



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105940528 A

(43)申请公布日 2016.09.14

(21)申请号 201580006524.4

(22)申请日 2015.01.20

(30)优先权数据

2014-016559 2014.01.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.07.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/000208 2015.01.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/115052 JA 2015.08.06

(71)申请人 三洋电机株式会社

地址 日本大阪府

(72)发明人 川村渥史 长谷川和弘 鹤田翔

福井厚史

(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

代理人 刘新宇

(51)Int.Cl.

H01M 4/131(2006.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2006.01)

H01M 4/505(2006.01)

H01M 4/525(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2006.01)

H01M 10/058(2006.01)

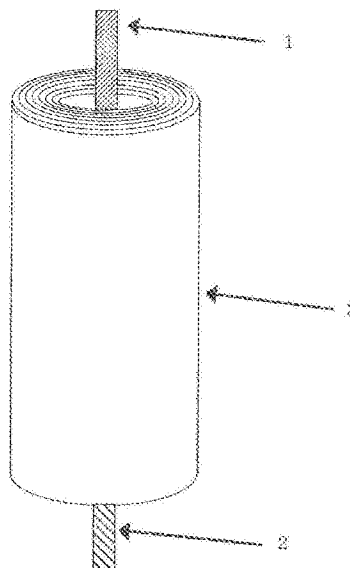
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

非水电解质二次电池和非水电解质二次电  
池的制造方法

(57)摘要

提供高容量、且负荷特性良好的非水电解质二次电池。一种非水电解质二次电池,其具备:包含正极活性物质的正极、负极和非水电解质,所述正极含有:由含Li过渡金属氧化物形成的活性物质、和正极添加剂,所述正极添加剂由包含Li和除了Li和氧以外的至少2种以上元素的具有反萤石型结构的氧化物形成,所述非水电解质二次电池是将所述非水电解质二次电池进行充电直至正极电位为4.0V以上且4.65V以下(vs.Li/Li<sup>+</sup>)而得到的。



1. 一种非水电解质二次电池,其具备:包含正极活性物质的正极、负极和非水电解质,所述正极含有:由含Li过渡金属氧化物形成的活性物质、和正极添加剂,所述正极添加剂由包含Li和除了Li和氧以外的至少2种以上元素的具有反萤石型结构的氧化物形成,所述非水电解质二次电池是将所述非水电解质二次电池进行充电直至正极电位为4.0V以上且4.65V以下(vs.Li/Li<sup>+</sup>)而得到的。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述具有反萤石型结构的氧化物为通式Li<sub>x</sub>A<sub>y</sub>B<sub>z</sub>O<sub>4</sub>,其中,x=4~7,y=0.5~1.5,z=0.01~1.5,A为选自Co、Fe中的至少1种金属,B为选自Mn、Zn、Al、Ga、Ge、Ti、Si、Sn、Ce、Y、Zr、S、Na中的至少1种金属。

3. 根据权利要求2所述的非水电解质二次电池,其中,所述通式的B至少包含Al。

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,其中,在所述正极活性物质的表面附着有稀土元素。

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,其中,正极添加剂相对于所述正极活性物质层中的所述正极活性物质的混合比率为0.1质量%以上且10质量%以下的范围,所述正极添加剂由包含Li和除了Li和氧以外的至少2种以上元素的具有反萤石型结构的氧化物形成。

6. 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,所述正极添加剂的粒径为0.1μm以上且10μm以下的范围。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述负极包含石墨材料和/或能够吸收释放Li的硅化合物。

8. 一种非水电解质二次电池的制造方法,其为具备包含正极活性物质的正极、负极和非水电解质的非水电解质二次电池的制造方法,所述正极添加由含Li过渡金属氧化物形成的活性物质、和正极添加剂,同时将所述非水电解质二次电池进行充电直至正极电位为4.0V以上且4.65V以下(vs.Li/Li<sup>+</sup>),所述正极添加剂由包含Li和除了Li和氧以外的至少2种以上元素的具有反萤石型结构的氧化物形成。

## 非水电解质二次电池和非水电解质二次电池的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具备包含由含Li过渡金属氧化物形成的正极活性物质的正极、负极和非水电解质的非水电解质二次电池和非水电解质二次电池的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,携带用电气设备的小型化・轻量化显著进行,而且伴随多功能化,消耗电力也增加。因此,对于用作电源的非水电解质二次电池也日益要求轻量化和高容量化。

[0003] 为了前述非水电解质二次电池的高能量密度化,要求使用正极材料、负极材料、或其两者均为高能量密度的材料。因此,下述专利文献1中,研究了多种包含锂的具有反萤石型结构的氧化物作为正极活性物质。

[0004] 下述专利文献1中提出了,作为具有反萤石型结构的氧化物,通过使用包含除了锂以外的2种以上阳离子元素的物质,使正极活性物质的晶体结构稳定化。然而,下述专利文献1中,由于使用具有反萤石型结构的氧化物作为正极的活性物质,因此,能够想到具有反萤石型结构的氧化物在不分解的、低于4.0V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)的正极电位下使用。对于这样的正极电位,具有反萤石型结构的氧化物不发生分解,因此,对于分解残留物的稳定性尚不清楚。另外,具有反萤石型结构的氧化物的碱性强,因此,如果不使其充分反应而发生分解,则存在成为产生气体的原因的问题。

