



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102290573 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201110197336. 8

H01M 4/58(2010. 01)

(22) 申请日 2008. 03. 28

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2007-093381 2007. 03. 30 JP

2007-259336 2007. 10. 03 JP

CN 1914753 A, 2007. 02. 14,

JP 特开平 8-138670 A, 1996. 05. 31,

JP 特开 2006-318815 A, 2006. 11. 24,

(62) 分案原申请数据

200810088828. 1 2008. 03. 28

审查员 姜峰

(73) 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 大山有代 竹田幸史 相马正典

中井秀树

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 吴孟秋 梁韬

(51) Int. Cl.

H01M 4/525(2010. 01)

H01M 4/131(2010. 01)

H01M 10/052(2010. 01)

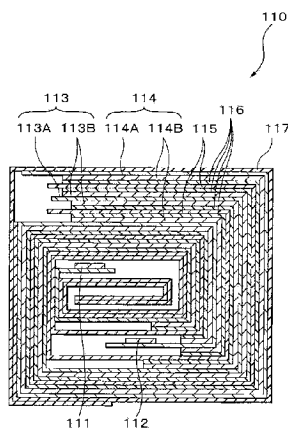
权利要求书1页 说明书32页 附图20页

(54) 发明名称

正极活性物质、正极、非水电解质电池

(57) 摘要

本发明涉及正极活性物质、正极、非水电解质电池,该正极活性物质包括:锂复合氧化物,其在除了锂的构成金属元素之中包含最高比例的镍;以及磷化合物,其被包含在所述锂复合氧化物的表面附近,所述磷化合物至少为亚磷酸或磷酸锂,并且所述亚磷酸或磷酸锂基于所述锂复合氧化物的含量为0.1wt%至5.0wt%。采用本发明的正极活性物质的电池抑制了电池中二氧化碳气体的吸收、产生以及循环特性的劣化,并改进了电极的卷绕特性。



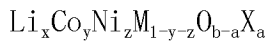
1. 一种正极活性物质,包括:

锂复合氧化物,其在除了锂的构成金属元素之中包含最高比例的镍;以及磷化合物,其被包含在所述锂复合氧化物的表面附近,

其中,所述磷化合物至少为亚磷酸 (H_3PO_3),所述亚磷酸 (H_3PO_3) 的添加量相对于所述正极活性物质 100wt%,为 0.01wt% 以上 5.0wt% 以下,并且

其中,所述锂复合氧化物具有由化学式 I 表示的平均组成:

化学式 I



在化学式中,M是从硼(B),镁(Mg),铝(Al),硅(Si),磷(P),硫(S),钛(Ti),铬(Cr),锰(Mn),铁(Fe),铜(Cu),锌(Zn),镓(Ga),锗(Ge),钇(Y),锆(Zr),钼(Mo),银(Ag),钡(Ba),钨(W),铟(In),锡(Sn),铅(Pb)和锑(Sb)中选择的一种或多种元素,X为卤素,x,y,z,a及b分别为 $0.8 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、 $0 < z \leq 1.0$ 、 $1 - y - z \geq 0$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.2$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ 范围内的值。

2. 一种正极,包括:正极活性物质,其具有在除了锂的构成金属元素之中包含最高比例的镍的锂复合氧化物;以及被包含在所述锂复合氧化物表面附近的磷化合物,

其中,所述磷化合物至少为亚磷酸 (H_3PO_3),所述亚磷酸 (H_3PO_3) 的添加量相对于所述正极活性物质 100wt%,为 0.01wt% 以上 5.0wt% 以下,并且

其中,所述锂复合氧化物具有由化学式 I 表示的平均组成:

化学式 I



在化学式中,M是从硼(B),镁(Mg),铝(Al),硅(Si),磷(P),硫(S),钛(Ti),铬(Cr),锰(Mn),铁(Fe),铜(Cu),锌(Zn),镓(Ga),锗(Ge),钇(Y),锆(Zr),钼(Mo),银(Ag),钡(Ba),钨(W),铟(In),锡(Sn),铅(Pb)和锑(Sb)中选择的一种或多种元素,X为卤素,x,y,z,a及b分别为 $0.8 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、 $0 < z \leq 1.0$ 、 $1 - y - z \geq 0$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.2$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ 范围内的值。

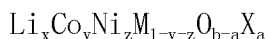
3. 一种非水电解质电池,包括:正极、负极、和电解质,

其中,所述正极包括:正极活性物质,具有在除了锂的构成金属元素之中包含最高比例的镍的锂复合氧化物;以及被包含在所述锂复合氧化物表面附近的磷化合物,

其中,所述磷化合物至少为亚磷酸 (H_3PO_3),所述亚磷酸 (H_3PO_3) 的添加量相对于所述正极活性物质 100wt%,为 0.01wt% 以上 5.0wt% 以下,并且

其中,所述锂复合氧化物具有由化学式 I 表示的平均组成:

化学式 I



在化学式中,M是从硼(B),镁(Mg),铝(Al),硅(Si),磷(P),硫(S),钛(Ti),铬(Cr),锰(Mn),铁(Fe),铜(Cu),锌(Zn),镓(Ga),锗(Ge),钇(Y),锆(Zr),钼(Mo),银(Ag),钡(Ba),钨(W),铟(In),锡(Sn),铅(Pb)和锑(Sb)中选择的一种或多种元素,X为卤素,x,y,z,a及b分别为 $0.8 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、 $0 < z \leq 1.0$ 、 $1 - y - z \geq 0$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.2$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ 范围内的值。

正极活性物质、正极、非水电解质电池

[0001] 本申请是申请日为 2008 年 3 月 28 日、申请号为 200810088828.1、发明名称为“正极活性物质、正极、非水电解质电池和制备正极的方法”的专利申请的分案申请，其全部内容结合于此作为参考。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种正极活性物质、一种正极、一种非水电解质电池 (nonaqueous electrolyte battery)、和一种用于制备正极的方法。更具体地，其涉及一种包含锂复合氧化物的正极活性物质、一种正极、一种非水电解质电池、和一种制备用于非水电解液二次电池的正极的方法。

背景技术

[0003] 在近几年中，已广泛使用诸如摄像机和笔记本电脑的便携式设备，并且对于具有小尺寸和高容量的二次电池有强烈的需求。目前使用的二次电池的一个实例是通过利用碱性电解液形成的镍-镉电池。该电池电压低至约 1.2V，因而很难改进能量密度。因此，已经开发了利用锂金属的锂金属二次电池，锂金属具有在固体单质中最轻的 0.534 的比重、极基础的电位 (extremely base potential)、和在金属负极物质 (负极材料) 中每单位质量最高的电流容量。

[0004] 然而，对于利用锂金属作为负极形成的二次电池来说，当锂金属二次电池被充电和放电时，锂在负极中长成枝状形式，这引起诸如二次电池的循环特性劣化和由于锂透过隔膜 (其被放置以使正极不会接触负极) 导致发生内部短路的问题。

[0005] 随后，例如，如在日本专利申请公开 (JP-A) 第 62-90863 号所披露的，提出了一种二次电池，其中诸如焦炭的含碳材料用作负极，并且充电和放电循环通过嵌入或脱嵌碱金属离子而重复进行。因此，发现由重复充电和放电循环引起的负极劣化的缺点可通过利用该二次电池得以避免。

[0006] 在另一方面，作为能够获得大约 4V 的电池电压的正极活性物质，无机化合物如包括碱金属的过渡金属氧化物和过渡金属硫化物是已知的。在它们之中，根据高电位 (电势)、稳定性和长寿命，锂复合氧化物如锂钴氧化物或锂镍氧化物具有极大的希望。

[0007] 在它们之中，高镍正极活性物质 (由 Li_xNiO_2 代表的) 是一种锂复合氧化物，其在除锂之外的构成金属元素中包含最高比例的镍 Ni。相比于 Li_xCoO_2 ，该正极活性物质表现出更高的放电容量，并且是一种有吸引力的正极物质。

[0008] 然而，相比于 Li_xCoO_2 的量，更大量的 LiOH (其是正极原材料的残余物 (杂质)) 以及 Li_2CO_3 (其是通过由空气中的二氧化碳气体吸附 LiOH 所产生的) 一起存在于该高镍正极活性物质的表面上。

[0009] 由于杂质中的 LiOH 是碱性组分，所以当在制造正极的步骤中，正极活性物质与用作粘结剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混揉 (knead) 时，或者当混揉后施加溶剂时，引起溶剂凝胶化。

[0010] 杂质中的 Li_2CO_3 很难溶解在溶剂或电解液中, 然而, 其在充电和放电操作中发生分解, 由此产生气体 CO_2 和 CO_3 。这些气体组分增加电池内部的压力并且导致电池膨胀以及循环寿命的劣化。在其中电池的外部元件由不锈钢 (SUS) 壳或铝壳制成并且具有高强度的情况下, 该电池可被由于气体产生导致的内压增高所损坏。

