



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110462893 B

(45) 授权公告日 2022.06.07

(21) 申请号 201880010585.1
 (22) 申请日 2018.02.08
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 110462893 A
 (43) 申请公布日 2019.11.15
 (30) 优先权数据
 2017-022417 2017.02.09 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2019.08.07
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2018/004450 2018.02.08
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02018/147382 JA 2018.08.16
 (73) 专利权人 丰田自动车株式会社
 地址 日本爱知县
 专利权人 住友金属矿山株式会社
 (72) 发明人 堀川大介 杉浦隆太 相田平
 金田理史
 (74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
 11247
 专利代理人 王潇悦 刘航

(51) Int.Cl.
H01M 4/525 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/505 (2006.01)
 (56) 对比文件
 EP 2590246 A1, 2013.05.08
 CN 103700827 A, 2014.04.02
 CN 104681784 A, 2015.06.03
 US 2014079998 A1, 2014.03.20
 CN 101359733 A, 2009.02.04
 CN 101872859 A, 2010.10.27
 US 2005227147 A1, 2005.10.13
 JP 2004047449 A, 2004.02.12
 JP 2003017053 A, 2003.01.17
 US 2010151331 A1, 2010.06.17
 EP 2403041 A1, 2012.01.04 (续)
 审查员 苗晋康

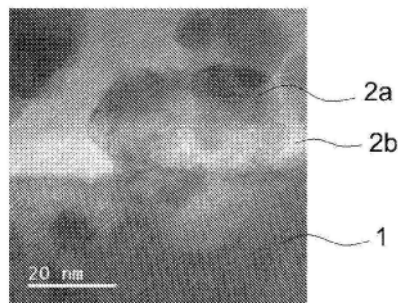
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称
 锂离子二次电池用正极合剂及其使用

(57) 摘要

提供一种锂离子二次电池用正极合剂,能够使正极的电阻适当地减少,实现高性能的锂离子二次电池。该正极合剂被用于锂离子二次电池的正极,所述正极合剂含有粒状的正极活性物质(1)和导电性氧化物,所述正极活性物质由至少含有锂的具有层状晶体结构的锂复合氧化物构成,在此,在正极活性物质(1)的表面的至少一部分附着了导电性氧化物的一次粒子聚集成粒状区域(2a)、和导电性氧化物成形为膜状的膜状区域(2b),粒状区域(2a)中的一次粒子的基于截面TEM观察得到的平均粒径为0.3nm以上,在膜状

区域(2b)的截面TEM观察中没有观察到粒径为0.3nm以上的粒子,且没有观察到2nm以上的空隙。



CN 110462893 B

[接上页]

(56) 对比文件

赵桃林. 锂离子电池富锂锰基正极材料的研究与电池低成本化分析.《中国博士学位论文全文数据库》.2015,

Oh, Yuhong等.The enhancement of cycle-life performance in LiCoO₂ thin film by partial Al₂O₃ coating.《ELECTRONIC MATERIALS LETTERS》.2008,(第3期),

1. 一种锂离子二次电池用正极合剂,其被用于锂离子二次电池的正极,

所述锂离子二次电池用正极合剂含有导电性氧化物和粒状的正极活性物质,所述正极活性物质由至少含有锂且具有层状晶体结构的锂复合氧化物构成,

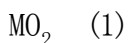
其中,在所述正极活性物质的表面的至少一部分附着所述导电性氧化物的一次粒子聚集成的粒状区域、和所述导电性氧化物成形为膜状的膜状区域,

所述粒状区域中的所述一次粒子的基于截面TEM观察得到的平均粒径为0.3nm以上,

在所述膜状区域的截面TEM观察中,没有观察到粒径为0.3nm以上的粒子,且没有观察到2nm以上的空隙。

2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池用正极合剂,

所述导电性氧化物是由通式(1)表示的金属氧化物、或由通式(2)表示的具有钙钛矿结构的金属氧化物:



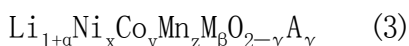
其中,上述式(1)中的M是选自Va族、VIa族、VIIa族、VIII族以及Ib族的过渡金属元素中的一种或两种以上的元素,上述式(2)中的A是选自二价的典型元素、镧系元素和它们的组合中的一种或两种以上的元素,B是选自IVa族、Va族、VIa族、VIIa族、VIII族以及Ib族的过渡金属元素中的一种或两种以上的元素。

3. 根据权利要求2所述的锂离子二次电池用正极合剂,

所述导电性氧化物是氧化钨或镧锰钴复合氧化物。

4. 根据权利要求1~3的任一项所述的锂离子二次电池用正极合剂,

所述正极活性物质是由通式(3)表示的锂复合氧化物:



其中,上述式(3)中的M是选自Zr、Mo、W、Mg、Ca、Na、Fe、Cr、Zn、Si、Sn、Al以及B中的一种或两种以上的元素,式(3)中的A是选自F、Cl、Br中的一种或两种以上的元素,x、y、z、 α 、 β 、 γ 分别满足 $0 \leq \alpha \leq 0.7$ 、 $0 \leq x < 0.9$ 、 $0 \leq y < 0.4$ 、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.1$ 、 $0 \leq \gamma \leq 0.5$ 。

5. 根据权利要求1~3的任一项所述的锂离子二次电池用正极合剂,

所述正极活性物质的表面上的所述导电性氧化物的基于截面TEM观察得到的被覆率为11%~40%。

6. 根据权利要求1~3的任一项所述的锂离子二次电池用正极合剂,

所述粒状区域的基于截面TEM观察得到的平均粒径为0.6nm~55nm,

所述膜状区域的基于截面TEM观察得到的膜厚为0.5nm~50nm。

7. 根据权利要求1~3的任一项所述的锂离子二次电池用正极合剂,

所述粒状区域和所述膜状区域的至少一部分彼此接触。

8. 一种锂离子二次电池,其具备在正极集电体上施予了正极合剂层正极、在负极集电体上施予了负极合剂层负极、以及非水电解质,

在所述正极合剂层中含有导电性氧化物和粒状的正极活性物质,所述正极活性物质由至少含有锂且具有层状晶体结构的锂复合氧化物构成,

其中,在所述正极活性物质的表面的至少一部分附着所述导电性氧化物的一次粒子聚集成的粒状区域、和所述导电性氧化物成形为膜状的膜状区域,

所述粒状区域中的所述一次粒子的基于截面TEM观察得到的平均粒径为0.3nm以上，
在所述膜状区域的截面TEM观察中，没有观察到粒径为0.3nm以上的粒子，且没有观察到2nm以上的空隙。

