



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118648136 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 13

(21) 申请号 202380020459.5

(22) 申请日 2023.01.27

(30) 优先权数据

2022-017263 2022.02.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/002566 2023.01.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/149363 JA 2023.08.10

(71) 申请人 株式会社钟化

地址 日本

(72) 发明人 今泉纯一 菊池刚 今崎充康

(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 韩平

(51) Int.Cl.

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

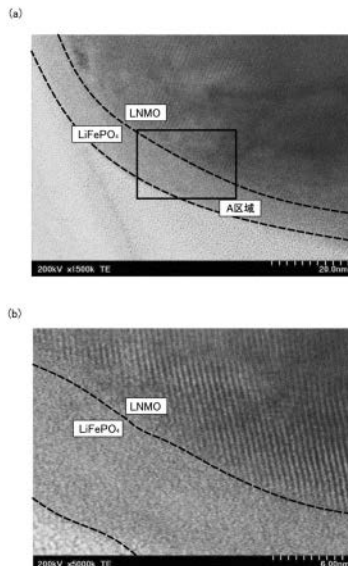
权利要求书2页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

正极复合活性物质及正极复合活性物质的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种正极复合活性物质及正极复合活性物质的制造方法,该正极复合活性物质与以往相比具备均匀的覆盖层,能够抑制因非水电解液的分解而引起的气体的产生。该正极复合活性物质具有氧化物活性物质和覆盖氧化物活性物质的表面的覆盖层,氧化物活性物质由尖晶石型的晶体结构的锂锰系氧化物构成,覆盖层由式(1)所示的磷酸盐系化合物构成,覆盖层的厚度为5nm以上且20nm以下。 $\text{Li}_a\text{A}_b\text{D}_c\text{PO}_4 \cdots$ (1) (式(1)中,a、b、c满足 $0.9 < a < 1.1, 0 < b \leq 1, 0 \leq c < 1, 0.9 < b+c < 1.1$,A为选自自由Co、Mn、Ni、Fe、Cu及Cr组成的组中的至少1种,D为选自自由Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc及Y组成的组中的至少1种。



1. 一种正极复合活性物质,其构成以非水电解液为电解质的锂离子二次电池的正极的一部分,

所述正极复合活性物质具有氧化物活性物质和覆盖所述氧化物活性物质的表面的覆盖层,

所述氧化物活性物质由具有尖晶石型的晶体结构的锂锰系氧化物构成,

所述覆盖层由下述的式(1)所示的磷酸盐系化合物构成,

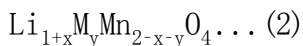
所述覆盖层的厚度为5nm以上且20nm以下,



所述式(1)中,a、b、c满足 $0.9 < a < 1.1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0.9 < b+c < 1.1$,A为选自由Co、Mn、Ni、Fe、Cu及Cr组成的组中的至少1种,D为选自由Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc及Y组成的组中的至少1种。

2. 根据权利要求1所述的正极复合活性物质,其中,所述覆盖层在从与所述氧化物活性物质的界面起2nm的范围内为非晶质。

3. 根据权利要求1或2所述的正极复合活性物质,其中,所述氧化物活性物质为下述式(2)所示的化合物,



所述式(2)中,x、y分别满足 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.8$,M为选自由Al、Mg、Zn、Ni、Co、Fe、Ti、Cu及Cr组成的组中的至少1种。

4. 一种正极复合活性物质的制造方法,所述正极复合活性物质构成以非水电解液为电解质的锂离子二次电池的正极的一部分,并且具有氧化物活性物质和覆盖所述氧化物活性物质的表面的覆盖层,

所述正极复合活性物质的制造方法包括:

微粒流体形成工序,使磷酸盐系化合物颗粒分散于分散溶剂中,形成微粒流体;

磨碎物形成工序,使所述微粒流体在氧化物活性物质中磨碎而形成磨碎物;以及

去除工序,对所述磨碎物进行热处理,去除所述分散溶剂,形成所述覆盖层,

所述磷酸盐系化合物颗粒具有所述覆盖层的厚度以上的平均粒径,且由下述式(1)所示的磷酸盐系化合物构成,



所述式(1)中,a、b、c满足 $0.9 < a < 1.1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0.9 < b+c < 1.1$,A为选自由Co、Mn、Ni、Fe、Cu及Cr组成的组中的至少1种,D为选自由Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc及Y组成的组中的至少1种。

5. 根据权利要求4所述的正极复合活性物质的制造方法,其包括:在所述微粒流体形成工序前将具有橄榄石型的晶体结构的磷酸盐系化合物粉碎,形成所述磷酸盐系化合物颗粒的粉碎工序。

6. 根据权利要求4或5所述的正极复合活性物质的制造方法,其中,所述磷酸盐系化合物颗粒的平均粒径为30nm以上且500nm以下。

7. 根据权利要求4~6中任一项所述的正极复合活性物质的制造方法,其中,所述覆盖层的厚度为5nm以上且20nm以下。

8. 根据权利要求4~7中任一项所述的正极复合活性物质的制造方法,其中,在所述去

除工序中,将所述磨碎物在100°C以上且500°C以下的温度下进行热处理,去除所述分散溶剂。

正极复合活性物质及正极复合活性物质的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种正极复合活性物质及正极复合活性物质的制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来,锂离子二次电池作为电动汽车的车载用电源等的用途受到关注,要求进一步的高能量密度化。

[0003] 作为锂离子二次电池的正极活性物质,例如有锂镍锰氧化物(Lithium Nickel Manganese Oxide)(以下也称为LNMO)(例如,专利文献1)。

[0004] LNMO的工作电压以锂的析出电位基准计为4.7V,与以往作为正极活性物质材料使用的锂嵌入材料(例如钴酸锂为4V)相比较,期待面向高能量密度化。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2021-051987号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第2020/049843号

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 然而,LNMO的工作电压高,且在氧化气氛下进行反应,因此存在非水电解液的一部分分解而产生气体的问题。

[0011] 因此,在专利文献2中,通过在LNMO的表面覆盖LATP,LNMO不会直接暴露于非水电解液,从而能够抑制气体的产生量。

[0012] 然而,对专利文献2的二次电池进行了研究,结果存在如下问题:在形成覆盖层时,纳米颗粒在LNMO的表面上聚集而形成覆盖层,因此在局部产生厚度不同的部分,难以稳定地形成均匀的覆盖层。

[0013] 因此,本发明的目的在于:提供一种正极复合活性物质及正极复合活性物质的制造方法,所述正极复合活性物质与以往相比具备均匀的覆盖层,且能够抑制由非水电解液的分解而引起的气体的产生。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 用于解决上述课题的本发明的一个方式是一种正极复合活性物质,其构成以非水电解液为电解质的锂离子二次电池的正极的一部分,所述正极复合活性物质具有氧化物活性物质和覆盖前述氧化物活性物质的表面的覆盖层,前述氧化物活性物质由具有尖晶石型的晶体结构的锂锰系氧化物构成,前述覆盖层由下述的式(1)所示的磷酸盐系化合物构成,前述覆盖层的厚度为5nm以上且20nm以下。