[0005] 另一方面,作为负极材料,研究了Si、Sn等与锂合金化的金属。然而,例如,将前述Si系材料作为负极材料使用时,与现有的石墨负极材料比较,有着10倍以上的理论容量,但进行充放电时,有时即使充电也无法放电的不可逆容量大,存在无法实现该优点的问题。

[0006] 作为改善该Si系负极材料的不可逆容量的技术,下述专利文献2中提出了,通过在正极活性物质中混合具有反萤石型结构的氧化物,从而利用充分大的充电容量弥补负极材料的不可逆容量,可以提供高能量密度的电池。

[0007] 作为具有反萤石型结构的氧化物,例如已知有Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>等,但作为正极的添加剂使用的情况下,不仅充电时夺取锂时结构中的过渡金属的价数变化,而且该结构分解且氧脱嵌,进而可以夺取锂,电池内能够用于充放电的锂量变多,因此,可以得到大的充电容量。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本专利第3685109号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2007-287446号公报

### 发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 然而,作为正极添加剂单纯地添加具有反萤石型结构的氧化物时,存在充电保存时产生大量气体的问题。

[0014] 本发明的目的在于,提供高容量、且能够抑制充电保存时的气体产生的非水电解

质二次电池。

#### [0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明的一个方案的非水电解质二次电池的特征在于,其具备:包含正极活性物质的正极、负极和非水电解质,所述正极含有:由含Li过渡金属氧化物形成的活性物质、和正极添加剂,所述正极添加剂由包含Li和除了Li和氧以外的至少2种以上元素的具有反萤石型结构的氧化物形成,所述非水电解质二次电池是将所述非水电解质二次电池进行充电直至正极电位为4.0V以上且4.65V以下(vs.Li/Li<sup>+</sup>)而得到的。

[0017] 为了从作为前述正极添加剂的具有反萤石型结构的氧化物夺取更多的锂离子、得到大的充电容量,必须将充电电位设为4.0V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)以上。具有反萤石型结构的氧化物在4.0V(vs.Li/Li<sup>+</sup>)以上的电压区域内发生分解反应而产生氧气,但可以夺取更多的锂离子。需要说明的是,放电时,前述具有反萤石型结构的氧化物通过分解反应而结构变化,因此,无法接受锂离子,放电容量不会增加。

[0018] 通过在前述具有反萤石型结构的氧化物中使除了Li和氧以外的2种以上的不同元素置换,从而充电保存时与电解液的反应非活性相增加,因此,与电解液的反应被抑制,可以抑制充电保存时的气体产生。

#### [0019] 发明的效果

[0020] 根据本发明,可以提供高容量、且能够抑制充电保存时的气体产生的非水电解质二次电池。

### 附图说明

[0021] 图1为由本实施方式的非水系电解质二次电池形成的试验电池单元的立体图。

### 具体实施方式

[0022] 以下对本发明的实施方式进行说明。本实施方式为实施本发明的一例,本发明不限于本实施方式。

[0023] 图1为由本实施方式的非水系电解质二次电池形成的试验电池单元的立体图。图1所示的试验电池单元具有:具备正极板和负极板的卷绕电极体3;与正极板连接的正极集电片1;和,与负极板连接的负极集电片2。卷绕电极体3分别具有:为带状的正极板、负极板和分隔件,以正极板和负极板隔着分隔件以彼此绝缘的状态卷绕的方式构成。

[0024] 作为正极活性物质,例如可以举出:含锂复合金属氧化物、钴酸锂(LiCoO<sub>2</sub>)、镍钴锰酸锂(LiNiCoMnO<sub>2</sub>)、镍钴铝酸锂(LiNiCoAlO<sub>2</sub>)等层状氧化物、锰酸锂(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)等尖晶石系复合氧化物等。优选举出:体积能量密度高的钴酸锂(LiCoO<sub>2</sub>)、镍钴锰酸锂(LiNiCoMnO<sub>2</sub>)、镍钴铝酸锂(LiNiCoAlO<sub>2</sub>)等层状氧化物。正极活性物质的平均粒径例如优选为1μm以上且100μm以下左右的范围。

[0025] 可以将正极活性物质的颗粒表面用金属氧化物、金属氟化物、金属磷酸化物等覆盖,特别优选附着有稀土元素。附着的前述稀土元素例如优选为选自镧、铈、铟、钇、铈、钕、铪、镨、钽、铽、镱中的至少1种元素,更优选为选自镧、铈、铟中的至少1种元素。另外,附着的稀土元素优选为氧化物、氢氧化物等化合物的状态。

[0026] 使作为正极添加剂的具有反萤石型结构的氧化物的添加量增加时,可见充电容量

的增加,但与此同时地,可见放电容量的减少和初始效率的降低。前述正极添加剂的添加量增加,不可逆容量增加时,无法获得该效果。另外,对于添加有前述正极添加剂的正极,与具备容量大且不可逆容量也大的Si系材料作为负极活性物质的负极组合而成的电池体系的容量提高的效果大。然而,前述正极添加剂的添加过多时,正极本身的初始效率有时使负极本身的初始效率降低。理论上,添加前述正极添加剂10质量%以上时,初始效率变为75%以下。因此,前述正极添加剂的含量优选为0.1质量%以上且10质量%以下的范围,进一步特别适合为4质量%以上且10质量%以下。