锂离子二次电池用正极合剂及其使用

技术领域

[0001] 本发明涉及用于锂离子二次电池的正极的锂离子二次电池用正极合剂和使用该正极合剂的锂离子二次电池。再者，本国际申请基于2017年2月9日申请的日本专利申请2017-022417号来主张优先权，在本说明书中引入该申请的全部内容作为参考。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池、镍氢电池等二次电池近年来被很好地用作为个人电脑、便携式终端等的所谓移动电源、车辆驱动用电源。特别是轻量且能够得到高能量密度的锂离子二次电池作为装载于电动汽车、混合动力汽车等车辆中的高输出功率电源，其重要性正在提高。

[0003] 在这样的锂离子二次电池中，使用例如在具有导电性的箔体即正极集电体的表面施予了正极合剂层的正极，在该正极合剂层中含有由对锂离子进行吸藏和释放的锂复合氧化物构成的正极活性物质。该正极合剂层通过使正极活性物质、其它添加物分散在分散介质中而得到的浆料状锂离子二次电池用正极合剂(以下也简称为“正极合剂”)来形成。

[0004] 作为向该正极合剂中添加的添加物，可举出例如导电性氧化物。通过添加该导电性氧化物，能够在其与正极活性物质之间形成电子通路而使正极的电阻减少。例如，在专利文献1中公开了一种用钒氧化物(导电性氧化物)涂敷了阴极活性物质组合物(正极合剂层)的阴极(正极)。另外，在专利文献2中公开了一种向正极添加由通式 ABO_3 、 A_2BO_4 、 MO_2 表示的氧化物或这些氧化物的混合物的技术。另外，在专利文献3中公开了一种正极所含有的活性物质粒子的表面被由通式 ABO_3 、 A_2BO_4 表示的氧化物被覆的非水电解液二次电池。

[0005] 在先技术文献

[0006] 专利文献1:日本特开2009-76446号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2000-235858号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2001-266879号公报

发明内容

[0009] 但是，在上述专利文献1~专利文献3所记载的技术中，不能说能够使正极的电阻充分地减少，需要进一步改良。

[0010] 例如，本发明人对专利文献1所记载的技术进行了研究，结果了解到在该技术中，利用低密度的粒状钒氧化物来涂敷正极合剂层的表面，钒氧化物和正极活性物质变为点接触，因此不能形成充分的电子通路。

[0011] 另外，在专利文献2所记载的技术中，在正极合剂层内分散着粒状的导电性氧化物，与上述专利文献1同样地，粒状的正极活性物质和导电性氧化物变为点接触。

[0012] 另一方面，在专利文献3所记载的技术中，由于在粒状的正极活性物质的表面形成了导电性氧化物的薄膜，所以能够形成比使用如专利文献1、专利文献2那样的粒状的导电性氧化物的技术更广泛的电子通路。但是，通过本发明人的研究可知，在该专利文献3的技

术中产生以下新的问题:由于对上述导电性氧化物和正极活性物质进行烧结并复合化,所以正极活性物质与电解质的接触部分的面积大幅度减少,从而导致反应电阻增加。

[0013] 本发明是鉴于这点而完成的,其主要目的是提供一种锂离子二次电池用正极合剂,能够使正极的电阻适当地减少,从而实现高性能的锂离子二次电池。

[0014] 为了实现上述目的,由本发明来提供以下结构的锂离子二次电池用正极合剂。

[0015] 这里所公开的锂离子二次电池用正极合剂是一种用于锂离子二次电池的正极的正极合剂,所述锂离子二次电池用正极合剂含有导电性氧化物和粒状的正极活性物质,所述正极活性物质由至少含有锂且具有层状晶体结构的锂复合氧化物构成,

[0016] 在此,在该锂离子二次电池用正极合剂中,在正极活性物质的表面的至少一部分附着了导电性氧化物的一次粒子聚集成的粒状区域、和导电性氧化物成形为膜状的膜状区域,粒状区域中的一次粒子的基于截面TEM观察得到的平均粒径为0.3nm以上,在膜状区域的截面TEM观察中没有观察到粒径为0.3nm以上的粒子,且没有观察到2nm以上的空隙。

[0017] 在这里所公开的正极合剂中,在粒状的正极活性物质的表面的至少一部分附着了导电性氧化物的一次粒子聚集成的粒状区域、和导电性氧化物成形为膜状的膜状区域。

[0018] 在该正极合剂中,由于由导电性氧化物构成的膜状区域以观察不到0.3nm以上的粒子和2nm以上的空隙这样非常稠密的状态附着在正极活性物质上,所以在正极活性物质的表面以面进行接触从而形成广泛的电子通路,能够使正极的电阻大幅度减少。

[0019] 另一方面,由于该正极合剂的粒状区域是通过平均粒径为0.3nm以上这样较大的一次粒子进行聚集而形成的,所以在正极活性物质表面上的粒状区域所附着的位置,该一次粒子与正极活性物质进行点接触,因此能够在该接点处形成电子通路,并且在该接点以外的部分使正极活性物质的表面露出,从而充分地确保正极活性物质与电解质接触的面积,因此能够抑制由于正极活性物质与电解质的接触面积减少而引起的反应电阻的增加。

[0020] 如以上这样,根据这里所公开的正极合剂,能够在由导电性氧化物构成的膜状区域所附着的位置形成广泛的电子通路从而使正极的电阻大幅度减少,并且在粒状区域所附着的位置充分地确保正极活性物质与电解质的接触面积从而抑制反应电阻的增加,因此与以往的正极合剂相比能够使电池性能大幅度提高。

[0021] 另外,在这里所公开的正极合剂的一优选技术方案中,导电性氧化物是由通式(1)表示的金属氧化物、或由通式(2)表示的具有钙钛矿结构的金属氧化物:



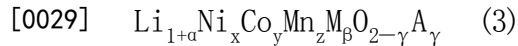
[0024] (其中,上述式(1)中的M是选自Va族、VIa族、VIIa族、VIII族以及Ib族的过渡金属元素中的一种或两种以上的元素,上述式(2)中的A是选自二价的典型元素、镧系元素和它们的组合中的一种或两种以上的元素,B是选自IVa族、Va族、VIa族、VIIa族、VIII族以及Ib族的过渡金属元素中的一种或两种以上的元素)。

[0025] 上述的由通式(1): MO_2 表示的金属氧化物、由通式(2): ABO_3 表示的具有钙钛矿结构的金属氧化物能够在其与正极活性物质之间形成合适的电子通路,因此能够更适当地减少正极的电阻从而使电池性能更合适地提高。

