



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112655103 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 09

(21) 申请号 201980057640.7

(22) 申请日 2019.09.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112655103 A

(43) 申请公布日 2021.04.13

(30) 优先权数据
2018-185280 2018.09.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.03

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/036812 2019.09.19

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/066848 JA 2020.04.02

(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 深道典子 金井敏信 小笠原毅

(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 4/525 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/505 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 108352524 A, 2018.07.31
JP 2005216651 A, 2005.08.11

审查员 陈小玲

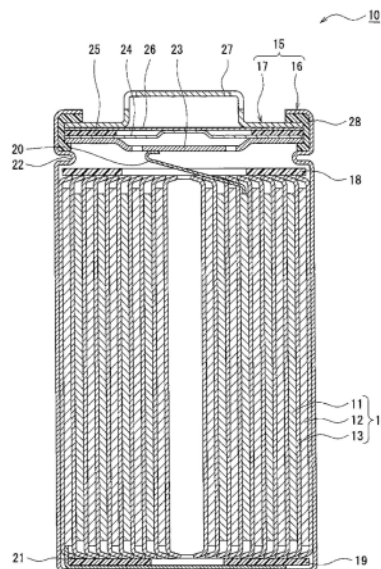
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

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

(57) 摘要

作为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锂过渡金属复合氧化物, 所述锂过渡金属复合氧化物含有相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为80摩尔%以上的Ni、且含有选自Co、Mn、Al、W、Mg、Mo、Nb、Ti、Si和Zr中的至少1种金属元素。针对将正极活性物质250mg添加至17.5质量%的盐酸水溶液10mL中以90°C加热2小时使其溶解并稀释至50mL而得到的悬浮液的滤液, 利用电感耦合等离子体质谱分析而求出的该滤液中的S的溶出量为0.002mmo1以上。



1. 一种非水电解质二次电池用正极活性物质,其包含锂过渡金属复合氧化物,所述锂过渡金属复合氧化物含有相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为80摩尔%以上的Ni、且含有选自Co、Mn、Al、W、Mg、Mo、Nb、Ti、Zr中的至少1种金属元素,

针对将所述正极活性物质250mg添加至17.5质量%的盐酸水溶液10mL中以90°C加热2小时使其溶解并稀释至50mL而得到的悬浮液的滤液,利用电感耦合等离子体质谱分析而求出的该滤液中的S的溶出量为0.002mmol以上,

所述正极活性物质中,在所述锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面存在含SO₄化合物,所述含SO₄化合物为选自硫酸镁、硫酸锆和硫酸钴中的至少1种,

所述正极活性物质的制造方法包括如下的工序:

将通过析晶法而得到的至少含有Ni的氢氧化物进行氧化焙烧而得到复合氧化物的工序;

将所述复合氧化物与锂化合物混合,并将该混合颗粒进行烧成而得到锂过渡金属复合氧化物的工序;以及,

将所述锂过渡金属复合氧化物水洗后,将该复合氧化物与选自硫酸镁、硫酸锆和硫酸钴中的至少1种混合,在真空条件下以150~280°C的温度对该混合物进行热处理的工序。

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,其中,所述锂过渡金属复合氧化物含有选自Co、Al和Mn中的至少1种,所述滤液所包含的金属元素M的溶出量为0.0001mmol以上,所述金属元素M为选自W、Mg、Mo、Nb、Ti、Zr中的至少1种金属元素。

3. 根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池用正极活性物质,其中,在所述锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面固定有氧化钨和钨酸锂中的至少一者。

4. 一种非水电解质二次电池,其具备:

包含权利要求1~3中任一项所述的正极活性物质的正极;

负极;以及

非水电解质。

5. 权利要求1~3中任一项所述的正极活性物质的制造方法,其包括如下的工序:

将通过析晶法而得到的至少含有Ni的氢氧化物进行氧化焙烧而得到复合氧化物的工序;

将所述复合氧化物与锂化合物混合,并将该混合颗粒进行烧成而得到锂过渡金属复合氧化物的工序;以及,

将所述锂过渡金属复合氧化物水洗后,将该复合氧化物与选自硫酸镁、硫酸锆和硫酸钴中的至少1种混合,在真空条件下以150~280°C的温度对该混合物进行热处理的工序。

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

技术领域

[0001] 本申请涉及非水电解质二次电池用正极活性物质、使用了该正极活性物质的非水电解质二次电池和该正极活性物质的制造方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池等非水电解质二次电池用正极活性物质通常使用锂过渡金属复合氧化物。近年来,作为高容量的正极活性物质,广泛使用Ni的含有比率高的锂过渡金属复合氧化物。例如,专利文献1公开了一种正极活性物质的制造方法,其中,使选自硫酸化合物、硝酸化合物、硼酸化合物和磷酸化合物中的至少1种与氧化钨一同固定于含有Ni的锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面,并在氧气气氛下对该复合颗粒进行热处理。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2010-040383号公报

发明内容

[0006] 然而,对于锂离子电池等非水电解质二次电池而言,重要的课题是提高充放电循环特性。包括专利文献1公开的技术在内的现有技术中,针对电池的循环特性尚有改良的余地。需要说明的是,专利文献1所公开的制造方法中,在正极活性物质中的Ni含有比率高的情况下,容易发生阳离子混排而产生初始容量的降低。