[0011] 作为用于防止凝胶化的一种方法, 存在一种用于通过在二氧化碳气体中一次性存储高镍正极活性物质而中和碱性组分以成为 Li_2CO_3 的方法。然而, 中和之后正极活性物质的 pH 高于 Li_xCoO_2 的 pH。因此, 电解液的分解易于发生并且产生气体 CO_2 和 CO_3 。

[0012] 因此, 作为用于防止凝胶化的另一种方法, 用于防止凝胶化以及抑制气体产生的方法披露在 JP-A 第 2006-286240 号中。在这种方法中, 残余的 LiOH 通过用氟气体处理正极活性物质而成为 LiF 被固定。因此, 可防止凝胶化并且可抑制气体产生。

[0013] 除了上述问题, 还有其他问题, 即由于高镍正极活性物质的组成和形状导致电极的体积密度低并且电极的卷绕特性差。

[0014] 为了比较 Li_xCoO_2 的典型形状和 Li_xNiO_2 的形状, Li_xCoO_2 的一个实例和 Li_xNiO_2 的一个实例的电子显微照片在图 1A 和图 1B 中示出。图 1A 示出了 Li_xCoO_2 的一个实例的电子显微照片。图 1B 示出了 Li_xNiO_2 的一个实例的电子显微照片。在高镍正极活性物质中, 粉末的真实比重相比于 Li_xCoO_2 更低, 因此不可能通过组成来改进电极的体积密度的减小。

[0015] 而且, 具有圆筒形状的电池可通过利用高镍正极活性物质生产。在生产具有平板型的电池 (用于便携式电话机) 的情况下, 由于电极的卷绕特性差所以在折叠电极时弯曲很紧。此外, 电极在通过卷绕来折叠电极时或在卷绕之后通过压制来成型时可能发生破裂或截断, 因此很难生产具有平板型的电池。

[0016] 在现有技术中, 作为用于减少由卷绕和压制导致的电极的破裂和截断的方法, 已经提出了用于通过增加箔状电极的厚度来改进强度的方法或用于减少施加至电极箔的正极活性物质的体积密度的方法。

发明内容

[0017] 在 JP-A 第 2006-286240 号中提出的氟化处理的方法有以下问题 (1) ~ (3) :

[0018] (1) 氟气体高度有毒并很难操控 ;

[0019] (2) 电池的内电阻由于作为副产物产生的 LiF 而增大, 并因此容量减小, 而且进一步地, 该容量由于在正极活性物质中的氟气体引起的腐蚀而减小 ; 以及进一步地

[0020] (3) 残留的 F 易于与存在于该活性物质和电解液中的微量水气发生反应而生成 HF , 从而导致循环劣化。

[0021] 至于电极容量密度和电极卷绕特性的问题, 当使用现有技术中的上述方法时, 相对于电池容积, 正极活性物质的量减少。结果, 就不可能获得足够的容量。进一步地, 即使可以进行卷绕, 但是也很难通过压制而成型。实验室水平的电池可通过利用一种用于当将电解液施加于该电极时卷绕的方法进行制造, 或者通过包括以下步骤的一种方法进行制造 : 卷绕、用电解液浸渍、成型、和除去多余的电解液, 以代替通过压制而成型的方法。然而, 存在一些问题, 即要产生的电解液的组成和电解液的量变得不清楚。

[0022] 因此, 期望提供其中气体产生可通过减少 LiOH 和 Li_2CO_3 (其为高镍正极活性物质中的杂质) 而得以抑制因而循环特性可得到改进的正极活性物质、正极、和非水电解质电

池。

[0023] 此外,另一目的是提供能够通过改变电极中的粘结剂和导电助剂的分布而改进电极的卷绕特性的正极活性物质、正极、和非水电解质电池。

[0024] 然而,当采用用于通过增加箔状电极的厚度来改进强度的方法或用于减小施加(涂布)于电极箔的正极活性物质的体积密度的方法时,相对于电池容积,正极活性物质的量减少。结果,就不可能获得足够的容量。而且,即使其可进行卷绕,也很难通过压制加以成型。实验室水平的电池可通过采用用于当将电解液施加(涂布)于电极时卷绕的方法进行制造,或者通过包括以下步骤方法进行制造:卷绕、用电解液浸渍、成型、和除去多余的电解液,以代替通过压制成型的方法。然而,存在一些问题,即要产生的电解液的组成和电解液的量变得不清楚。

[0025] 进一步地,当使用 Li_xCoO_2 时,为了改进电池容量和增大包含在该电池中的正极活性物质的量,有必要较厚和密实地施加 Li_xCoO_2 。然而,在使用厚和高密度的电极时,很难承受平板型电池的卷绕弯曲。

[0026] 因此,一个目的是提供一种用于制造电极的方法,其能够通过改变正极中的粘结剂和导电助剂的分布而改进电极的卷绕特性。

[0027] 为了解决以上问题,根据本发明的一种具体实施方式,提供了一种正极活性物质,其包括:锂复合氧化物,该锂复合氧化物在除了锂的构成金属元素之中包含最高比例的镍;以及在该锂复合氧化物表面附近的磷化合物。

[0028] 根据本发明的一种具体实施方式,提供了一种包括正极活性物质的正极,其中正极活性物质具有:锂复合氧化物,该锂复合氧化物在除了锂的构成金属元素之中包含最高比例的镍;以及在该锂复合氧化物表面附近包含的磷化合物。

[0029] 根据本发明的一种具体实施方式,提供了非水电解质电池,其包括正极、负极以及电解质,其中该正极包括正极活性物质,该正极活性物质具有:锂复合氧化物,其在除了锂的构成金属元素之中包含最高比例的镍;以及在该锂复合氧化物表面附近包含的磷化合物。

[0030] 根据本发明的一种具体实施方式,提供了一种用于制备正极的方法,包括以下步骤:将亚磷酸(H_3PO_3)和正极活性物质混合以制备正极混合物浆料;并且将该正极混合物浆料施加(涂布)于正极集流体(集电体)以形成正极活性物质层。

[0031] 在本发明的一种具体实施方式中,作为杂质的 LiOH 通过用亚磷酸或磷酸化合物进行处理而转化成具有低反应性的磷酸锂,因而通过与 LiOH 的反应所产生的 LiOH 和 Li_2CO_3 的量减少。因此,空气中二氧化碳气体的吸收、气体的产生、和循环特性的劣化可被抑制。

[0032] 在本发明的一种具体实施方式中,电极的卷绕特性通过改变该电极中的粘结剂和导电助剂的分布而得以改进。

[0033] 在本发明的一种具体实施方式中,正极活性物质层中的粘结剂和导电助剂的分布是这样改变的,即通过在制备正极混合物浆料时混合正极活性物质和亚磷酸(H_3PO_3),这可以用于改进电极的卷绕特性。

[0034] 根据本发明的一种具体实施方式,气体产生可被抑制,因此可改进循环特性。另外,电极的卷绕特性可得以改进。

[0035] 根据本发明的一种具体实施方式,正极的卷绕特性通过改变正极中的粘结剂和导

电助剂的分布而得以改进。

[0036] 本发明的其他特征和优点可根据以下结合附图的描述变得更加明显,其中在整个说明书附图中,相同的标号表示相同或相似的部件。

附图说明

[0037] 图 1A 和 1B 是 Li_xCoO_2 和 Li_xNiO_2 的一个实例的电子显微照片;

[0038] 图 2 是示出了根据本发明的第一具体实施方式的非水电解质电池的结构实例的透视图;

[0039] 图 3 是沿图 2 所示的螺旋电极体 110 的线 II-II 的剖视图;

[0040] 图 4 是示出了根据本发明的第三具体实施方式的非水电解质电池的结构实例的剖视图;

[0041] 图 5 是示出了图 4 所示的螺旋电极体 130 的部分放大的剖视图;

[0042] 图 6 是示出了根据本发明第四具体实施方式的非水电解质电池的结构实例的透视图;

[0043] 图 7A 和 7B 是示出了通过利用实施例 13 和比较例 1 中的正极电极形成的层压电池单元 (laminated cell) 的负载特性的曲线图;

[0044] 图 8A 和 8B 是实施例 13 和比较例 1 中的正极电极的表面的电子显微照片;

[0045] 图 9A 和 9B 是示出了基于 TOF-SIMS 正二次离子质谱测定的实施例 21 和比较例 1 中的正极电极的结果的谱图;

[0046] 图 10A 和 10B 是示出了基于 TOF-SIMS 正二次离子质谱测定的实施例 21 和比较例 1 中的正极电极的结果的谱图;

[0047] 图 11 是示出了基于 TOF-SIMS 负二次离子质谱测定的实施例 21 和比较例 1 中的正极电极的结果的谱图;