[0026] 另外,在这里所公开的正极合剂的另一优选技术方案中,导电性氧化物是氧化钪或镧锰钴复合氧化物。

[0027] 由于该氧化钨或镧锰钴复合氧化物在上述的由通式(1)或通式(2)表示的金属氧化物中能够特别适当地减少正极的电阻,因此能够使构建后的锂离子二次电池的电池性能更合适地提高。

[0028] 另外,在这里所公开的正极合剂的另一优选技术方案中,正极活性物质是由通式(3)表示的锂复合氧化物:



[0030] (其中,上述式(3)中的M是选自Zr、Mo、W、Mg、Ca、Na、Fe、Cr、Zn、Si、Sn、Al以及B中的一种或两种以上的元素,式(3)中A是选自F、Cl、Br中一种或两种以上的元素, x 、 y 、 z 、 α 、 β 、 γ 分别满足 $0 \leq \alpha \leq 0.7$ 、 $0 \leq x < 0.9$ 、 $0 \leq y < 0.4$ 、 $x+y+z \approx 1$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.1$ 、 $0 \leq \gamma \leq 0.5$)。

[0031] 由于如该通式(3)表示的锂复合氧化物的离子传导性高,所以能够有助于构建高能量密度的电池,并且由于热稳定性也优异,所以也能够有助于提高电池耐久性。

[0032] 另外,在这里所公开的正极合剂的另一优选技术方案中,正极活性物质的表面上的导电性氧化物的基于截面TEM观察得到的被覆率为11%~40%。

[0033] 当导电性氧化物的被覆率过高时,有可能正极活性物质与电解质的接触面积变小,而当被覆率过低时,有可能无法形成充分的电子通路。本技术方案是基于该见解而完成的,通过使正极活性物质的表面上的导电性氧化物的被覆率成为11%~40%,从而充分地确保正极活性物质与电解质的接触面积,并且形成了充分的电子通路,因此能够更适当地提高电池性能。

[0034] 另外,在这里所公开的正极合剂的另一优选技术方案中,粒状区域的基于截面TEM观察得到的平均粒径为0.6nm~55nm,膜状区域的基于截面TEM观察得到的膜厚为0.5nm~50nm。

[0035] 本发明人经过各种实验和研究,结果了解到在这里所公开的正极合剂中,粒状区域的平均粒径和膜状区域的膜厚对锂离子二次电池的电池性能(标准化电池电阻)造成很大影响。并且,经过进一步反复实验,结果了解到通过使粒状区域的平均粒径成为0.6nm~55nm,使膜状区域的膜厚成为0.5nm~50nm,能够构建标准化电池电阻低的高性能锂离子二次电池。本技术方案是基于该见解而完成的。

[0036] 另外,在这里所公开的正极合剂的另一优选技术方案中,粒状区域和膜状区域的至少一部分彼此接触。

[0037] 通过像这样使粒状区域和膜状区域彼此接触,能够在该接触部分形成充分的电子通路,并且能够适当地确保正极活性物质与电解质的接触面积,因此能够使电池性能更合适地提高。

[0038] 另外,作为本发明的另一方面,提供使用上述正极合剂来制作正极合剂层的锂离子二次电池。具体而言,该锂离子二次电池具备在正极集电体上施予了正极合剂层、在负极集电体上施予了负极合剂层的负极、以及非水电解质,在正极合剂层中含有导电性氧化物和粒状的正极活性物质,所述正极活性物质由至少含有锂且具有层状晶体结构的锂复合氧化物构成,

[0039] 并且,在这里所公开的锂离子二次电池中,在正极活性物质的表面的至少一部分附着了导电性氧化物的一次粒子聚集成的粒状区域、和导电性氧化物成形为膜状的膜状区域,粒状区域中的一次粒子的基于截面TEM观察得到的平均粒径为0.3nm以上,在膜状区域

的截面TEM观察中没有观察到粒径为0.3nm以上的粒子,且没有观察到2nm以上的空隙。

[0040] 这里所公开的锂离子二次电池是使用在正极活性物质的表面的一部分附着了由导电性氧化物构成的粒状区域和膜状区域的上述正极合剂来形成正极合剂层的。因而,适当地减少正极的电阻,并且抑制了正极的反应电阻的上升,因此能够发挥比以往优异的电池性能。

附图说明

[0041] 图1是本发明一实施方式涉及的正极合剂的截面TEM照片。

[0042] 图2是示意地表示锂离子二次电池的外形的立体图。

[0043] 图3是示意地表示锂离子二次电池的电极体的立体图。

具体实施方式

[0044] 以下,一边参照附图一边对本发明的一实施方式进行说明。再者,在以下的附图中,对于发挥相同作用的构件和部位附带相同标记来进行说明。另外,各图中的尺寸关系(长度、宽度、厚度等)并不反映实际的尺寸关系。另外,本说明书中特别提及的事项以外的、实施本发明所必需的事项(例如负极和电解质的结构及制造方法、锂离子二次电池的构建涉及的一般技术等),能够基于本领域中的现有技术作为技术人员的设计事项而被掌握。

[0045] 1. 锂离子二次电池用正极合剂

[0046] 图1是本实施方式涉及的正极合剂的截面TEM照片。如图1所示,在本实施方式涉及的正极合剂中包含正极活性物质1、由导电性氧化物构成的粒状区域2a和膜状区域2b。以下,对各部分进行具体说明。

[0047] (1) 正极活性物质

[0048] 本实施方式中的正极活性物质1由至少含有锂且具有层状晶体结构的锂复合氧化物构成。再者,本实施方式中的正极活性物质1的形状为粒状,图1是将该粒状的正极活性物质1的表面附近放大的截面TEM照片。该粒状的正极活性物质1的基于截面TEM照片得到的平均粒径为1 μ m~20 μ m(优选为2 μ m~10 μ m)左右。

[0049] 作为构成该正极活性物质1的锂复合氧化物,可举出例如锂镍复合氧化物、锂镍钴复合氧化物、锂镍钴锰复合氧化物等,在这些锂复合氧化物之中,优选下述的由通式(3)表示的锂复合氧化物。下述的由通式(3)表示的锂复合氧化物由于离子传导性高,所以能够使构建后的锂离子二次电池的能量密度提高,并且由于热稳定性也优异,所以也能够使耐久性提高。

[0050]
$$\text{Li}_{1+\alpha}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_\beta\text{O}_{2-\gamma}\text{A}_\gamma \quad (3)$$