[0016] $\text{Li}_a\text{A}_b\text{D}_c\text{PO}_4 \dots (1)$

[0017] (前述式(1)中,a、b、c满足 $0.9 < a < 1.1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0.9 < b+c < 1.1$,A为选自Co、Mn、Ni、Fe、Cu及Cr组成的组中的至少1种,D为选自Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、

In、Si、Ge、Sc及Y组成的组中的至少1种。)

[0018] 此处,“覆盖层的厚度”例如可以通过利用透射型电子显微镜(TEM)、扫描型电子显微镜(SEM)等显微镜直接观察,对距离10nm以上的特定的3点以上的测定点处的厚度进行算术平均而求出。

[0019] 根据本方式,由满足上述的式(1)的磷酸盐系化合物构成的覆盖层覆盖由具有尖晶石型的晶体结构的锂锰系氧化物构成的氧化物活性物质的表面。其结果,与以往相比,能够抑制氧化物活性物质与非水电解液接触,也能够缓和表面的介电极化,因此能够抑制由非水电解液被分解而引起的气体的产生。

[0020] 根据本方式,由于具备由满足上述式(1)的磷酸盐系化合物构成的覆盖层,因此与以往相比,覆盖层容易成为均匀的层。

[0021] 根据本方式,即使覆盖层的厚度薄,也能够抑制气体的产生,能够抑制由磷酸盐系化合物引起的电阻损失。

[0022] 优选的方式中,前述覆盖层在从与前述氧化物活性物质的界面起2nm的范围为非晶质。

[0023] 这里所说的“非晶质”是指在用透射型电子显微镜放大50万倍进行观察时看不到规则地排列的晶格条纹的状态。

[0024] 根据本方式,由于覆盖层的与氧化物活性物质的界面附近为非晶质,因此能够减小氧化物活性物质与覆盖层之间的界面电阻。

[0025] 优选方式中,前述氧化物活性物质为下述式(2)所示的化合物。

[0026] $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4 \dots (2)$

[0027] 前述式(2)中,x、y分别满足 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.8$,M为选自由Al、Mg、Zn、Ni、Co、Fe、Ti、Cu及Cr组成的组中的至少1种。

[0028] 本发明的一个方式是一种正极复合活性物质的制造方法,所述正极复合活性物质构成以非水电解液为电解质的锂离子二次电池的正极的一部分,并且具有氧化物活性物质和覆盖前述氧化物活性物质的表面的覆盖层,前述正极复合活性物质的制造方法包括:微粒流体形成工序,使磷酸盐系化合物颗粒分散于分散溶剂中,形成微粒流体;磨碎物形成工序,使前述微粒流体在氧化物活性物质中磨碎而形成磨碎物;以及去除工序,对前述磨碎物进行热处理,去除前述分散溶剂,形成前述覆盖层,前述磷酸盐系化合物颗粒具有前述覆盖层的厚度以上的平均粒径,且由下述式(1)所示的磷酸盐系化合物构成。

[0029] $\text{Li}_a\text{A}_b\text{D}_c\text{PO}_4 \dots (1)$

[0030] (前述式(1)中,a、b、c满足 $0.9 < a < 1.1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0.9 < b+c < 1.1$,A为选自由Co、Mn、Ni、Fe、Cu及Cr组成的组中的至少1种,D为选自由Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc及Y组成的组中的至少1种。)

[0031] 这里所说的“平均粒径”表示算术平均粒径,可以通过各种方法求出。例如,“平均粒径”可以通过透射型电子显微镜(TEM)、扫描型电子显微镜(SEM)等显微镜直接观察并通过算术平均直径求出,可以通过比表面积测量法(BET法)由比表面积计算而求出,也可以通过X射线衍射法(XRD)、动态光散射法(DLS)、激光衍射/散射法(LD)等进行测量而求出。以下同样。

[0032] 根据本方式,能够制造一种正极复合活性物质,其能够在氧化物活性物质的表面

形成优质且薄的覆盖层、与以往相比能够抑制由非水电解液的分解引起的气体的产生。

[0033] 优选方式包括下述粉碎工序：在前述微粒流体形成工序前将具有橄榄石型的晶体结构的磷酸盐类化合物粉碎，形成前述磷酸盐系化合物颗粒。

[0034] 根据本方式，容易使磷酸盐系化合物颗粒为非晶质。

[0035] 优选的方式中，前述磷酸盐系化合物颗粒的平均粒径为30nm以上且500nm以下。

[0036] 优选的方式中，前述覆盖层的厚度为5nm以上且20nm以下。

[0037] 优选的方式中，将前述磨碎物在100°C以上且500°C以下的温度下进行热处理，去除前述分散溶剂。

[0038] 发明的效果

[0039] 根据本发明的正极复合活性物质，与以往相比具备均匀的覆盖层，能够抑制由非水电解液的分解而引起的气体的产生。

[0040] 根据本发明的正极复合活性物质的制造方法，能够在氧化物活性物质的表面形成优质且薄的覆盖层，与以往相比，能够制造能够抑制由非水电解液的分解引起的气体的产生的正极复合活性物质。

附图说明

[0041] 图1是概念性地表示本发明的第一实施方式的锂离子二次电池的截面图。

[0042] 图2是本发明的实施例1的扫描透射型电子显微镜图像，(a)表示氧化物活性物质与覆盖层的界面附近，(b)表示将(a)的A区域放大的图。

[0043] 图3是本发明的比较例1的扫描透射型电子显微镜图像。

具体实施方式

[0044] 以下，对本发明的实施方式进行详细说明。

[0045] 如图1所示，本发明的第一实施方式的锂离子二次电池1具备正极2、负极3、非水电解液5和分隔件6，在正极2和负极3连接有外部负载7。

[0046] 正极2在正极集电体10上层叠有正极复合活性物质层11，是锂离子能够嵌入/脱嵌的嵌入电极。

[0047] 正极复合活性物质层11具有正极复合活性物质20、导电助剂和粘结剂。

[0048] 负极3在负极集电体12上层叠有负极活性物质层13，是锂离子能够嵌入/脱嵌的嵌入电极。

[0049] 负极活性物质层13具有负极活性物质21、导电助剂和粘结剂。

[0050] 正极复合活性物质20是在氧化物活性物质30的表面覆盖有覆盖层31的覆盖正极活性物质。

[0051] <氧化物活性物质30>

[0052] 氧化物活性物质30为锂离子传导性活性物质，锂的脱嵌及嵌入的平均电位相对于Li的析出电位(也表示为 $v_{s. Li^+ / Li}$)优选为4.5V以上且5.0V以下。即，氧化物活性物质30优选以单质的锂金属基准计的工作电位为4.5V以上且5.0V以下。

