



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119744466 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 01

(21) 申请号 202380060664.4

(22) 申请日 2023.07.18

(30) 优先权数据

2022-132727 2022.08.23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/026230 2023.07.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/042919 JA 2024.02.29

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 竹田菜菜美

(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 10/0567 (2006.01)

H01M 4/131 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/485 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/587 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

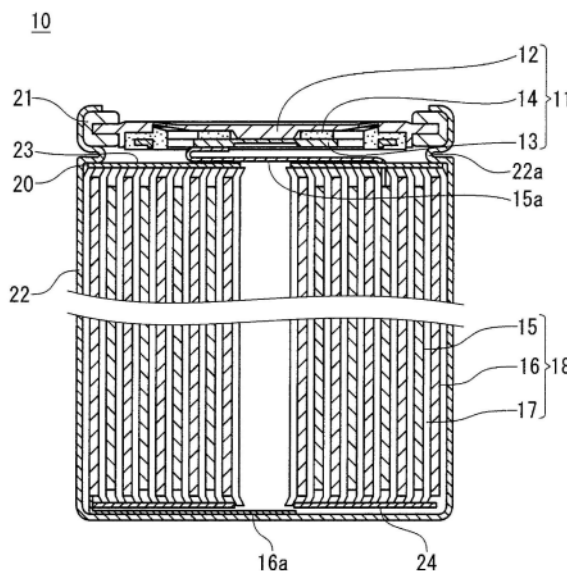
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池

(57) 摘要

一种非水电解质二次电池,其具备正极、负极和非水电解质,正极包含正极活性物质,正极活性物质包含含锂复合氧化物和存在于含锂复合氧化物的表面的磺酸化合物,非水电解质包含含硫化合物。

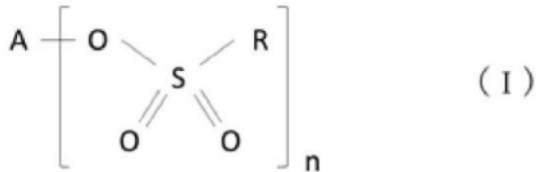


1. 一种非水电解质二次电池,其具备正极、负极和非水电解质,  
所述正极包含正极活性物质,

所述正极活性物质包含含锂复合氧化物和存在于所述含锂复合氧化物的表面的磷酸化合物,

所述非水电解质包含含硫化合物。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述磷酸化合物由通式(I)表示,



所述通式(I)中,A为1族元素或2族元素,R为烃基,n为1或2。

3. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述A为1族元素。

4. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述A为Li。

5. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述R为烷基。

6. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述R为甲基。

7. 根据权利要求1~5中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,相对于所述含锂复合氧化物的质量,存在于所述含锂复合氧化物的表面的所述磷酸化合物的量为0.1质量%以上且1质量%以下。

8. 根据权利要求1~5中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述非水电解质中所含的所述含硫化合物的含有率为0.01质量%以上且10质量%以下。

9. 根据权利要求1~5中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述含硫化合物具有1个以上磺酰基。

10. 根据权利要求1~5中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述含硫化合物具有1个以上氟磺酰基。

11. 根据权利要求10所述的非水电解质二次电池,其中,所述含硫化合物包含氟磺酸锂。

12. 根据权利要求1~5中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述含硫化合物包含环状磺酸酯。

13. 根据权利要求1~5中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述含锂复合氧化物中所含的Li以外的金属元素中Ni的比例为50原子%以上,Co的比例为0原子%以上且20原子%以下,Al的比例为0原子%以上且10原子%以下,Mn的比例为0原子%以上且50原子%以下。

14. 根据权利要求1~5中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述负极包含负极活性物质,

所述负极活性物质包含碳材料和含硅材料。

## 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。

### 背景技术

[0002] 近年来,非水电解质二次电池的用途已扩大到电动汽车用电源和用于利用自然能量的蓄电装置等。非水电解质二次电池中使用的正极活性物质所要求的特性也根据用途而变化。

[0003] 专利文献1提出了一种蓄电设备的电极用钛酸锂粉末,其特征在于,所述钛酸锂粉末以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为主要成分,在颗粒表面的至少一部分具有表面层,该表面层包含具有碳原子数为1~5的烷基或碳原子数为6~12的芳基的磺酸锂盐化合物。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2018-6164号公报

### 发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 专利文献1的目的在于抑制蓄电设备的长期高温充电保存前后的电阻变化。但是,在非水电解质二次电池的高容量化和改善充放电循环特性方面还有很大的改进空间。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 本发明的一个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,所述正极包含正极活性物质,所述正极活性物质包含含锂复合氧化物和存在于所述含锂复合氧化物的表面的磺酸化合物,所述非水电解质包含含硫化合物。

[0011] 发明的效果

[0012] 根据本公开,能够提供有利于高容量化且改善充放电循环特性的非水电解质二次电池。

[0013] 本发明的新特征记载于所附的权利要求书中,但应该与本发明的其它目的和特征一起,参照附图并根据以下的详细说明来更充分地理解本发明的构成和内容这两者。

### 附图说明

[0014] 图1是本公开的一实施方式涉及的非水电解质二次电池的纵向剖视图。

### 具体实施方式

[0015] 以下,使用示例来对本公开的实施方案进行说明,但本公开不限于以下说明的示例。在以下的说明中,有时列举了具体数值和材料,但只要能够获得本公开的效果,也可使用其它数值和材料。在该说明书中,“数值A~数值B”的表述包括数值A和数值B,并且可以理解为“数值A以上且数值B以下”。在以下的说明中,当示出与特定物性或条件等相关的数值