[0051] 再者,上述的通式(3)中的M是选自Zr、Mo、W、Mg、Ca、Na、Fe、Cr、Zn、Si、Sn、Al以及B中的一种或两种以上的元素。另外,通式(3)中的A是选自F、Cl、Br中的一种或两种以上的元素,x、y、z、 α 、 β 、 γ 分别满足 $0 \leq \alpha \leq 0.7$ 、 $0 \leq x < 0.9$ 、 $0 \leq y < 0.4$ 、 $x+y+z \approx 1$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.1$ 、 $0 \leq \gamma \leq 0.5$ 。

[0052] (2) 导电性氧化物

[0053] (a) 导电性氧化物的组成

[0054] 如上述那样,在本实施方式涉及的正极合剂中含有导电性氧化物。对于本发明中

的导电性氧化物,优选使用例如下述的由通式(1)表示的金属氧化物。

[0055] MO_2 (1)

[0056] 再者,上述通式(1)中的M是选自Va族(IUPAC命名法中的第5族)、VIa族(第6族)、VIIa族(第7族)、VIII族(第8族~第10族)以及Ib族(第11族)的过渡金属元素中的一种或两种以上的元素。

[0057] 作为上述的由通式(1) MO_2 表示的金属氧化物的具体例,可举出二氧化钌(RuO_2)、二氧化钒(VO_2)、二氧化铬(CrO_2)、二氧化钼(MoO_2)、二氧化钨(WO_2)、二氧化铼(ReO_2)、二氧化铌(NbO_2)、二氧化铑(RhO_2)、二氧化铱(IrO_2)、二氧化钯(PdO_2)、二氧化铂(PtO_2)、二氧化锇(OsO_2)等。

[0058] 另外,对于导电性氧化物,除了上述的由通式(1)表示的金属氧化物之外,还可以使用下述的由通式(2)表示的钙钛矿结构的金属复合氧化物。

[0059] ABO_3 (2)

[0060] 再者,上述通式(2)中的A是选自二价的典型元素、镧系元素和它们的组合中的一种或两种以上的元素。另外,通式(2)中的B是选自IVa族(第4族)、Va族、VIa族、VIIa族、VIII族以及Ib族的过渡金属元素中的一种或两种以上的元素。

[0061] 并且,作为这样的由通式(2) ABO_3 表示的金属复合氧化物,可使用例如镧锰钴复合氧化物(例如 $LaMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$)、镧镍复合氧化物($LaNiO_3$)和钒酸锶($SrVO_3$)、钒酸钙($CaVO_3$)、铁酸锶($SrFeO_3$)、钛酸镧($LaTiO_3$)、铬酸锶($SrCrO_3$)、铬酸钙($CaCrO_3$)、钌酸钙($CaRuO_3$)、钌酸锶($SrRuO_3$)、铱酸锶($SrIrO_3$)等。

[0062] 另外,对于导电性氧化物,也可使用具有除由上述通式(1)或通式(2)表示的以外的组成的金属复合氧化物。作为该金属复合氧化物,可举出例如镧锶镍复合氧化物($LaSrNiO_4$)。

[0063] 由上述通式(1)或通式(2)表示的金属氧化物能够通过在其与正极活性物质之间适当地形成电子通路从而适当地减少正极的电阻。再者,在上述具体例中,二氧化钌、镧锰钴复合氧化物能够特别适当地减少正极的电阻。

[0064] (b) 导电性氧化物的结构

[0065] 如图1所示,在本实施方式涉及的正极合剂中,在正极活性物质1的表面的至少一部分附着了上述的导电性氧化物的一次粒子聚集成的粒状区域2a、和该导电性氧化物成形为膜状的膜状区域2b。

[0066] 粒状区域2a如上述那样通过导电性氧化物的一次粒子聚集而形成,该一次粒子的基于截面TEM观察得到的平均粒径为0.3nm以上,优选为0.3nm~15nm,更优选为1nm~10nm。像这样由较大粒径的导电性氧化物的一次粒子构成的粒状区域2a在正极活性物质1的表面进行点接触。因而,能够在粒状区域2a与正极活性物质1的接点处形成电子通路,并且能够在该接点以外的部分使正极活性物质1的表面露出,确保正极活性物质1与电解质的接触面积较宽。

[0067] 膜状区域2b是在图1所示截面TEM照片中由白色表示的部分,是导电性氧化物成形为膜状以覆盖正极活性物质1的表面的区域。详情在后面叙述,本实施方式中的膜状区域2b由与用于一般的锂离子二次电池的导电性氧化物不同的、未实施烧成等结晶化处理的导电性氧化物构成。并且,膜状区域2b具有在截面TEM观察中不存在0.3nm以上的一次粒子且也

不存在2nm以上的空隙这样非常稠密的结构。由于该膜状区域2b具有在正极活性物质1的表面进行面接触且不存在大的一次粒子和空隙的稠密结构,因此能够在其与正极活性物质1之间形成广泛的电子通路。

[0068] 像这样,在本实施方式涉及的正极合剂中,由于粒状区域2a和膜状区域2b混合存在并附着在正极活性物质1的表面的一部分,所以能够在膜状区域2b所附着的位置形成广泛的电子通路而使正极的电阻大幅度减少,并且能够在粒状区域2a所附着的位置使正极活性物质1的表面适度地露出从而充分地确保其与电解质的接触面积。因而,通过使用本实施方式涉及的正极合剂来形成锂离子二次电池的正极,能够得到电池性能比以往大幅提高的高性能锂离子二次电池。

[0069] 进而,在使用了本实施方式涉及的正极合剂的情况下,容易使锂离子从电解质脱离,因此能够使正极的电极反应速度比以往更快,使电池性能进一步提高。可以理解为其原因是,在粒状区域2a和膜状区域2b中电子密度不同,通过使该电子密度不同的2种导电性氧化物附着在正极活性物质的表面,能够使从电解质供给的溶剂化锂的结构不稳定,而使去溶剂化过程中的活化能量降低。

[0070] 再者,正极活性物质1的表面上的导电性氧化物的基于截面TEM观察得到的被覆率优选为0.9%~51%,更优选为11%~40%。通过这样设定导电性氧化物的被覆率,能够充分地确保正极活性物质与电解质的接触面积,并且能够形成充分的电子通路,因此能够使电池性能适当地提高。

[0071] 另外,本发明人针对本实施方式涉及的正极合剂进行了各种实验和研究,结果了解到粒状区域2a的平均粒径和膜状区域2b的膜厚对电池性能造成很大影响。具体而言,通过将粒状区域2a的基于截面TEM观察得到的平均粒径设为0.3nm~60nm(优选为0.6nm~55nm),且将膜状区域2b的基于截面TEM观察得到的膜厚设为0.2nm~55nm(优选为0.5nm~50nm),能够构建标准化电池电阻大幅减少的高性能锂离子二次电池。