[0053] 锂离子嵌入/脱嵌反应的电位(以下也称为电压)($v_{s. Li^+ / Li}$)例如可以通过测定使用了氧化物活性物质30的工作电极、以锂金属为对电极的半电池的充放电特性并读取平

台开始时以及结束时的电压值来求出。在平台为2处以上的情况下,最低电压值的平台为4.5V(vs. Li^+/Li)以上即可,最高电压值的平台为5.0V(vs. Li^+/Li)以下即可。

[0054] 氧化物活性物质30没有特别限定,优选为下述式(1)所示的尖晶石型的锂锰系氧化物。



[0056] 前述式(1)中, x 、 y 分别满足 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.8$,M为选自由Al、Mg、Zn、Ni、Co、Fe、Ti、Cu及Cr组成的组中的至少1种。

[0057] 上述式(1)中,优选M为Ni的Ni取代锂锰化合物(LNMO),特别是 $x=0$ 、 $y=0.5$ 、 $M=\text{Ni}$ 、即 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 由于充放电循环的稳定性效果高,因此特别优选。

[0058] 氧化物活性物质30的粒径没有特别限定,但中值粒径 d_{50} 优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $20\mu\text{m}$ 以上。

[0059] 若为该范围,则能够确保与覆盖层31的粒径之差,覆盖层31的覆盖变得容易。

[0060] 另外,氧化物活性物质30的中值粒径 d_{50} 优选为 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $80\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $50\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $30\mu\text{m}$ 以下。

[0061] <覆盖层31>

[0062] 覆盖层31由含有磷作为元素的锂离子传导性氧化物构成,优选由单独作为正极活性物质发挥功能的嵌入材料构成。

[0063] 本实施方式的覆盖层31中使用的锂离子传导性氧化物是下述式(1)所示的磷酸锂系的锂离子传导性氧化物。



[0065] (前述式(1)中, a 、 b 、 c 满足 $0.9 < a < 1.1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0.9 < b+c < 1.1$,A为选自由Co、Mn、Ni、Fe、Cu及Cr组成的组中的至少1种,D为选自由Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc及Y组成的组中的至少1种。)

[0066] 构成覆盖层31的锂离子传导性氧化物优选使用X射线小角散射法算出的平均粒径为 30nm 以上且 500nm 以下。

[0067] 在将构成覆盖层31的锂离子传导性氧化物的平均粒径设为1时,氧化物活性物质30的中值粒径 d_{50} 优选为100以上且10000以下,更优选为300以上且5000以下,进一步优选为500以上且2000以下,特别优选为1000以下。

[0068] 若为该范围,则与锂离子传导性氧化物彼此的聚集、氧化物活性物质30和锂离子传导性氧化物的聚集体的生成相比,锂离子传导性氧化物对氧化物活性物质30的覆盖占支配性,锂离子传导性氧化物能够容易地覆盖氧化物活性物质30的表面,形成覆盖层31。

[0069] 相对于100质量份的氧化物活性物质30,覆盖层31优选为0.5质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为2质量份以上。

[0070] 另外,相对于100质量份的氧化物活性物质30,覆盖层31优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下,进一步优选为4质量份以下。

[0071] 覆盖层31构成致密地覆盖了氧化物活性物质30的表面形状的连续的层。

[0072] 覆盖层31的厚度比锂离子传导性氧化物的平均粒径薄,优选为 20nm 以下,更优选为 15nm 以下。

[0073] 覆盖层31的厚度优选为 5nm 以上。

- [0074] 若为该范围,则能够抑制覆盖层31中的电阻损耗,并且能够抑制气体的产生量。
- [0075] 从减小氧化物活性物质30与覆盖层31之间的界面电阻的观点出发,覆盖层31优选在从与氧化物活性物质30的界面起2nm的范围内为非晶质。
- [0076] 覆盖层31优选90%以上的区域为非晶质,优选95%以上的区域为非晶质。
- [0077] <负极活性物质21>
- [0078] 从不易发生锂析出、安全性提高的观点出发,负极活性物质21优选使用钛酸锂。
- [0079] 对于负极活性物质21,在钛酸锂中,从锂离子的嵌入/脱嵌的反应中的活性物质的膨胀收缩小的方面出发,特别优选为尖晶石结构的钛酸锂。
- [0080] 钛酸锂中例如可以含有微量的Nb等除锂、钛以外的元素。
- [0081] <导电助剂>
- [0082] 作为导电助剂,没有特别限定,优选为碳材料。
- [0083] 碳材料优选为选自天然石墨、人造石墨、气相生长碳纤维、碳纳米管、乙炔黑、科琴黑及炉黑中的至少1种。
- [0084] 相对于100重量份的正极复合活性物质20,正极2中所含的导电助剂的量优选为1重量份以上且30重量份以下。
- [0085] 相对于100重量份的负极活性物质21,负极3中所含的导电助剂的量优选为1重量份以上且30重量份以下。
- [0086] 若为上述范围,则能够确保电极2、电极3的导电性,并且维持与粘结剂的粘接性,能够充分地得到与集电体10、12的粘接性。
- [0087] <粘结剂>
- [0088] 粘结剂没有特别限定,对于正极2和负极3中的任意一者,均可以使用例如选自由聚偏氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、苯乙烯-丁二烯橡胶、聚酰亚胺及它们的衍生物组成的组中的至少1种。
- [0089] 从正极2和负极3的制作容易性出发,粘结剂优选溶解或分散于非水溶剂或水中。
- [0090] 非水溶剂没有特别限定,例如可以举出N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲乙酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、及四氢呋喃等。也可以在它们中加入分散剂、增稠剂。
- [0091] 相对于100重量份的正极复合活性物质20,正极2中所含的粘结剂的量优选为1重量份以上且30重量份以下。
- [0092] 相对于100重量份的负极活性物质21,负极3中所含的粘结剂的量优选为1重量份以上且30重量份以下。
- [0093] 若为上述范围,则能够维持活性物质20、21与导电助剂的粘接性,充分地得到与集电体10、12的粘接性。
- [0094] <集电体10、12>
- [0095] 集电体10、12没有特别限定,从在正极反应气氛下和负极反应气氛下稳定的方面出发,优选为铝或铝合金,更优选为以JIS标准1030、1050、1085、1N90、1N99等为代表的高纯度铝。
- [0096] 集电体10、12也可以使用在除铝以外的金属(铜、SUS、镍、钛、及它们的合金)的表面覆盖有在正极2及负极3的电位下不反应的金属的集电体。

