



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115413377 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 29

(21) 申请号 202180025940.4

(22) 申请日 2021.03.23

(30) 优先权数据

2020-065066 2020.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.09.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/011952 2021.03.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/200395 JA 2021.10.07

(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 铃木扩哲 坂田基浩

(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)

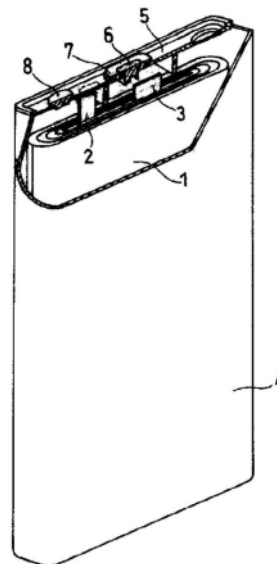
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池用正极和非水电解质二次电池

(57) 摘要

非水电解质二次电池用正极具备:含有锂和过渡金属的复合氧化物、和覆盖复合氧化物表面的至少一部分的添加剂,添加剂包含环状的无机磷酸化合物。



1. 一种非水电解质二次电池用正极,其具备:含有锂和过渡金属的复合氧化物、和覆盖所述复合氧化物表面的至少一部分的添加剂,
所述添加剂包含环状的无机磷酸化合物。
2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池用正极,其中,所述磷酸化合物包含选自由环状多磷酸和其盐组成的组中的至少1种。
3. 根据权利要求2所述的非水电解质二次电池用正极,其中,所述环状多磷酸包含六偏磷酸。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的非水电解质二次电池用正极,其中,磷的含量相对于所述复合氧化物和所述添加剂的总计为0.1质量%以上且0.75质量%以下。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的非水电解质二次电池用正极,其中,
所述复合氧化物具有层状岩盐型的晶体结构,且
具有通式: $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 所示的组成,所述通式中,满足 $0.3 \leq x < 1$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 和 $0 < 1-x-y \leq 0.35$,M为选自由Al和Mn组成的组中的至少1种。
6. 一种非水电解质二次电池,其具备:正极、负极和非水电解质,
所述正极为权利要求1~5中任一项所述的正极。

非水电解质二次电池用正极和非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及非水电解质二次电池用正极和非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 以锂离子二次电池为代表的非水电解质二次电池具有高能量密度和高功率,有希望作为智能手机等移动设备的电源、电动汽车等车辆的动力源、太阳光等自然能量的贮藏装置等。非水电解质二次电池的正极活性物质中,使用有包含锂和过渡金属的复合氧化物。

[0003] 专利文献1中提出了如下方案:在作为非水电解质二次电池的正极活性物质的、包含锂和锰的复合氧化物的表面形成包含磷化合物的覆盖层。上述磷化合物中使用选自由 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 LiPO_3 组成的组中的至少1种(以下,称为 Li_3PO_4 等)。上述覆盖层中,与磷化合物一起还包含含有选自由Mg、Al和Cu组成的组中的至少1种元素的氧化物或氟化物。

[0004] 另外,专利文献2中提出了如下方案:使有机磷酸化合物附着在作为非水电解质二次电池的正极活性物质的、包含锂、锰和镍的尖晶石结构的复合氧化物的颗粒表面。上述有机磷酸化合物为 $\text{PO}(\text{OR})_3$ (R为烷基、芳基等有机基团)所示的磷酸三酯。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2011-187193号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第2016/084966号小册子

发明内容

[0009] 专利文献1中记载的 Li_3PO_4 等在基于液相法的覆盖时发生聚集,有时以岛状分布。这是由于,覆盖过程(加热干燥工序)中的、最终产物的密度大于原料时的原料与最终产物的密度差(烧紧)、伴随原料的的气体发生等的影响。例如,原料中使用 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 Li_2CO_3 ,生成密度大于 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的 Li_3PO_4 的情况下, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 与 Li_3PO_4 的密度差大,反应时会产生 NH_3 、 CO_2 的气体,因此, Li_3PO_4 容易聚集。另外,专利文献2中记载的有机磷酸化合物在非水电解质中容易流出。

[0010] Li_3PO_4 等以岛状分布、或有机磷酸化合物向非水电解质中流出,从而复合氧化物的覆盖变得不充分,随着非水电解质与复合氧化物的接触所产生的分解,循环特性有时会降低。

[0011] 鉴于上述,本公开的一方面涉及一种非水电解质二次电池用正极,其具备:含有锂和过渡金属的复合氧化物、和覆盖前述复合氧化物表面的至少一部分的添加剂,前述添加剂包含环状的无机磷酸化合物。

[0012] 本公开的另一方面涉及一种非水电解质二次电池,其具备:正极、负极和非水电解质,前述正极为上述正极。

[0013] 根据本公开,可以提高非水电解质二次电池的循环特性。

附图说明

[0014] 图1为切去了本公开的一实施方式的非水电解质二次电池的一部分的立体简图。

具体实施方式

[0015] [非水电解质二次电池用正极]

[0016] 本公开的一实施方式的非水电解质二次电池用正极具备：含有锂和过渡金属的复合氧化物(正极活性物质)、和覆盖复合氧化物表面的至少一部分的添加剂,添加剂包含环状的无机磷酸化合物(以下,也称为化合物A)。