的下限和上限时,只要下限不在上限以上,就可以任意组合任何示例的下限和任何示例的上限。当示例多个材料时,可以从它们中选择1种并单独使用,或者可以组合使用2种以上。

[0016] 另外,本公开包括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个以上的权利要求所述的事项的组合。即,只要不产生技术矛盾,就可以将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个以上的权利要求所述的事项进行组合。

[0017] 在以下的说明中,“含有~”或“包含~”的术语是包括“含有(或包含)~”、“实质上由~组成”和“由~组成”的表述。

[0018] 二次电池至少包括锂离子电池、锂金属二次电池等非水电解质二次电池。

[0019] 本实施方式涉及的非水电解质二次电池具备正极、负极和非水电解质。正极包含正极活性物质,正极活性物质包含含锂复合氧化物和存在于含锂复合氧化物的表面的磷酸化合物。

[0020] 在此,含锂复合氧化物的表面可以是含锂复合氧化物的二次颗粒的表面,可以是一次颗粒的表面,也可以是一次颗粒彼此接触的界面。含锂复合氧化物通常包含一次颗粒聚集而形成的二次颗粒。即,磷酸化合物存在于含锂复合氧化物的二次颗粒的表面、一次颗粒的表面或一次颗粒彼此接触的界面中的至少一者上。

[0021] 磷酸化合物的至少一部分不溶解于非水电解质,在含锂复合氧化物的表面上维持固体状态。磷酸化合物具有保护含锂复合氧化物的表面并且抑制含锂复合氧化物与非水电解质参与的副反应的屏障作用。磷酸化合物还可以抑制含锂复合氧化物的表面处的反应阻力的增加。

[0022] 接着,非水电解质包含含硫化合物。非水电解质中的含硫化合物的至少一部分(通常是全部)溶解于非水电解质中,因此其始终能够作用于含锂复合氧化物的表面。可以认为,不仅是在含锂复合氧化物的表面存在磷酸化合物,而且非水电解质中包含含硫化合物,从而在含锂复合氧化物上形成了抑制副反应的良好表面状态。例如,含硫化合物作用于含锂复合氧化物的表面与磷酸化合物之间,或者也可以作用于未被分散的颗粒状磷酸化合物覆盖的区域。在这种情况下,含锂复合氧化物的表面状态与形成了致密且电阻小的保护覆膜的状态类似。

[0023] 即使非水电解质包含含硫化合物,如果含锂复合氧化物的表面不存在磷酸化合物,则也难以获得抑制副反应的效果。可以认为这是由于含硫化合物没有充分作用于含锂复合氧化物的表面。

[0024] 另一方面,当非水电解质包含含硫化合物并且磷酸化合物存在于含锂复合氧化物的表面时,含硫化合物可以有效地作用于含锂复合氧化物的表面。其结果,与仅使用磷酸化合物时相比,副反应得以显著抑制。换言之,非水电解质中含硫化合物具有增强磷酸化合物对含锂复合氧化物的保护作用的作用。

[0025] 磷酸化合物只要与含锂复合氧化物的颗粒的表面接触即可。磷酸化合物可以覆盖含锂复合氧化物的颗粒的表面的至少一部分。磷酸化合物可以附着于或析出于含锂复合氧化物的颗粒的表面。磷酸化合物可以形成比含锂复合氧化物的颗粒更小的颗粒,并且可以形成覆盖含锂复合氧化物的颗粒的表面的至少一部分的岛状膜。

[0026] 以下,对本公开涉及的非水电解质二次电池的每个构成要素进行更具体的说明。

[0027] [正极]

[0028] 正极具备正极集电体和设置在正极集电体的表面的正极合剂层。正极集电体由片状的导电性材料构成。正极合剂层承载于正极集电体的一面或两面。正极合剂层通常是由正极合剂构成的层或膜。正极合剂层的厚度例如为正极集电体的每面 $10\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 。正极合剂包含正极活性物质作为必要成分。正极活性物质包含含锂复合氧化物和存在于含锂复合氧化物的表面的磺酸化合物。

[0029] 正极合剂层可以包含导电剂作为任意成分。作为导电剂,例如可列举出碳黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、碳纳米管(CNT)、石墨烯、石墨等碳系材料。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

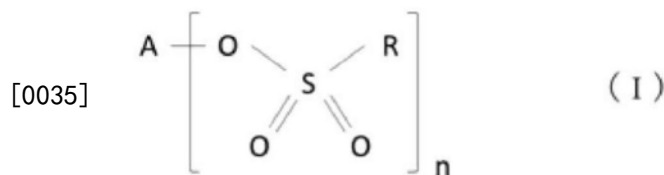
[0030] 正极合剂层可以包含粘结剂。作为粘结剂,例如可列举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等氟系树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0031] 作为正极集电体,使用无孔导电性基板(金属箔等)、多孔性导电性基板(网格体、网状体、冲孔片等)。作为正极集电体的材质,可列举出铝、铝合金、钛、钛合金等。

[0032] (磺酸化合物)

[0033] 磺酸化合物是具有磺酸基( $\text{SO}_3\text{H}$ )的有机化合物或具有磺酸基的盐的有机化合物。磺酸化合物可以是仅具有1个磺酸基( $\text{SO}_3\text{H}$ )的单磺酸化合物,可以是具有2个磺酸基( $\text{SO}_3\text{H}$ )的二磺酸化合物,也可以是具有3个以上磺酸基( $\text{SO}_3\text{H}$ )的多磺酸化合物。磺酸基的盐的阳离子的价数可以是一价,也可以是二价以上。磺酸化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0034] 磺酸化合物例如通式(I)所示。



[0036] 通式(I)中,A为1族元素或2族元素。其中,A优选为1族元素,更优选为Li。由此,含锂复合氧化物的表面状态成为电阻更低的状态,并且也能够提高输出特性。需要说明的是,当A是1族元素时, $n=1$ 。