[0007] 本申请的目的是,对于包含含有相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为80摩尔%以上的Ni的正极活性物质的非水电解质二次电池而言,提高充放电循环特性。

[0008] 作为本申请的一个方式的非水电解质二次电池用正极活性物质是包含锂过渡金属复合氧化物的正极活性物质,所述锂过渡金属复合氧化物含有相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为80摩尔%以上的Ni、且含有选自Co、Mn、Al、W、Mg、Mo、Nb、Ti、Si和Zr中的至少1种金属元素,针对将前述正极活性物质250mg添加至17.5质量%的盐酸水溶液10mL中以90°C加热2小时使其溶解后进行过滤并用蒸馏水稀释至50mL而得到的滤液,利用电感耦合等离子体质谱分析而求出的该滤液中的S的溶出量为0.002mmol以上。

[0009] 作为本申请的一个方式的非水电解质二次电池具备:包含上述正极活性物质的正极、负极和非水电解质。

[0010] 作为本申请的一个方式的非水电解质二次电池用正极活性物质的制造方法包括如下的工序:将通过析晶法而得到的至少含有Ni的氢氧化物进行氧化焙烧而得到复合氧化物的工序;将前述复合氧化物与锂化合物混合,并将该混合颗粒进行烧成而得到锂过渡金属复合氧化物的工序;以及,将前述锂过渡金属复合氧化物水洗后,将该复合氧化物与选自硫酸镁、硫酸铝和硫酸钴中的至少1种混合,在真空条件下以150~280°C的温度对该混合物进行热处理的工序。

[0011] 根据本申请所述的正极活性物质,能够提供充放电循环特性优异的非水电解质二次电池。换言之,对于包含含有相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为80摩尔%以上的Ni的正极活性物质的非水电解质二次电池而言,能够提高充放电循环特性。

附图说明

[0012] 图1是作为实施方式的一例的非水电解质二次电池的截面图。

具体实施方式

[0013] 如上所述,对于锂离子电池等非水电解质二次电池而言,重要的课题是提高充放电循环特性。本发明人等着眼于正极活性物质,为了改善循环特性而进行了深入研究,结果发现:将正极活性物质分散至规定的盐酸水溶液而得到的悬浮液的滤液中包含规定量的S时,电池的循环特性特异性地提高。循环特性提高的详细机理尚不明确,但可以认为:作为溶出成分的S源自 SO_4 ,含有 SO_4 的化合物在锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面作为保护层而发挥功能,其抑制颗粒表面处的电解液的分解反应,由此改善循环特性。在滤液中存在规定量的S的情况下,设想该作为保护层的功能会得以充分表现。

[0014] 以下,参照附图,针对本申请所述的非水电解质二次电池用正极活性物质和使用了该正极活性物质的非水电解质二次电池以及该正极活性物质的制造方式的实施方式的一例进行详述。以下,例示出卷绕型的电极体14被收纳在圆筒形的电池壳体中的圆筒形电池,但电极体不限于卷绕型,可以是多个正极与多个负极隔着分隔件交替地1片片层叠而成的层叠型。此外,本申请所述的非水电解质二次电池可以是具备方形金属制壳体的方形电池、具备硬币形金属制壳体的硬币形电池等,也可以是具备由包含金属层和树脂层的层压片构成的外包装体的层压电池。

[0015] 图1是作为实施方式的一例的非水电解质二次电池10的截面图。如图1中例示那样,非水电解质二次电池10具备电极体14、电解质、以及容纳电极体14和非水电解质的电池壳体15。电极体14具备正极11、负极12和分隔件13,且具有正极11与负极12隔着分隔件13卷绕而成的卷绕结构。电池壳体15由有底圆筒形状的外包装罐16和封堵外包装罐16的开口部的封口体17构成。

[0016] 非水电解质包含非水溶剂和溶解于非水溶剂的电解质盐。非水溶剂可以使用例如酯类、醚类、腈类、酰胺类和它们中的2种以上的混合溶剂等。非水溶剂可以含有将这些溶剂中的至少一部分氢用氟等卤原子取代而得到的卤素取代体。需要说明的是,非水电解质不限于液体电解质,可以是固体电解质。电解质盐可使用例如 LiPF_6 等锂盐。

[0017] 非水电解质二次电池10具备在电极体14的上下分别配置的绝缘板18、19。在图1所示的例子中,安装于正极11的正极引线20穿过绝缘板18的贯通孔向封口体17侧延伸,安装于负极12的负极引线21穿过绝缘板19的外侧向外包装罐16的底部侧延伸。正极引线20通过焊接等而连接于封口体17的底板23的下表面,与底板23电连接的封口体17的顶板、即盖体27成为正极端子。负极引线21通过焊接等而连接于外包装罐16的底部内表面,外包装罐16成为负极端子。

[0018] 外包装罐16是例如有底圆筒形状的金属制容器。在外包装罐16与封口体17之间设置有垫片28,确保了电池内部的密闭性。外包装罐16形成有例如侧面部的一部分向内侧鼓