[0017] 添加剂包含化合物A的情况下,复合氧化物的表面变得容易被添加剂充分且稳定地覆盖。由此,非水电解质与复合氧化物的接触所产生的分解被抑制,循环特性改善。

[0018] 化合物A在基于液相法的覆盖的过程中不易聚集。化合物A的情况下,可以使用在基于液相法的覆盖中,与最终产物的密度差小、反应时不易产生气体的原料。进而,化合物A能具有包含多个P原子的环结构,分别键合于多个P原子的多个氧原子通过阴离子化能成为 O^- 。该情况下,化合物A的阴离子容易跟周围的其他无机磷酸化合物的P互相作用并容易结合。由此,添加剂包含化合物A的情况下,可以用添加剂广泛地且以层状覆盖复合氧化物的表面。

[0019] 化合物A阴离子化而容易与复合氧化物的过渡金属结合,不易向非水电解质中流出。由此,添加剂包含化合物A的情况下,可以用添加剂稳定地覆盖复合氧化物的表面。另外,化合物A具有优异的耐氧化性,在高电位的正极中稳定地存在,有利于电池的高功率化。化合物A的锂离子传导性优异,隔着包含化合物A的覆盖层,复合氧化物与非水电解质之间的锂离子的移动顺利地移动。

[0020] 环状的无机磷酸化合物(例如环状多磷酸)与链状的无机磷酸化合物(例如链状多磷酸)相比,从分子结构的观点出发,不易变得致密,密度小,不易聚集。使用密度小于环状的无机磷酸化合物和链状的无机磷酸化合物的原料的情况下,与链状的无机磷酸化合物相比,环状的无机磷酸化合物与原料的密度差小,不易聚集。

[0021] 添加剂至少包含化合物A,可以包含除化合物A以外的无机磷酸化合物。除化合物A以外的无机磷酸化合物可以包含 Li_3PO_4 、 $Li_4P_2O_7$ 和 $LiPO_3$ 等,也可以包含四多磷酸等链状多磷酸。源自化合物A的磷(P)的含量相对于复合氧化物和添加剂的总计,例如为0.01质量%以上,可以为0.01质量%以上且0.5质量%以下,可以为0.1质量%以上且0.5质量%以下。

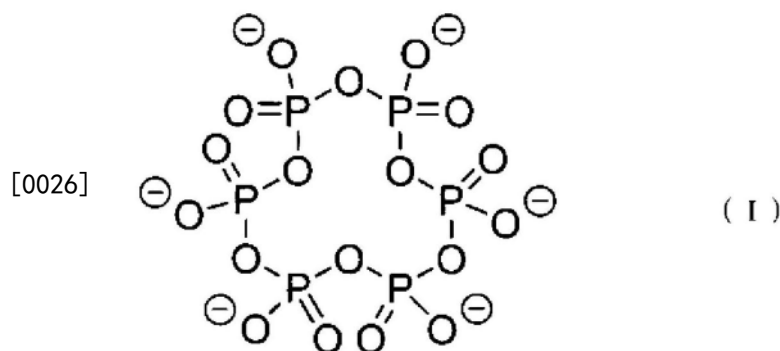
[0022] 添加剂实质上不含容易向非水电解质中流出的有机磷酸化合物。例如,原料溶液中使用包含 H_3PO_4 和LiOH的水溶液的情况下,添加剂不含有机磷酸化合物。即使包含有机磷酸化合物的情况下,每100质量份复合氧化物中附着的有机磷酸化合物来源的磷量例如也为0.001质量份以下。由此,由于有机磷酸化合物向非水电解质中的流出而复合氧化物的添加剂所产生的覆盖变得不充分的情况得到避免。对于电池内的添加剂中所含的有机磷酸化合物向非水电解质中的流出量,在制备非水电解质时(非水电解质向电池内的注入前)非水电解质不含有机磷酸化合物的情况下,求出非水电解质中的有机磷酸化合物的含量,从而可以推定。非水电解质中的有机磷酸化合物的含量可以利用气相色谱质谱法(GC/MS)等求出。

[0023] 化合物A优选包含选自由环状多磷酸和其盐组成的组中的至少1种。环状多磷酸的

盐例如包含锂盐等碱金属盐。环状多磷酸的阴离子具有多个键合于P的 O^- ，容易与复合氧化物中的过渡金属等结合。环状多磷酸例如能具有通式： $(HPO_3)_n$ 所示的组成。 n 例如为3以上且6以下。其中，环状多磷酸优选包含 $n=6$ 时的六偏磷酸($H_6P_6O_{18}$)。

[0024] 化合物A阴离子化而容易与复合氧化物中的过渡金属、非水电解质中的 Li^+ 、 H^+ 、周围的无机磷酸化合物中的P(以下，称为复合氧化物中的过渡金属等)互相作用，且能结合。化合物A的阴离子与周围的无机磷酸化合物的P结合，从而容易用添加剂以层状广泛地覆盖复合氧化物的表面。化合物A的阴离子与复合氧化物中的过渡金属结合，从而用添加剂稳定地覆盖复合氧化物的表面。化合物A的阴离子容易与非水电解质中的 Li^+ 结合，从而复合氧化物与非水电解质之间的锂离子的移动顺利地移动。

[0025] 六偏磷酸的阴离子具有下述的式(I)所示的结构。式(I)中的键合于P的 O^- 能跟复合氧化物中的过渡金属等结合。大量具有跟P结合的 O^- ，容易大量形成与复合氧化物中的过渡金属等的键。