[0037] 通式(I)中,R为烷基,优选为烷基。R可以是碳原子数为5个以下的烷基,也可以是碳原子数为3个以下的烷基,但优选为甲基。另外,R中与碳键合的氢的一部分可以被氟取代。其中,R中与碳键合的氢不会全部被氟取代。R的分子量越小,越能减小反应阻力。

[0038] 作为磺酸化合物的具体例,可列举出甲磺酸锂、乙磺酸锂、丙磺酸锂、甲磺酸钠、甲磺酸镁、氟甲磺酸锂等。

[0039] 相对于含锂复合氧化物的质量,存在于含锂复合氧化物的表面的磺酸化合物的量例如可以为0.1质量%以上且1质量%以下,也可以为0.3质量%以上且0.8质量%以下。

[0040] 含锂复合氧化物的表面处的磺酸化合物的存在可以通过傅立叶变换红外光谱法(FT-IR)来确认。在通过FT-IR得到的红外吸收光谱中,正极活性物质可以在 $1238\text{cm}^{-1}$ 、 $1175\text{cm}^{-1}$ 、 $1065\text{cm}^{-1}$ 、 $785\text{cm}^{-1}$ 附近的至少1处以上具有吸收峰。

[0041] 在通过FT-IR得到的红外吸收光谱中,例如包含甲磺酸锂的正极活性物质在 $1238\text{cm}^{-1}$ 、 $1175\text{cm}^{-1}$ 、 $1065\text{cm}^{-1}$ 、 $785\text{cm}^{-1}$ 附近具有吸收峰。 $1238\text{cm}^{-1}$ 、 $1175\text{cm}^{-1}$ 、 $1065\text{cm}^{-1}$ 附近的

峰是起因于来自甲磺酸锂的SO伸缩振动的吸收峰。785 $\text{cm}^{-1}$ 附近的峰是起因于来自甲磺酸锂的CS伸缩振动的吸收峰。

[0042] 即使在包含甲磺酸锂以外的磺酸化合物的正极活性物质中,也与包含甲磺酸锂的正极活性物质同样,能够识别来自正极活性物质中所含的磺酸化合物的吸收峰。需要说明的是,含锂复合氧化物的表面处的磺酸化合物的存在也可以通过ICP、原子吸收光谱法、X射线光电子能谱法(XPS)、辐射光XRD测定、TOF-SIMS等来确认。

[0043] 颗粒状的磺酸化合物的平均粒径例如为100 $\mu\text{m}$ 以下,可以为50 $\mu\text{m}$ 以下,可以为30 $\mu\text{m}$ 以下,也可以为15 $\mu\text{m}$ 以下。在这种情况下,能够使磺酸化合物更均匀地附着于正极活性物质粉末整体,能够更显著地表现磺酸化合物的效果。磺酸化合物的平均粒径的下限值例如为1 $\mu\text{m}$ 。

[0044] 在此,磺酸化合物的平均粒径可以通过使用SEM观察存在于含锂复合氧化物的表面的磺酸化合物来求出。具体而言,确定随机选择的50个颗粒的外形,求出50个颗粒各自的长径(最长径),将它们的平均值作为磺酸化合物的平均粒径。

[0045] (含锂复合氧化物)

[0046] 构成含锂复合氧化物的二次颗粒的一次颗粒的粒径例如为0.02 $\mu\text{m}$ ~20 $\mu\text{m}$ 。一次颗粒的粒径以通过扫描电子显微镜(SEM)观察的颗粒图像中外接圆的直径的方式进行测定。含锂复合氧化物的二次颗粒的平均粒径例如为20 $\mu\text{m}$ ~300 $\mu\text{m}$ 。在此,平均粒径是指体积基准的中值粒径(D50)。D50是指体积基准的粒度分布中从小粒径侧起的累积体积达到50%时的粒径。含锂复合氧化物的二次颗粒的粒度分布可以使用激光衍射式的粒度分布测定装置(例如Microtrac Bell公司制MT3000II)并以水为分散介质来测定。

[0047] 含锂复合氧化物可以具有层状岩盐结构。层状岩盐结构例如属于空间群R-3m、空间群C2/m等。其中,优选属于空间群R-3m的层状岩盐结构,因为容量高且晶体结构的稳定性高。含锂复合氧化物的层状岩盐结构可以包含过渡金属层、Li层、氧层。

[0048] 从高容量化的角度出发,可以将含锂复合氧化物中所含的Li以外的金属元素中Ni的比例(Ni含有率)设为50原子%以上,可以设为80原子%以上,也可以设为90原子%以上。

[0049] 从使含锂复合氧化物的晶体结构稳定化、提高电池的耐热性的角度出发,可以将含锂复合氧化物中所含的Li以外的金属元素中Co的比例(Co含有率)设为0原子%以上,也可以设为1.5原子%以上。另外,Co含有率可以设为20原子%以下,可以设为16原子%以下,也可以设为10原子%以下。

[0050] 同样地,从使含锂复合氧化物的晶体结构稳定化、提高电池的耐热性的角度出发,可以将含锂复合氧化物中所含的Li以外的金属元素中Al的比例(Al含有率)设为0原子%以上,可以设为3.5原子%以上,也可以设为4原子%以上。另外,Al含有率可以设为18.5原子%以下,也可以设为10原子%以下。

[0051] 从低成本化的角度出发,可以将含锂复合氧化物中所含的Li以外的金属元素中Mn的比例(Mn含有率)设为0原子%以上,也可以设为5原子%以上。另外,Mn含有率可以设为50原子%以下,也可以设为30原子%以下。

[0052] 含锂复合氧化物中所含的各金属元素的含有率例如通过电感耦合等离子体(ICP)发射光谱分析来测定。

[0053] 含锂复合氧化物例如可以是通式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_w\text{O}_{2-b}$ 所示的复合氧化物,式中,0.8