出且用于支承封口体17的凹槽部22。凹槽部22优选沿着外包装罐16的圆周方向形成为环状,用其上表面支承封口体17。

[0019] 封口体17具有从电极体14侧起依次层叠有底板23、下阀塞24、绝缘部件25、上阀塞26和盖体27的结构。构成封口体17的各部件具有例如圆板形状或环形状,除了绝缘部件25之外的各部件相互电连接。下阀塞24与上阀塞26在各自的中央部相互连接,在各自的边缘部之间夹有绝缘部件25。若因异常发热而导致电池内压上升,则下阀塞24以将上阀塞26向盖体27侧顶上去的方式发生变形并断裂,从而阻断下阀塞24与上阀塞26之间的电路。若内压进一步上升,则上阀塞26发生断裂,从盖体27的开口部排出气体。

[0020] 以下,针对构成电极体14的正极11、负极12和分隔件13,尤其是正极11所含的正极活性物质进行详述。

[0021] [正极]

[0022] 正极11具备正极集电体、以及在该集电体的至少一个面形成的正极复合材料层。正极集电体可以使用铝、铝合金等在正极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。正极复合材料层优选包含正极活性物质、导电材料和粘结材料,且形成于正极集电体的两面。正极11可通过在正极集电体上涂布包含正极活性物质、导电材料和粘结材料等的正极复合材料浆料并使涂膜干燥后,将涂膜压缩而在正极集电体的两面形成正极复合材料层来制造。

[0023] 作为正极复合材料层所含的导电材料,可例示出炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨等碳材料。作为正极复合材料层所含的粘结材料,可例示出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVdF)等氟树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺、丙烯酸类树脂、聚烯烃等。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。

[0024] 正极活性物质包含层状结构的锂过渡金属复合氧化物,所述锂过渡金属复合氧化物含有相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为80摩尔%以上的Ni,且含有选自Co、Mn、Al、W、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Zr中的至少1种金属元素。正极活性物质优选以该复合氧化物作为主成分,且该复合氧化物在正极活性物质中所占的含量为90质量%以上,实质上可以为100质量%。需要说明的是,正极活性物质可以在不损害本申请目的范围内包含除该复合氧化物之外的锂过渡金属复合氧化物或其它化合物。以下,只要没有特别说明,则锂过渡金属复合氧化物是指Ni的含量为80摩尔%以上的上述复合氧化物。

[0025] 构成正极活性物质的锂过渡金属复合氧化物优选至少含有选自Co、Mn和Al中的至少1种。选自Co、Mn和Al中的至少1种的含量相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为20摩尔%以下。Co、Mn和Al分别优选相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为10摩尔%以下。作为适合的锂过渡金属复合氧化物的例子,可列举出含有Ni、Co且含有Mn和Al中至少一者的复合氧化物等。进而,锂过渡金属复合氧化物可以含有Mg和Zr中的至少一者。

[0026] 上述锂过渡金属复合氧化物可以含有相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数为85摩尔%以上的Ni,也可以含有90摩尔%以上的Ni。Ni的含量例如为80~95摩尔%。适合的锂过渡金属复合氧化物的一例是通式 $\text{Li}_z\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0.97 \leq z \leq 1.2$, M1为选自Mn、Al、W、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Zr中的至少1种金属元素)所示的复合氧化物。需要说明的是,上述锂过渡金属复合氧化物可以在不损害本申请目的范围内含有Na、V、In、Ga、Y、Cr、Zn等除Li、Ni和金属元素M1之外的元素。

[0027] 上述锂过渡金属复合氧化物通常是一次颗粒聚集而成的二次颗粒。锂过渡金属复合氧化物(二次颗粒)的体积基准的中值粒径没有特别限定,优选为 $2\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 、更优选为 $6\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 。复合氧化物的体积基准的中值粒径是在使用激光衍射散射式粒度分布测定装置而测得的粒径分布中体积累积值达到50%时的粒径,也被称为50%粒径(D50)。构成二次颗粒的一次颗粒的粒径例如为 $0.05\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 。一次颗粒的粒径在利用扫描型电子显微镜(SEM)观察到的颗粒图像中作为外切圆的直径进行测定。

[0028] 关于包含上述锂过渡金属复合氧化物的正极活性物质,针对将正极活性物质250mg添加至17.5质量%的盐酸水溶液10mL中以 90°C 加热2小时使其溶解并稀释至50mL而得到的悬浮液的滤液,利用电感耦合等离子体质谱分析(ICP-MS)而求出的该滤液中的S的溶出量为 $0.002\text{mmol}\%$ 以上。在S的溶出量不满足该条件的情况下,如后述实施例所示那样,得不到良好的循环特性。滤液中存在硫酸根离子(SO_4^{2-}),也可以不存在Li离子。

[0029] 正极活性物质的上述溶出成分的具体定量方法如下所示。

[0030] (1) 将正极活性物质250mg添加至17.5质量%的盐酸水溶液10mL中以 90°C 加热2小时使其溶解,制备在该水溶液中分散有活性物质的悬浮液。制备悬浮液时的温度只要是约 90°C 即可,例如为 $90^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 即可。