[0048] 图 12 是示出了实施例 21 和比较例 1 中通过 X- 射线光电子光谱法的表面分析结果的曲线图;

[0049] 图 13 是示出了非水电解质电池的第一实例的透视图;

[0050] 图 14 是沿图 13 所示的螺旋电极体 210 的线 II-II 的剖视图;

[0051] 图 15 是示出了非水电解质电池的第三实例的剖视图;

[0052] 图 16 是示出了图 15 所示的螺旋电极体 230 的部分放大的剖视图;

[0053] 图 17 是示出了非水电解质电池的第四实例的透视图;

[0054] 图 18A 和 18B 是实例 2 和 12 中的正极电极的表面的电子显微照片;

[0055] 图 19A 和 19B 是示出了基于 TOF-SIMS 正二次离子质谱测定的实例 2 和 12 中的正极电极的结果的谱图;

[0056] 图 20A 和 20B 是示出了基于 TOF-SIMS 正二次离子质谱测定的实例 2 和 12 中的正极电极的结果的谱图;

[0057] 图 21 是示出了基于 TOF-SIMS 负二次离子质谱测定的实例 2 和 12 中的正极电极的结果的谱图;以及

[0058] 图 22 是示出了实例 2 和 12 中通过 X- 射线光电子光谱法的表面分析结果的曲线图。

具体实施方式

[0059] 下文中,将参考附图描述本发明的具体实施方式。首先,将参考附图 2 和 3 描述根据本发明第一具体实施方式的非水电解质电池的结构实例。

[0060] 图 2 是透视图,示出了根据本发明第一具体实施方式的非水电解质电池的结构实例。例如,该非水电解质电池是一种非水电解质二次电池。该非水电解质电池具有螺旋电极体(卷绕电极体)110,在其上,正极引线 111 和负极引线 112 安装在膜状的外部构件 101 中,并且该非水电解质电池为平板型。

[0061] 正极引线 111 和负极引线 112 均都具有长条形状,并分别从外部构件 101 的内部例如以同一方向引出到外部。正极引线 111 由金属材料如铝 Al 制成而负极引线 112 由金属材料如镍 Ni 制成。

[0062] 外部构件 101 是层压膜,其具有这样的结构,其中例如绝缘层、金属层和最外层以该顺序依次堆叠然后通过层压进行结合。在外部构件 101 中,例如,绝缘层朝内并且各个外边缘通过焊接或通过利用粘结剂进行结合。

[0063] 绝缘层由聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯、改性聚丙烯或诸如其共聚物的聚烯烃树脂制成。这是因为降低了水气渗透性并提供了优异的气密性。金属层由箔状或板形的铝、不锈钢、镍、或铁制成。最外层可以由例如与绝缘层相同的树脂制成,并且进一步可以由尼龙制成。这是因为可改进抗断裂性或抗粘附性。除了绝缘层、金属层和最外层,外部构件 101 还可以包括其他的层。

[0064] 为了改进正极引线 111 和负极引线 112 对外部构件 101 内部的粘附性以及防止外部空气进入,将粘附膜 102 插入外部构件 101 和正极引线 111 之间以及外部构件 101 和负极引线 112 之间。粘附膜 102 由对正极引线 111 和负极引线 112 具有粘附性的材料制成。例如,在正极引线 111 和负极引线 112 由上述金属材料制成的情况下,粘附膜优选由聚烯烃树脂如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯、或改性聚丙烯制成。

[0065] 图 3 是沿图 2 所示的螺旋电极体 110 的线 II-II 的剖视图。螺旋电极体 110 通过将正极 113 和负极 114 经由隔膜 115 和电解质 116 进行堆叠并卷绕它们而形成。其最外周边通过保护带 117 加以保护。

[0066] 例如,正极 113 具有正极集流体 113A 和在正极集流体 113A 两侧上形成的正极活性物质层 113B。正极集流体 113A 由金属箔如铝箔制成。

[0067] 正极活性物质层 113B 包含正极活性物质,其具有:在除了锂的构成金属元素之中包含最高比例的镍的锂复合氧化物,以及在该锂复合氧化物表面附近的磷化合物。正极活性物质层 113B 进一步包含导电助剂如碳材料以及粘结剂如聚偏二氟乙烯或聚四氟乙烯。在除了锂的构成金属元素之中包含最高比例的镍的情况下,除了锂的构成金属元素的含量等于镍的含量。该含量与除了这些的锂之外的构成金属元素的含量相比相当于包含最高的情况。

[0068] 在除了锂的构成元素之中包含最高比例的镍的锂复合氧化物的具体实例,包括具有由化学式 1 表示的平均组成的锂复合氧化物:

[0069] (化学式 1)

[0070] $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{M}_{1-y-z}\text{O}_{b-a}\text{X}_a$

[0071] 其中, M 是选自由硼 B、镁 Mg、铝 Al、硅 Si、磷 P、硫 S、钛 Ti、铬 Cr、锰 Mn、铁 Fe、铜 Cu、锌 Zn、镓 Ga、锗 Ge、钇 Y、锆 Zr、钼 Mo、银 Ag、钡 Ba、钨 W、铟 In、锡 Sn、铅 Pb、和锑 Sb 组成的组中的一种或多种元素; X 是卤素; 并且 x, y, z, a 和 b 分别是在范围 $0.8 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq z \leq 1.0$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.2$ 、和 $0 \leq a \leq 1.0$ 内的值。

[0072] 磷化合物是这样一种化合物, 其中在基于 X- 射线光电子能谱法的 P2p 光谱中的结合能的峰在 132 ~ 135eV 的范围内。该磷化合物的至少一部分是由例如化学式 2 或 3 表示的磷化合物:

[0073] (化学式 2)

[0074] $\text{Li}_c\text{H}_d\text{P}_e\text{O}_f$

[0075] 其中, c、e、和 f 表示 1 以上的整数; 而 d 表示 0 以上的整数,

[0076] (化学式 3)

[0077] $\text{Li}_g\text{PO}_h\text{F}_i$

[0078] 其中 g、h、和 i 表示 1 以上的整数。

[0079] 这些磷化合物存在于锂复合氧化物颗粒的表面附近, 例如, 其存在从而覆盖该锂复合氧化物颗粒。

[0080] 作为用于确认这些磷化合物存在于锂复合氧化物颗粒的表面附近的方法, 例如, 列举这样一种方法: 其中将正极 113 埋入树脂中, 然后通过飞行时间二次离子质谱法 (TOF-SIMS) 来测定截面中的分布。可替换地, 可以当用氩溅射该正极表面时, 通过由 X- 射线光电子能谱法分析元素而加以确认。

[0081] 在正极活性物质依照在 JIS-R-9101 中所示的方法来进行分析的情况下, .0 和碳酸氢盐 (bicarbonate) 的浓度优选为 0.3wt% 以下。当碳酸氢盐和碳酸盐的浓度超过 0.3wt% 时, 碳酸氢盐和碳酸盐通过充电和放电操作发生分解, 并且产生的气体量增加, 这会引起电池膨胀或循环特性劣化。

[0082] 基于通过 TOF-SIMS 的表面分析, 观察到在表面附近正极活性物质层 113B 具有选自由 Li_4PO_4 、 C_3F_5 、 C_5F_9 、 C_7F_{13} 的正二次离子, PO_2 、 PO_3 、 LiP_2O_4 、 LiP_2O_5 、 LiP_2O_6 、 LiPO_2F 、 LiPO_3F 、 POF_2 、 PO_2F_2 和 LiPO_3H 的负二次离子组成的组中的至少一种二次离子的碎片峰。

[0083] 正极活性物质层 113B 可以用以下在第一和第二实例中描述的方式形成。

[0084] 在第一实例中, 正极活性物质与粘结剂如聚偏二氟乙烯 (PVdF) 以及导电助剂如石墨混揉以生产正极混合物浆料。将该正极混合物浆料施加于正极集流体 113A, 将其干燥并形成正极活性物质层 113B。

[0085] 这里, 使用通过将除了锂的构成金属元素之中包含最高比例镍的锂复合氧化物与包含至少 PO_3 或 PO_4 的化合物混合, 然后煅烧获得的正极活性物质。

[0086] 这种正极活性物质含有被包含在锂复合氧化物的表面附近的磷化合物。可使用的锂复合氧化物 (其在除了锂的构成金属元素之中包含最高比例镍) 的实例包括具有通过化学式 1 表示的平均组成的锂复合氧化物。

[0087] 例如, 包含在锂复合氧化物表面附近的磷化合物是这样一种化合物, 其中, 在基于 X- 射线光电子能谱法的 P 2p 能谱中的结合能峰在 132 ~ 135eV 的范围内。至少一部分的磷化合物通过例如化学式 2 表示:

[0088] (化学式 2)