[0027] 覆盖复合氧化物的表面的添加剂的成分(化合物A)例如可以根据以下的方法而确认。

[0028] 将电池分解，取出正极。将正极用非水溶剂清洗，将附着于正极的非水电解质去除，通过干燥去除非水溶剂。从正极采集正极合剂层，适度地粉碎，分散于水。将正极合剂的分散液过滤，得到滤液作为试样溶液。另外，可以使正极材料(表面被添加剂覆盖的复合氧化物颗粒)分散于水后，将正极材料的分散液过滤，得到滤液作为试样溶液。对于上述中得到的试样溶液中所含的成分，进行基于X射线衍射(XRD)法的分析。覆盖复合氧化物的表面的添加剂包含化合物A的情况下，使化合物A溶解于试样溶液(水)中，XRD谱图中观测到基于化合物A的峰。对于上述试样溶液，可以进行基于核磁共振(NMR)光谱法的分析。

[0029] 另外，基于正极材料的通过XRD法得到的XRD谱图、通过透射型电子显微镜(TEM)得到的电子束衍射谱图，可以进行复合氧化物的表面的覆盖材料的分析。

[0030] 正极中的磷(P)的含量(源自添加剂的P量)相对于复合氧化物和添加剂的总计，可以为0.1质量%以上且0.75质量%以下，可以为0.2质量%以上且0.55质量%以下。P的含量相对于复合氧化物和添加剂的总计为0.1质量%以上的情况下，复合氧化物被添加剂充分覆盖，循环特性容易改善。P的含量相对于复合氧化物和添加剂的总计为0.75质量%以下的情况下，正极中充分确保复合氧化物，容易使电池高容量化。

[0031] 正极中的P的含量(相对于复合氧化物和添加剂的总计的质量比)可以根据以下的方法而求出。

[0032] 将电池分解，取出正极。将正极用非水溶剂清洗，将附着于正极的非水电解质去

除,通过干燥去除非水溶剂。从正极采集正极合剂,测定正极合剂的质量W1。用规定的酸使正极合剂溶液化,通过过滤滤除碳材料(乙炔黑)、树脂材料(聚偏二氟乙烯)的残渣,得到试样溶液。测定干燥后的残渣的质量W2。求出(W1-W2)作为加合了复合氧化物和添加剂的质量。使用得到的试样溶液,利用电感耦合等离子体(ICP)发射分光光度分析法,求出试样溶液中的P的质量W3。使用得到的(W1-W2)和W3算出 $W3/(W1-W2) \times 100$,作为上述P的含量。

[0033] 另外,测定正极材料(表面被添加剂覆盖的复合氧化物颗粒)的质量WA后,用规定的酸使正极材料溶液化,得到试样溶液,利用ICP发射分光光度分析法求出试样溶液中的P的质量WB,可以求出 $WB/WA \times 100$ 作为上述P的含量。

[0034] 正极可以包含正极材料,所述正极材料具备复合氧化物颗粒、和覆盖复合氧化物颗粒的表面且包含化合物A的添加剂。正极具备:正极集电体、和负载于正极集电体的正极合剂层,正极合剂层可以包含上述正极材料。

[0035] 正极材料中的P的分布的状态可以如下确认:对于正极合剂层或正极材料的截面,使用电子探针显微分析仪(EPMA)或能量色散型X射线(EDX)分析装置,进行元素分析(元素映射),从而可以确认。

[0036] 正极材料的制作方法例如包括如下工序:使原料溶液附着于复合氧化物颗粒的表面的第1工序;和,对表面附着有原料溶液的复合氧化物颗粒进行加热干燥的第2工序。

[0037] 复合氧化物利用共沉法等而合成,例如将锂化合物、与通过共沉法等得到的包含除锂以外的金属Me(过渡金属)的化合物混合,将得到的混合物在规定的条件下进行烧成,从而可以得到。复合氧化物通常形成多个一次颗粒聚集而成的二次颗粒。复合氧化物颗粒的平均粒径(D50)例如为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下。需要说明的是,复合氧化物颗粒的平均粒径(D50)是指,以激光衍射散射法测定的体积基准的粒度分布中,体积累积值成为50%的粒径(体积平均粒径)。第1工序可以兼具对合成好的复合氧化物的颗粒进行清洗的工序。该情况下,在改善生产率的方面是有利的。

[0038] 第1工序中,例如在原料溶液中加入复合氧化物颗粒并搅拌,使复合氧化物颗粒分散于原料溶液中。原料溶液例如为包含 H_3PO_4 和 LiOH 的水溶液,通过在 H_3PO_4 的水溶液中加入适量的 LiOH 的水溶液从而得到。原料溶液包含 H_3PO_4 等酸成分的情况下,加入 LiOH 等碱成分,从而将酸成分的一部分中和,可以减小酸成分所产生的对复合氧化物的影响。从容易制备原料溶液的观点出发,加入 LiOH 水溶液的量期望在原料溶液的pH成为低于8的范围内调整。复合氧化物颗粒的投入量例如相对于每1L原料溶液,为500g以上且2000g以下。

[0039] 用 $\text{Li}_z\text{H}_{(3-z)}\text{PO}_4$ 表示原料溶液(H_3PO_4 和 LiOH 的水溶液)中的原料组成时,z可以为1.0以上且1.8以下,可以为1.2以上且1.8以下。该情况下,容易将原料溶液的pH调整为约6以上且低于8的范围。酸成分所产生的对复合氧化物的影响得到避免,复合氧化物可以充分发挥作为正极活性物质的作用。容易制备原料溶液,有效地得到化合物A。