[0027] 正极活性物质层在前述正极活性物质和前述正极添加剂的基础上还可以包含导电剂、粘结剂等。作为优选的导电剂的具体例,例如可以举出:石墨、乙炔黑等碳材料、铜、镍、铁和包含这些金属的合金等。作为粘结剂,为了抑制由脱嵌氧导致的氧化劣化,优选使用耐氧化性优异的物质。另外,为了抑制凝胶化,优选使用耐碱性优异的物质,也可以加入用于抑制凝胶化的添加剂。作为优选使用的粘结剂的具体例,例如可以举出:聚偏二氟乙烯等。作为用于抑制凝胶化的添加剂的具体例,例如可以举出:丙二酸、马来酸、柠康酸、丙烯酸、甲酸、柠檬酸、乙酸、草酸、乳酸、丙酮酸、丙酸、丁酸等。

[0028] 对正极集电体的厚度没有特别限制,优选处于 $1\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下左右的范围。正极集电体例如由锂离子电池等非水电解质二次电池中使用的公知的导电性材料构成,例如,可以由包含无孔的Al金属或含有Al等金属的Al合金的箔构成。正极优选使用大量导电剂。使用大量导电剂以使集电良好,从而正极添加剂的利用率提高。进而,提高填充密度是适合的。

[0029] 负极具备:负极集电体和设置于负极集电体上的负极活性物质层。负极活性物质层优选配置于负极集电体的两面,也可以设置于负极集电体的单面。

[0030] 负极集电体例如可以由包含Cu等金属、含有Cu等金属的合金的箔构成。负极集电体的厚度优选为 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 左右。

[0031] 负极活性物质例如为锂离子电池等非水电解质二次电池中使用的公知的负极活性物质,例如可以举出:碳系活性物质、合金系活性物质、碳系活性物质与合金系活性物质的混合物等。作为碳系活性物质,例如可以举出:人造石墨、天然石墨、难石墨化碳、易石墨化性碳等。作为合金系活性物质,为在负极电位下、充电时与锂合金化从而吸藏锂、且放电时释放锂的物质,例如可以举出:包含硅的硅系活性物质等。作为优选的硅系活性物质,例如可以举出:硅、硅化合物、它们的部分置换体和固溶体等。作为硅化合物,例如优选 $\text{SiO}_a$  ( $0.05 < a < 1.95$ )所示的氧化硅等。从进一步提高非水电解质二次电池的充放电容量的观点等出发,负极活性物质层优选包含合金系活性物质,更优选包含硅。负极活性物质层可以包含1种负极活性物质也可以包含多种负极活性物质。

[0032] 负极活性物质的平均粒径例如优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下左右的范围。负极活性物质层优选在负极活性物质的基础上还包含粘结剂、导电剂等。作为粘结剂,为了抑制由脱嵌氧导致的氧化劣化,优选使用耐氧化性优异的物质。作为优选使用的粘结剂的具体例,例如可以举出:聚偏二氟乙烯等。

[0033] 作为本发明中使用的非水电解质的溶剂,可以举出:环状碳酸酯、链状碳酸酯、酯类、环状醚类、链状醚类、腈类、酰胺类等。作为前述环状碳酸酯,可以举出:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯等,另外,也可以使用将它们的氢的一部分或全部进行了氟化而成的

物质,作为这样的物质,可以举出:三氟碳酸亚丙酯、氟碳酸亚乙酯等。作为前述链状碳酸酯,可以举出:碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基丙酯、碳酸乙基丙酯、碳酸甲基异丙酯等,也可以使用将它们的氢的一部分或全部进行了氟化而成的物质。作为前述酯类,可以举出:乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 $\gamma$ -丁内酯等。作为前述环状醚类,可以举出:1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、1,4-二氧杂环己烷、1,3,5-三氧杂环己烷、呋喃、2-甲基呋喃、1,8-桉油醇、冠醚等。作为前述链状醚类,可以举出:1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二己醚、乙基乙烯醚、丁基乙烯醚、甲基苯醚、乙基苯醚、丁基苯醚、戊基苯醚、甲氧基甲苯、苄基乙醚、二苯醚、二苄醚、邻二甲氧基苯、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、1,1-二甲氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚等。作为前述腈类,可以举出:乙腈等,作为前述酰胺类,可以举出:二甲基甲酰胺等。而且,可以使用选自它们中的至少1种。

[0034] 作为非水溶剂中加入的锂盐,可以利用以往的非水电解质二次电池中作为电解质一般使用的物质,例如可以举出: $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{ClF}_2)_2$ 、 $(\text{C}_m\text{F}_{2m}+\text{SO}_2)$ 、 $(\text{C}_p\text{F}_{2p}+\text{SO}_2)$ 、 $(\text{C}_q\text{F}_{2q}+\text{SO}_2)$ 、 $(\text{C}_r\text{F}_{2r}+\text{SO}_2)$  ( $p, q, r$ 为1以上的整数)、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  (双(草酸)硼酸锂( $\text{LiBOB}$ ))、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2]$ 等,这些锂盐可以使用1种也可以组合2种以上使用。