[0089] $\text{Li}_c\text{H}_d\text{P}_e\text{O}_f$

[0090] 其中, c、e、和 f 表示 1 以上的整数;而 d 表示 0 以上的整数。

[0091] 进一步地,基于通过飞行时间二次离子质谱 (TOF-SIMS) 的表面分析,正极活性物质具有选自自由正二次离子 Li_4PO_4 , 负二次离子 PO_2 、 PO_3 、 LiP_2O_4 、 LiP_2O_5 和 LiP_2O_6 的组成的组中的至少一种二次离子的碎片峰。

[0092] 正极活性物质可以例如用以下方式形成。例如,首先,混合作为活性物质前驱体的含镍的氧化物或氢氧化物、锂盐、以及进一步的含至少 PO_3 或 PO_4 之一的化合物,并煅烧。

[0093] 这里,含至少 PO_3 或 PO_4 之一的化合物的实例包括磷酸化合物如亚磷酸 (H_3PO_3)、磷酸 (H_3PO_4)、和磷酸锂 (Li_3PO_4)。含镍的氧化物的实例包括由化学式 4 表示的化合物。含镍的氢氧化物的实例包括由化学式 5 表示的化合物:

[0094] (化学式 4)

[0095] $\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{M}_{1-y-z}\text{O}_{j-a}\text{X}_a$

[0096] (化学式 5)

[0097] $\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{M}_{1-y-z}(\text{OH})_{k-a}\text{X}_a$

[0098] 其中, M 是选自自由硼 B、镁 Mg、铝 Al、硅 Si、磷 P、硫 S、钛 Ti、铬 Cr、锰 Mn、铁 Fe、铜 Cu、锌 Zn、镓 Ga、锗 Ge、钇 Y、锆 Zr、钼 Mo、银 Ag、钡 Ba、钨 W、铟 In、锡 Sn、铅 Pb 和锑 Sb 组成的组中的一种元素;X 是卤素;并且 y、z、a、j 和 k 分别是在范围 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq z \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq j \leq 1.2$ 、 $2 \leq k \leq 4$ 、和 $0 \leq a \leq 0.5$ 内的值。

[0099] 包含在上述化合物中的 PO_3 和 PO_4 基团是酸性的并且在中和杂质组分 LiOH 的碱性中是有效的。而且,待产生的 Li_2CO_3 的量通过减少易于碳酸盐化的 LiOH 组分也得以降低。这里, LiOH 也可通过利用硝酸组分和硫酸组分进行中和。然而,由于它们的强酸性,这些组分导致对活性物质的破坏,并且放电容量降低,因此它们不是优选的。

[0100] 锂盐的实例包括由化学式 6 和化学式 7 表示的锂盐。

[0101] (化学式 6)

[0102] $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

[0103] (化学式 7)

[0104] LiNO_3

[0105] 优选加入氧化物、氢氧化物、和锂盐,以使锂 Li、钴 Co、镍 Ni、和 M 的摩尔比等于由式 1 表示的比率。

[0106] (式 1)

[0107] $0.8 \leq \text{Li}/(\text{Co}+\text{Ni}+\text{M}) \leq 1.2$

[0108] 基于由化学式 6 表示的锂盐和由化学式 7 表示的锂盐的混合物的总重量,将至少亚磷酸 (H_3PO_3) 或磷酸锂 (Li_3PO_4) 之一以 0.1wt%~5.0wt% 的量加入,将该混合物在 700°C 以上的温度在空气或氧气气氛中煅烧 5 小时。如上所述,获得待在第一实例中使用的正极活性物质。

[0109] 待在第一实例中使用的正极活性物质可以通过将亚磷酸 (H_3PO_3) 加入到锂复合氧化物(其在除了锂的构成金属元素之中包含最高比例的镍)中并再煅烧而生产。类似地,认识到减少杂质组分 LiOH 和 Li_2CO_3 的效果。优选在该时间亚磷酸 (H_3PO_3) 的加入量在式 2 所示的范围内。优选再煅烧气氛为在氧气气氛中。

[0110] (式 2)

[0111] $0.2\text{wt}\% \leq \text{H}_3\text{PO}_3$ 的加入量 $\leq 20\text{wt}\%$

[0112] 在第二实例中,将在除了锂的构成金属元素之中包含最高比例的镍的锂复合氧化物与粘结剂如聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和溶剂如 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 进行混揉,进一步加入含有至少 PO_3 或 PO_4 之一的化合物以生产正极混合物浆料。将该正极混合物浆料施加于正极集流体 113A, 将其进行干燥而形成正极活性物质层 113B。如上所述,在混揉时可以加入导电助剂如石墨。

[0113] 因此, LiOH (即杂质) 可通过在混揉时加入含有至少 PO_3 或 PO_4 之一的化合物而加以中和。在这点上,当亚磷酸 (H_3PO_3) 被用作含有至少 PO_3 或 PO_4 之一的化合物时,在混揉时以式 3 所示的比率加入亚磷酸 (H_3PO_3)。

[0114] (式 3)

[0115] $0.05\text{wt}\% \leq \text{H}_3\text{PO}_3$ 的含量 $\leq 5.0\text{wt}\%$

[0116] 在相关技术中,对于其组成包含镍 Ni 的正极活性物质,作为杂质在该活性物质的表面上形成的 LiOH 在空气中逐渐碳酸盐化,因而在空气中必需小心进行操控。另一方面,根据本发明的具体实施方式,在正极活性物质表面上形成的 LiOH 通过用亚磷酸 (H_3PO_3) 处理而被转化成具有低反应性的磷酸锂,从而防止其吸收空气中的二氧化碳气体。

[0117] 因此,提供了一种由于减少了膨胀和循环特性劣化而作为产品是稳定的非水电解质电池。

[0118] 例如,与正极 113 一样,负极 114 具有负极集流体 114A 和在负极集流体 114A 的两侧上形成的负极活性物质层 114B。负极集流体 114A 由金属箔如铜箔制成。

[0119] 负极活性物质层 114B 包括任何一种、或两种或更多种能够使作为负极活性物质的锂嵌入或脱嵌的负极物质,并且如果需要,还可以包括导电助剂和粘结剂。

[0120] 能够使锂嵌入和脱嵌的负极物质的实例包括碳材料如石墨、非可石墨化碳或可石墨化碳。可以单独使用这些碳材料的任何一种或者可以组合使用它们中的两种或更多种。进一步地,可以混合两种或更多种具有不同平均粒径的碳材料。

[0121] 而且,能够使锂嵌入和脱嵌的负极物质被限定为能够嵌入和脱嵌锂的负极物质,并且其实例包括:含有能够形成锂和合金的作为构成元素的金属元素或准金属元素的物质。具体实例包括能够形成锂和合金的金属元素的单质、合金、和化合物;或者能够形成锂和合金的准金属元素的单质、合金和化合物;或者在其至少一部分中具有一种或多种这样的物质的相的物质。

[0122] 金属元素或准金属元素的实例包括锡 Sn、铅 Pb、铝、镧 In、硅 Si、锌 Zn、铋 Sb、铋 Bi、镉 Cd、镁 Mg、硼 B、镓 Ga、锗 Ge、砷 As、银 Ag、锆 Zr、钇 Y、或铪 Hf。在它们之中,长周期周期表第 14 族的金属元素或准金属元素是优选的。尤其优选的实例是硅 Si 或锡 Sn。这是因为硅 Si 和锡 Sn 具有较大的嵌入和脱嵌锂的能力并可得到高的能量密度。

[0123] 硅 Si 的合金的实例包括含有在由作为不同于硅 Si 的第二构成元素的锡 Sn、镍 Ni、铜 Cu、铁 Fe、钴 Co、锰 Mn、锌 Zn、镧 In、银 Ag、钛 Ti、锗 Ge、铋 Bi、铋 Sb、和铬 Cr 组成的组之中的至少一种的合金。锡 Sn 的合金的实例包括含有在由作为不同于锡 Sn 的第二构成元素的硅 Si、镍 Ni、铜 Cu、铁 Fe、钴 Co、锰 Mn、锌 Zn、镧 In、银 Ag、钛 Ti、锗 Ge、铋 Bi、铋 Sb、和铬 Cr 组成的组之中的至少一种的合金。

[0124] 例如,作为硅 Si 的化合物或锡 Sn 的化合物,例举含有氧 O 或碳 C 的化合物。除了硅 Si 或锡 Sn,可以包含上述的第二构成元素。

[0125] 对于隔膜 115 可以使用任何材料,只要其对于正极活性物质、负极活性物质、或溶剂是电稳定、化学稳定的并且具有导电性。例如,可以使用由聚合物、多孔膜、玻璃、或纸状片材(由陶瓷纤维制成)制成的无纺布,并且为了使用,可以将它们多个进行堆叠。尤其是,优选使用多孔性聚烯烃膜。进一步地,用于使用,多孔性聚烯烃膜可以同聚亚酰胺、玻璃、或由陶瓷纤维制成的耐热材料相结合。