[0097] <非水电解液5>

[0098] 非水电解液5没有特别限定,可以使用使溶质溶解于非水溶剂而成的非水电解液、将使溶质溶解于非水溶剂而成的非水电解液浸渗于高分子而得到的凝胶电解质等。

[0099] 作为非水溶剂,优选包含环状的非质子性溶剂和/或链状的非质子性溶剂。

[0100] 作为环状的非质子性溶剂,可例示环状碳酸酯、环状酯、环状砜及环状醚等。

[0101] 作为链状的非质子性溶剂,可以使用链状碳酸酯、链状羧酸酯、链状醚及乙腈等通常用作非水电解质的溶剂的溶剂。

[0102] 更具体而言,作为非质子性溶剂,可以使用碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、环丁砜、二氧戊环、丙酸甲酯等。

[0103] 这些溶剂可以使用一种,也可以混合使用两种以上,但从后述的溶质的溶解容易度、锂离子的传导性的高度出发,优选使用混合了两种以上的溶剂。

[0104] 在混合2种以上作为非质子性溶剂的情况下,从高温时的稳定性高,且低温时的锂传导性高的方面出发,优选为碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯及碳酸甲丙酯所例示的链状碳酸酯中的1种以上与碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯及 γ -丁内酯所例示的环状化合物中的1种以上的混合。

[0105] 碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯及碳酸二乙酯所例示的链状碳酸酯中的1种以上与碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯所例示的环状碳酸酯中的1种以上的混合是特别优选的。

[0106] 非水电解液5中使用的溶质没有特别限定,例如, LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiBOB (二草酸硼酸锂(Lithium Bis(Oxallato) Borate))、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 等容易溶解于溶剂,因此优选。

[0107] 非水电解液5还可以添加2,4,6,8-四乙烯基-2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷(4VC4S)等含乙烯基的环状硅氧烷作为添加剂。

[0108] 非水电解液5可以预先包含于正极2、负极3及分隔件6,也可以将在正极2侧与负极3侧之间配置有分隔件6的物体卷绕或层叠后添加。

[0109] <分隔件6>

[0110] 分隔件6设置于正极2与负极3之间,只要是绝缘性且能够包含非水电解液5的结构即可。

[0111] 分隔件6例如可以举出尼龙、纤维素、聚砜、聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、以及将它们2种以上复合而成的材料的织布、非织造布、微多孔膜等。

[0112] 分隔件6可以包含各种增塑剂、抗氧化剂、阻燃剂,也可以被金属氧化物等覆盖。

[0113] 接着,对本实施方式的锂离子二次电池1的制造方法进行说明。

[0114] 本实施方式的锂离子二次电池1的制造方法主要由以下工序构成:形成正极复合活性物质20的活性物质形成工序;形成正极2的正极形成工序;形成负极3的负极形成工序;及将正极2、负极3和非水电解液5组装的二次电池组装工序,负极形成工序和二次电池组装工序与以往的工序相同,因此省略说明。

[0115] 在活性物质形成工序中,首先通过球磨机等粉碎装置将锂离子传导性氧化物粉碎,形成锂离子传导性氧化物颗粒(粉碎工序)。

[0116] 此时,锂离子传导性氧化物是与上述覆盖层31同样的包含磷的锂离子传导性氧化物,能够从与上述覆盖层31同样的材料中选择。

[0117] 此时,粉碎工序前的锂离子传导性氧化物为具有橄榄石型的晶体结构的磷酸盐系化合物颗粒,粉碎后的锂离子传导性氧化物颗粒的晶体结构被部分破坏,全部或部分成为无定形(非晶质)。

[0118] 在本实施方式中,在通过X射线衍射(XRD)法对锂离子传导性氧化物颗粒进行测定时,在粉碎前出现的锂离子传导性氧化物颗粒的固有的结晶峰成为通过光晕图案确认不到的状态。

[0119] 此时,锂离子传导性氧化物颗粒的BET比表面积优选为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0120] 锂离子传导性氧化物颗粒的BET比表面积换算直径(dBET)优选为30nm以上,更优选为50nm以上。

[0121] 另外,锂离子传导性氧化物颗粒的BET比表面积换算直径(dBET)优选为500nm以下,更优选为450nm以下。

[0122] 若为这些范围,则能够均匀地覆盖氧化物活性物质30的表面,能够形成致密的覆盖层31。

[0123] 需要说明的是,BET比表面积换算直径(dBET)是按照JIS Z8830(2013)中规定的方法,通过氮吸附法单点法求出氮吸附BET比表面积,通过 $\text{dBET} = 6 / (\text{密度} \times \text{BET比表面积})$ 的式子求出的粒径。

[0124] 接着,在粉碎工序中进行粉碎,使微粒化后的锂离子传导性氧化物颗粒(磷酸盐系化合物颗粒)分散于分散溶剂中,形成微粒流体(微粒流体形成工序)。

[0125] 此时使用的分散溶剂优选为一种或多种醇溶液,从挥发性、安全性的观点出发,更优选为乙醇。

[0126] 此时形成的微粒流体是透明且溶胶状态的透明溶胶,是具有流动性的电解质溶胶。

[0127] 接着,通过对构成氧化物活性物质30和/或覆盖层31的锂离子传导性氧化物赋予剪切力、压缩力、碰撞力和离心力中的至少1种能量并且使氧化物活性物质30与微粒流体内的锂离子传导性氧化物进行机械接触的机械涂布法,在氧化物活性物质30的表面形成覆盖层31。

[0128] 在本实施方式中,通过磨碎式磨机等磨碎装置,使微粒流体在氧化物活性物质30中磨碎,形成磨碎物(磨碎物形成工序)。

[0129] 此时的磨碎装置中的处理温度优选为 5°C 以上,更优选为 8°C 以上,进一步优选为 10°C 以上。

[0130] 此时的磨碎装置中的处理温度优选为 120°C 以下,更优选为 100°C 以下,进一步优选为 80°C 以下,更进一步优选为 70°C 以下,特别优选为 50°C 以下。

[0131] 此时的磨碎装置中的处理时间优选为5分钟以上,更优选为10分钟以上。

[0132] 此时的磨碎装置中的处理时间优选为90分钟以下,更优选为60分钟以下。

[0133] 此时的磨碎装置中的气氛优选在非活性气体气氛下或空气气氛下。

[0134] 接着,对磨碎物进行热处理,从磨碎物中去除分散溶剂,形成正极复合活性物质20(去除工序)。

[0135] 此时的热处理温度优选超过50°C,更优选为100°C以上,进一步优选为300°C以上,特别优选为350°C以上。

[0136] 若热处理温度低于50°C,则氧化物活性物质30与覆盖层31的密合性变得不充分,在电池的充放电时存在覆盖层31剥离、导致电池的长期可靠性降低的风险。

[0137] 另一方面,若热处理温度变得过高,则有时覆盖层31的晶体结构发生变化,Li离子传导率下降而无法正常进行电池的充放电。因此,热处理温度优选低于600°C,从抑制覆盖层31的结晶化的观点出发,更优选为500°C以下。