[0072] 另外,截面TEM观察时的膜状区域2b相对于粒状区域2a的面积比率优选为0.2%~50%。通过使用粒状区域2a和膜状区域2b以这种比率存在的正极合剂,能够使正极电阻更合适地降低而得到高电池性能。

[0073] 另外,优选构成粒状区域2a的多个一次粒子之中90%的一次粒子存在于从粒状区域2a与正极活性物质1的接点起1.5 μ m以内的区域。由此,能够更适当地形成粒状区域2a与正极活性物质1的电子通路,因此能够使正极的电阻适当地减少。

[0074] 另外,如图1所示,优选以粒状区域2a和膜状区域2b的至少一部分彼此接触的方式形成各区域。通过像这样使粒状区域2a和膜状区域2b彼此接触,能够在这些区域的接触部分形成充分的电子通路,并且能够适当地确保正极活性物质与电解质的接触面积,因此能够使电池性能更合适地提高。

[0075] 2. 锂离子二次电池用正极合剂的制造方法

[0076] 接着,对上述本实施方式涉及的正极合剂的制造方法进行说明。

[0077] (1) 正极活性物质的制作

[0078] 正极活性物质能够经过与通常的锂离子二次电池用的正极活性物质同样的工序来制作。具体而言,通过以成为所希望的组成比的方式对Li以外的金属元素的供给源(原料)进行称量,并与水系溶剂进行混合,从而制备水性溶液。作为该Li以外的金属元素的供

给源,能够使用例如Ni、Co、Mn等添加金属元素的硫酸盐(硫酸镍 NiSO_4 、硫酸钴 CoSO_4 、硫酸锰 MnSO_4 等)。

[0079] 接着,通过一边搅拌所制备的水性溶液一边添加碱性水溶液(氢氧化钠水溶液等),从而中和该水性溶液。由此,能够析出上述添加金属元素的氢氧化物而得到溶胶状的原料氢氧化物(前驱体)。

[0080] 然后,在所得到的溶胶状的前驱体中混合了规定量的锂供给源(碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂等)后,在氧化性气氛下进行 $700^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ (例如 900°C)、1小时 \sim 20小时(例如15小时)的烧成处理。通过将由此得到的烧成体粉碎为所希望的粒径(例如平均粒径 $10\mu\text{m}$),能得到由具有层状晶体结构的锂复合氧化物构成的粒状正极活性物质。

[0081] (2) 导电性氧化物的附着

[0082] 在本实施方式涉及的制造方法中,使如上述那样得到的正极活性物质的表面的至少一部分附着导电性氧化物的一次粒子聚集成的粒状区域、和导电性氧化物成形为膜状的膜状区域。

[0083] 具体而言,将导电性氧化物的主要金属元素(上述通式(1)中的M或通式(2)中的A、B)的醇盐(例如钪醇盐)与正极活性物质进行混合并搅拌后,以规定的温度使其干燥。由此,通过在金属元素的醇盐被分解后该金属元素被氧化,从而形成导电性氧化物,膜状导电性氧化物附着在正极活性物质的表面。此时,在本实施方式中,与现有技术不同,在干燥后不进行烧成等结晶化处理,因此能够使稠密地形成了导电性氧化物的膜状区域附着在正极活性物质的表面。再者,本工序的干燥温度优选设定为导电性氧化物没有结晶化的温度、 $200^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ (例如 400°C)。

[0084] 在本实施方式中,接着在膜状区域附着于表面的正极活性物质上附着粒状区域。具体而言,在对上述膜状区域所附着正极活性物质的粉末和导电性氧化物的粉末进行混合后,实施机械化学处理。在使用了一般的机械熔融装置(例如Hosokawa Micron Corporation公司制:NOB-MINI)的情况下,优选将该机械化学处理的处理温度设定为常温(例如 $15^\circ\text{C}\sim 35^\circ\text{C}$),将负载功率设定为 $0.1\text{kW}\sim 1.0\text{kW}$ (例如 0.5kW),将处理时间设定为1分钟 \sim 10分钟(例如3分钟)。

[0085] 通过像这样地将膜状区域所附着正极活性物质的粉末和导电性氧化物的粉末进行混合并实施机械化学处理,从而向各粒子施予机械能,因此在正极活性物质的表面的至少一部分附着上述膜状区域和导电性氧化物的一次粒子聚集成的粒状区域。

[0086] (3) 正极合剂的制备

[0087] 然后,本实施方式涉及的正极合剂能够通过使如上述那样得到的正极活性物质和导电性氧化物的复合材料分散在规定的分散介质中以后适当地添加其它添加剂来制作。再者,对于分散介质和其它添加物,不特别限制,可使用用于一般锂离子二次电池的分散介质和添加物,并不是本发明的特征,因此在此省略说明。

[0088] 3. 锂离子二次电池

[0089] 接着,具体地说明使用上述实施方式涉及的正极合剂来制作了正极的锂离子二次电池。再者,以下,以具备卷绕电极体的锂离子二次电池为例进行说明,但并不意图限定本发明的使用方式。例如,本发明的正极活性物质也能够用于使多张正极和负极交替地层叠成的层叠电极体。

[0090] 图2是示意地表示锂离子二次电池的外形的立体图。该锂离子二次电池100是通过在图2所示的方形的壳体50的内部收纳电极体(省略图示)而构成的。

[0091] (1) 壳体

[0092] 壳体50由上端开放的扁平的壳体主体52和封塞该上端的开口部的盖体54构成。在盖体54上设置有正极端子70和负极端子72。虽然省略图示,但是正极端子70与壳体50内的电极体的正极电连接,负极端子72与负极电连接。

[0093] (2) 电极体

[0094] 接着,对收纳在上述壳体50的内部的电极体进行说明。图3是示意地表示锂离子二次电池的电极体的立体图。本实施方式中的电极体是如图3所示那样通过将长条片状的正极10和负极20与长条片状的隔板40一起层叠并卷绕而制作的卷绕电极体80。

[0095] (a) 正极

[0096] 在图3的正极10中,在长条片状的正极集电体12的两个面施予了含有正极活性物质的正极合剂层14。并且,在正极10的宽度方向的一个侧缘部形成未涂装正极合剂层14的正极合剂层非形成部16,该正极合剂层非形成部16与上述正极端子70(参照图2)电连接。

[0097] 本实施方式中的正极合剂层14由上述结构的正极合剂形成。具体而言,通过在将上述的实施方式涉及的正极合剂涂敷在正极集电体12的两个面并使其干燥后,以规定的压力进行压制,从而形成正极合剂层14。