[0031] (2) 对悬浮液进行过滤(固液分离),得到包含S等溶出成分的滤液。

[0032] 其后,用蒸馏水稀释至50mL。

[0033] (3) 使用ICP-MS装置,对滤液中的上述溶出成分进行定量。

[0034] 可以认为:上述滤液中的S是源自含有 SO_4 的化合物(以下有时称为“含 SO_4 的化合物”)的溶出成分,正极活性物质包含含 SO_4 的化合物。含 SO_4 的化合物例如存在于锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面。含 SO_4 的化合物可以存在于二次颗粒的内部、即不显露于二次颗粒表面的一次颗粒的表面(一次颗粒彼此的界面),与二次颗粒的内部相比优选更多存在于二次颗粒的表面。

[0035] 含 SO_4 的化合物优选平均地以均匀密度存在于锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面的整体。设想在锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面存在的含 SO_4 的化合物作为保护层而发挥功能,抑制颗粒表面处的电解液的分解反应。可以认为:在上述滤液中以 0.002mmol 以上的浓度包含S的情况下,会充分地表现出利用含 SO_4 的化合物来作为保护层的功能,电池的循环特性提高。

[0036] 上述滤液所含的S的溶出量优选为 0.003mmol 以上。从循环特性的观点出发,S的溶出量的上限值没有特别限定,若考虑到电池容量、输出功率等,则优选为 0.24mmol 。S的溶出量例如为 $0.003 \sim 0.03\text{mmol}$ 。

[0037] 上述滤液所含的金属元素M(除Ni、Co、Al、Mn之外的金属元素,优选为选自W、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、Zr中的至少1种金属元素)的溶出量优选为 0.0001mmol 以上。从循环特性的观点出发,金属元素M的溶出量的上限值没有特别限定,若考虑到电池容量、输出功率等,则优选为 0.3mmol 。

[0038] 需要说明的是,作为在锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面存在的含 SO_4 的化合物,设想为选自硫酸锂、硫酸锆、硫酸镁、硫酸钴中的至少1种。例如,在锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面至少存在硫酸锂。此外,可以在锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面存在Zr、Mg、Co等的氢氧化物或氧化物。

[0039] 正极活性物质中所含的Li优选为7.4质量%以下、更优选为7.3质量%以下、特别优选为7.1质量%以下。Li量可以为7.0质量%以下,此时,存在充电容量降低的情况、反应电阻上升的情况。若Li量超过7.4质量%,则在形成正极复合材料层时使用的正极复合材料浆料发生凝胶化,难以形成优质的正极复合材料层。向经水洗的锂过渡金属复合氧化物中添加规定的硫酸化合物后,在低温且真空状态下进行热处理而制造正极活性物质,由此能够抑制阳离子混排的发生,能够降低Li的溶出量。

[0040] 在锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面,在固定有含 SO_4 的化合物的基础上,还可以固定有氧化钨(WO_3)和通过锂过渡金属复合氧化物的多余的Li与 WO_3 反应而生成的钨酸锂中的至少一者。 WO_3 和钨酸锂优选与含 SO_4 的化合物同样平均地以均匀密度固定于锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面整体。在颗粒表面存在 WO_3 和钨酸锂的情况下,通过与含 SO_4 的化合物的协同效应,电池的循环特性进一步提高。 WO_3 和钨酸锂的含量按照W元素换算,相对于锂过渡金属复合氧化物的除Li之外的金属元素的总摩尔数优选为0.01~0.5摩尔%。

[0041] 在锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面固定有 WO_3 和钨酸锂,且其含量可以使用SEM和ICP发射光谱分析装置进行观察、定量。需要说明的是,可以在锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面存在有磷化合物、硼化合物、稀土化合物等除含 SO_4 的化合物和 WO_3 和钨酸锂之外的无机物颗粒。

[0042] 上述正极活性物质可通过包括下述工序的制造方法来制造。

[0043] (1) 将通过析晶法而得到的至少含有Ni的氢氧化物进行氧化焙烧而得到复合氧化物的工序。

[0044] (2) 将复合氧化物与锂化合物混合,并将该混合颗粒进行烧成而得到锂过渡金属复合氧化物的工序。

[0045] (3) 将锂过渡金属复合氧化物水洗后,将该复合氧化物与选自硫酸镁、硫酸锆和硫酸钴中的至少1种混合,在真空条件下以150~280°C的温度对该混合物进行热处理的工序。

[0046] 工序(1)中,通过例如以硫酸镍、硫酸钴、硫酸铝作为原料的共沉淀法,得到含有Ni、Co、Al的氢氧化物。通过将该氢氧化物在大气中以500~700°C烧成(氧化焙烧)1~3小时,从而得到含有Ni、Co、Al的复合氧化物。通过工序(1)而得到的复合氧化物至少含有Ni,优选还含有Co,更优选还含有Mn和Al中的至少一者。

[0047] 工序(2)中,以超过700°C的温度,将通过工序(1)得到的复合氧化物与锂化合物的混合物进行烧成。烧成温度的适合范围为700~900°C。烧成优选在氧气气流中进行。工序(2)中,通常使用与目标产物的化学计量比相比过量的锂化合物。锂化合物可使用例如碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂、硫酸锂。其中,优选为碳酸锂、氢氧化锂。此外,在进入工序(3)之前,优选对锂过渡金属复合氧化物进行解碎、分级而将D50调整至规定范围。