[0138] 热处理时间优选为30分钟以上,更优选为1小时以上。热处理时间的上限没有特别限定,但例如为3小时以下。

[0139] 以上是活性物质形成工序。

[0140] 当活性物质形成工序结束时,接着进入正极形成工序。

[0141] 在正极形成工序中,首先,将通过活性物质形成工序得到的正极复合活性物质20与导电助剂和粘结剂混合而制作正极合剂,将正极合剂涂布于正极集电体10(正极涂布工序)。

[0142] 接着,使涂布有正极合剂的正极集电体10干燥而形成正极2(正极干燥工序)。

[0143] 以上为正极形成工序。

[0144] 通过上述的正极形成工序形成的正极2与以往同样,与通过负极形成工序形成的负极3和非水电解液5一起进行组装,完成锂离子二次电池1。

[0145] 根据本实施方式的正极复合活性物质20,由于覆盖层31均匀地覆盖氧化物活性物质30,因此与非水电解液5接触的面积变小,能够抑制气体的产生。另外,即使在非水电解液5、添加剂的一部分分解的情况下,分解物也能够填埋覆盖层31的覆盖的间隙而形成良好的覆膜,因此能够抑制非水电解液5的进一步分解。

[0146] 根据本实施方式的正极复合活性物质20,作为氧化物活性物质30,由具有尖晶石型晶体结构的锂锰系氧化物构成,作为覆盖层31,由可作为正极活性物质使用的磷酸盐系化合物构成。因此,锂离子的嵌入/脱嵌反应容易顺利进行。

[0147] 根据本实施方式的正极复合活性物质20,由于覆盖层31的与氧化物活性物质30的界面附近成为非晶质,因此即使产生与充放电的进行相伴的氧化物活性物质30的体积变化,覆盖层31的非晶质部分也作为缓冲体发挥功能。因此,不易产生覆盖层31的破裂、剥离。

[0148] 根据本实施方式的正极复合活性物质20,使在分散溶剂中分散有锂离子传导性氧化物颗粒的微粒流体在氧化物活性物质30中磨碎,在100°C以上且500°C以下的温度下施加热处理,因此能够在维持非晶质的状态下在氧化物活性物质30的表面形成优质且薄的覆盖层31。

[0149] 上述实施方式只要包含在本发明的技术范围内,就可以在各实施方式之间自由地置换、附加各构成构件。

[0150] 实施例

[0151] 以下,通过实施例对本发明进行具体说明。需要说明的是,本发明并不限于以下的实施例,能够在不变更其主旨的范围内适当变更来实施。

[0152] (实施例1)

[0153] (i) 正极的制作

[0154] 首先,在表面积为 $9.5\text{m}^2/\text{g}$ 、中值粒径为 $1.5\mu\text{m}$ 的磷酸铁锂(LiFePO_4 、以下也称为LFP)粉末中混合规定量的作为溶剂的乙醇,使用直径 0.5mm 的氧化锆球进行3小时行星球磨机处理。用筛子从处理后的混合物中去除氧化锆球,然后在 120°C 下干燥去除乙醇。由此,得到BET值(BET表面积)为 $20\text{m}^2/\text{g} \sim 80\text{m}^2/\text{g}$ 的LFP微粉末。接着,将前述LFP微粉末与乙醇混合,得到固体成分为16.4重量%的、在乙醇中分散有LFP微粉末的浆料(微粒流体)。

[0155] 作为正极的活性物质,使用中值粒径为 $5\mu\text{m}$ 的尖晶石型的镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,以下也称为LNMO)。

[0156] 将LNMO 30g投入到磨碎式磨机(Hosokawa Micron株式会社制、产品名:NOBILTA)中,边以间隙 0.6mm 、转子负载动力 1.5kW 、 2600rpm 旋转,边分两次投入LFP微粉末的乙醇分散浆料,使得LFP微粉末的添加量为 4.5g (相当于 $2.4\text{wt}\%$)。然后,将前述转子转速保持在 $2600\text{rpm} \sim 3000\text{rpm}$ 的范围内,在空气气氛下、在室温下处理10分钟,得到用LFP覆盖了表面的LNMO(以下,也称为表面覆盖LNMO)。将得到的表面覆盖LNMO在 350°C 下热处理1小时,得到正极复合活性物质。

[0157] 制作包含以固体成分浓度计分别为90重量份、6重量份和4重量份的所得正极复合活性物质、作为导电助剂的乙炔黑和作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVdF)的混合物,制作使该混合物分散于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的浆料。需要说明的是,前述粘结剂使用调整为固体成分浓度5重量%的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶液的粘结剂,为了容易进行后述的涂布,进一步加入NMP进行粘度调整。

[0158] 将前述浆料涂覆于 $20\mu\text{m}$ 的铝箔后,在 120°C 的烘箱中干燥。对铝箔的两面实施该操作后,进一步在 170°C 下进行真空干燥,由此制作正极。

[0159] (ii) 负极的制作

[0160] 作为负极活性物质,使用尖晶石型的钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,以下也称为LTO)。制作包含以固体成分浓度计分别为100重量份、5重量份和5重量份的前述LTO、作为导电助剂的乙炔黑和作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVdF)的混合物,制作使该混合物分散于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中的浆料。需要说明的是,粘结剂使用制备成固体成分浓度5重量%的NMP溶液的粘结剂,为了容易进行后述的涂布,进一步加入NMP进行粘度调整。

[0161] 将前述浆料涂覆于 $20\mu\text{m}$ 的铝箔后,在 120°C 的烘箱中干燥。对铝箔的两面实施该操作后,进一步在 170°C 下进行真空干燥,由此制作负极。

[0162] (iii) 锂离子二次电池的制作

[0163] 使用上述(i)和(ii)中制作的正极及负极、以及 $20\mu\text{m}$ 的聚丙烯制的分隔件,按照以下的步骤制作电池。

[0164] 首先,将正极和负极在 80°C 下减压干燥12小时。接着,按照负极/分隔件/正极的顺序使用15片正极、16片负极进行层叠。使最外层均为分隔件。接着,将铝极耳振动熔接于两端的正极和负极。

[0165] 准备作为外壳材料的两片铝层压膜,通过压制形成成为电池部的凹陷和成为气体收集部的凹陷后,加入放入前述电极层叠体。

[0166] 将残留有非水电解质注液用的空间的外周部以 $180^\circ\text{C} \times 7\text{秒}$ 进行热封,使 LiPF_6 以 1mol/L 的比例溶解于将碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、及碳酸甲乙酯以体积基准计为碳酸亚乙酯/碳酸亚丙酯/碳酸甲乙酯=15/15/70的比例混合而成的溶剂中,从未密封部位加入非水

电解质后,边减压边将未密封部位以 $180^{\circ}\text{C} \times 7$ 秒进行热封。

[0167] 将得到的电池以相当于0.2C的电流值进行恒定电流充电直至电池电压达到终止电压3.4V为止,停止充电。然后,在 60°C 的环境下静置24小时后,以相当于0.2C的电流值进行恒定电流放电,在电池电压达到2.5V的时刻停止放电。放电停止后,抽取积存于气体收集部的气体,进行再密封。通过以上的操作,制作评价用的锂离子二次电池。