$\leq a \leq 1.2$ 、 $0.615 \leq x \leq 0.95$ 、 $0.015 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.035 \leq z \leq 0.185$ 、 $0 \leq w \leq 0.145$ 、 $0 \leq b < 0.05$ 、 $x+y+z+w=1$ ，M1为选自Mn、Fe、Ti、Si、Nb、Zr、Mo和Zn中的至少一种以上的元素。在这种情况下，M1优选为Mn。

[0054] 接着，对本实施方式涉及的正极活性物质的制造方法的一例进行说明。正极活性物质的制造方法例如包括合成工序、清洗工序、干燥工序、以及添加工序。

[0055] 在合成工序中，将过渡金属氧化物和Li化合物混合并焙烧，得到含锂复合氧化物。

[0056] 过渡金属氧化物例如可以通过将包含Ni、Co、Al、Mn等金属元素的金属盐的溶液搅拌的同时滴加氢氧化钠等碱溶液而将pH调整至碱侧（例如8.5~12.5），使复合氢氧化物析出（共沉淀）并对该复合氢氧化物进行热处理而得到。热处理温度没有特别限定，例如为300℃~600℃的范围。

[0057] 作为Li化合物，例如可列举出 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiNO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiH}$ 、 $\text{LiF}$ 等。金属氧化物与Li化合物的混合比例例如优选为使除Li以外的金属元素：Li的摩尔比为1:0.98~1:1.1的范围的比例。需要说明的是，将过渡金属氧化物和Li化合物混合时，可以根据需要添加其它金属原料。在此，其它金属原料是包含除构成过渡金属氧化物的金属元素以外的金属元素的氧化物等。

[0058] 过渡金属氧化物与Li化合物的混合物例如在氧气氛下焙烧。关于焙烧条件，450℃以上且680℃以下时的升温速度大于1.0℃/分钟且为5.5℃/分钟以下的范围，并且到达最高温度可以为700℃以上且850℃以下的范围。从大于680℃直至到达最高温度的升温速度例如可以为0.1℃/分钟~3.5℃/分钟。另外，到达最高温度的保持时间可以为1小时以上且10小时以下。另外，该焙烧工序可以是多阶段焙烧，第1升温速度、第2升温速度可以在每个温度区域内设定多个，只要在上述规定范围内即可。

[0059] 在清洗工序中，对合成工序中得到的含锂复合氧化物进行水洗、脱水，得到滤饼状组合物。水洗和脱水可以使用公知的方法和条件进行。在锂不会从含锂复合氧化物中溶出而导致电池特性劣化的范围内进行即可。需要说明的是，本实施方式涉及的正极活性物质由于被水洗，因此残留的碱成分少。

[0060] 在干燥工序中，对清洗工序中得到的滤饼状组合物进行干燥。干燥工序可以在真空气氛下进行。干燥条件例如为150℃~400℃、0.5小时~15小时。

[0061] 在添加工序中，向清洗工序中得到的滤饼状组合物或干燥工序中得到的组合物中添加例如磺酸化合物和磺酸的溶液（例如水溶液）中的至少一者。由此，能够使磺酸化合物附着于含锂复合氧化物的表面。优选向滤饼状组合物中添加磺酸化合物和磺酸的溶液中的至少一者。由于滤饼状组合物中残留有Li化合物，并且该残留Li化合物溶解在滤饼状组合物所含的水中，因此即使当添加磺酸的溶液时，也会形成包含Li的磺酸化合物。相对于含锂复合氧化物的质量，磺酸化合物的添加量优选为0.1质量%~1质量%，更优选为0.3质量%~0.8质量%。磺酸溶液的浓度例如为0.5质量%~40质量%。

[0062] 例如可以任选在合成工序过程中、合成工序后、清洗工序过程中、清洗工序后、干燥工序过程中、干燥工序后或添加工序过程中添加包含选自由Sr、Ca、W、Zr、稀土类和Al组成的组中的1种以上金属元素的金属化合物以及包含选自由P和B组成的组中的1种以上非金属元素的非金属化合物的原料。由此，能够使包含选自由Sr、Ca、W、Zr、稀土类和Al组成的组中的1种以上金属元素的金属化合物以及包含选自由P和B组成的组中的1种以上非金属

元素的非金属化合物附着于含锂复合氧化物的表面。

[0063] 作为Sr原料,可列举出 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{SrSO}_4$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{SrAlO}_4$ 等。作为Ca原料,可列举出 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CaAlO}_4$ 等。作为Zr原料,可列举出 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等。作为稀土类原料,可列举出稀土类的氧化物、氢氧化物、碳酸盐等。作为W原料,可列举出氧化钨( $\text{WO}_3$ )、钨酸锂( $\text{Li}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{WO}_5$ 、 $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ )等。需要说明的是,作为W原料,可以使用含有W的溶液。另外,作为Al原料,可以使用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等,但也可以是来自含锂复合氧化物的Al。作为P原料,可列举出 $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ )等。作为B原料,可列举出 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 等。

[0064] [负极]

[0065] 负极至少具备负极集电体,并且可以具有设置在负极集电体的表面的负极合剂层。负极集电体由片状的导电性材料构成。负极合剂层承载于负极集电体的一面或两面。负极合剂层通常是由负极合剂构成的层或膜。负极合剂层的厚度例如为负极集电体的每面 $10 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ 。负极合剂包含负极活性物质作为必要成分,可以包含粘结剂、导电剂、增稠剂等作为任意成分。作为粘结剂、导电剂、增稠剂,可以利用公知的材料。