[0098] 在该正极合剂层14中,在正极活性物质1(参照图1)的表面的至少一部分附着了导电性氧化物的一次粒子聚集成的粒状区域2a、和导电性氧化物成形为膜状的膜状区域2b。通过形成这种正极合剂层14,能够使正极10的电阻减少而使电池性能提高。

[0099] (b) 负极

[0100] 对于负极20,与正极10同样地,在长条片状的负极集电体22的两个面施予了以负极活性物质为主成分的负极合剂层24。并且,在负极20的宽度方向的一个侧缘部形成负极合剂层非形成部26,该负极合剂层非形成部26与负极端子72(参照图1)电连接。

[0101] 在本实施方式中,负极活性物质的材料不特别限制,能够将可用作一般锂离子二次电池的负极活性物质的各种材料单独使用一种或者组合(混合或复合体化)2种以上等使用。作为该负极活性物质的适合例,可举出石墨(graphite)、难石墨化碳(硬碳)、易石墨化碳(软碳)、碳纳米管、或者具有将它们组合的结构物质等的碳材料。从能量密度的观点出发,在它们之中能够优选使用石墨系材料(天然石墨(石墨)、人造石墨等)。

[0102] 另外,负极活性物质不限于上述碳系材料,也能够使用例如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等锂钛复合氧化物、锂过渡金属复合氮化物等锂复合氧化物。另外,对于负极合剂层24,也与正极合剂层14同样地,能够根据需要来添加用于一般锂离子二次电池的各种添加剂。

[0103] (c) 隔板

[0104] 隔板40配置成在上述的正极10和负极20之间插入。对于该隔板40,使用具有多个微孔的规定宽度的带状片材。隔板40的材料能够使用与用于一般锂离子二次电池的材料同样的材料,例如能够使用多孔聚烯烃系树脂等。

[0105] (4) 电解质

[0106] 另外,作为与上述卷绕电极体80一起收纳于壳体50的电解质,不特别限定,能够使用与用于一般锂离子二次电池的电解质同样的电解质(例如非水电解液)。作为该非水电解

液的具体例,可举出在碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸乙基甲酯(EMC)的混合溶剂(例如体积比3:4:3)中以约1mol/L的浓度含有LiPF₆的非水电解液。

[0107] 4. 锂离子二次电池的构建

[0108] 在构建包括上述各构件的锂离子二次电池时,首先在壳体主体52的内部收纳卷绕电极体80,并且向壳体主体52内填充(注入)电解质。然后,在将设置于盖体54的各电极端子70、72与卷绕电极体80的正极合剂层非形成部16、负极合剂层非形成部26连接后,用盖体54密封壳体主体52上端的开口部。由此,构建锂离子二次电池100。

[0109] 在这样构建的锂离子二次电池100中,在正极10的正极合剂层14中,充分地形成有由导电性氧化物形成的电子通路,所以能够使正极10的电阻大幅度减少,并且能够充分地确保正极活性物质与电解质的接触面积,因此能够合适地抑制由于使用导电性氧化物被覆正极活性物质而引起的反应电阻上升。进而,根据该锂离子二次电池100,能够容易使锂离子从电解质脱离,使正极的电极反应速度比以往更快。像这样,根据本实施方式,能够提供各种电池性能比以往提高了的锂离子二次电池。

[0110] [试验例]

[0111] 以下,说明与本发明相关的试验例,但试验例的说明并不意图限定本发明。

[0112] 在本试验例中,在使用使正极活性物质表面的一部分附着了由导电性氧化物构成的粒状区域和膜状区域的正极合剂来构建锂离子二次电池的情况下,为了调查对电池性能产生什么样的影响而进行了以下的试验A~试验C。

[0113] 1. 试验A

[0114] (1) 试验例1~试验例5

[0115] 在试验例1~试验例5的各例中使用不同的正极合剂来制作正极,使用该正极构建了评价试验用的锂离子二次电池。

[0116] 具体而言,如表1所示,在试验例1中,使用二氧化钌(RuO₂)作为导电性氧化物,使用了在正极活性物质表面附着了由该RuO₂构成的粒状区域和膜状区域的正极合剂。再者,使粒状区域和膜状区域附着在正极活性物质表面的方法是按照上述的“导电性氧化物的附着”来进行的。此时,将在膜状区域中使用的导电性氧化物的量(mol)、和在粒状区域中使用的导电性氧化物的量设为等量,以该膜状区域和粒状区域所含有的Ru元素的总重量变为正极活性物质的0.5wt%的方式调整了导电性氧化物的使用量。

[0117] 另外,在试验例2中,使用了在正极活性物质表面仅附着了由RuO₂构成的膜状区域的正极合剂。另外,在试验例3中,使用了在正极活性物质表面仅附着了由RuO₂构成的粒状区域的正极合剂。并且,在试验例4中,作为比较对象,使用了未添加导电性氧化物的正极合剂。再者,对于试验例2~4,其他条件设定为与试验例1相同的条件。

[0118] 进而,在试验例5中,使用镧锰钴复合氧化物(LaMn_{0.5}Co_{0.5}O₃)作为导电性氧化物,使用了在正极活性物质表面附着了由该LaMn_{0.5}Co_{0.5}O₃构成的粒状区域和膜状区域的正极合剂。再者,对于试验例5,其他条件也设定为与试验例1相同的条件。

[0119] 再者,在试验例1~试验例5中,使用了锂镍钴锰复合氧化物(LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂)作为正极活性物质。另外,在试验例1~试验例3以及试验例5中,将导电性氧化物的被覆率设定为11%。

[0120] (2) 评价试验用的锂离子二次电池的构建

[0121] 对构建评价试验用的锂离子二次电池的顺序进行具体说明。

[0122] (a) 正极的制作

[0123] 如上所述,在试验例1~试验例5的各例中使用不同的正极合剂来制作了正极。具体而言,在试验例1~试验例5的各例中准备正极活性物质和导电性氧化物的复合材料,使该复合材料分散在分散介质(NMP:N甲基吡咯烷酮),并且添加粘合剂(PVDF)和导电助剂(乙炔黑),从而制备了浆料状正极合剂。此时,以固体成分为56wt%的方式对各材料进行称量,使用行星式搅拌机进行混合。再者,该正极合剂所含有的正极活性物质、导电助剂、粘合剂和分散剂的质量比设定为80:8:2:0.2。

[0124] 接着,通过在片状正极集电体(铝箔)的两个面使用金属型涂布机涂敷正极合剂,并使其干燥后,以规定的压力进行压制,从而制作了向正极集电体施予了正极合剂层的片状正极。