[0126] 电解质 116 包含电解液和含有聚合化合物的载体(support)并且是所谓的凝胶层。电解液包含电解质盐和用于溶解该电解质盐的溶剂。电解质盐的实例包括锂盐如 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、以及 LiAsF_6 。可以单独使用这些电解质盐的任何一种或者可以组合使用它们中的两种或更多种。

[0127] 溶剂的实例包括:内酯基溶剂如 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、和 ϵ -己内酯;碳酸酯溶剂如碳酸乙二酯、碳酸丙二酯(propylene carbonate)、碳酸丁二酯(butylene carbonate)、碳酸亚乙烯酯(vinylene carbonate)、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、和碳酸二乙酯;醚基溶剂如 1,2-二甲氧基乙烷、1-乙氧基-2-甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、和 2-甲基四氢呋喃;腈基溶剂如乙腈;环丁砜溶剂;磷酸;磷酸酯溶剂;或非水溶剂如吡咯烷酮。可以单独使用这些溶剂中的任何一种或者可以组合使用它们中的两种或更多种。

[0128] 进一步地,优选包含其中环状酯或链酯的一部分或全部氢原子被氟化的化合物作为溶剂。在本文中使用的氟化化合物的优选实例包括碳酸二氟代乙二酯(4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮)。甚至在使用包含诸如硅 Si、锡 Sn、和锗 Ge 作为负极活性物质的负极 114 时,充放电循环特性可得到改进。

[0129] 具体地,这是因为碳酸氟代乙二酯对循环特性的改进具有优异的效果。

[0130] 可以使用任何聚合化合物,只要它可吸收溶剂而转变成凝胶。其实例包括氟化聚合化合物如聚偏二氟乙烯以及偏二氟乙烯与六氟代丙烯的共聚物;醚基聚合化合物如聚环氧乙烷和含聚环氧乙烷的交联单体;以及含有聚乙腈、聚环氧丙烷、或聚甲基丙烯酸甲酯作为重复单元的化合物。可以单独使用这些聚合化合物的任何一种或者可以组合使用它们中的两种或更多种。

[0131] 特别地,从氧化还原稳定性的角度看,氟化聚合化合物是理想的。在它们之中,含有偏二氟乙烯和六氟代丙烯作为组分的共聚物是优选的。另外,该共聚物可以含有不饱和二元酸的单酯如马来酸单甲酯;卤化乙烯如三氟乙烯;不饱和化合物的环状碳酸酯如碳酸亚乙烯酯;或者含有环氧基团作为组分的丙烯酸乙烯基单体。这是因为可得到更高的特性。

[0132] 接下来,将描述根据本发明的第一具体实施方式的用于制备非水电解质电池的方法的一个实例。

[0133] 首先,将正极活性物质层 113B 形成在例如正极集流体 113A 上,并制得正极 113。如上所述形成正极活性物质层 113B。进一步地,将负极活性物质层 114B 形成在例如负极集流体 114A 上,并制得负极 114。对于负极活性物质层 114B,混合负极活性物质和粘结剂以制备负极混合物,然后将该负极混合物分散在诸如 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的溶剂中,以提供一种糊状负极混合物浆料。接着,将该负极混合物浆料施加于负极集流体 114A 并干

燥溶剂,随后利用辊式压制机压制成型从而形成负极活性物质层 114B。接着,将正极引线 111 安装在正极集流体 113A 上而将负极引线 112 安装在负极集流体 114A 上。

[0134] 接下来,利用组合溶剂混合电解液和聚合化合物。将所得混合溶液施加到正极活性物质层 113B 和负极活性物质层 114B 上,然后挥发组合溶剂以形成电解质 116。接着,将正极 113、隔膜 115、负极 114、和隔膜 115 以该顺序依次堆叠,然后卷绕。将保护带 117 粘附至其最外周以便形成螺旋电极体 110。之后,将该螺旋电极体 110 夹在外部构件 101 之间,然后热密封外部构件 101 的外边缘。在该过程中,将粘附膜 102 插入在正极引线 111 和外部构件 101 之间,以及负极引线 112 和外部构件 101 之间。由此,得到图 2 所示的非水电解质电池。

[0135] 进一步地,正极 113 和负极 114 在其上形成电解质 116 之后不进行卷绕,但是正极 113 和负极 114 经由隔膜 115 进行卷绕并夹在外部构件 101 之间。接着,可以注入将含有电解液和聚合化合物的单体的电解质组合物,以使该单体在外部构件 101 中发生聚合。

[0136] 当这种非水电解质电池充电时,例如,锂离子从正极 113 释放(脱嵌)并经由电解质 116 嵌入(吸留至)负极 114。相反地,当该非水电解质电池放电时,锂离子从例如负极 114 释放并经由电解质 116 嵌入正极 113。

[0137] 如上所述,根据第一具体实施方式,在除了锂的构成元素中包含最高比例的镍的锂复合氧化物(以 Li_xNiO_2 为代表)中,可通过减少 LiOH 和 Li_2CO_3 (即杂质)而抑制气体产生。因此,可获得具有高容量和高循环寿命的非水电解质电池。

[0138] 进一步地,根据第一具体实施方式,通过用含有至少 PO_3 或 PO_4 之一的化合物如亚磷酸处理正极活性物质而改变电极中粘结剂和导电助剂的分布,从而改进电极的卷绕特性。此外,由于电极的卷绕特性可得到改进,所以可以实现具有平板型的电池(如在第一具体实施方式中描述的)的制造。

[0139] 进一步地,在正极活性物质的主要颗粒之间的间隙没有通过改变粘结剂和导电助剂在电极中的分布而被填充,因而可改进用于大放电电流的容量(负载特性)。

[0140] 接下来,将描述本发明的第二具体实施方式。关于根据第二具体实施方式的非水电解质电池,使用电解液代替在根据第一具体实施方式的非水电解质电池中的凝胶电解质 116。在这种情况下,隔膜 115 浸渍在电解液中。在这点上,可使用与第一具体实施方式相同的电解液。

[0141] 具有这样的结构的非水电解质电池可以例如用以下方式进行制备。螺旋电极体 110 通过以在第一具体实施方式中描述的相同方式卷绕正极 113 和负极 114 进行制备,只是没有形成凝胶电解质 116。将螺旋电极体 110 夹在外部构件 101 之间。然后注入电解液并密封外部构件 101。

[0142] 在本发明第二具体实施方式中,可得到与第一具体实施方式相同的效果。

[0143] 接着,将参照附图 4 和 5 描述根据本发明第三具体实施方式的非水电解质电池的结构。图 4 示出了根据本发明第三具体实施方式的非水电解质电池的结构实例。这种非水电解质电池是所谓的圆筒形状,并且包括螺旋电极体 130,其中带状正极 131 和带状负极 132 在中空圆柱形电池壳 121(其是作为外部构件的圆柱体壳)中经由隔膜 133 进行卷绕。隔膜 133 浸渍在为液体电解质的电解液中。电池壳 121 由镀镍 Ni 的铁 Fe 制成并且其一端封闭,而另一端开口。在电池壳 121 中,一对绝缘板 122 和 123 被设置成垂直于其外周

表面夹住螺旋电极体 130。

[0144] 电池盖 124 和安全阀机构 125 以及正温度系数 (PTC) 元件 126 (位于电池盖 124 内) 通过经由垫圈 127 填塞 (caulk) 而安装在电池壳 121 的开口端中, 从而密封电池壳 121 内部。电池盖 124 由与电池壳 121 相同的材料制成。安全阀机构 125 通过热敏电阻元件 126 电连接至电池盖 124。当电池的内部压力由于内部短路或外部加热而高于某一值时, 盘形板 125A 反转以切断电池盖 124 和螺旋电极体 130 之间的电连接。当其电阻随着温度的增加而增大时, 热敏电阻元件 126 限制电流, 以防止由于高电流导致的异常热产生。垫圈 127 由绝缘材料制成, 并将沥青施加至其表面上。

[0145] 例如, 螺旋电极体 130 卷绕在中心销 134 周围。将包含铝 Al 等的正极引线 135 连接至螺旋电极体 130 的正极 131, 而包含镍 Ni 等的负极引线 136 连接至负极 132。正极引线 135 焊接至待与电池盖 124 电连接的安全阀机构 125。负极引线 136 焊接至待电连接的电池壳 121。

[0146] 图 5 是示出了图 4 所示的螺旋电极体 130 的部分放大的截面图。螺旋电极体 130 通过经由隔膜 133 来层压和卷绕正极 131 和负极 132 而形成。