[0035] 分隔件只要能够抑制由正极与负极的接触导致的短路、且浸渍非水电解质而得到锂离子传导性就没有特别限定。分隔件例如可以由树脂制的多孔膜构成。作为树脂制的多孔膜的具体例,例如可以举出:聚丙烯制、聚乙烯制的多孔膜、聚丙烯制的多孔膜和聚乙烯制的多孔膜的层叠体等。

[0036] 电池构成由于圆筒型电池的构成压力而集电变良好,正极添加剂的利用率提高,因此,电池构成优选为圆筒型电池。

[0037] 以下,根据实施例进一步说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0038] <实验例1-1>

[0039] [正极活性物质的制作]

[0040] 利用石川式研磨乳钵,将作为Li源的 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 所示的氧化物以Li与过渡金属元素的摩尔比变为1:1的方式进行混合,然后在空气气氛中、于950℃进行20小时处理,然后进行粉碎,由此得到平均粒径约16 $\mu\text{m}$ 的 $\text{LiCoO}_2$ 。准备前述 $\text{LiCoO}_2$ 颗粒,将该颗粒添加至纯水中进行搅拌,制备分散有 $\text{LiCoO}_2$ 的悬浮液。

[0041] 接着,在该悬浮液中加入硝酸铒五水合物 $[\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 溶液。此时,为了将分散有 $\text{LiCoO}_2$ 的溶液的pH调节至9,适当加入10质量%的硝酸水溶液或10质量%的氢氧化钠水溶液。接着,前述硝酸铒五水合物溶液添加结束后,进行抽滤,进一步进行水洗,然后将所得粉末在120℃下干燥,得到在前述 $\text{LiCoO}_2$ 的表面的一部分固着有氢氧化铒化合物的物质。之后,将所得粉末在300℃下在空气中热处理5小时。如此在300℃下进行热处理时,全部或大部分的氢氧化铒变为羟基氧化铒,因此,成为在正极活性物质颗粒表面的一部分固着有羟基氧化铒的状态。但是,有时一部分以氢氧化铒的状态残留,因此,也有在正极活性物质颗粒表面的一部分固着有氢氧化铒的情况。对于所得正极活性物质,利用扫描型电子显微镜(SEM)进行观察,结果确认了在正极活性物质表面的一部分固着有平均粒径100nm以下的

铷化合物。另外,通过ICP测定铷化合物的固着量,结果以铷元素换算计、相对于 $\text{LiCoO}_2$ 为0.06质量%。测定该所得正极活性物质的BET值时为 $0.60\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0042] [作为正极添加剂的含Li化合物的制作]

[0043] 利用石川式研磨乳钵,将作为Li源的 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 所示的氧化物和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 以Li与Fe与Al的摩尔比变为5:0.9:0.1的方式进行混合,然后在空气气氛中、于 $800^\circ\text{C}$ 进行20小时热处理,然后进行粉碎,由此得到平均粒径约 $10\mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 。

[0044] [正极的制作]

[0045] 将如前述那样制作的正极活性物质和如前述那样制作的正极添加剂按照以质量比计变为96:4的方式进行混合得到活性物质混合物。进而,将前述活性物质混合物、作为正极导电剂的碳粉末、作为粘结剂的聚偏二氟乙烯和作为分散介质的N-甲基-2-吡咯烷酮以活性物质混合物与正极导电剂与粘结剂的质量比变为95:2.5:2.5的比率的方式加入,然后进行混炼,调制正极浆料。将该正极浆料涂布于厚度 $15\mu\text{m}$ 的铝箔并干燥,在前述铝箔上制作正极合剂层。之后,通过压延辊进行压延,安装正极集电片,由此制作正极。需要说明的是,由于正极添加剂与大气中的水分发生反应而分解,因此,正极的制作在露点 $-30^\circ\text{C}$ 的干燥气氛下实施。

[0046] [负极的制作]

[0047] 将作为负极活性物质的石墨和作为粘结剂的聚偏二氟乙烯以变为质量比95:5的比率的方式加入,然后进行混炼,调制负极浆料。将该负极浆料涂布于厚度 $10\mu\text{m}$ 的铜箔并干燥,在铜箔上制作负极合剂层。之后,通过压延辊将负极合剂层压延,安装负极集电片,由此制作负极。

[0048] [非水电解质的制备]

[0049] 对于将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC)以3:6:1的体积比混合而成的混合溶剂,使六氟化磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )溶解以使变为1.0摩尔/升的浓度,另外,以2质量%的比率添加碳酸亚乙烯酯(VC),调制非水电解液。

[0050] [试验电池单元的制作]

[0051] 接着,对试验电池单元的非水电解质二次电池的评价进行说明。试验电池单元如图1所示那样,具有在正极和负极之间夹持聚烯烃制的微多孔膜分隔件并卷取为螺旋型的卷绕电极体,作为外饰体,由铝层压薄膜构成。卷绕电极体中充满非水电解液。需要说明的是,负极相对于正极为能够对置的尺寸。前述制作好的试验电池单元的理论容量为 $100\text{mAh}$ 。

[0052] <实验例1-2>

[0053] 作为前述正极添加剂的含Li化合物的制作中,代替实验例1-1的正极材料,以符合 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 的化学计量比的方式混合 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,除此之外,与实验例1-1同样地制作非水电解质二次电池。