[0040] 需要说明的是,复合氧化物中残留有其合成时使用的碱成分(LiOH 等)的情况下,原料溶液如果附着于复合氧化物的表面,则由于该碱成分的影响而z值向稍增大的方向偏移。例如,原料组成的z值为1的原料溶液如果附着于碱成分残留的复合氧化物,则z值变得大于1。z值根据 LiOH 相对于 H_3PO_4 的摩尔比率而变化。例如,不加入 LiOH 水溶液的情况下,为 $z=0$ 。

[0041] 第2工序(加热工序)兼有如下工序:通过加热干燥将附着于复合氧化物颗粒的表

面的分散介质去除的工序;和,使附着于复合氧化物颗粒的表面的原料反应,生成化合物A的工序。加热温度例如为180℃以上且450℃以下。该情况下,有效地进行复合氧化物颗粒的表面的干燥和该表面处的化合物A的生成。第2工序中的加热时,所生成的化合物A能以阴离子的形式与复合氧化物颗粒的金属Me(过渡金属等)结合。

[0042] 第2工序中,例如通过加热将附着于复合氧化物颗粒的表面的原料溶液(包含 H_3PO_4 和LiOH的水溶液)中的水减少,生成 Li_3PO_4 和 LiH_2PO_4 ,并析出。进而, Li_3PO_4 和 LiH_2PO_4 发生反应生成六偏磷酸。反应时生成的水也通过加热而蒸发。此时,还能生成少量的四偏磷酸等除六偏磷酸以外的环状多磷酸、四多磷酸等链状多磷酸。另外, Li_3PO_4 等未反应的成分也会少量残留。六偏磷酸与 Li_3PO_4 和 LiH_2PO_4 相比密度小,因此不易聚集。

[0043] 正极活性物质包含复合氧化物,所述复合氧化物含有锂和除锂以外的金属Me。金属Me至少包含过渡金属。过渡金属可以包含选自由镍(Ni)、钴(Co)、锰(Mn)、铁(Fe)、铜(Cu)、铬(Cr)、钛(Ti)、铌(Nb)、锆(Zr)、钒(V)、钽(Ta)和钼(Mo)组成的组中的至少1种元素。

[0044] 金属Me可以包含除过渡金属以外的金属。除过渡金属以外的金属可以包含选自由铝(Al)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、锌(Zn)和硅(Si)组成的组中的至少1种。另外,复合氧化物除金属以外可以还包含硼(B)等。

[0045] 从高容量化的观点出发,过渡金属优选至少包含Ni。金属Me可以包含Ni、且包含选自由Co、Mn、Al、Ti和Fe组成的组中的至少1种。从高容量化和高功率化的观点出发,其中,金属Me优选包含Ni、且包含选自由Co、Mn和Al组成的组中的至少1种,更优选包含Ni与Co、且包含Mn和/或Al。金属Me包含Co的情况下,充放电时,包含Li和Ni的复合氧化物的相变被抑制,晶体结构的稳定性改善,循环特性容易改善。金属Me包含Mn和/或Al的情况下,热稳定性改善。

[0046] 从容易高容量化的观点出发,复合氧化物中,Ni相对于金属Me的原子比:Ni/Me优选0.3以上且低于1、更优选0.5以上且低于1、进一步优选0.75以上且低于1。

[0047] 从循环特性的改善和高功率化的观点出发,正极活性物质可以包含具有层状岩盐型的晶体结构的、含有Ni和/或Co的复合氧化物,可以包含具有尖晶石型的晶体结构的、含有Mn的复合氧化物。其中,从高容量化的观点出发,优选具有层状岩盐型的晶体结构、且含有Ni、Ni相对于金属Me的原子比:Ni/Me为0.3以上的复合氧化物(以下,也称为镍系复合氧化物)。

[0048] 覆盖复合氧化物的表面的、包含化合物A的添加剂的锂离子传导性优异,基于复合氧化物的锂离子的吸储和释放顺利地进行。另外,包含化合物A的添加剂的覆盖中,通过使原料溶液包含碱成分,从而原料溶液中的酸成分所产生的复合氧化物的劣化被抑制。由此,用包含化合物A的添加剂覆盖镍系复合氧化物的表面的情况下,可以充分发挥包含镍系复合氧化物的正极所具有的高容量。

[0049] 镍系复合氧化物的晶体结构较不稳定,源自高电位的正极中的与非水电解质的接触而Ni的溶出等导致容易劣化,循环特性容易降低。由此,镍系复合氧化物的情况下,包含化合物A的添加剂下的复合氧化物表面的覆盖引起的循环特性的改善效果显著获得。另外,Ni系复合氧化物有时会因其合成中使用的碱成分残留而呈现碱性,复合氧化物表面的由添加剂覆盖时使用的原料溶液中的酸成分导致的复合氧化物的劣化容易被抑制。

[0050] 复合氧化物具有层状岩盐型的晶体结构,且可以具有通式(1): $LiNi_aM_{1-a}O_2$ (满足

$0.3 \leq \alpha < 1$, M为选自由Co、Mn、Al、Ti和Fe组成的组中的至少1种元素)所示的组成。 α 为上述范围的情况下,均衡性良好地得到基于Ni的效果和基于元素M的效果。