[0147] 例如, 正极 131 具有正极集流体 131A 和在正极集流体 131A 的两侧上形成的正极活性物质层 131B。例如, 负极 132 具有负极集流体 132A 和在负极集流体 132A 上的两侧上形成的负极活性物质层 132B。正极集流体 131A、正极活性物质层 131B、负极集流体 132A、负极活性物质层 132B、隔膜 133、和电解液的每一个的结构与本发明第一具体实施方式中的正极集流体 113A、正极活性物质层 113B、负极集流体 114A、负极活性物质层 114B、隔膜 115、和电解液相同。

[0148] 接着, 将描述用于制备根据本发明的第三具体实施方式的非水电解质电池的方法的一个实例。

[0149] 正极 131 用以下方式制备。如上所述, 在正极集流体 131A 上形成正极活性物质层 131B 以获得正极 131。

[0150] 负极 132 用以下方式制备。首先, 混合负极活性物质和粘结剂以制备负极混合物, 然后将该负极混合物分散在溶剂如 N-甲基-2-吡咯烷酮中以获得负极混合物浆料。接着, 将该负极混合物浆料涂布于负极集流体 132A 并干燥溶剂, 随后用辊式压制机压制成型而形成负极活性物质层 132B。于是, 制得负极 132。

[0151] 接着, 将正极引线 135 用焊接等固定至正极集流体 131A, 并将负极引线 136 固定至负极集流体 132A。之后, 将正极 131 和负极 132 在其间夹有隔膜 133 而进行卷绕, 将正极引线 135 的末端部焊接至安全阀机构 125, 将负极引线 136 的末端部焊接至电池壳 121, 并将卷绕的正极 131 和负极 132 夹在一对绝缘板 122 和 123 之间, 然后容置 (house) 在电池壳 121 内。在将正极 131 和负极 132 容置在电池壳 121 内之后, 将电解质注入电池壳 121 中以浸透到隔膜 133 中。之后, 通过垫圈 127 将电池盖 124、安全阀机构 125、和热敏电阻元件 126 进行填塞并固定至电池壳 121 的开口端。如上所述, 制得图 4 所示的非水电解质电池。

[0152] 在本发明的第三具体实施方式中, 得到了与第一具体实施方式相同的效果。尽管该圆柱体外壳在本发明第三具体实施方式中用作外部构件, 但是气体的产生被抑制。因此, 可防止由于气体产生而造成增高内压所导致的破裂。

[0153] 接着, 将描述根据本发明第四具体实施方式的非水电解质电池。第四具体实施方

式是具有方形形状的非水电解质电池。如图 6 所示,在第四具体实施方式中,螺旋电极体 153 封装在具有方形形状的外部壳 151(其由诸如铝 Al 和铁 Fe 的金属制成)中。然后,设置在电池盖 152 上的电极销 154 与从螺旋电极体 153 引出的电极端相连接,并且通过电池盖 152 密封外部壳。将电解液从电解液进口 156 注入,然后将该进口通过密封件 157 进行密封并制得非水电解质电池。在这方面上,螺旋电极体 153 与第一具体实施方式的相同,这里将不重复详细的描述。

[0154] 在本发明的第四具体实施方式中,可以得到与第一具体实施方式相同的效果。尽管在本发明第四具体实施方式中使用具有方形形状外壳的外部壳 151 作为外部构件,但抑制了气体的产生。因此,可防止由于气体产生而造成增高内压所导致的破裂。

实施例

[0155] 下文中,将描述本发明的具体实施例,但是本发明不应被解释为局限于此。

[0156] < 实施例 1 >

[0157] 将具有平均组成为 $\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.77}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 和平均粒径(平均颗粒直径)为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定)的复合氢氧化物颗粒与商购的氢氧化锂 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 以 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Ni}+\text{M}) = 0.98$ (其中 M 是选自由硼 B、镁 Mg、铝 Al、硅 Si、磷 P、硫 S、钛 Ti、铬 Cr、锰 Mn、铁 Fe、铜 Cu、锌 Zn、镓 Ga、锗 Ge、钇 Y、锆 Zr、钼 Mo、银 Ag、钡 Ba、钨 W、铟 In、锡 Sn、铅 Pb、和锑 Sb 组成的组中的一种或多种元素)的摩尔比加以混合。

[0158] 基于混合粉末的总重量,将商购的亚磷酸(H_3PO_3)以 0.5wt% 的量加入,并充分搅拌混合。将所得产物置于电炉中并在氧气气氛中(以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度)加热至 470°C ,随后留置 4 小时。进一步地,将获得的产物加热至 790°C (以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度),留置 6 小时,然后冷却至室温以生产正极活性物质煅烧粉末。将该煅烧粉末碾碎以使其可通过具有 $50\ \mu\text{m}$ 孔隙的网筛。将 2wt% 的聚偏二氟乙烯(PVdF)和 1wt% 的石墨加入到 97wt% 的复合氢氧化物颗粒中。然后,向其中加入 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)并充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地施加到 Al 箔上,进行干燥,然后切割成预定尺寸,而获得实施例 1 中的正极电极。

[0159] < 实施例 2 >

[0160] 以与实施例 1 所描述的相同方式获得实施例 2 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 的复合氢氧化物颗粒。

[0161] < 实施例 3 >

[0162] 以与实施例 1 所描述的相同方式获得实施例 3 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 的复合氢氧化物颗粒。

[0163] < 实施例 4 >

[0164] 以与实施例 1 所描述的相同方式获得实施例 4 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.04}\text{Ba}_{0.01}(\text{OH})_2$ 的复合氢氧化物颗粒。

[0165] < 实施例 5 >

[0166] 以与实施例 1 所描述的相同方式获得实施例 5 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.04}\text{Sn}_{0.01}(\text{OH})_2$ 的复合氢氧化物颗粒。

[0167] < 实施例 6 >

[0168] 以与实施例 1 所描述的相同方式获得实施例 6 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}(\text{OH})_2$ 的复合氢氧化物颗粒。

[0169] < 实施例 7 >

[0170] 以与实施例 1 所描述的相同方式获得实施例 7 中的正极电极,只是加入商购的 Li_3PO_4 来代替 H_3PO_3 。

[0171] < 实施例 8 >

[0172] 以与实施例 7 所描述的相同方式获得实施例 8 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 的复合氢氧化物颗粒。

[0173] < 实施例 9 >

[0174] 以与实施例 7 所描述的相同方式获得实施例 9 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 的复合氢氧化物颗粒。

[0175] < 实施例 10 >

[0176] 以与实施例 7 所描述的相同方式获得实施例 10 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.04}\text{Ba}_{0.01}(\text{OH})_2$ 的复合氢氧化物颗粒。

[0177] < 实施例 11 >

[0178] 以与实施例 7 所描述的相同方式获得实施例 11 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.04}\text{Sn}_{0.01}(\text{OH})_2$ 的复合氢氧化物颗粒。

[0179] < 实施例 12 >

[0180] 以与实施例 7 所描述的相同方式获得实施例 11 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}(\text{OH})_2$ 的复合氢氧化物颗粒。

[0181] < 实施例 13 >

[0182] 将 2wt% 的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1wt% 的石墨加入到 96.8wt% 的具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.77}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径 (mean particle diameter) 为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 0.2wt% 的 H_3PO_3 , 将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 Al 箔上,进行干燥,然后切割成预定尺寸,获得了实施例 13 中的正极电极。

[0183] < 实施例 14 >

[0184] 以与实施例 13 所描述的相同方式获得实施例 14 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0185] < 实施例 15 >

[0186] 以与实施例 13 所描述的相同方式获得实施例 15 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0187] < 实施例 16 >

[0188] 以与实施例 13 所描述的相同方式获得实施例 16 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.04}\text{Ba}_{0.01}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0189] < 实施例 17 >

[0190] 以与实施例 13 所描述的不同方式获得实施例 17 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.04}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0191] < 实施例 18 >

[0192] 以与实施例 13 所描述的不同方式获得实施例 18 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0193] < 实施例 19 >

[0194] 以与实施例 13 所描述的不同方式获得实施例 19 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.28}\text{Ni}_{0.70}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0195] < 实施例 20 >

[0196] 以与实施例 13 所描述的不同方式获得实施例 20 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.40}\text{Ni}_{0.60}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0197] < 实施例 21 >

[0198] 将 2wt% 的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1wt% 的石墨加入到 96.0wt% 的具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.77}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (其是通过激光散射方法测定的) 的复合氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 1.0wt% 的 H_3PO_3 , 将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 Al 箔上,进行干燥,然后切割成预定尺寸,获得实施例 21 中的正极电极。

[0199] < 实施例 22 >

[0200] 以与实施例 21 所描述的不同方式获得实施例 22 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0201] < 实施例 23 >

[0202] 以与实施例 21 所描述的不同方式获得实施例 23 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0203] < 实施例 24 >

[0204] 以与实施例 21 所描述的不同方式获得实施例 24 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.04}\text{Ba}_{0.01}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0205] < 实施例 25 >

[0206] 以与实施例 21 所描述的不同方式获得实施例 25 中的正极电极,只是使用具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.04}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0207] < 实施例 26 >