[0066] 负极活性物质包含电化学地吸藏和释放锂离子的材料、锂金属、锂合金等。作为电化学地吸藏和释放锂离子的材料,可使用碳材料、合金系材料等。作为碳材料,例如可列举出石墨、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。合金系材料是包含至少一种能够与锂形成合金的金属的材料。作为这种材料,可列举出硅、锡、硅合金、锡合金、硅化合物等。还可使用氧化硅、氧化锡等。

[0067] 作为包含硅的合金系材料,例如可以优选使用包含锂离子导电相和分散在锂离子导电相中的硅相的含硅材料。

[0068] 作为锂离子导电相,例如可使用氧化硅相、硅酸盐相、碳相等。氧化硅相的主要成分(例如95~100质量%)可以是二氧化硅。优选硅酸盐相,因为其不可逆容量少。其中,作为初始充放电效率高的锂离子导电相,可以优选使用包含锂的硅酸盐相(以下也称为硅酸锂相)。

[0069] 硅酸锂相只要是包含锂(Li)、硅(Si)、和氧(O)的氧化物相即可,还可以包含其它元素。硅酸锂相中O相对于Si的原子比:O/Si例如大于2且小于4。优选为O/Si大于2且小于3。硅酸锂相中Li相对于Si的原子比:Li/Si例如大于0且小于4。硅酸锂相可以具有式: $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$  ( $0 < z < 2$ )所示的组成。z优选满足 $0 < z < 1$ 的关系,更优选 $z = 1/2$ 。作为硅酸锂相中可包含的除Li、Si和O以外的元素,例如可列举出铁(Fe)、铬(Cr)、镍(Ni)、锰(Mn)、铜(Cu)、钼(Mo)、锌(Zn)、铝(Al)等。

[0070] 碳相例如可以由结晶性低的无定形碳(即非晶碳)构成。无定形碳例如可以是硬碳,可以是软碳,也可以是其它的碳。

[0071] 作为负极活性物质,可以组合使用含硅材料和碳材料。由于含硅材料随着充放电而体积膨胀收缩,因此如果其在负极活性物质中所占的比例变大,则容易伴随充放电发生负极活性物质与负极集电体之间的接触不良。另一方面,通过组合使用含硅材料和碳材料,可以在赋予负极高容量的同时实现优异的循环特性。

[0072] 含硅材料在含硅材料和碳材料的合计中所占的比例例如优选为0.5~15质量%,更优选为1~10质量%。由此,更容易兼顾高容量化和循环特性的改善。

[0073] 作为负极集电体,使用无孔导电性基板(金属箔等)、多孔性导电性基板(网格体、网状体、冲孔片等)。作为负极集电体的材质,可列举出不锈钢、镍、镍合金、铜、铜合金等。

[0074] [非水电解质]

[0075] 非水电解质包含非水溶剂和溶解在非水溶剂中的溶质。溶质例如包含锂盐。非水电解质的除非水溶剂和溶质以外的成分为添加剂。非水电解质中可以包含各种添加剂。

[0076] 在本公开中,添加剂中特别使用含硫化合物作为必要成分。非水电解质可以包含1种含硫化合物,也可以组合包含2种以上。

[0077] 由于非水电解质包含含硫化合物,因此在负极活性物质的表面形成柔软性高的固体电解质界面(Solid Electrolyte Interphase:SEI)。柔软性高的SEI容易追随负极因充放电而膨胀收缩。因此,可以认为,即使重复充放电,也可以减轻容量的降低并且可以获得高循环特性。

[0078] 含硫化合物优选具有1个以上磺酰基( $-S(=O)_2-$ ),也可以具有1个以上氟磺酰基( $F-S(=O)_2-$ )。例如,含硫化合物可以包含氟磺酸,也可以包含氟磺酸盐。在氟磺酸盐中,优选氟磺酸锂。

[0079] 作为含硫化合物,可使用选自由硫酸酯、亚硫酸酯、磺酸酯和磺酰亚胺化合物组成的组中的至少1种。

[0080] 硫酸酯具有 $-O-S(=O)_2-O-$ 结构。硫酸酯可以是环状,也可以是链状,也可以构成盐。作为硫酸酯,优选为 $C_{2-4}$ 烷基硫酸酯。具体而言,可列举出硫酸亚乙酯、硫酸亚丙酯、硫酸三亚甲基酯、硫酸亚丁酯、硫酸亚乙烯酯、乙基硫酸盐、甲基硫酸盐等。

[0081] 亚硫酸酯具有 $-O-S(=O)-O-$ 结构。亚硫酸酯可以是环状,也可以是链状,也可以构成盐。作为亚硫酸酯,优选 $C_{2-4}$ 亚烷基亚硫酸酯。具体而言,可列举出亚硫酸亚乙酯(ES)、亚硫酸亚丙酯、亚硫酸三亚甲基酯、亚硫酸亚丁酯、亚硫酸亚乙烯酯等。

[0082] 磺酸酯具有 $-S(=O)_2-O-$ 结构。磺酸酯可以是环状,也可以是链状,也可以构成盐。作为磺酸酯,优选选自由 $C_{3-5}$ 链烷磺内酯和 $C_{3-5}$ 烯烴磺内酯组成的组中的至少一种。其中,优选环状磺酸酯。具体而言,可列举出1,3-丙烷磺内酯、1,4-丁烷磺内酯、1,3-丙烯磺内酯等。

[0083] 作为磺酰亚胺化合物,可以使用酰亚胺盐。作为酰亚胺盐,可列举出双氟磺酰亚胺锂( $LiN(FSO_2)_2$ )、双三氟甲磺酰亚胺锂( $LiN(CF_3SO_2)_2$ )、三氟甲磺酸九氟丁磺酸酰亚胺锂( $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ )、双五氟乙磺酸酰亚胺锂( $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ )等。非水电解质可以包含1种酰亚胺盐,也可以组合包含2种以上。