[0048] 工序(3)中,对通过工序(2)得到的锂过渡金属复合氧化物进行水洗,并进行固液分离,得到例如含水率为3~8质量%的复合氧化物的粉末。向该复合氧化物的粉末中添加选自硫酸镁、硫酸锆和硫酸钴中的至少1种,并进行混合。硫酸镁等的添加量按照Mg、Zr或Co的金属元素换算,相对于锂过渡金属复合氧化物的除Li之外的金属元素的总摩尔数优选为0.01~0.5摩尔%。此时,也可以与硫酸镁等同时添加氧化钨。

[0049] 锂过渡金属复合氧化物与硫酸镁等的混合粉末在真空下以150~280°C的低温进行热处理。热处理温度更优选为150~210°C。通过对该混合粉末在低温且真空状态下进行

热处理,从而得到阳离子混排的发生受到抑制且在锂过渡金属复合氧化物的颗粒表面形成有含 SO_4 的化合物的保护层的正极活性物质。需要说明的是,若在氧气气氛下(大气中)进行工序(3)的热处理,则发生阳离子混排,初始容量降低。

[0050] 作为工序(1)的氢氧化物的原料,使用硫酸镍、硫酸钴和硫酸铝,在工序(3)中添加硫酸锆的情况下,正极活性物质所含有的金属元素为例如Li、Ni、Co、Al、Zr。此时,针对将正极活性物质250mg添加至17.5质量%的盐酸水溶液10mL中以90°C加热2小时使其溶解并稀释至50mL的悬浮液的滤液,利用ICP-MS而求出的该滤液中的S的溶出量为0.002mmol以上。使用了该正极活性物质的非水电解质二次电池显示优异的循环特性。

[0051] [负极]

[0052] 负极12具备负极集电体、以及在该集电体的至少一个面形成的负极复合材料层。负极集电体可以使用铜、铜合金等在负极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。负极复合材料层优选包含负极活性物质和粘结材料,且形成于负极集电体的两面。负极12可通过在负极集电体上涂布包含负极活性物质、粘结材料等的负极复合材料浆料并使涂膜干燥后,将涂膜压延而在集电体的两面形成负极复合材料层来制造。

[0053] 作为负极活性物质,只要是能够可逆性地吸藏、释放锂离子的物质就没有特别限定,通常使用石墨等碳材料。石墨可以为鳞片状石墨、块状石墨、土状石墨等天然石墨;块状人造石墨、石墨化中间相碳微珠等人造石墨中的任一者。此外,作为负极活性物质,可以使用Si、Sn等与Li发生合金化的金属;含有Si、Sn等的金属化合物、锂钛复合氧化物等。作为含有Si的化合物,可例示出 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$)所示的含Si化合物等。

[0054] 负极复合材料层所包含的粘结材料与正极11的情况同样地可以使用PTFE、PVdF等含氟树脂、PAN、聚酰亚胺、丙烯酸类树脂、聚烯烃等,优选使用苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)。此外,负极复合材料层可以包含CMC或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐、PVA等。负极复合材料层包含例如SBR且包含CMC或其盐。

[0055] [分隔件]

[0056] 分隔件13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,可列举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为分隔件13的材质,适合为聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、纤维素等。分隔件13可以是单层结构,也可以具有层叠结构。此外,可以在分隔件13的表面设置有芳族聚酰胺树脂等耐热性高的树脂层、包含无机化合物的填料的填料层。

[0057] 实施例

[0058] 以下,通过实施例进一步详述本申请,但本申请不限于这些实施例。

[0059] <实施例1>

[0060] [正极活性物质的制作]

[0061] 将通过共沉淀法而得到的镍钴铝复合氢氧化物进行氧化焙烧,合成 $\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.045}\text{Al}_{0.045}\text{O}_2$ 所示的复合氧化物。将该复合氧化物与氢氧化锂以复合氧化物中的金属元素与氢氧化锂中的Li的摩尔比达到1:1.02的方式进行混合,将该混合物在氧气气流下以745°C烧成6小时后,对烧成物进行解碎、分级,得到D50为12 μm 的锂过渡金属复合氧化物。锂过渡金属复合氧化物是一次颗粒经聚集而成的二次颗粒。

[0062] 将锂过渡金属复合氧化物1500g投入至水1L中进行水洗,并进行固液分离,得到含水率为3~8质量%的复合氧化物的粉末。将该复合氧化物的粉末与硫酸锆混合,在真空条

件下以180°C对混合粉末进行3小时的热处理,由此得到正极活性物质。此处,硫酸锆的添加量按照Zr元素换算,相对于锂过渡金属复合氧化物的除Li之外的金属元素的总摩尔数设为0.05摩尔%。

[0063] 从正极活性物质中溶出的S和金属元素M(Zr)的量按照下述步骤进行定量。测定结果示于表1(针对以下的实施例、比较例也相同)。

[0064] (1) 将正极活性物质250mg添加至17.5质量%的盐酸水溶液10mL中以90°C加热2小时使其溶解,制备在该水溶液中分散有活性物质的悬浮液。

[0065] (2) 将悬浮液过滤,用蒸馏水稀释至50mL,得到包含S和M的滤液。

[0066] (3) 使用ICP-MS装置(Hitachi-Hightech公司制SPS3100),对滤液中的S和M进行定量。

[0067] [正极的制作]