[0168] (实施例2)

[0169] 在(i)正极的制作中,将LFP微粉末的覆盖量调整为6.9g(相当于3.6wt%),除此以外,与实施例1同样地操作,将其作为实施例2。

[0170] (比较例1)

[0171] 在(i)正极的制作中,作为正极的活性物质,通过以下的方法制备 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (以下也称为LATP)。

[0172] 作为起始原料,混合规定量的 Li_2CO_3 、 AlPO_4 、 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、及作为溶剂的乙醇,使用直径3mm的氧化锆球在150G下进行1小时行星球磨机处理。用筛子从处理后的混合物中去除氧化锆球,然后在 120°C 下干燥去除乙醇。然后,在 800°C 下进行2小时处理,得到LATP粉末。

[0173] 除使用上述的LATP粉末以外,与实施例1同样地操作,将其作为比较例1。

[0174] (比较例2)

[0175] 在(i)正极的制作中,将LATP微粉末的覆盖量调整为6.9g(相当于3.6wt%),除此以外,与比较例1同样地操作,将其作为比较例2。

[0176] (比较例3)

[0177] 在(i)正极的制作中,使用不进行表面覆盖的LNMO,除此以外,与实施例1同样地操作,将其作为比较例3。

[0178] (比较例4)

[0179] 在(i)正极的制作中,将表面覆盖LNMO在 600°C 、1小时的条件下进行热处理,除此以外,与实施例1同样地操作,将其作为比较例4。

[0180] (比较例5)

[0181] 在(i)正极的制作中,将表面覆盖LNMO在 50°C 下热处理1小时,除此以外,与实施例1同样地操作,将其作为比较例5。

[0182] (比较例6)

[0183] 在(i)正极的制作中,在磷酸铁锂粉末中混合规定量的作为溶剂的乙醇,进行0.5小时行星球磨机处理,除此以外,与实施例1同样地操作,将其作为比较例6。

[0184] (比较例7)

[0185] 在(i)正极的制作中,将LFP微粉末分散于乙醇中,边搅拌边添加LNMO使LFP微粉末的重量成为3%,继续搅拌1小时。然后,通过减压去除乙醇后,在 120°C 下加热,进一步去除乙醇,得到用LFP进行了表面覆盖的LNMO。将得到的表面覆盖LNMO在 350°C 下热处理1小时。除了使用该表面覆盖LNMO来制备正极以外,与实施例1同样地操作,将其作为比较例7。

[0186] (气体的产生量测定)

[0187] 关于各实施例1、2及比较例1~7中的循环特性评价前后的锂离子二次电池的气体的产生量的评价,使用阿基米德法、即锂离子二次电池的浮力进行评价。气体的产生量的评

价如下进行。

[0188] 首先,用电子天平测定锂离子二次电池的重量。接着,使用比重计(Alfa Mirage株式会社制、型号:MDS-3000)测定水中的重量,通过取这些重量的差来计算浮力。通过将该浮力除以水的密度($1.0\text{g}/\text{cm}^3$),算出锂离子二次电池的体积。通过将老化后的体积(即,施加电压进行充电后使其放电后的体积)与下述循环特性评价后的体积进行比较,从而算出产生的气体量。将气体的产生量为5ml以下的情况判断为良好。

[0189] (锂离子二次电池的循环特性评价)

[0190] 将各实施例1、2及比较例1~7中制作的锂离子二次电池与充放电装置(HJ1005SD8、北斗电工株式会社制)连接,进行循环运转。在 60°C 的环境下,以相当于1.0C的电流值进行恒定电流充电直至电池电压达到终止电压3.4V为止,停止充电。接着,以相当于1.0C的电流值进行恒定电流放电,在电池电压达到2.5V的时刻停止放电。将其作为1个循环反复进行充放电。将第1次的放电容量设为100时的第500次的放电容量作为放电容量维持率(%)来评价循环特性的稳定性。第500次的放电容量维持率为90%以上记为良好,小于90%记为不良。

[0191] (扫描透射型电子显微镜观察)

[0192] 将正极复合活性物质进行树脂包埋,夹持于硅晶圆后,利用离子铣加工装置(Galtan公司制造、Model 691)进行薄片加工,通过扫描透射型电子显微镜(Hitachi High-Tech株式会社制、HD-2700)对变薄的部分进行观察。

[0193] 将各实施例1、实施例2及比较例1~3的评价结果示于表1,将实施例1及比较例4~7的评价结果示于表2。另外,将实施例1的扫描透射型电子显微镜图像示于图2,将比较例1的扫描透射型电子显微镜图像示于图3。

[0194] [表1]

[0195] 表1

	覆盖层的种类	微粒量 (wt%)	磨碎前的粒径 (nm)	覆盖层的厚度 (nm)	气体产生量 (ml)	循环特性 (容量维持率) (%)	
[0196]	实施例1	LFP	2.4	70	5~15	5	91
	实施例2	LFP	3.6	430	5~20	3	93
	比较例1	LATP	2.4	3	5~15	8	91
	比较例2	LATP	3.6	5	5~10	9	90
	比较例3	—	—	—	—	40	60

[0197] [表2]

[0198] 表2

	覆盖方法	磨碎前的粒径 (nm)	热处理温度 (°C)	气体产生量 (ml)	循环特性 (容量维持率) (%)	
[0199]	实施例1	机械涂布	70	350	5	91
	比较例4	机械涂布	220	600	35	71
	比较例5	机械涂布	260	50	25	87
	比较例6	机械涂布	510	350	28	85
	比较例7	蒸发干固	210	350	34	75

[0200] 如表1所示,使用LFP作为覆盖层的实施例1、2与使用LATP作为覆盖层的比较例1、2相比,容量维持率为相同程度,气体的产生量变小。

[0201] 另外,在使用LATP作为覆盖层的比较例1、2中,与磨碎前的粒径相比,覆盖层的厚度变厚,与此相对,在使用LFP作为覆盖层的实施例1、2中,与磨碎前的粒径相比,覆盖层的厚度变薄。

[0202] 在LNMO上覆盖有LFP的实施例1、2与在LNMO上未覆盖LFP的比较例3相比,气体的产生量少、容量维持率变高。

[0203] 如表1、表2所示,在实施例1、2中,气体的产生量为10ml以下且容量维持率为90%以上,与覆盖有LFP的其他比较例4~7相比,结果气体的产生量少、容量维持率高。

[0204] 在热处理温度为350°C的实施例1中,与热处理温度为600°C的比较例4、热处理温度为50°C的比较例5相比,结果产生气体量少、容量维持率也高。

[0205] 由该结果可知,从抑制气体的产生量和提高容量维持率的观点出发,热处理温度优选为超过50°C且小于600°C的范围,更优选为100°C以上且500°C以下。