[0125] (b) 负极的制作

[0126] 在试验例1~试验例5的各例中,使用平均粒径20 μm 的天然石墨系材料(石墨)作为负极活性物质而制作负极。具体而言,使负极活性物质、粘合剂(SBR:苯乙烯丁二烯共聚物)以及增稠剂(CMC)与分散溶剂(水)进行混合,从而制备了浆料状负极合剂。然后,在片状负极集电体(铜箔)的两个面涂布该负极合剂,使其干燥后进行压制,由此制作了片状负极。再者,上述负极合剂中的负极活性物质、SBR以及CMC的混合比例调整为98:1:1。

[0127] (c) 电池的制作

[0128] 接着,使上述的正极和负极隔着片状隔板层叠后,将层叠体卷绕,由此制作了扁平状卷绕电极体。然后,在将制作出的卷绕电极体与壳体的外部端子连接后,通过将其与电解质一起收纳在壳体内并进行密闭,从而构建了评价试验用的锂离子二次电池。再者,作为电解质,使用了在以1:1:1的体积比含有EC、DMC和EMC的混合溶剂中以约1mol/升的浓度含有作为支持电解质的 LiPF_6 的非水电解液。

[0129] (3) 评价试验

[0130] 在本试验例中,对试验例1~试验例5的评价试验用的锂离子二次电池进行了电池电阻评价试验。再者,在本试验例中,在进行后述评价试验之前进行了评价对象的锂离子二次电池的活化处理。具体而言,以将电流值设定为1/3C的恒流充电进行充电至4.2V后,进行恒压充电直到电流值变为1/50C,由此成为完全充电状态。然后,进行将电流值设定为1/3C的恒流放电直到3V为止,将此时的容量设为初始容量。再者,该活化处理的温度设定为25 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0131] 在本试验例中,为了评价各试验例的电池电阻,测定了“标准化电阻值”。具体而言,首先将各个评价试验用的电池的开路电压调整为与SOC(State of Charge、荷电状态)的56%相当的3.70V。然后,将各电池配置在25 $^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下,进行恒流放电直到端子间电压变为3.00V。然后,测定从放电开始起第5秒的时间点的端子间电压和电流值,将根据测定结果而算出的电阻值作为“标准化电阻值”。在表1中示出计算结果。再者,表1中的“标准化电阻值”使用将试验例4的测定结果设为100的对数来表示。

[0132] [表1]

试验例	活性物质	导电性氧化物	导电性氧化物的结构		被覆率(%)	标准化电阻值	
			粒状区域	膜状区域			
[0133]	1	LiNiCoMnO ₂	RuO ₂	有	有	11	75
	2	LiNiCoMnO ₂	RuO ₂	无	有	11	92
	3	LiNiCoMnO ₂	RuO ₂	有	无	11	90
	4	LiNiCoMnO ₂	-	无	无	-	100
	5	LiNiCoMnO ₂	LaMn _{0.5} Co _{0.5} O ₃	有	有	11	77

[0134] (4) 试验结果

[0135] 根据上述试验结果,在试验例1中,能得到标准化电阻值比试验例2~4大幅度减少的结果。由此能够确认,通过使由通式MO₂表示的导电性氧化物即由RuO₂构成的粒状区域和膜状区域这两者附着在正极活性物质的表面,从而在正极活性物质和导电性氧化物之间形成适当的电子通路,并且充分地确保正极活性物质与电解质的接触面积,由此能够构建高性能锂离子二次电池。

[0136] 另外,对于试验例5,也能得到标准化电阻值减少到与试验例1相同程度的结果。由此能够确认,除了如RuO₂这样的由通式MO₂表示的导电性氧化物之外,还使用如LaMn_{0.5}Co_{0.5}O₃这样的由通式ABO₃表示的导电性氧化物,在使由该组成的导电性氧化物构成的粒状区域和膜状区域这两者附着在正极活性物质表面的情况下,也能够构建高性能锂离子二次电池。

[0137] 2. 试验B

[0138] 接着,在如上述那样使由导电性氧化物构成的粒状区域和膜状区域这两者附着在正极活性物质表面的情况下,为了调查该导电性氧化物在正极活性物质表面的被覆率对电池性能造成的影响而进行了试验B。

[0139] 在试验B中,针对如以下表2所示那样使导电性氧化物的被覆率不同,除此之外在与试验A的试验例1相同的条件下构建的锂离子二次电池(试验例6~9),进行了标准化电阻值的测定。再者,在下述表2中,作为比较对象,也记载了试验A中的试验例1和试验例4的结果。

[0140] [表2]

试验例	活性物质	导电性氧化物的组成	导电性氧化物的结构		被覆率(%)	标准化电阻值	
			粒状区域	膜状区域			
[0141]	1	LiNiCoMnO ₂	RuO ₂	有	有	11	75
	4	LiNiCoMnO ₂	-	无	无	-	100
	6	LiNiCoMnO ₂	RuO ₂	有	有	32	71
	7	LiNiCoMnO ₂	RuO ₂	有	有	40	73
	8	LiNiCoMnO ₂	RuO ₂	有	有	0.9	83
	9	LiNiCoMnO ₂	RuO ₂	有	有	51	81

[0142] 如表2所示,在试验例1、6~9中,确认标准化电阻值的减少,在它们之中,试验例1、4、7的标准化电阻值进一步大幅度减少。由此,确认了在使由导电性氧化物构成的粒状区域和膜状区域这两者附着在正极活性物质表面的情况下,将导电性氧化物的被覆率优选设为0.9%~51%,更优选设为11%~40%。

[0143] 3. 试验C

[0144] 接着,在使由导电性氧化物构成的粒状区域和膜状区域这两者附着在正极活性物

质表面的正极合剂中,为了调查导电性氧化物的粒状区域的平均粒径和膜状区域的膜厚对电池性能造成的影响而进行了试验C。

[0145] 在试验C中,针对如以下表3所示那样使粒状区域的平均粒径和膜状区域的膜厚不同,除此之外在与试验B的试验例6相同的条件下构建的锂离子二次电池(试验例10~16),进行了标准化电阻值的测定。

[0146] [表3]

试验例	导电性氧化物的结构		粒状区域的 平均粒径(nm)	膜状区域 的膜厚(nm)	被覆率(%)	标准化电阻值
	粒状区域	膜状区域				
10	有	有	0.6	0.5	32	74
11	有	有	23	25	32	71
12	有	有	55	50	32	72
13	有	有	23	0.2	32	83
14	有	有	23	55	32	82
15	有	有	0.3	25	32	80
16	有	有	60	25	32	80