[0068] 将上述正极活性物质、乙炔黑和聚偏二氟乙烯(PVdF)以100:0.75:0.6的固体成分质量比进行混合,制备分散介质使用N-甲基-2吡咯烷酮(NMP)的正极复合材料浆料。接着,将该正极复合材料浆料涂布于由铝箔形成的正极集电体的两面,将涂膜干燥并压缩后,切割成规定的电极尺寸,制作在正极集电体的两面形成有正极复合材料层的正极。

[0069] [负极的制作]

[0070] 作为负极活性物质,使用将石墨与 SiO_x ($x=1.0$)所示的含Si化合物以94:6的质量比混合而得到的物质。将该负极活性物质、丁苯橡胶(SBR)的分散体和羧甲基纤维素钠(CMC-Na)以98:1:1的固体成分质量比进行混合,制备使用水作为分散介质的负极复合材料浆料。接着,将该负极复合材料浆料涂布于由铜箔形成的负极集电体的两面,将涂膜干燥并压缩后,切割成规定的电极尺寸,制作在负极集电体的两面形成有负极复合材料层的负极。

[0071] [非水电解质的制备]

[0072] 将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)以20:5:75的体积比进行混合。在该混合溶剂中以浓度达到1.2mol/L的方式溶解 LiPF_6 ,制备非水电解质。

[0073] [电池的制作]

[0074] 分别在上述正极上安装铝引线,且在上述负极上安装镍引线,隔着聚乙烯制的分隔件将正极和负极卷绕成漩涡状,由此制作卷绕型的电极体。将该电极体容纳至外径18.2mm、高度65mm的有底圆筒形状的电池壳体主体中,注入上述非水电解液后,利用垫片和封口体来封堵电池壳体主体的开口部,制作圆筒形的非水电解质二次电池。

[0075] <实施例2>

[0076] 在正极活性物质的制作中,使用硫酸镁(按照Mg元素换算为0.10摩尔%)来代替硫酸锆,除此之外,利用与实施例1相同的方法,得到正极活性物质和电池。

[0077] <实施例3>

[0078] 在正极活性物质的制作中,在使用硫酸锆的基础上,还使用氧化钨(按照W元素换算为0.05摩尔%),除此之外,利用与实施例1相同的方法,得到正极活性物质和电池。

[0079] 在追加(1)正极活性物质的制作中,将硫酸锆的添加量设为按照Zr元素换算相对于锂过渡金属复合氧化物的除Li之外的金属元素的总摩尔数为0.10摩尔%,除此之外,利用与实施例1相同的方法,得到正极活性物质和电池。

[0080] 在追加(2)正极活性物质的制作中,在使用氧化锆(0.10摩尔%)的基础上,还使用

硫酸锂(0.10摩尔%),除此之外,利用与比较例2相同的方法,得到正极活性物质和电池。

[0081] <比较例1>

[0082] 在正极活性物质的制作中,未添加硫酸锆,除此之外,利用与实施例1相同的方法,得到正极活性物质和电池。

[0083] <比较例2>

[0084] 在正极活性物质的制作中,使用氧化锆来代替硫酸锆,除此之外,利用与实施例1相同的方法,得到正极活性物质和电池。

[0085] <比较例3>

[0086] 在正极活性物质的制作中,不对烧成物进行水洗,除此之外,利用与比较例1相同的方法,得到正极活性物质。此时,正极复合材料浆料发生凝胶化,无法形成能够实施循环试验的正极复合材料层。

[0087] <比较例4>

[0088] 在正极活性物质的制作中,不对烧成物进行水洗,除此之外,利用与实施例1相同的方法,得到正极活性物质。此时,正极复合材料浆料发生凝胶化,无法形成能够实施循环试验的正极复合材料层。

[0089] <比较例5>

[0090] 在正极活性物质的制作中,使用氧化钨来代替硫酸镁,除此之外,利用与实施例2相同的方法,得到正极活性物质和电池。

[0091] <比较例6>

[0092] 在正极活性物质的制作中,在使用氧化钨(0.05摩尔%)的基础上,还使用氧化锆(0.05摩尔%),除此之外,利用与比较例5相同的方法,得到正极活性物质和电池。

[0093] <参考例1>

[0094] 在正极活性物质的制作中,在烧成时添加氧化锆,除此之外,利用与比较例2相同的方法,得到正极活性物质和电池。

[0095] <参考例2>

[0096] 在正极活性物质的制作中,使用硫酸锆来代替氧化锆,除此之外,利用与参考例1相同的方法,得到正极活性物质和电池。

[0097] <参考例3>

[0098] 在正极活性物质的制作中,使用氧化镁来代替氧化锆,除此之外,利用与参考例1相同的方法,得到正极活性物质和电池。

[0099] <参考例4>

[0100] 在正极活性物质的制作中,使用硫酸镁来代替氧化锆,除此之外,利用与参考例1相同的方法,得到正极活性物质和电池。

[0101] <参考例5>

[0102] 在正极活性物质的制作中,将硫酸镁的添加量变更为0.10摩尔%,除此之外,利用与参考例4相同的方法,得到正极活性物质和电池。

[0103] [循环特性(容量维持率)的评价]