[0206] 在实施例1中,与粉碎工序中的粉碎时间短且粒径大的比较例6相比,结果产生气体量少、容量维持率也高。即,在BET表面积大的实施例1中,与BET表面积小的比较例6相比,结果产生气体量少、容量维持率也高。

[0207] 由该结果启示了:通过减小LFP微粉末的粒径的大小、增大表面积,能够减少产生气体量,也能够提高容量维持率。

[0208] 通过机械涂布覆盖了LFP的实施例1与通过蒸发干固覆盖了LFP的比较例7相比,结果产生气体量少、容量维持率也高。

[0209] 由该结果启示了:通过利用机械涂布来覆盖LFP,能够减少产生气体量,能够提高容量维持率。

[0210] 在实施例1中,如图2的(a)所示,在LNMO的表面确认到连续的5nm~15nm的LFP的层。即,实施例1的覆盖层为薄且均匀的层,最大厚度与最小厚度之差为15nm以内。

[0211] LNMO如图2的(b)那样确认到规则的晶格条纹,启示了维持尖晶石型的晶体结构。另一方面,LFP在整体上未确认到晶格条纹,启示了至少在从LNMO的界面起2nm的范围内为非晶质。

[0212] 另外,比较例1的覆盖层如图3那样,是厚度根据位置而不同的不规则的形状,与此相对,实施例1的覆盖层如图2的(a)那样成为薄且均匀的层。

[0213] 由此启示了:通过利用LFP形成覆盖层,能够形成薄且均匀的层。

[0214] 总结上述结果如下。

- [0215] (1) 可知通过在LNMO的表面覆盖LFP,与覆盖LATP的情况相比,能够抑制气体的产生量。
- [0216] (2) 可知通过将LFP磨碎,与磨碎前的LFP的粒径相比,通过磨碎而形成的覆盖层的厚度变薄。
- [0217] (3) 可知通过调整热处理温度,可以期待气体产生量的抑制和容量维持率的提高。
- [0218] (4) 可知通过进行机械涂布法、特别是进行磨碎,可以期待气体产生量的抑制和容量维持率的提高。
- [0219] (5) 可知通过使LFP的与LNMO的界面附近为非晶质,可以期待气体产生量的抑制和容量维持率的提高。
- [0220] (6) 可知即使LFP的厚度为5nm~20nm左右,也能够充分抑制气体的产生量,能够确保充分的容量维持率。
- [0221] (7) 启示了通过使用LFP作为覆盖层,能够形成薄且均匀的层。
- [0222] 附图标记说明
- [0223] 1 锂离子二次电池
- [0224] 2 正极
- [0225] 3 负极
- [0226] 5 非水电解液
- [0227] 10 正极集电体
- [0228] 11 正极复合活性物质层
- [0229] 20 正极复合活性物质
- [0230] 21 负极活性物质
- [0231] 30 氧化物活性物质
- [0232] 31 覆盖层

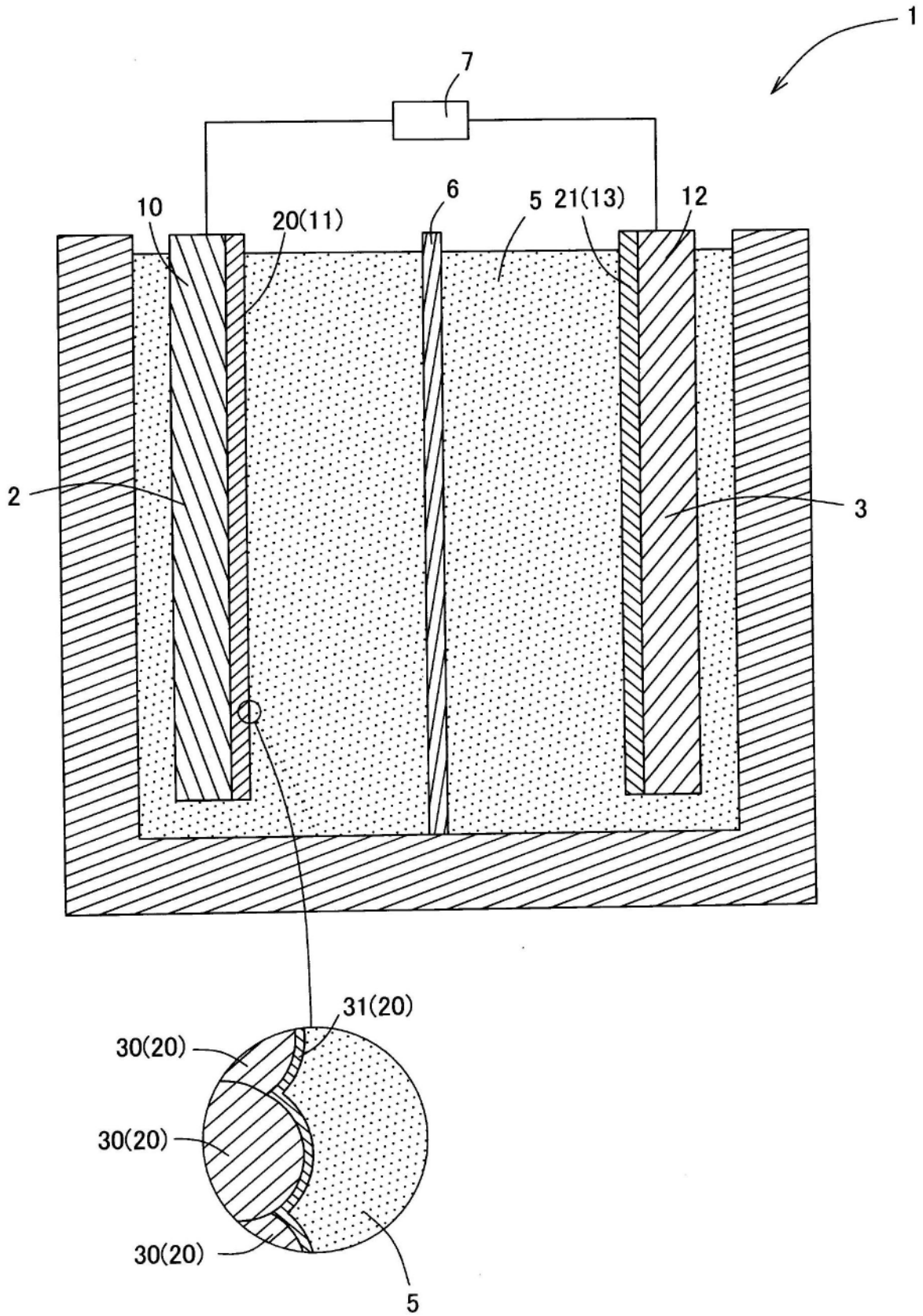
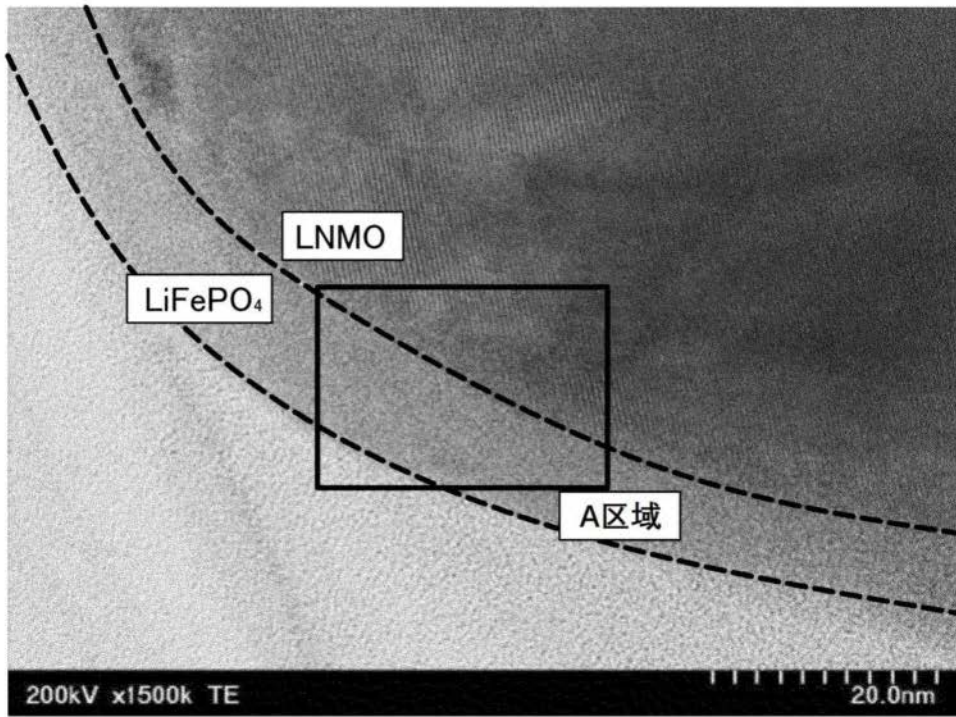