[0147] 如表3所示,在试验例10~16中都确认了标准化电阻值的减少,而在试验例10~12中确认了更大幅度的标准化电阻值的减少。由此,能够确认通过使粒状区域的平均粒径成为0.6nm~55nm的范围内,且使膜状区域的膜厚成为0.5nm~50nm的范围内,从而能够构建具有更高电池性能的锂离子二次电池。

[0148] 以上详细地说明了本发明,但上述实施方式不过是例示,在这里所公开的发明中包含对上述具体例进行各种变形、变更而得到的方案。

[0149] 并且,通过这里所公开的技术而提供的锂离子二次电池由于示出如上述那样优异的电池性能,所以能够适合用作装载在例如汽车等车辆中的发动机(电动机)用电源。另外,该锂离子二次电池也可以以将多个这些电池串联和/或并联地连接而构成的电池组的方式使用。因此,根据这里所公开的技术,能够提供锂离子二次电池或具备多个该电池的电池组来作为电源的车辆(典型为汽车,特别是混合动力车、电动汽车、燃料电池汽车那样的具备电动机的汽车)。

[0150] 附图标记说明

[0151] 1: 正极活性物质

[0152] 2a: 粒状区域

[0153] 2b: 膜状区域

[0154] 10: 正极

[0155] 12: 正极集电体

[0156] 14: 正极合剂层

[0157] 16: 正极合剂层非形成部

[0158] 20: 负极

[0159] 22: 负极集电体

[0160] 24: 负极合剂层

[0161] 26: 负极合剂层非形成部

[0162] 40: 隔板

- [0164] 50:壳体
- [0165] 52:壳体主体
- [0166] 54:盖体
- [0167] 70:正极端子
- [0168] 72:负极端子
- [0169] 80:卷绕电极体
- [0170] 100:锂离子二次电池

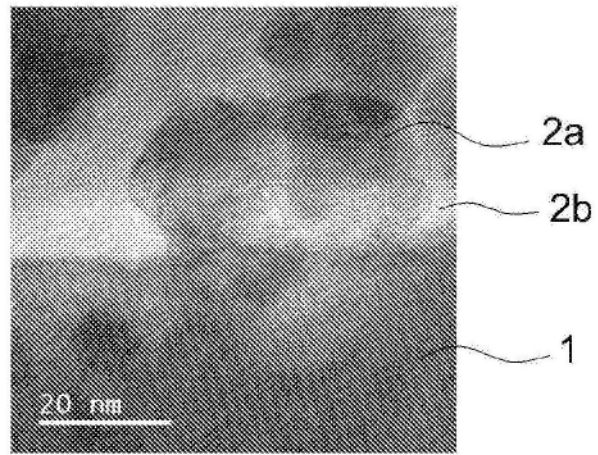


图1

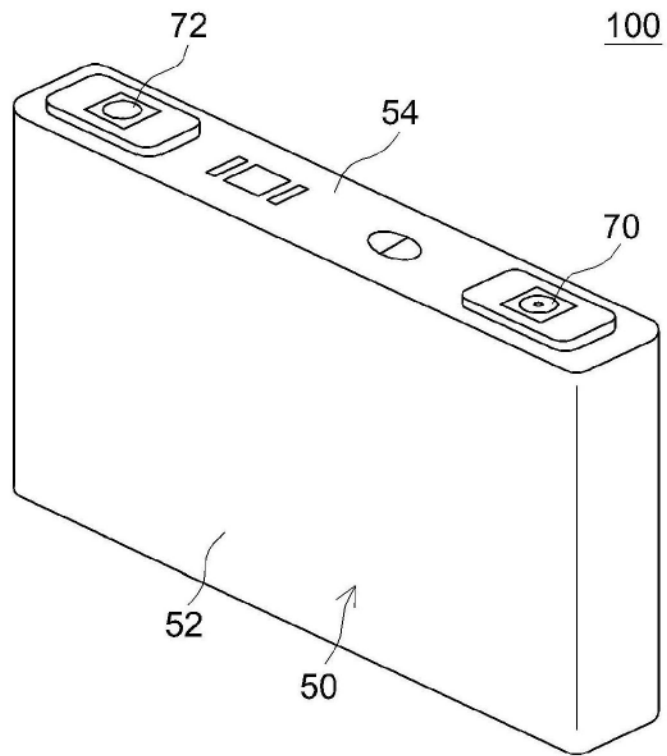


图2

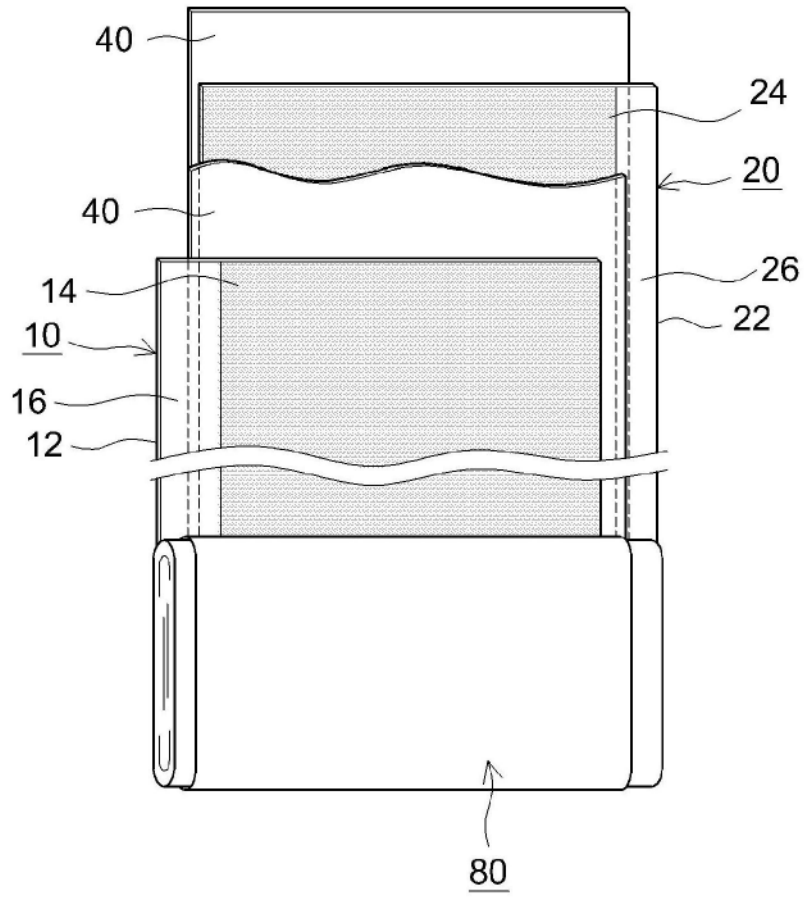


图3