[0051] 从循环特性的改善、高容量化和高功率化的观点出发,复合氧化物可以具有层状岩盐型的晶体结构,且具有通式(2): $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 所示的组成。通式(2)中,满足 $0.3 \leq x < 1$ 、 $0 < y \leq 0.5$ 和 $0 < 1-x-y \leq 0.35$, M为选自由Al和Mn组成的组中的至少1种元素。该情况下,可以均衡性良好地得到基于Ni的效果和基于Co的效果和基于元素M的效果。由包含化合物A的添加剂覆盖通式(2)所示的复合氧化物的表面的情况下,可以充分发挥该复合氧化物所具有的高容量。其中,通式(2)中的M优选Al。 x 值可以为 $0.5 \leq x < 1$ 的范围。 y 值可以为 $0 < y \leq 0.35$ 的范围。

[0052] 从循环特性的改善和高功率化的观点出发,复合氧化物可以具有尖晶石型的晶体结构,且具有通式(3): $\text{LiMn}_\beta\text{Ni}_{2-\beta}\text{O}_4$ ($0.1 \leq \beta < 2$)所示的组成。另外,通式(3)中, β 可以为0.5以上且低于2。

[0053] [非水电解质二次电池]

[0054] 本公开的一实施方式的非水电解质二次电池具备:正极、负极和非水电解质,正极为上述正极。

[0055] 以下,对非水电解质二次电池的构成详细地进行说明。

[0056] (正极)

[0057] 正极例如具备:正极集电体、和负载于正极集电体的表面的正极合剂层。正极合剂层可以如下形成:将分散介质中分散有正极合剂的正极浆料涂布于正极集电体的表面并干燥,从而可以形成。根据需要可以对干燥后的涂膜进行压延。正极合剂层可以形成于正极集电体的一个表面,也可以形成于两个表面。正极合剂包含上述正极材料作为必须成分。正极合剂可以包含粘结剂、导电剂等作为任意成分。作为分散介质,使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。

[0058] 作为粘结剂,可以示例树脂材料,例如氟树脂、聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、丙烯酸类树脂、乙烯基树脂等。作为氟树脂,可以举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等。粘结剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0059] 作为导电剂,例如可以举出乙炔黑等炭黑类;碳纤维、金属纤维等导电性纤维类;氟化碳。导电剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0060] 正极集电体中,例如可以使用金属箔。作为构成正极集电体的金属,例如可以举出铝(Al)、钛(Ti)、包含这些金属元素的合金、不锈钢。正极集电体的厚度没有特别限定,例如为 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

[0061] (负极)

[0062] 负极可以具备:负极集电体、和负载于负极集电体的表面的负极合剂层。负极合剂层例如可以如下形成:将分散介质中分散有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。根据需要可以对干燥后的涂膜进行压延。负极合剂层可以形成于负极集电体的一个表面,也可以形成于两个表面。作为分散介质,例如使用水、NMP。

[0063] 负极合剂包含负极活性物质作为必须成分,能包含粘结剂、导电剂、增稠剂等作为任意成分。作为粘结剂和导电剂,可以使用正极中示例者。另外,粘结剂中可以使用苯乙烯-丁二烯共聚橡胶(SBR)等橡胶材料。作为增稠剂,例如可以举出羧甲基纤维素(CMC)和其改

性体 (Na盐等)。

[0064] 负极活性物质可以包含吸储和释放锂离子的碳材料。作为吸储和释放锂离子的碳材料,可以举出石墨(天然石墨、人造石墨)、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。

[0065] 负极活性物质可以包含合金系材料。合金系材料是指至少包含1种能跟锂形成合金的金属的材料,例如可以举出硅、锡、硅合金、锡合金、硅化合物等。作为硅化合物,可以使用具备锂离子传导相和分散于该相的硅颗粒的复合材料。作为锂离子传导相,可以使用硅酸锂相等硅酸盐相、95质量%以上为二氧化硅的硅氧化物相、碳相等。

[0066] 可以将作为负极活性物质的合金系材料与碳材料并用。该情况下,碳材料在合金系材料与碳材料的总计中所占的比率例如优选80质量%以上,更优选90质量%以上。

[0067] 负极集电体的形状和厚度可以从符合正极集电体的形状和范围内分别选择。作为构成负极集电体的金属,例如可以举出铜(Cu)、镍(Ni)、铁(Fe)、包含这些金属元素的合金。

[0068] (非水电解质)

[0069] 非水电解质包含非水溶剂、和溶解于非水溶剂的锂盐。非水电解质中的锂盐的浓度例如优选0.5mol/L以上且2mol/L以下。通过将锂盐浓度控制为上述范围,从而可以得到离子传导性优异、具有适度的粘性的非水电解质。但是,锂盐浓度不限定于上述。

[0070] 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、链状羧酸酯等。作为环状碳酸酯,可以举出碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)等。环状碳酸酯可以包含氟代碳酸亚乙酯(FEC)等氟化环状碳酸酯、碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸乙炔亚乙酯等具有碳-碳不饱和键的环状碳酸酯。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。作为链状羧酸酯,可以举出甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯等。非水溶剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0071] 作为锂盐,可以使用公知的锂盐。作为优选的锂盐,例如可以举出 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低级脂肪族羧酸锂、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、硼酸盐类、酰亚胺盐类等。作为硼酸盐类,可以举出双(1,2-苯二醇基(2-)-0,0')硼酸锂、双(2,3-萘二醇基(2-)-0,0')硼酸锂、双(2,2'-联苯二醇基(2-)-0,0')硼酸锂、双(5-氟-2-醇基-1-苯磺酸-0,0')硼酸锂等。作为酰亚胺盐类,可以举出双(氟磺酰基)酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$)、双三氟甲磺酸酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、三氟甲磺酸九氟丁磺酸酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$)、双五氟乙磺酸酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)等。锂盐可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0072] (分隔件)