[0208] 以与实施例 21 所描述的不同方式获得实施例 26 中的正极电极,只是使用具有平

均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0209] < 实施例 27 >

[0210] 以与实施例 21 所描述的不同方式获得实施例 27 中的正极电极, 只是使用具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.28}\text{Ni}_{0.70}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0211] < 实施例 28 >

[0212] 以与实施例 21 所描述的不同方式获得实施例 28 中的正极电极, 只是使用具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.40}\text{Ni}_{0.60}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0213] < 比较例 1 >

[0214] 将 2wt% 的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1wt% 的石墨加入到 97wt% 的具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.77}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒中。将所得混合物与 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 混揉充分混揉 1 小时。之后, 将获得的混合物很薄地涂布在 Al 箔上, 进行干燥, 然后切割成预定尺寸, 获得比较例 1 中的正极电极。

[0215] < 比较例 2 >

[0216] 以与比较例 1 所描述的不同方式获得比较例 2 中的正极电极, 只是使用具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0217] < 比较例 3 >

[0218] 以与比较例 1 所描述的不同方式获得比较例 3 中的正极电极, 只是使用具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0219] < 比较例 4 >

[0220] 以与比较例 1 所描述的不同方式获得比较例 4 中的正极电极, 只是使用具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.04}\text{Ba}_{0.01}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0221] < 比较例 5 >

[0222] 以与比较例 1 所描述的不同方式获得比较例 5 中的正极电极, 只是使用具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.04}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0223] < 比较例 6 >

[0224] 以与比较例 1 所描述的不同方式获得比较例 6 中的正极电极, 只是使用具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒。

[0225] < 比较例 7 >

[0226] 将 2wt% 的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1wt% 的石墨加入到 97wt% 的具有平均组成为 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $11\ \mu\text{m}$ (其是通过激光散射方法测定的) 的复合氧化物颗粒中。将所得混合物与 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 充分混揉 1 小时。之后, 将获得的混合

物很薄地涂布在 Al 箔上,进行干燥,然后切割成预定尺寸,获得比较例 7 中的正极电极。

[0227] < 比较例 8 >

[0228] 将 2wt% 的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1wt% 的石墨加入到 96.8wt% 的具有平均组成为 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 0.2wt% 的 H_3PO_3 ,将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 Al 箔上,进行干燥,然后切割成预定尺寸,获得比较例 8 中的正极电极。

[0229] 通过利用实施例 1 ~ 28 和比较例 1 ~ 8 中的正极电极并且用铝层压外表面,制得一种层压电池单元 (尺寸为 542436 并且额定值为 1000mAh)。进一步地,通过利用比较例 7 和 8 中的正极电极并且用铝层压外表面,制得一种层压电池单元 (尺寸为 542436 并且额定值为 920mAh)。在这方面,所使用的电解液具有这样的组成,其中 LiPF_6 溶解在通过将碳酸乙二酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 以 EC : DEC = 3 : 7 的重量比混合而制备的混合溶剂中,从而使 LiPF_6 为 1mol/kg,并向其中进一步加入 5wt% 的碳酸亚乙烯酯 (VC)。

[0230] 接着,将由此制得的层压电池单元进行以下膨胀试验以及充电和放电试验,测定在 500 次循环之后的膨胀量和容量保持率。

[0231] (膨胀试验)

[0232] 使层压电池单元在 23°C 进行两个充放电循环。然后,在 23°C 充电至 4.2V 并测量电池的厚度 (初始厚度)。之后,在 90°C 的恒温器中实施储存试验。在 4 小时之后,测定电池的厚度,然后得到该厚度和初始厚度之间的差值。在这种情况下,在恒定电压条件下以 0.5C 的恒定电流进行充电 (直至 4.2V 的上限电压),并以 0.2C 的恒定电流进行放电 (直至 2.5V 的最终电压)。

[0233] (充电和放电试验)

[0234] 通过在 23°C 第 500 次循环的放电容量对在 23°C 第 1 次循环的放电容量的比率,即, (“在 23°C 第 500 次循环的放电容量” / “在 23°C 第 1 次循环的放电容量”) $\times 100$,来确定容量保持率。在这种情况下,在恒定电压条件下以 1C 的恒定电流进行充电 (直至 4.2V 的上限电压),并以 1C 的恒定电流进行放电 (直至 2.5V 的最终电压)。

[0235] 进一步地,对于实施例和比较例中的正极电极,正极活性物质的碳酸含量的浓度分析依照在 JIS-R-9101 中所示的方法进行。

[0236] 测得的结果和碳酸含量的浓度分析结果示于表 1 中。

[0237] (表 1)

[0238]

	正极活性物质的组成 (摩尔比)						添加剂	添加量 [wt%]	膨胀量 [mm]	在 500 次循环之后的容量保持率 [%]	碳酸含量 CO_3^{2-} [wt%]
	Ni	Co	Al	Mn	Ba	Sn					
实施例 1	77	20	3	-	-	-	H_3PO_3	0.5	0.7	77.0	0.17
实施例 2	80	15	5	-	-	-	H_3PO_3	0.5	0.5	75.0	0.18
实施例 3	80	15	-	5	-	-	H_3PO_3	0.5	0.5	75.0	0.18
实施例 4	80	15	4	-	1	-	H_3PO_3	0.5	0.5	75.2	0.18
实施例 5	80	15	4	-	-	1	H_3PO_3	0.5	0.5	75.3	0.18
实施例 6	80	20	-	-	-	-	H_3PO_3	0.5	0.8	74.0	0.13
实施例 7	77	20	3	-	-	-	Li_3PO_4	0.5	1.2	76.0	0.21
实施例 8	80	15	5	-	-	-	Li_3PO_4	0.5	1.0	74.6	0.20
实施例 9	80	15	-	5	-	-	Li_3PO_4	0.5	1.0	73.1	0.20
实施例 10	80	15	4	-	1	-	Li_3PO_4	0.5	1.0	73.0	0.20
实施例 11	80	15	4	-	-	1	Li_3PO_4	0.5	1.0	73.8	0.20
实施例 12	80	20	-	-	-	-	Li_3PO_4	0.5	1.1	72.0	0.21
实施例 13	77	20	3	-	-	-	H_3PO_3	0.2	0.8	82.0	0.19
实施例 14	80	15	5	-	-	-	H_3PO_3	0.2	0.9	81.0	0.19
实施例 15	80	15	-	5	-	-	H_3PO_3	0.2	0.9	81.5	0.19
实施例 16	80	15	4	-	1	-	H_3PO_3	0.2	0.9	81.2	0.19
实施例 17	80	15	4	-	-	1	H_3PO_3	0.2	0.9	81.0	0.19
实施例 18	80	20	-	-	-	-	H_3PO_3	0.2	1.0	80.0	0.20
实施例 19	70	28	2	-	-	-	H_3PO_3	0.2	0.8	79.4	0.18
实施例 20	60	40	-	-	-	-	H_3PO_3	0.2	0.7	79.2	0.17
实施例 21	77	20	3	-	-	-	H_3PO_3	1.0	0.5	74.0	0.14
实施例 22	80	15	5	-	-	-	H_3PO_3	1.0	0.5	73.4	0.14
实施例 23	80	15	-	5	-	-	H_3PO_3	1.0	0.5	73.1	0.14
实施例 24	80	15	4	-	1	-	H_3PO_3	1.0	0.5	73.0	0.14
实施例 25	80	15	4	-	-	1	H_3PO_3	1.0	0.5	73.7	0.14
实施例 26	80	20	-	-	-	-	H_3PO_3	1.0	0.6	72.5	0.16
实施例 27	70	28	2	-	-	-	H_3PO_3	1.0	0.5	73.2	0.14
实施例 28	60	40	-	-	-	-	H_3PO_3	1.0	0.4	74.3	0.13
比较例 1	77	20	3	-	-	-	无	-	5.0	21.0	0.40
比较例 2	80	15	5	-	-	-	无	-	6.4	14.0	0.60
比较例 3	80	15	-	5	-	-	无	-	6.0	10 以下	0.41
比较例 4	80	15	4	-	1	-	无	-	6.0	10 以下	0.42
比较例 5	80	15	4	-	-	1	无	-	6.0	10 以下	0.42
比较例 6	80	20	-	-	-	-	无	-	7.6	10 以下	0.45
比较例 7	-	99	1	-	-	-	无	-	0.7	77.0	0.07
比较例 8	-	99	1	-	-	-	H_3PO_3	0.2	0.7	73.2	0.07

[0239] 如表 1 所示,相比于比较例 1~6 的情形,在实施例 1~28 的情况下,发现可显著减小膨胀量并且进一步地可显著地改进容量保持率。

[0240] 当将比较例 7 与比较例 8 相比时,发现对于不含有镍的正极活性物质,在利用通过加入磷化合物作为添加剂形成的正极制备的电池的情形中,膨胀量和容量保持率几乎等于在利用没有添加磷化合物作为添加剂形成的正极制备的电池的情形中的膨胀量和容量保持比。