[0054] <实验例1-3>

[0055] 作为前述正极添加剂的含Li化合物的制作中,代替实验例1-1的正极材料,以符合 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_4$ 的化学计量比的方式混合 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,除此之外,与实验例1-1同样地制作非水电解质二次电池。

[0056] <实验例1-4>

[0057] 作为前述正极添加剂的含Li化合物的制作中,代替实验例1-1的正极材料,以符合

$\text{Li}_5\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_4$ 的化学计量比的方式混合 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,除此之外,与实验例1-1同样地制作非水电解质二次电池。

[0058] <实验例1-5>

[0059] 作为前述正极添加剂的含Li化合物的制作中,代替实验例1-1的正极材料,以符合 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.99}\text{Ce}_{0.008}\text{Zr}_{0.002}\text{O}_4$ 的化学计量比的方式混合 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ ,除此之外,与实验例1-1同样地制作非水电解质二次电池。

[0060] <实验例1-6>

[0061] 作为前述正极添加剂的含Li化合物的制作中,代替实验例1-1的正极材料,以符合 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9}\text{Ce}_{0.08}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_4$ 的化学计量比的方式混合 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ ,除此之外,与实验例1-1同样地制作非水电解质二次电池。

[0062] <实验例1-7>

[0063] 作为前述正极添加剂的含Li化合物的制作中,代替实验例1-1的正极材料,以符合 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.99}\text{Y}_{0.008}\text{Mn}_{0.002}\text{O}_4$ 的化学计量比的方式混合 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,除此之外,与实验例1-1同样地制作非水电解质二次电池。

[0064] <实验例1-8>

[0065] 作为前述正极添加剂的含Li化合物的制作中,代替实验例1-1的正极材料,以符合 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9}\text{Y}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_4$ 的化学计量比的方式混合 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,除此之外,与实验例1-1同样地制作非水电解质二次电池。

[0066] <实验例1-9>

[0067] 作为前述正极添加剂的含Li化合物的制作中,代替实验例1-1的正极材料,以符合 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$ 的化学计量比的方式混合 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{ZnO}$ ,除此之外,与实验例1-1同样地制作非水电解质二次电池。

[0068] <实验例1-10>

[0069] 作为前述正极添加剂的含Li化合物的制作中,代替实验例1-1的正极材料,以符合 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$ 的化学计量比的方式混合 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{ZnO}$ ,除此之外,与实验例1-1同样地制作非水电解质二次电池。

[0070] <实验例1-11>

[0071] 作为前述正极添加剂的含Li化合物的制作中,代替实验例1-1的正极材料,以符合 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 的化学计量比的方式混合 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,除此之外,与实验例1-1同样地制作非水电解质二次电池。

[0072] <实验例1-12>

[0073] 作为前述正极添加剂的含Li化合物的制作中,代替实验例1-1的正极材料,以符合 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$ 的化学计量比的方式混合 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,除此之外,与实验例1-1同样地制作非水电解质二次电池。

[0074] <比较例1>

[0075] 不添加前述正极添加剂,仅由前述正极活性物质制作正极合剂,除此之外,与实验例1-1同样地制作非水电解质二次电池。

[0076] <比较例2>

[0077] 作为前述正极添加剂的含Li化合物的制作中,代替实验例1-1的正极材料,以符合



Li<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>的化学计量比的方式混合Li<sub>2</sub>O、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,除此之外,与实验例1-1同样地制作非水电解质二次电池。

[0078] [充放电试验]

[0079] 前述实验例1-1~实验例1-12和比较例1~2中制作的试验电池单元中,通过0.15It(=15mA)的恒定电流,进行充电直至正极的电位以石墨基准计变为4.40V为止,之后以4.40V的恒定电压进行充电直至电流变为1/50It(=2mA)。接着,以0.10It(=10mA)的恒定电流进行放电直至电池电压变为2.50V为止,测定此时流过的电量,将其作为初始放电容量(mAh/g)。

[0080] [充电保存试验]

[0081] 前述充放电试验后,通过0.15It(=15mA)的恒定电流,进行充电直至正极的电位以石墨基准计变为4.40V为止,之后以4.40V的恒定电压进行充电直至电流变为1/50It(=2mA)为止。接着,放入60℃高温槽中24小时,进行充电保存试验。

[0082] [气体膨胀测定]

[0083] 将充电保存后的电池悬挂于电子天秤并完全放入水中,测定产生浮力的状态下的电池重量。气体产生量大的电池的体积增加,因此由于该浮力的影响而重量变小。测定充电保存前后的重量,通过以下式子由该差求出充电保存时的气体产生率,将其结果示于以下的表1。

[0084] 气体产生率(%)=充电保存前后的电池重量差/比较例1的充电保存前后的电池重量差×100

[0085] [表1]

[0086]