[0073] 通常期望使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,可以使用微多孔薄膜、机织布、无纺布等。作为分隔件的材质,优选聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃。

[0074] 作为非水电解质二次电池的结构的一例,可以举出外壳体中收纳有正极和负极隔着分隔件卷绕而成的电极组、和非水电解质的结构。或者,也可以应用正极和负极隔着分隔件层叠而成的层叠型的电极组等其他形态的电极组代替卷绕型的电极组。非水电解质二次电池例如可以为圆筒型、方型、硬币型、纽扣型、层压型等任意形态。

[0075] 图1为切去了本公开的一实施方式的非水电解质二次电池的一部分的立体简图。

[0076] 电池具备：有底方型的电池壳体4、收纳于电池壳体4内的电极组1和非水电解质。电极组1具有：长条带状的负极；长条带状的正极；和夹设于它们之间且防止直接接触的分隔件。电极组1如下形成：将平板状的卷芯作为中心而卷绕负极、正极和分隔件，拔去卷芯，从而形成。

[0077] 负极引线3的一端部通过焊接等安装于负极的负极集电体。负极引线3的另一端部隔着树脂制的绝缘板电连接于封口板5上设置的负极端子6。负极端子6由树脂制的垫片7与封口板5绝缘。正极引线2的一端部通过焊接等安装于正极的正极集电体。正极引线2的另一端部隔着绝缘板连接于封口板5的背面。即，正极引线2与兼作为正极端子的电池壳体4电连接。绝缘板隔离电极组1与封口板5、且隔离负极引线3与电池壳体4。封口板5的周缘嵌合于电池壳体4的开口端部，嵌合部被激光焊接。如此，电池壳体4的开口部由封口板5封口。设置于封口板5的非水电解质的注入孔由密封塞8堵塞。

[0078] 以下，基于实施例和比较例对本公开具体地进行说明，但本发明不限于以下的实施例。

[0079] 《实施例1~5》

[0080] [正极材料的制作]

[0081] 按照以下的步骤，通过液相法，用包含化合物A的添加剂覆盖层状岩盐型的、具有 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}$ (NCA) 的组成的复合氧化物颗粒(平均粒径(D50) 11.1 μm)的表面。

[0082] 首先，在 H_3PO_4 水溶液(浓度1mol/L)中加入LiOH水溶液(浓度1mol/L)，得到原料溶液(包含 H_3PO_4 和LiOH的水溶液)。用 $\text{Li}_z\text{H}_{(3-z)}\text{PO}_4$ 表示原料溶液中的原料组成时，以z成为表1所示的的方式，调整 H_3PO_4 水溶液中投入的LiOH水溶液的量。LiOH水溶液的投入量设为原料溶液的pH成为低于8的量。

[0083] 在原料溶液中投入复合氧化物颗粒。此时的复合氧化物颗粒的投入量相对于每1L原料溶液设为1250g。将包含复合氧化物颗粒的原料溶液搅拌15分钟，使复合氧化物颗粒分散于原料溶液中。之后，通过过滤将分散液中的复合氧化物颗粒滤除，使表面附着有原料溶液的复合氧化物颗粒以450℃加热3小时并干燥。如此，得到复合氧化物颗粒的表面被添加剂覆盖的正极材料。通过所述方法求出的、正极材料中的P的含量为0.21质量%。

[0084] [正极的制作]

[0085] 在正极合剂中加入N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)并搅拌，制备正极浆料。正极合剂中使用上述中得到的正极材料与乙炔黑(AB)与聚偏二氟乙烯(PVDF)的混合物。正极合剂中，正极材料与AB与PVDF的质量比设为100:2:2。

[0086] 在作为正极集电体的铝箔的表面涂布正极浆料，使涂膜干燥后进行压延，制作在铝箔的两面形成有正极合剂层(厚度40 μm 、密度3.6g/cm³)的正极。需要说明的是，表1中，实施例1~5的正极分别为a1~a5。

[0087] [负极的制作]

[0088] 在负极合剂中加入水并搅拌，制备负极浆料。负极合剂中使用人造石墨(平均粒径20 μm)与苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)与羧甲基纤维素钠(CMC-Na)的混合物。负极合剂中，人造石墨与SBR与CMC-Na的质量比设为100:1:1。在铜箔的表面涂布负极浆料，使涂膜干燥后，进行压延，制作在铜箔的两面形成有负极合剂层(厚度80 μm 、密度1.6g/cm³)的负极。

[0089] [非水电解质的制备]

[0090] 使 LiPF_6 以 1mol/L 的浓度溶解于氟代碳酸亚乙酯 (FEC) 与碳酸二甲酯 (DMC) 的混合溶剂 (体积比2:8), 得到非水电解质。

[0091] [非水电解质二次电池的制作]

[0092] 在上述中得到的正极上安装Al制的正极引线。在上述中得到的负极上安装Ni制的负极引线。在非活性气体气氛中, 将正极与负极隔着聚乙烯薄膜 (分隔件) 以漩涡状卷绕, 制作卷绕型的电极组。将电极组收纳在由具备Al层的层压片所形成的袋状的外壳体中, 注入上述非水电解质后, 将外壳体密封, 制作非水电解质二次电池。将电极组收纳于外壳体时, 正极引线和负极引线的一部分分别自外壳体向外部露出。需要说明的是, 表1中, 实施例1~5的电池分别为A1~A5。