图1

(a)



(b)

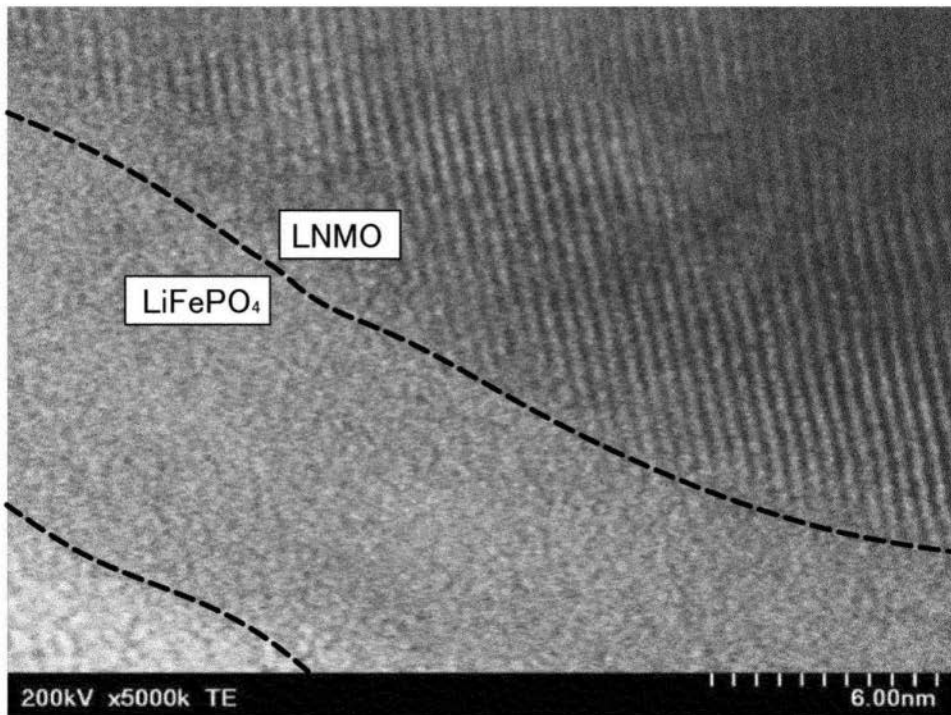


图2

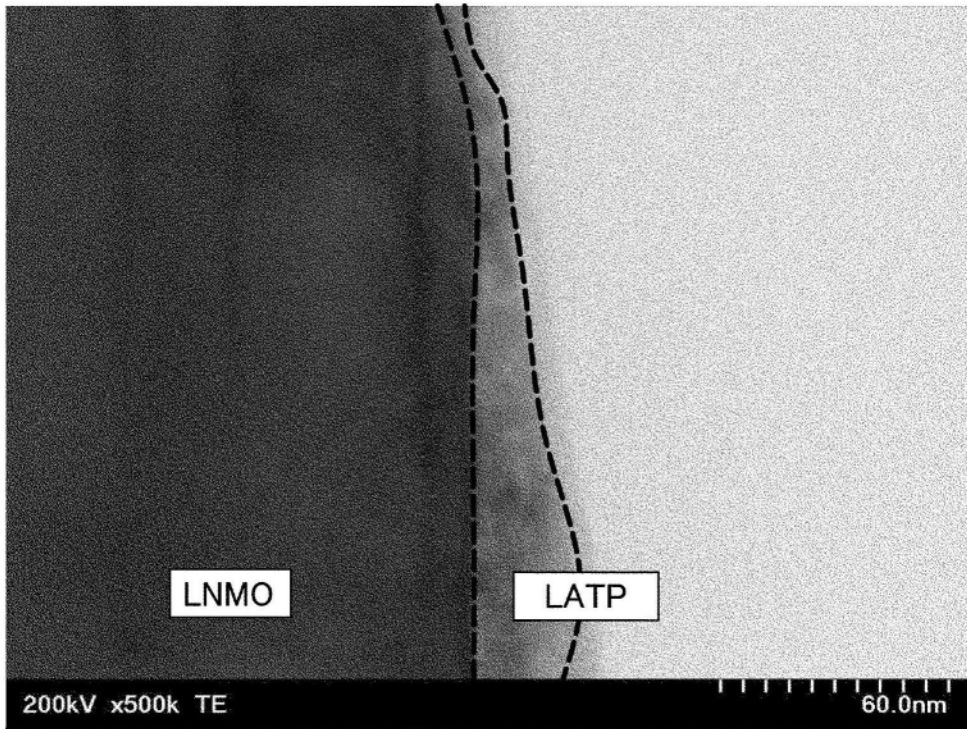


图3