	正极	正极添加剂	混合比	初始充电容量	初始放电容量	气体产生率
实验例 1-1	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>5</sub> Fe <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	4 质量 %	209mAh/g	165mAh/g	89%
实验例 1-2	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>5</sub> Fe <sub>0.9</sub> Al <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>	4 质量 %	203mAh/g	167mAh/g	64%
实验例 1-3	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>5</sub> Fe <sub>0.9</sub> Ge <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	4 质量 %	192mAh/g	162mAh/g	78%
实验例 1-4	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>5</sub> Fe <sub>0.7</sub> Ge <sub>0.3</sub> O <sub>4</sub>	4 质量 %	186mAh/g	161mAh/g	44%
实验例 1-5	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>5</sub> Fe <sub>0.99</sub> Ce <sub>0.008</sub> Zr <sub>0.002</sub> O <sub>4</sub>	4 质量 %	209mAh/g	167mAh/g	79%
实验例 1-6	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>5</sub> Fe <sub>0.9</sub> Ce <sub>0.008</sub> Zr <sub>0.002</sub> O <sub>4</sub>	4 质量 %	198mAh/g	164mAh/g	66%
实验例 1-7	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>5</sub> Fe <sub>0.99</sub> Y <sub>0.008</sub> Mn <sub>0.002</sub> O <sub>4</sub>	4 质量 %	211mAh/g	166mAh/g	85%
实验例 1-8	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>5</sub> Fe <sub>0.9</sub> Y <sub>0.008</sub> Mn <sub>0.002</sub> O <sub>4</sub>	4 质量 %	205mAh/g	168mAh/g	71%
实验例 1-9	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>6</sub> Co <sub>0.9</sub> Zn <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	4 质量 %	219mAh/g	172mAh/g	95%
实验例 1-10	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>6</sub> Co <sub>0.7</sub> Zn <sub>0.3</sub> O <sub>4</sub>	4 质量 %	214mAh/g	168mAh/g	83%
实验例 1-11	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>6</sub> Co <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	4 质量 %	217mAh/g	171mAh/g	72%
实验例 1-12	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>6</sub> Co <sub>0.7</sub> Al <sub>0.3</sub> O <sub>4</sub>	4 质量 %	211mAh/g	165mAh/g	68%
比较例 1	LiCoO <sub>2</sub>	-	0%	186mAh/g	162mAh/g	21%
比较例 2	LiCoO <sub>2</sub>	Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub>	4 质量 %	210mAh/g	166mAh/g	100%

[0087] 由表1的结果可知,将实验例1-1~实验例1-12与比较例1进行比较时,如果添加反萤石型结构的正极添加剂,则与不添加前述添加剂的情况相比,可以在维持初始放电容量不变的情况下增加初始充电容量。另外,将比较例2与实验例1-1~1-12比较时,通过在具有

反萤石型结构的氧化物中含有除了Li和氧的2种以上的不同元素,从而可以抑制气体的产生。另外,特别是对于2种以上的不同元素中添加了Al的实验例1-1、1-2、1-11、1-12,不但充电容量大,而且气体的产生也被抑制,因此,添加Al是特别适合的。

[0088] 以上的理由可以推定:通过在正极合剂中添加由包含除了Li和氧以外的2种以上元素的具有反萤石型结构的氧化物形成的正极添加剂,由于正极添加剂的内部结构的稳定化而使非水电解液的分解被抑制,充电保存时的气体产生被抑制。进而,通过相对于Fe、Co增加Al、Ga、Zn等的置换量,从而充电保存时的气体产生抑制效果变得更大。

[0089] (实验例2-1)

[0090] 此处的实验例中,主要对由具有反萤石型结构的氧化物形成的正极添加剂的优选平均粒径进行考察。利用石川式研磨乳钵,将作为Li源的 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 所示的氧化物和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 以Li与Fe与S的摩尔比变为5:0.9986:0.0014的方式进行混合,然后在非活性气氛中、于 $800^\circ\text{C}$ 进行20小时热处理,然后进行粉碎,从而得到平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$ 。

[0091] 使用所述实验例2-1中制作的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$ ,如以下那样制作试验电池单元。首先,试验电池单元具有测定极部和参比电极,所述测定极部是在具备前述平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$ 的正极和作为参比电极的锂金属之间夹持聚烯烃制的微多孔膜分隔件并卷取为螺旋型而成的,作为外饰体,由铝层压薄膜构成。前述测定极部中充满非水电解液。

[0092] (实验例2-2)

[0093] 前述实验例2-1中,改变粉碎条件,使得平均粒径变为 $30\mu\text{m}$ ,除此之外,与前述实验例2-1同样地制作试验电池单元。

[0094] (实验例2-3)

[0095] 前述实验例2-1中,改变粉碎条件,使得平均粒径变为 $0.1\mu\text{m}$ ,除此之外,与前述实验例2-1同样地制作试验电池单元。

[0096] [充放电试验]

[0097] 前述实验例2-1~2-3中制作的试验电池单元中,通过 $0.05\text{It}(=5\text{mA})$ 的恒定电流,进行充电直至正极的电位以锂基准计变为 $4.60\text{V}$ 为止,之后以 $4.60\text{V}$ 的恒定电压进行充电直至电流变为 $1/1000\text{It}(=0.1\text{mA})$ 为止。接着,以 $0.05\text{It}(=5\text{mA})$ 的恒定电流进行放电直至电池电压变为 $2.10\text{V}$ 为止,测定此时流过的电量,将其作为初始放电容量( $\text{mAh/g}$ ),将其结果示于以下表2。

[0098] [表2]

[0099]

	正极材料	粒径	初始放电容量
实验例2-1	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$	$10\mu\text{m}$	$813\text{mAh/g}$
实验例2-2	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$	$30\mu\text{m}$	$297\text{mAh/g}$
实验例2-3	$\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$	$0.1\mu\text{m}$	$677\text{mAh/g}$