[0084] 就含硫化合物而言,上述示例的化合物中的1个或2个以上的氢原子可以被取代基取代。作为取代基,可列举出烷基、羟烷基、羟基、烷氧基、卤素原子等。取代基的碳原子数可以是1~4或1~3。作为卤素原子,可列举出氯原子、氟原子等。

[0085] 非水电解质中所含的含硫化合物的含有率例如为0.01质量%以上且10质量%以下。非水电解质中的含硫化合物的含有率可以为5质量%以下,可以为3质量%以下,也可以为2质量%以下。非水电解质中的含硫化合物的含有率可以为0.1质量%以上,也可以为0.5质量%以上。当含硫化合物的含有率在这样的范围时,能够将非水电解质的粘度抑制得较低并且使充放电反应更均匀地进行。

[0086] 需要说明的是,非水电解质二次电池中,非水电解质中的含硫化合物的含有率在保存期间或充放电循环期间发生变化。因此,从非水电解质二次电池提取的非水电解质中,

含硫化合物以检测限界以上的浓度残留即可。

[0087] 非水电解质可以包含其它添加剂。作为这种添加剂,例如可列举出乙烯基碳酸亚乙酯、环己基苯等。

[0088] 作为非水溶剂,例如可使用环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯、链状羧酸酯等。作为环状碳酸酯,可列举出碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚乙烯酯(VC)等。作为链状碳酸酯,可列举出碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)等。另外,作为环状羧酸酯,可列举出 $\gamma$ -丁内酯(GBL)、 $\gamma$ -戊内酯(GVL)等。作为链状羧酸酯,可列举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)等。非水溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0089] 作为锂盐,例如可使用含氯酸的锂盐( $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等)、含氟酸的锂盐( $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiPF}_2\text{O}_2$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 等)、含氟酰亚胺的锂盐( $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等)、卤化锂( $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 等)等。锂盐可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0090] 非水电解质中锂盐的浓度可以为1摩尔/升以上且2摩尔/升以下,也可以为1摩尔/升以上且1.5摩尔/升以下。通过将锂盐浓度控制在上述范围,可以获得离子传导性优异并具有适度的粘性的电解液。其中,锂盐浓度不限于上述浓度。

[0091] [分隔件]

[0092] 优选在正极和负极之间夹设有分隔件。分隔件的离子透过度高,并且具备适度的机械强度和绝缘性。作为分隔件,可使用微多孔薄膜、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。

[0093] <非水电解质二次电池>

[0094] 作为非水电解质二次电池的结构的一例,可列举出正极和负极隔着分隔件卷绕而成的电极组与非水电解质一起收容在外装体中的结构。不过,并不限于此,也可以应用其它形态的电极组。例如也可以是正极和负极隔着分隔件层叠而成的层叠型电极组。二次电池的形态也不限于此,例如为圆柱型、方型、硬币型、纽扣型、层压型等即可。

[0095] 以下,参照图1对非水电解质二次电池的结构进行说明。图1是本实施方式的一例的圆筒形二次电池10的纵向剖视图。其中,本公开并不限于以下的构成。

[0096] 二次电池10具备电极组18、电解质(未图示)、以及收容它们的有底圆筒形的电池罐22。封口体11隔着密封垫21密嵌固定于电池罐22的开口部。由此电池内部得以密闭。封口体11具备:阀体12、金属板13、以及夹设于阀体12与金属板13之间的环状的绝缘部件14。阀体12和金属板13在各自的中心部相互连接。从正极15引出的正极引线15a与金属板13连接。因此,阀体12作为正极的外部端子发挥作用。从负极16引出的负极引线16a与电池罐22的底部内表面连接。电池罐22的开口端的附近形成有环状槽部22a。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。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15和负极16隔着分隔件17卷绕而形成的。

[0097] 以下,基于实施例和比较例对本公开进行具体说明,但本公开不限于以下的实施例。

[0098] <实施例1~4>

[0099] 将通过共沉淀法得到的 $[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}](\text{OH})_2$ 所示的复合氢氧化物在500°C下

焙烧8小时,得到金属氧化物( $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ )。接着,将LiOH和上述金属氧化物混合使得Li与Ni、Co和Al的总量的摩尔比为1.03:1,得到混合物。将该混合物在氧浓度95%的氧气流下(每 $10\text{cm}^3$ 为 $2\text{mL}/\text{min}$ 、每 $1\text{kg}$ 混合物为 $5\text{L}/\text{min}$ 的流量),以升温速度 $2.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温焙烧至 $650^\circ\text{C}$ 后,以升温速度 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 $650^\circ\text{C}$ 焙烧至 $780^\circ\text{C}$ ,得到含锂复合氧化物(合成工序)。

[0100] 向平均粒径(D50)调整为 $10\mu\text{m}$ 的含锂复合氧化物中添加水使浆料浓度为 $1500\text{g}/\text{L}$ ,搅拌15分钟,过滤得到滤饼状组合物(清洗工序)。

[0101] 向滤饼状组合物中添加平均粒径 $30\mu\text{m}$ 的颗粒状甲磺酸锂(添加工序)。相对于含锂复合氧化物的质量,甲磺酸锂的添加量为0.5质量%。添加工序之后,在真空气氛下以 $180^\circ\text{C}$ 、2小时的条件进行干燥工序,得到实施例1的正极活性物质。

[0102] 需要说明的是,通过傅立叶变换红外光谱法(FT-IR)确认了正极活性物质的表面存在磺酸锂。

[0103] [正极]