[0104] 将实施例和比较例(不包括比较例3、4)的各电池在45°C下以0.3It的恒定电流充电至电池电压达到4.2V后,以4.2V的恒定电压充电至电流达到终止电流的70mA为止。其后,

以0.5It的恒定电流进行放电,直至电池电压达到2.5V为止。将该充放电循环反复300次循环,求出第300次循环的放电容量相对于第1次循环的放电容量的比率(容量维持率)。以将比较例1的电池的容量维持率设为100的相对值的形式,将各电池的容量维持率示于表1。

[0105] [表1]

[0106]

	添加物	添加量 (mol%)	添加方法	S溶出量 (mmol)	M溶出量 (mmol)	容量维持率 (-)
实施例1	Zr(SO ₄) ₂	0.05	水洗后	0.0040	0.00134	108
追加(1)	Zr(SO ₄) ₂	0.10	水洗后	0.0078	0.00265	107
实施例2	MgSO ₄	0.10	水洗后	0.0042	0.00270	107
实施例3	Zr(SO ₄) ₂ + WO ₃	0.05+ 0.05	水洗后	0.0038	0.00137	110
比较例1	-	-	-	0.0011	-	100
比较例2	ZrO ₂	0.05	水洗后	0.0014	0	100
比较例3	-	-	-	0.0019	-	无法测定
比较例4	Zr(SO ₄) ₂	0.05	烧成后 (未水洗)	0.0018	0.00135	无法测定
比较例5	WO ₃	0.10	水洗后	0.0012	0.0010	100
比较例6	ZrO ₂ + WO ₃	0.05+ 0.05	水洗后	0.0014	0.0005	100
追加(2)	ZrO ₂ + Li ₂ SO ₄	0.10+ 0.10	水洗后	0.0019	0	95
参考例1	ZrO ₂	0.05	烧成时	0.0012	0	-
参考例2	Zr(SO ₄) ₂	0.05	烧成时	0.0011	0.00128	-
参考例3	MgO	0.05	烧成时	0.0010	0.0013	-
参考例4	MgSO ₄	0.05	烧成时	0.0013	0.0015	-
参考例5	MgSO ₄	0.10	烧成时	0.0012	0.0025	-

[0107] 由表1所示结果可以明确:与比较例的电池相比,实施例的电池均是循环试验后的容量维持率高,循环特性优异。比较例和参考例的电池中,上述滤液中所含的S小于0.002mmol,尤其在复合氧化物的烧成时,添加了硫酸锆等的参考例的电池中的该S的溶出量少。上述滤液所含的S为0.002mmol以上时,能够形成优质的正极复合材料层,且电池的循环特性特异性地提高。

[0108] <比较例7>

[0109] 利用下述方法来制作正极活性物质,除此之外,利用与实施例1相同的方法,得到正极活性物质和电池。

[0110] [正极活性物质的制作]

[0111] 将通过共沉淀法而得到的镍钴铝锰复合氢氧化物进行氧化焙烧,合成Ni_{0.92}Co_{0.02}Al_{0.01}Mn_{0.05}O₂所示的复合氧化物。将该复合氧化物与氢氧化锂以复合氧化物中的金属元素与氢氧化锂中的Li的摩尔比达到1:1.02的方式进行混合,将该混合物在氧气气流下以745°C烧成6小时后,对烧成物进行解碎、分级,得到D50为12μm的锂过渡金属复合氧化物。锂过渡金属复合氧化物是一次颗粒经聚集而成的二次颗粒。将锂过渡金属复合氧化物1250g投入至水1L中进行水洗,并进行固液分离,得到含水率为3~8质量%的复合氧化物的粉末。将该复合氧化物的粉末在真空下以180°C热处理3小时,由此得到正极活性物质。

[0112] <比较例8>

[0113] 在正极活性物质的制作中,将水洗后的锂过渡金属复合氧化物在大气中以150°C热处理30分钟后,在真空下以180°C热处理3小时,除此之外,利用与比较例7相同的方法,得到正极活性物质和电池。

[0114] <比较例9>

[0115] 在正极活性物质的制作中,将水洗后的锂过渡金属复合氧化物在大气中以250°C热处理30分钟后,在真空下以180°C热处理3小时,除此之外,利用与比较例7相同的方法,得到正极活性物质和电池。

[0116] [试验电池单元的制作]

[0117] 将上述正极与由锂金属箔形成的负极以隔着分隔件相互对置的方式进行层叠,对其进行卷绕而制作电极体。接着,将该电极体和上述非水电解质插入至铝制的硬币形外包装体中,得到试验电池单元。

[0118] 针对比较例7~9的各电池,利用上述试验电池单元测定充电容量和反应电阻。将测定结果示于表2。

[0119] [初始放电容量的测定]

[0120] 针对上述试验电池单元,在25°C的温度条件下,以0.7mA进行恒定电流充电,直至电池单元电压达到4.3V为止,其后,以4.3V进行恒定电压充电,直至电流值达到0.07mA为止,求出初始充电容量。

[0121] [反应电阻的测定]

[0122] 使用交流阻抗测定器,测定20kHz~0.01Hz的交流阻抗,由测定数据描绘科尔-科尔图,由10Hz~0.1Hz之间的圆弧大小求出反应电阻。

[0123] [表2]

[0124]