[0100] 根据前述表2的结果,平均粒径为 $30\mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$ 的初始放电容量大幅降低。另外可知,平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$ 的试验电池单元与粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 的 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$ 的试验电池单元相比,初始放电容量良好。根据以上的实验结果可知,作为由具有反萤石型结构的氧化物形成的正极添加剂,粒径特别优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下

的范围。

[0101] (实验例3)

[0102] 求出将前述实验例2-1中制作的由具有反萤石型结构的氧化物形成的正极添加剂即平均粒径为10 $\mu$ m的Li<sub>5</sub>Fe<sub>0.9986</sub>S<sub>0.0014</sub>O<sub>4</sub>与正极活性物质即钴酸锂的混合比分别设为0%、0.1%、4%、8%、10%、15%、20%、30%时的初始充电容量、初始放电容量和初始效率,将其结果示于以下表3。混合比为正极添加剂/(正极活性物质+正极添加剂) $\times$ 100的值,初始效率为初始放电容量/初始充电容量 $\times$ 100的值。

[0103] (参考实验例1)

[0104] 作为参考,与前述实验例2-1同样地测定LiCoO<sub>2</sub>的初始充电容量和初始放电容量。与实验例2-1的变更点在于,将正极材料替换为Li<sub>5</sub>Fe<sub>0.9986</sub>S<sub>0.0014</sub>O<sub>4</sub>,设为LiCoO<sub>2</sub>,进行充电直至充放电试验时的电位以锂基准计变为4.50V为止,进行放电直至以锂基准计变为2.50V为止。将该参考实验例1的测定条件一并示于以下表3和表4。

[0105] [表3]

[0106]

	初始充电容量	初始放电容量	初始效率
Li <sub>5</sub> Fe <sub>0.9986</sub> S <sub>0.0014</sub> O <sub>4</sub>	813mAh/g	10mAh/g	1.20%
LiCoO <sub>2</sub>	194.3mAh/g	185.5mAh/g	95.50%
混合比	初始充电容量	初始放电容量	初始效率
0%	194.3mAh/g	185.5mAh/g	95.50%
0.10%	194.9mAh/g	185.3mAh/g	95.10%
4%	219mAh/g	178.5mAh/g	81.50%
8%	243.8mAh/g	171.5mAh/g	70.30%
10%	256.2mAh/g	168mAh/g	65.60%
15%	287.1mAh/g	159.2mAh/g	55.40%
20%	318mAh/g	150.4mAh/g	47.30%
30%	379.9mAh/g	132.9mAh/g	35.00%

[0107] (实验例4)

[0108] 求出将前述实验例2-2中制作的由具有反萤石型结构的氧化物形成的正极添加剂即平均粒径为10 $\mu$ m的Li<sub>5</sub>Fe<sub>0.9986</sub>S<sub>0.0014</sub>O<sub>4</sub>与钴酸锂的混合比分别设为0%、0.1%、4%、8%、10%、15%、20%、30%时的初始充电容量(mAh/g)、初始放电容量(mAh/g)和初始效率(%),将其结果示于以下表4。混合比为正极添加剂/(正极活性物质+正极添加剂) $\times$ 100的值,初始效率为初始放电容量/初始充电容量 $\times$ 100的值。

[0109] [表4]

[0110]

	初始充电容量	初始放电容量	初始效率
Li <sub>5</sub> Fe <sub>0.9986</sub> S <sub>0.0014</sub> O <sub>4</sub>	677mAh/g	10mAh/g	1.50%
LiCoO <sub>2</sub>	194.3mAh/g	185.5mAh/g	95.50%
混合比	初始充电容量	初始放电容量	初始效率
0%	194.3mAh/g	185.5mAh/g	95.50%

0.10%	194.8mAh/g	185.3mAh/g	95.10%
4%	213.6mAh/g	178.5mAh/g	83.60%
8%	232.9mAh/g	171.5mAh/g	73.60%
10%	242.6mAh/g	168mAh/g	69.20%
15%	266.7mAh/g	159.2mAh/g	59.70%
20%	290.8mAh/g	150.4mAh/g	51.70%
30%	339.1mAh/g	132.9mAh/g	39.20%

[0111] 根据前述表3和表4的结果,增加由具有反萤石型结构的氧化物形成的正极添加剂即 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.9986}\text{S}_{0.0014}\text{O}_4$ 的添加量时,虽然可见充电容量的增加,但与此同时可见放电容量的减少和初始效率的降低。

[0112] 因此,前述正极添加剂的含量优选为0.1质量%以上且10质量%以下的范围,进一步而言,4质量%以上且10质量%以下是特别适合的。通过使正极初始效率与负极初始效率一致,从而可以制作抑制了不可逆容量的电池。

[0113] (参考实验例2)

[0114] 代替前述实验例2-1中制作的由具有反萤石型结构的氧化物形成的正极添加剂,将负极活性物质设为 $\text{SiO}$ ,除此之外,与前述实验例2-1同样地制作试验电池单元。通过 $0.07\text{It}(=7\text{mA})$ 的恒定电流,对该试验电池单元进行充电,直至负极的电位以锂基准计变为 $0\text{V}$ 为止。接着,以 $0.07\text{It}(=7\text{mA})$ 的恒定电流进行放电直至电池电压变为 $1.00\text{V}$ 为止,测定此时流过的电量,测定初始充电容量(mAh/g)和初始放电容量(mAh/g)。将其结果示于以下表5。初始效率为初始放电容量/初始充电容量 $\times 100$ 的值。