[0104] 以表面具有甲磺酸锂的正极活性物质98质量份、作为导电材料的乙炔黑1质量份、作为粘结材料的聚偏二氟乙烯1质量份的比例进行配混,将N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为分散介质进行混合,制备正极浆料。将正极浆料涂布于由厚铝箔构成的正极集电体的两面,使涂膜干燥后,使用压延辊压延涂膜,并切断成规定的电极尺寸,得到两面具有正极合剂层的正极。在正极的一部分设置正极集电体的表面露出的露出部。

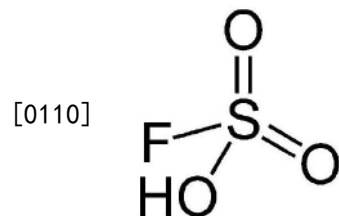
[0105] [负极]

[0106] 作为负极活性物质,使用含硅材料与人造石墨的质量比为10:90的混合物。以负极活性物质100质量份、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)1质量份、丁苯橡胶(SBR)1质量份的比例进行配混,将水作为分散介质进行混合,制备负极浆料。将负极合剂浆料涂布于由铜箔构成的负极集电体的两面,使涂膜干燥后,使用压延辊压延涂膜,并切断成规定的电极尺寸,得到两面具有负极合剂层的负极。在负极的一部分设置负极集电体的表面露出的露出部。

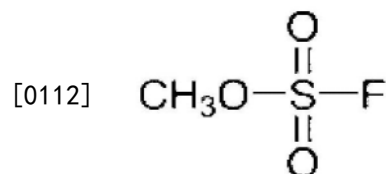
[0107] [非水电解质的制备]

[0108] 将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)以3:3:4的体积比混合。通过将六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )溶解在该混合溶剂中至1.2摩尔/升的浓度来制备非水电解质。将以下含硫化合物中的任一种以0.5质量%的含有率溶解在非水电解质中。

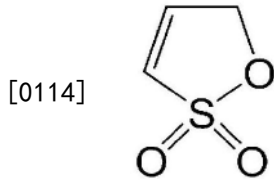
[0109] (氟磺酸锂(LFS))



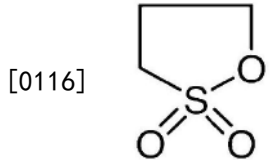
[0111] (氟磺酸甲酯(MFS))



[0113] (丙烯磺内酯 (PRES))



[0115] (丙烷磺内酯 (PS))



[0117] [试验电池的制作]

[0118] 分别将正极引线安装到正极的露出部、将负极引线安装到负极,并将正极和负极隔着聚烯烃制分隔件卷绕成涡旋状,然后沿径向压制成型,制作扁平状的卷绕型电极组。将电极组收容在由铝层压片构成的外装体内,注入上述非水电解质,然后密封外装体的开口部,得到试验电池(电池A1~A4)。

[0119] [评价]

[0120] 在45°C环境下,以规定的电流进行恒流充电直至非水电解质二次电池的电压达到4.2V,然后以4.2V的电压进行恒压充电。接着,以规定的电流进行恒流放电直至非水电解质二次电池的电压达到2.85V。充电和放电之间的暂停时间设为20分钟。以该循环为1个循环,重复300个循环,求出第300个循环的放电容量。

[0121] 将后述的比较例2的电池B2的放电容量设为100%时的电池A1~A4的放电容量示于表1。表1的数值越大,充放电循环特性越优异。

[0122] [表1]

[0123]

电池	正极活性物质	含有率 (质量%)	非水电解质	含有率 (质量%)	放电容量 (指数)
A1	甲磺酸锂	0.5	LFS	0.5	103
A2	甲磺酸锂	0.5	MFS	0.5	102
A3	甲磺酸锂	0.5	PRES	0.5	102
A4	甲磺酸锂	0.5	PS	0.5	102
B1	无	0	无	0	98
B2	甲磺酸锂	0.5	无	0	100
B3	无	0	LFS	0.5	98
B4	无	0	MFS	0.5	98
B5	无	0	PRES	0.5	98
B6	无	0	PS	0.5	98

[0124] <比较例1>

[0125] 除了正极活性物质中不添加甲磺酸锂且非水电解质中不包含氟磺酸锂以外,与实施例1同样地制作比较例1的电池B1并进行同样的评价。

[0126] <比较例2>

[0127] 除了非水电解质中不包含氟磺酸锂以外,与实施例1同样地制作比较例2的电池B2并进行同样的评价。

[0128] <比较例3~6>

[0129] 除了正极活性物质中不添加甲磺酸锂以外,与实施例1~4同样地制作比较例3~6的电池B3~B6并进行同样的评价。

[0130] 由表1可知,当正极活性物质中不添加甲磺酸锂时,非水电解质中所含的含硫化合物没有提高容量维持率的效果。

[0131] 另一方面,当正极活性物质中添加有甲磺酸锂时,非水电解质中所含的含硫化合物有提高容量维持率的显著效果。

[0132] [附加说明]

[0133] 本公开包含以下附加说明的实施方式。

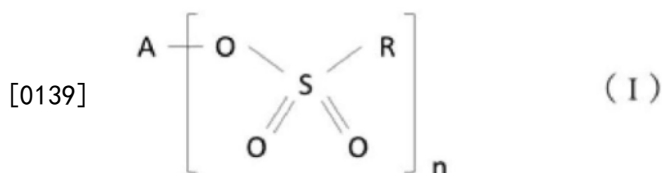
[0134] (1) 一种非水电解质二次电池,其具备正极、负极和非水电解质,

[0135] 所述正极包含正极活性物质,

[0136] 所述正极活性物质包含含锂复合氧化物和存在于所述含锂复合氧化物的表面的磺酸化合物,

[0137] 所述非水电解质包含含硫化合物。

[0138] (2) 根据上述(1)所述的非水电解质二次电池,其中,所述磺酸化合物由通式(I)表示,



[0140] 所述通式(I)中,A为1族元素或2族元素,R为烷基,n为1或2。

[0141] (3) 根据上述(1)或(2)所述的非水电解质二次电池,其中,所述A为1族元素。

[0142] (4) 根据上述(1)~(3)中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述A为Li。

