOH溶液。使活性物质颗粒浸渍于得到的DMC/EtOH溶液(25°C)中120分钟,之后,提拉并干燥,使有机磷化合物PR附

着于活性物质颗粒的表面。使用如上述附着有有机磷化合物PR的活性物质颗粒,除此之外,与比较例1同样地制作电池单元B4并评价。

[0149] [表1]

电池单元	有机磷化合物PR (质量%)		放电容量 (%)	气体产生量 (%)
	正极活性物质层中	电解液中		
A1	0.1	0	99	88
A2	1.0	0	98	23
B1	0	0	100	100
B2	0	2	99	122
B3	0	2	99	138
B4	仅覆盖	0	99	65

[0151] 根据表1可知,电池A1、A2中,可以减少气体产生量而基本不对电池性能(放电容量)造成影响。另一方面可知,使有机磷化合物溶解于电解液的情况下、使有机磷化合物附着于活性物质颗粒的表面的情况下,减少气体产生量的效果不充分。

[0152] 产业上的可利用性

[0153] 本公开的二次电池用正极和包含其的二次电池在移动体通信设备、便携式电子设备、电动汽车等的主电源中是有用的。

[0154] 关于目前的优选的实施方式,对本发明进行了说明,但不限定性解释这样的公开。各种变形和改变对于通过阅读上述公开而属于本发明的技术领域中的本领域技术人员来说应是显而易见的。因此,应解释为所附的权利要求书在不脱离本发明的主旨和范围的情况下,包括全部变形和改变。

[0155] 附图标记说明

[0156] 10:二次电池、11:封口体、12:阀体、13:金属板、14:绝缘构件、15:正极板、15a:正极引线、16:负极板、16a:负极引线、17:分隔件、18:电极组、21:垫片、22:电池罐、22a:槽部、23:第1绝缘板、24:第2绝缘板。

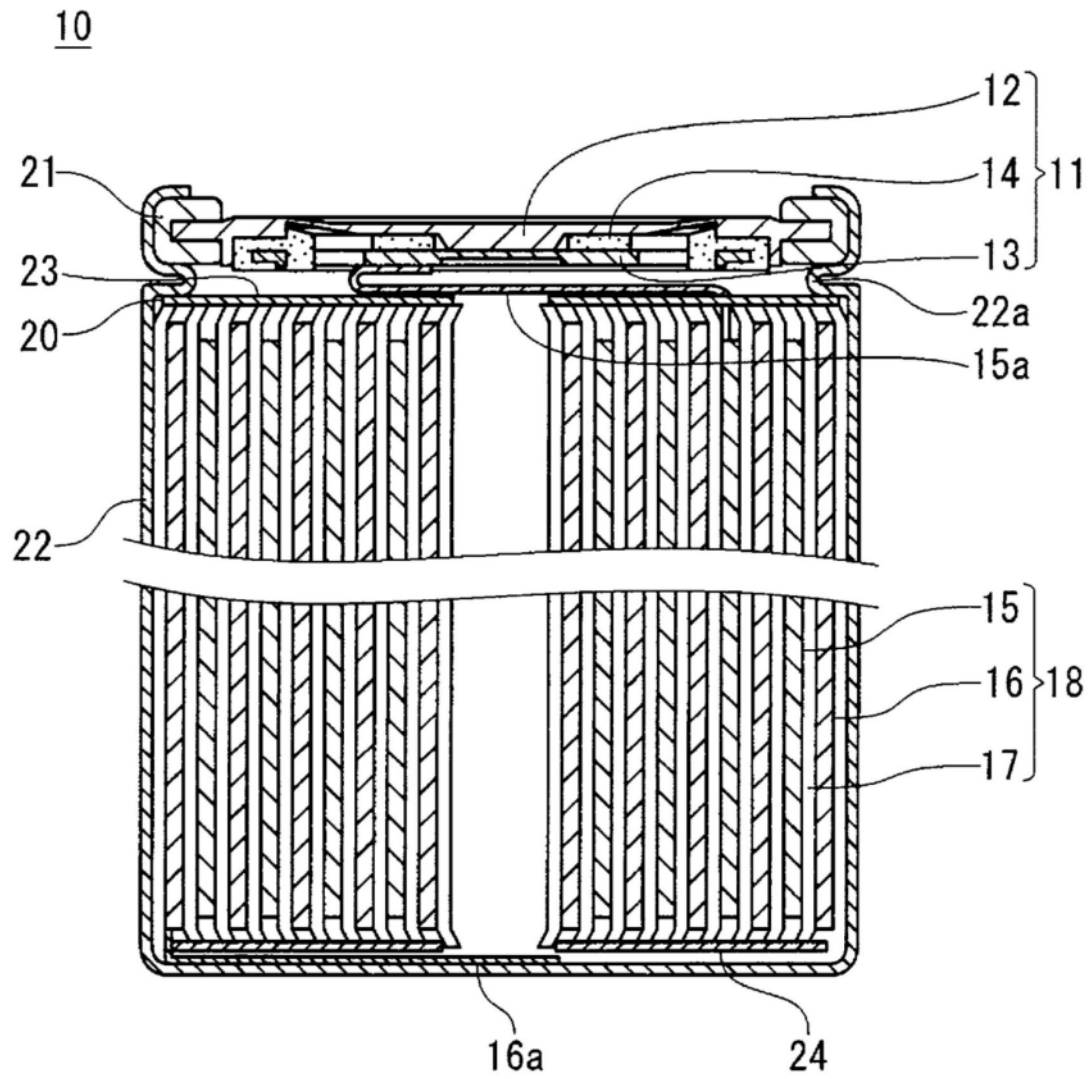


图1