[0115] (参考实验例3)

[0116] 代替前述实验例2-1中制作的由具有反萤石型结构的氧化物形成的正极添加剂,将负极活性物质设为石墨,除此之外,与前述实验例2-1同样地制作试验电池单元。通过 $0.07\text{It}(=7\text{mA})$ 的恒定电流,对该试验电池单元进行充电直至负极的电位以锂基准计变为 $0\text{V}$ 为止。接着,以 $0.07\text{It}(=7\text{mA})$ 的恒定电流进行放电直至电池电压变为 $1.00\text{V}$ 为止,测定此时流过的电量,测定初始充电容量(mAh/g)和初始放电容量(mAh/g)。将其结果示于以下表5。初始效率为初始放电容量/初始充电容量 $\times 100$ 的值。

[0117] (参考实验例4)

[0118] 求出将前述参考实验例2中使用的作为负极活性物质的 $\text{SiO}$ 与前述参考实验例中使用的石墨的混合比分别设为0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%时的初始充电容量(mAh/g)、初始放电容量(mAh/g)和初始效率(%),将其结果示于以下表5。混合比为 $\text{SiO}/(\text{石墨}+\text{SiO})\times 100$ 的值,初始效率为初始放电容量/初始充电容量 $\times 100$ 的值。

[0119] [表5]

[0120]

	初始充电容量	初始放电容量	初始效率
C	370mAh/g	356mAh/g	96.20%
$\text{SiO}$	2087mAh/g	1453mAh/g	69.60%
混合比	初始充电容量	初始放电容量	初始效率

0%	370mAh/g	356mAh/g	96.20%
5%	455.9mAh/g	410.9mAh/g	90.10%
10%	541.7mAh/g	465.7mAh/g	86.00%
15%	627.6mAh/g	520.6mAh/g	82.90%
20%	713.4mAh/g	575.4mAh/g	80.70%
25%	799.3mAh/g	630.3mAh/g	78.90%
30%	885.1mAh/g	685.1mAh/g	77.40%
35%	971mAh/g	740mAh/g	76.20%
40%	1057mAh/g	794.8mAh/g	75.20%
45%	1143mAh/g	849.7mAh/g	74.40%
50%	1229mAh/g	904.5mAh/g	73.60%

[0121] 由表5可知,增加SiO的混合量时,可见初始效率的降低。另外,将SiO的混合量与正极的初始效率等地调整时,可以制作效率良好的电池。

[0122] 附图标记说明

[0123] 1. 正极集电片 2. 负极集电片 3. 电极体

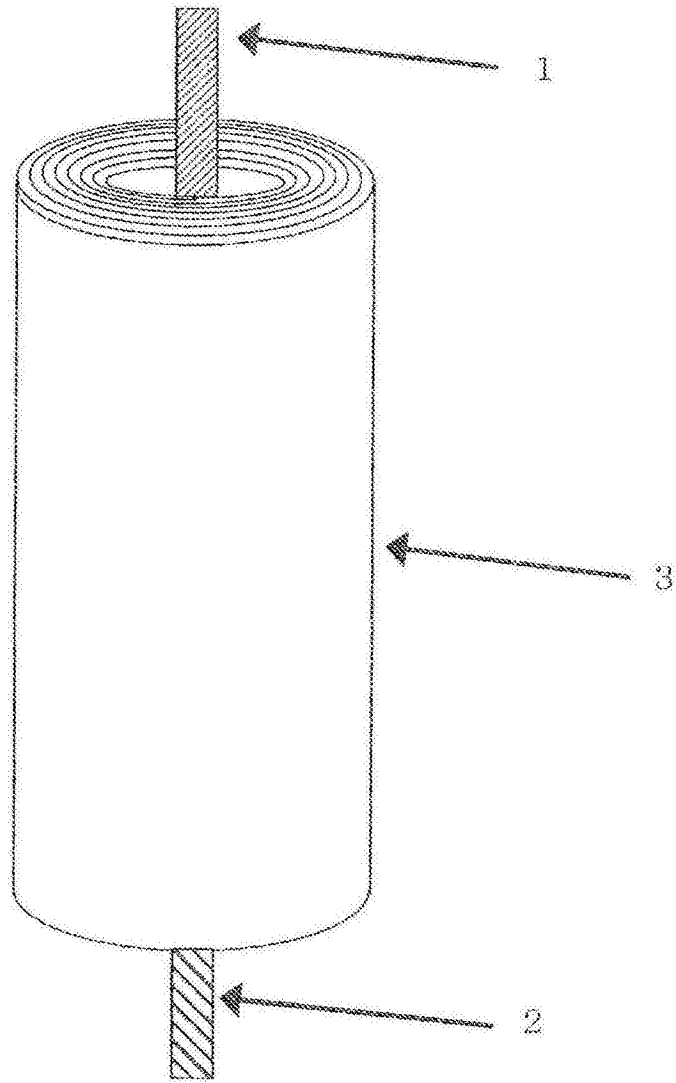


图1