[0143] (5) 根据上述(1)~(4)中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述R为烷基。

[0144] (6) 根据上述(1)~(5)中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述R为甲基。

[0145] (7) 根据上述(1)~(6)中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,相对于所述含锂复合氧化物的质量,存在于所述含锂复合氧化物的表面的所述磺酸化合物的量为0.1质量%以上且1质量%以下。

[0146] (8) 根据上述(1)~(7)中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述非水电解质中所含的所述含硫化合物的含有率为0.01质量%以上且10质量%以下。

[0147] (9) 根据上述(1)~(8)中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述含硫化合物具有1个以上磺酰基。

[0148] (10) 根据上述(1)~(9)中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述含硫化合物具有1个以上氟磺酰基。

[0149] (11) 根据上述(1)~(10)中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述含硫化合物包含氟磺酸锂。

[0150] (12) 根据上述(1)~(11)中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述含硫化合物包含环状磺酸酯。

[0151] (13) 根据上述(1)~(12)中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述含锂复

合氧化物中所含的Li以外的金属元素中Ni的比例为50原子%以上,Co的比例为0原子%以上且20原子%以下,Al的比例为0原子%以上且10原子%以下,Mn的比例为0原子%以上且50原子%以下。

[0152] (14) 根据上述(1)~(13)中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述负极包含负极活性物质,

[0153] 所述负极活性物质包含碳材料和含硅材料。

[0154] 产业上的可利用性

[0155] 本公开涉及的非水电解质二次电池可用作移动通信设备、电动汽车、混合动力汽车、便携式电子设备等的主电源。

[0156] 对本发明的当下的优选实施方式进行了说明,但不得对其公开进行限定性解释。对于本领域技术人员而言,显然可以通过阅读上述公开明确各种变形及改变。因此,所附的权利要求书应解释为包括不脱离本发明的真正主旨及范围的全部变形及改变。

[0157] 附图标记说明

[0158] 10:非水电解质二次电池、11:封口体、12:阀体、13:金属板、14:绝缘部件、15:正极、15a:正极引线、16:负极、16a:负极引线、17:分隔件、18:电极组、21:密封垫、22:电池罐、22a:环状槽部、23:第1绝缘板、24:第2绝缘板

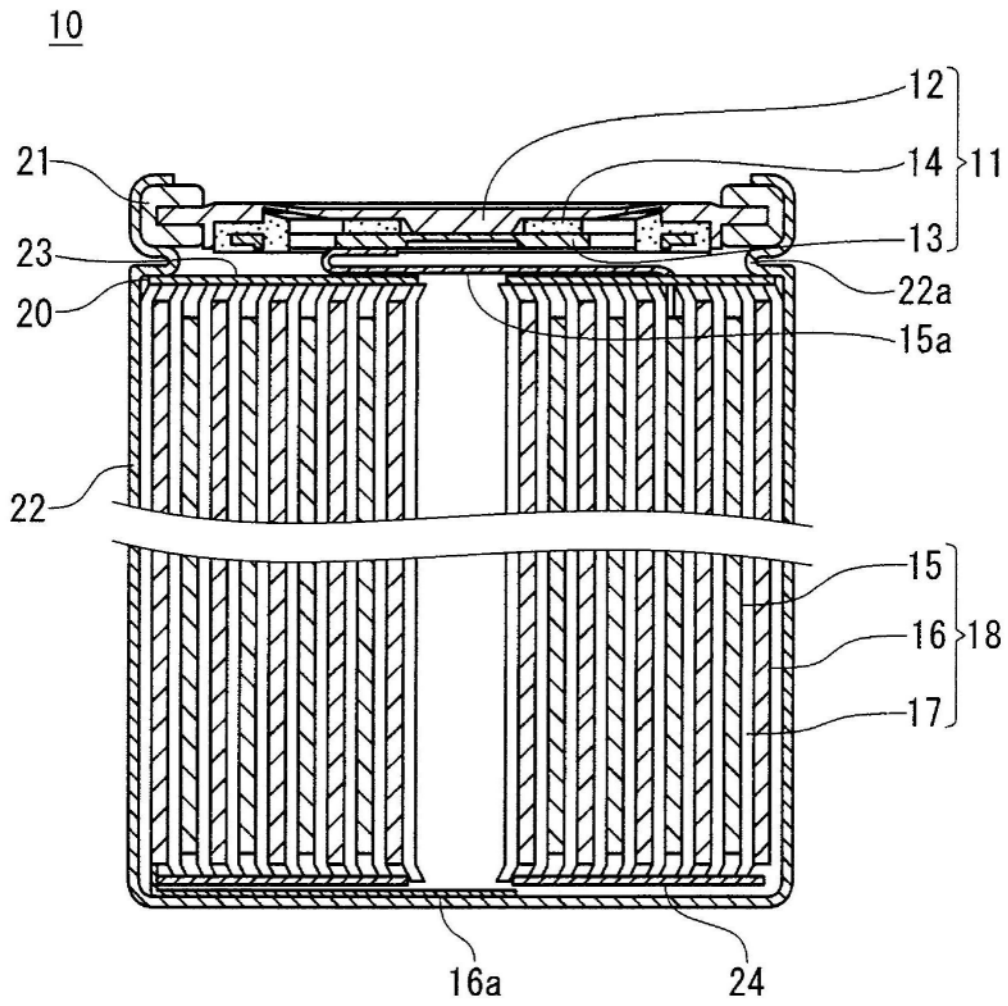


图1