	热处理条件	S 溶出量 (mmol)	M 溶出量 (mmol)	初始充电容量 (mAh/g)	反应电阻 (Ω)
比较例 7	180°C × 3 小时 (真空)	0.0011	--	239.4	60.6
比较例 8	150°C × 30 分钟(大气) + 180°C × 3 小时 (真空)	0.0011	-	238.3	74.5
比较例 9	250°C × 30 分钟(大气) + 180°C × 3 小时 (真空)	0.0014	-	238.2	132.9

[0125] 如表2所示那样,若在大气中进行正极活性物质的水洗后的热处理(干燥)(比较例8、9),则与在真空中进行热处理的情况(比较例7)相比,初始容量降低,反应电阻上升。可以认为:若在氧气气氛下进行热处理,则发生阳离子混排,初始容量降低。

- [0126] 附图标记说明
- [0127] 10 非水电解质二次电池
- [0128] 11 正极
- [0129] 12 负极
- [0130] 13 分隔件
- [0131] 14 电极体
- [0132] 15 电池壳体
- [0133] 16 外包装罐
- [0134] 17 封口体
- [0135] 18、19 绝缘板
- [0136] 20 正极引线
- [0137] 21 负极引线
- [0138] 22 凹槽部
- [0139] 23 底板
- [0140] 24 下阀塞
- [0141] 25 绝缘部件
- [0142] 26 上阀塞
- [0143] 27 盖体
- [0144] 28 垫片

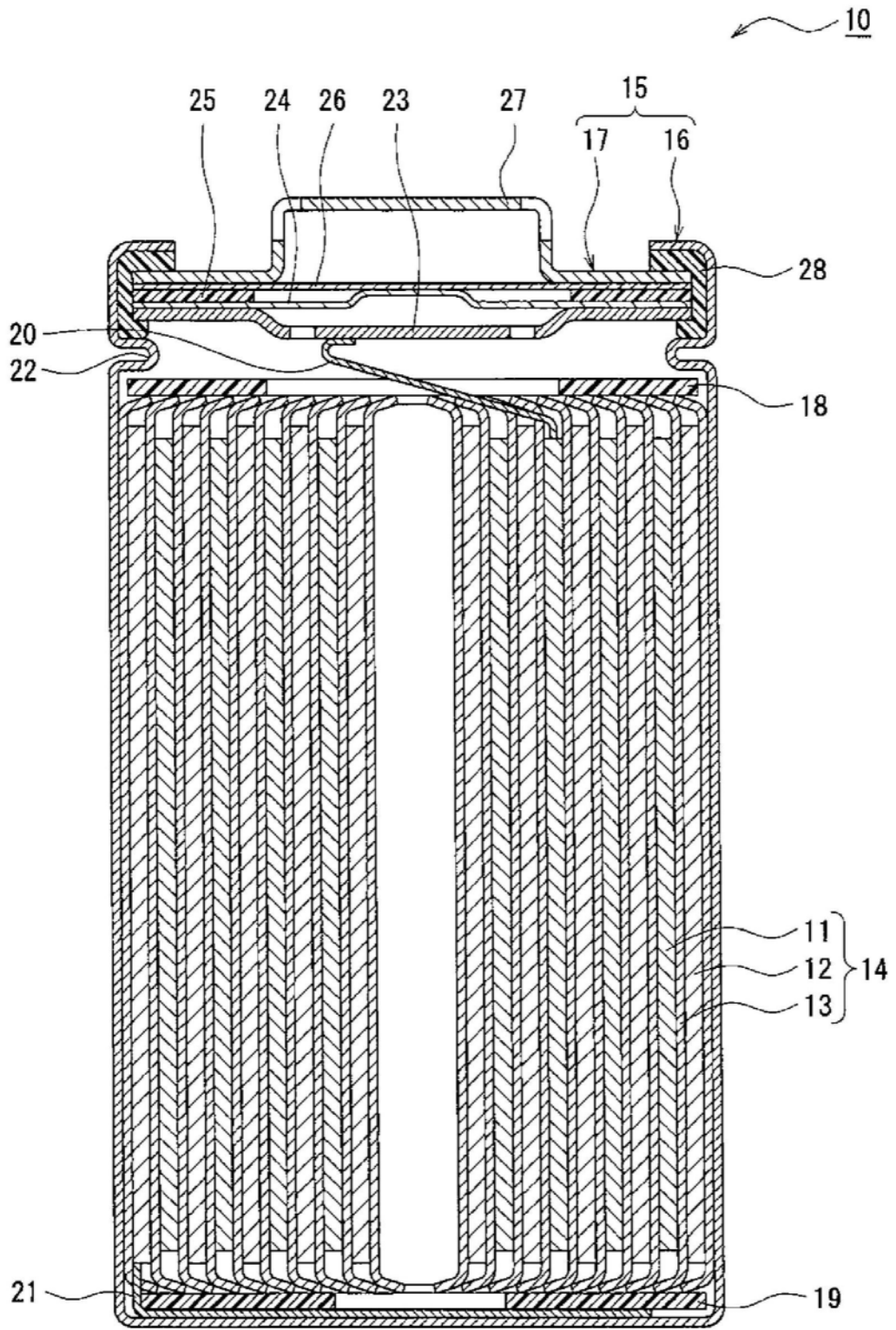


图1