[0093] 《实施例6~10》

[0094] 正极的制作中, 改变原料溶液 (包含 H_3PO_4 和 LiOH 的水溶液) 的浓度, 使正极材料中的P的含量为表1所示的值, 除此之外, 根据与实施例1~5的正极a1~a5同样的方法, 分别制作实施例6~10的正极a6~a10。通过所述方法求出的、正极材料中的P的含量为0.1质量%。使用正极a6~a10代替正极a1, 除此之外, 根据与实施例1的电池A1同样的方法, 分别制作实施例6~10的电池A6~A10。

[0095] 《实施例11~13》

[0096] 正极的制作中, 使从分散液滤除的复合氧化物颗粒的加热温度为 180°C , 除此之外, 根据与实施例3~5的正极a3~a5同样的方法, 分别制作实施例11~13的正极a11~a13。通过所述方法求出的、正极材料中的P的含量为0.2质量%。使用正极a11~a13代替正极a1, 除此之外, 根据与实施例1的电池A1同样的方法, 分别制作实施例11~13的电池A11~A13。

[0097] 《比较例1》

[0098] 正极的制作中, 不用添加剂覆盖复合氧化物的表面, 除此之外, 根据与实施例1的正极a1同样的方法制作比较例1的正极b1。使用正极b1代替正极a1, 除此之外, 根据与实施例1的电池A1同样的方法, 制作比较例1的电池B1。

[0099] 对于上述中得到的电池A1~A13和电池B1, 进行以下的评价。

[0100] [评价: 充放电循环试验]

[0101] 以0.3C的电流进行恒定电流充电直至电压成为4.4V, 之后, 以4.4V的电压进行恒定电压充电直至电流成为0.05C。之后, 以0.5C的电流进行恒定电流放电直至电压成为2.5V。充电与放电之间的暂停时间设为10分钟。充放电在 25°C 的环境下进行。

[0102] 将上述充放电作为1次循环, 进行100次循环。求出第100次循环的放电容量相对于第1次循环的放电容量的比率作为容量维持率。需要说明的是, 表1中的初次容量为第1次循环的放电容量。

[0103] 将评价结果示于表1。

[0104] [表1]

电池	正极	复合氧化物	基于添加剂的覆盖			评价	
			原料组成 $\text{Li}_z\text{H}_{(3-z)}\text{PO}_4$	加热温度 ($^{\circ}\text{C}$)	P含量 (质量%)	初次容量 (mAh/g)	第100次循环的容量维持率 (%)
A1	a1	NCA	$z=1.0$	450	0.21	198.3	84.6
A2	a2	↑	$z=1.2$	↑	↑	198.1	84.8
A3	a3	↑	$z=1.4$	↑	↑	200.6	86.5
A4	a4	↑	$z=1.6$	↑	↑	200.9	86.6
A5	a5	↑	$z=1.8$	↑	↑	199.5	86.7
A6	a6	↑	$z=1.0$	↑	0.10	199.0	84.0
A7	a7	↑	$z=1.2$	↑	↑	198.9	84.6
A8	a8	↑	$z=1.4$	↑	↑	198.2	84.9
A9	a9	↑	$z=1.6$	↑	↑	197.7	84.9
A10	a10	↑	$z=1.8$	↑	↑	197.5	85.5
A11	a11	↑	$z=1.4$	180	0.20	198.2	84.2
A12	a12	↑	$z=1.6$	↑	↑	197.7	84.4
A13	a13	↑	$z=1.8$	↑	↑	197.5	85.1
B1	b1	↑	—	—	—	203.1	83.4

[0106] 对于正极a1~a13,根据所述的方法,调查了覆盖复合氧化物颗粒的表面的添加剂的成分。其结果确认了,任意情况下,均包含作为化合物A的六偏磷酸($\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$)、正磷酸锂(Li_3PO_4)和焦磷酸锂($\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$)。

[0107] 电池A1~A13中,初次容量高,且与电池B1相比,得到了高的容量维持率。另外,对于电池A4,在 45°C 的环境下进行与上述同样的充放电,求出初次容量,结果初次容量为219.7mAh/g,比在 25°C 下进行充放电时的初次容量上升,确认了复合氧化物充分地发挥作为活性物质的作用。由此确认了,制备原料溶液时加入LiOH的碱成分,从而可以充分减少酸成分所产生的对复合氧化物的影响。

[0108] 《实施例14~16》

[0109] 正极的制作中,得到层状岩盐型的、具有 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}$ (NCM)的组成的复合氧化物颗粒(平均粒径(D50)13 μm)代替NCA的复合氧化物颗粒,除此之外,根据与实施例1、2、5的正极a1、a2、a5同样的方法,分别制作实施例14~16的c1~c3。通过所述方法求出的、正极材料中的P的含量为0.23质量%。使用正极c1~c3代替正极a1,除此之外,根据与实施例1的电池A1同样的方法,分别制作实施例14~16的电池C1~C3。

[0110] 《实施例17》

[0111] 正极的制作中,改变原料溶液(包含 H_3PO_4 和LiOH的水溶液)的浓度,使正极材料中的P的含量为表2所示的值,除此之外,根据与实施例15的正极c2同样的方法,制作实施例17的正极c4。通过所述方法求出的、正极材料中的P的含量为0.52质量%。使用正极c4代替正极a1,除此之外,根据与实施例1的电池A1同样的方法,制作实施例17的电池C4。

[0112] 《实施例18》

[0113] 正极的制作中,改变原料溶液(包含 H_3PO_4 和LiOH的水溶液)的浓度,使正极材料中的P的含量为表2所示的值,除此之外,根据与实施例15的正极c2同样的方法,制作实施例18的正极c5。通过所述方法求出的、正极材料中的P的含量为0.73质量%。使用正极c5代替正极a1,除此之外,根据与实施例1的电池A1同样的方法,制作实施例18的电池C5。

[0114] 《比较例2》

[0115] 正极的制作中,不用添加剂覆盖复合氧化物颗粒的表面,除此之外,根据与实施例14的正极c1同样的方法制作比较例2的正极d1。使用正极d1代替正极a1,除此之外,根据与实施例1的电池A1同样的方法,制作比较例2的电池D1。

[0116] 对于上述中得到的实施例14~18的电池C1~C5和比较例2的电池D1,进行与实施例1的电池A1同样的评价。将评价结果示于表2。

[0117] [表2]

电池	正极	复合氧化物	基于添加剂的覆盖			评价	
			原料组成 $\text{Li}_z\text{H}_{(3-z)}\text{PO}_4$	加热温度 ($^{\circ}\text{C}$)	P含量 (质量%)	初次容量 (mAh/g)	第100次循环的容量维持率 (%)
C1	c1	NCM	z=1.0	450	0.23	178.5	83.3
C2	c2	↑	z=1.2	↑	↑	178.3	82.0
C3	c3	↑	z=1.8	↑	↑	177.4	80.3
C4	c4	↑	z=1.2	↑	0.52	177.0	78.5
C5	c5	↑	z=1.2	↑	0.73	175.6	82.3
D1	d1	↑	—	—	—	175.2	69.9

[0119] 对于正极c1~c5,根据所述的方法,调查了覆盖复合氧化物颗粒的表面的添加剂的成分。其结果,确认了,任意情况下均包含作为化合物A的六偏磷酸($\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$)、正磷酸锂(Li_3PO_4)和焦磷酸锂($\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$)。

[0120] 电池C1~C5中,初次容量高,且得到了高于电池D1的容量维持率。

[0121] 《实施例19~20》

[0122] 正极的制作中,使用具有 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (MnNi系尖晶石结构)的组成的复合氧化物颗粒(平均粒径(D50)9 μm)代替NCA的复合氧化物颗粒,除此之外,根据与实施例2的正极a2同样的方法,分别制作实施例19~20的e1~e2。通过所述方法求出的、正极材料中的P的含量为0.21质量%。使用正极e1~e2代替正极a1,除此之外,根据与实施例1的电池A1同样的方法,分别制作实施例19~20的电池E1~E2。

[0123] 《比较例3》

[0124] 正极的制作中,不用添加剂覆盖复合氧化物颗粒的表面,除此之外,根据与实施例19的正极e1同样的方法,制作比较例3的正极f1。使用正极f1代替正极a1,除此之外,根据与实施例1的电池A1同样的方法,制作比较例3的电池F1。

[0125] 对于上述中得到的实施例19~20的电池E1~E2和比较例3的电池F1,进行与实施例1的电池A1同样的评价。将评价结果示于表3。

[0126] [表3]

电池	正极	复合氧化物	基于添加剂的覆盖			评价	
			原料组成 $\text{Li}_z\text{H}_{(3-z)}\text{PO}_4$	加热温度 ($^{\circ}\text{C}$)	P含量 (质量%)	初次容量 (mAh/g)	第100次循环的容量维持率 (%)
E1	e1	MnNi系尖晶石结构	z=1.2	450	0.21	138.5	94.4
E2	e2	↑	z=1.2	↑	↑	138.0	94.1
F1	f1	↑	—	—	—	139.3	92.9

[0128] 对于正极e1~e2,根据所述的方法,调查了覆盖复合氧化物颗粒的表面的添加剂的成分。其结果,确认了,任意情况下均包含作为化合物A的六偏磷酸($\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$)、正磷酸锂(Li_3PO_4)和焦磷酸锂($\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$)。

[0129] 电池E1~E2中,与电池F1相比,得到了高的容量维持率。

[0130] 产业上的可利用性

[0131] 本公开的非水电解质二次电池适合作为例如智能手机等移动设备的电源、电动汽车等车辆的动力源、太阳光等自然能量的贮藏装置使用。

[0132] 附图标记说明

[0133] 1 电极组

[0134] 2 正极引线

[0135] 3 负极引线

[0136] 4 电池壳体

[0137] 5 封口板

[0138] 6 负极端子

[0139] 7 垫片

[0140] 8 密封塞

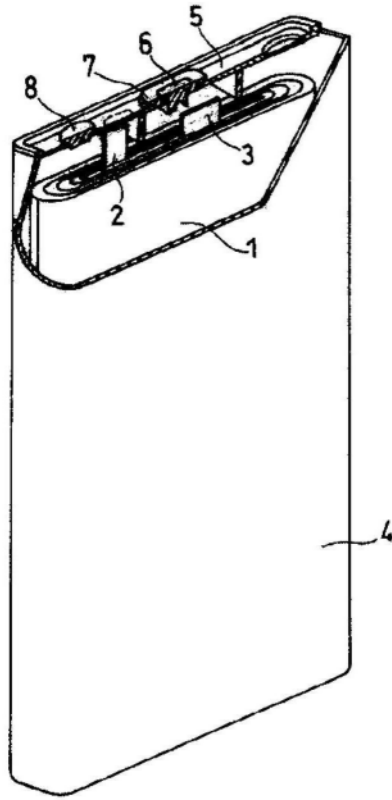


图1