[0241] 另外,使用的正极混合物浆料与实施例 6、12、18、24、和比较例 6 中的相同。进行弯曲试验以检查在添加剂的量和类型发生改变的情况下电极的卷绕特性。弯曲试验用以下方式进行。将作为粘结剂的聚偏二氟乙烯 (PVdF)、作为导电助剂的科琴黑 (ketjen black)、和 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 加入到合成的正极活性物质中,进行混揉,然后涂布至厚 $15\ \mu\text{m}$ 的铝箔两侧,随后为了挥发 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 而充分地进行干燥。干燥之后,压制该正极活性物质使其成为预定体积密度。进一步地,对压制之后的涂覆箔片(电极)进行真空干燥。之后,将该箔片弯曲成两半,并视觉确认出现断裂、破损、或切断。试验结果示于表 2。在表 2 中,涂覆箔片(电极)的断裂或破损的评价用“○”标记或“×”标记表明。

[0242] (表 2)

[0243]

	正极活性物质的组成(摩尔比)		添加剂	添加量 [wt%]	电极的厚度 [μm]	体积密度 [g/cm^3]		
	Ni	Co				3.20-3.25	3.30-3.35	3.40-3.45
实施例 6	80	20	H_3PO_3	0.5	146	○○○	○○○	○○○
实施例 12	80	20	H_3PO_3	0.5	145	○○○	○○○	○○○
实施例 18	80	20	H_3PO_3	0.2	147	○○○	○○○	○○○
实施例 24	80	20	H_3PO_3	1.0	146	○○○	○○○	○○○
比较例 6	80	20	无	—	145	○○○	×××	×××

[0244] *○ :没有观察到电极的断裂或破损 ;

[0245] × :观察到电极的断裂或破损

[0246] 如表 2 所示,在实施例 6、12、18 和 24 中,即使在体积密度 (volume density) 在 $3.30\text{g}/\text{cm}^3 \sim 3.35\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内或在 $3.40\text{g}/\text{cm}^3 \sim 3.45\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内时也没有出现电极的断裂或破损。相反地,在比较例 6 中出现电极的断裂或破损。

[0247] 进一步地,利用通过使用实施例 13 和比较例 1 中的正极电极生产的层压电池单元测量负载特性。测量的结果示于图 7A 和 7B。图 7A 示出了通过利用实施例 13 中的正极电极生产的层压电池单元的测量结果。图 7B 示出了通过利用比较例 1 中的正极电极生产的层压电池单元的测量结果。在这方面,所述测量在 23°C 的温度环境下实施,在恒定电压条件下以 0.2C 的恒定电流进行充电 (直至 4.2V 的上限电压),并以 0.2C、0.5C、1.0C、2.0C、和 3.0C 的恒定电流进行放电 (直至 2.5V 的最终电压)。

[0248] 如图 7A 和 7B 所示,发现相比于利用比较例 1 中的正极生产的层压电池单元,可以大大改进在利用实施例 13 中的正极生产的层压电池单元中对于大放电电流的容量。

[0249] 进一步地,利用电子显微镜观察正极电极。图 8A 和 8B 中示出了实施例 13 和比较例 1 中的正极电极表面的电子显微照片。图 8A 是实施例 13 中的正极电极表面的电子显微照片。图 8B 是比较例 1 中的正极电极表面的电子显微照片。在比较例 1 的表面上,粘结剂和导电助剂 (黑色区域) 整合到正极活性物质 (灰色区域) 的主要颗粒 (primary particles) 之间的间隙中并形成网状。相反地,在实施例 13 中,粘结剂和导电助剂很难整合到主要颗粒之间的间隙中。认为在主要颗粒之间较少量的粘结剂和导电助剂允许锂离子可以容易地移动。

[0250] 进一步地,实施例 21 和比较例 1 中的电极表面通过飞行时间二次离子质谱 (TOF-SIMS) 来测定。基于 TOF-SIMS 正二次离子质谱测定的实施例 21 和比较例 1 中的正极电极的结果示于图 9A 和 9B 以及图 10A 和 10B 中。基于 TOF-SIMS 负二次离子质谱测定的实施例 21 和比较例 1 中的正极电极的结果示于图 11 中。

[0251] 如图 9 ~ 11 所示,观察到基于 C_3F_5 、 C_5F_9 、 C_7F_{13} 和 Li_4PO_4 的正二次离子以及 PO_2 、 PO_3 、 LiP_2O_4 、 LiP_2O_5 、 LiP_2O_6 、 LiPO_2F 、 LiPO_3F 、 POF_2 、 PO_2F_2 和 LiPO_3H 的负二次离子的碎片峰。

[0252] 另外,在图 12 中示出了实施例 21 和比较例 1 中通过 X-射线光电子能谱法的表面分析的结果。线 a 示出了实施例 21 中的正极电极在充电和放电之前的分析结果。线 b 示出了实施例 21 的正极电极在第一次充电和放电之后正极电极的分析结果。线 c 示出了比较例 1 中正极电极在第一次充电和放电之后的分析结果。这里,在第一次充电和放电之后的正极电极是在从电池取下之后用碳酸二甲酯 (DMC) 洗涤、随后通过在 50°C 真空干燥的正极电极。

[0253] 如图 12 所示,在比较例 1 (其中没有加入亚磷酸) 中的第一次充电和放电之后,也观察到来源于在用于电池的电解液中的 LiPF_6 的 P 2p 光谱。比较例 1 和实施例 21 之间的差异从峰强度的不同来看是很清楚的,并且可确认来源于包含在该正极中的磷化合物的 P 2p 光谱中的峰。

[0254] 本领域的技术人员应当理解,根据设计要求和和其他因素,可以进行各种变更、组合、子组合和变换,只要它们在所附权利要求或其等同物的范围内。例如,除了上述的正极活性物质之外,正极活性物质层 113B 还可以包含其他正极活性物质。

[0255] 其他正极活性物质的实例包括:具有含锂和钴的岩盐层结构的锂钴复合氧化物,和具有含锂和锰的尖晶石结构的锂锰复合氧化物。

[0256] 另外,其中负极的容量由通过锂的嵌入和脱嵌所确定的容量分量 (capacity component) 表示的所谓锂离子二次电池已经在上述具体实施方式和实施例中进行了描述。本发明可类似地应用于所谓锂金属二次电池,其中锂金属用于负极活性物质并且负极的容量由通过锂的沉积和溶解所确定的容量分量表示。进一步地,本发明可类似地应用于这样的二次电池:其中通过使能够嵌入和脱嵌锂的负极物质的充电容量低于正极的充电,负极的容量由通过锂的嵌入和脱嵌确定的容量分量和通过锂的沉积和溶解确定的容量组分的总和表示。

[0257] 此外,本发明应用于平板型、圆筒型、和方型的二次电池的情形已在上述具体实施方式和实施例中进行了描述。本发明可类似地应用于纽扣型、薄型 (thin type)、大型 (large type)、和堆叠层压型二次电池。进一步地,本发明不仅可应用于二次电池而且可应用于原电池。

[0258] 接下来,将参考附图描述本发明的第五具体实施方式。一种用于制备根据本发明的第五具体实施方式的正极的方法包括以下步骤:混合亚磷酸 (H_3PO_3) 与正极活性物质以制备正极混合物浆料;并且将该正极混合物浆料施加于正极集流体以形成正极活性物质层。

[0259] 关于用于制备根据本发明第五具体实施方式的正极的方法,在制备正极混合物浆料时将正极活性物质与亚磷酸 (H_3PO_3) 混合,由此在涂覆和干燥正极混合物浆料时改变正极活性物质层中的粘结剂和导电助剂分布,从而使得改进电极的卷绕特性。

[0260] 作为正极活性物质,可使用能够嵌入和脱嵌锂的锂复合氧化物。在本文中使用的锂复合氧化物的具体实例包括具有由化学式 I 表示的平均组成的锂复合氧化物,并且进一步地,其优选实例包括具有由化学式 II 表示的平均组成的锂复合氧化物 (其在除了锂的构成金属元素中包含最高比例的镍 Ni):

[0261] (化学式 I)

[0262] $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{M}_{1-y-z}\text{O}_{b-a}\text{X}_a$

[0263] 其中, M 是选自由硼 B、镁 Mg、铝 Al、硅 Si、磷 P、硫 S、钛 Ti、铬 Cr、锰 Mn、铁 Fe、铜 Cu、锌 Zn、镓 Ga、锗 Ge、钇 Y、锆 Zr、钼 Mo、银 Ag、钡 Ba、钨 W、铟 In、锡 Sn、铅 Pb、和铋 Sb 组成的组中的一种或多种元素; X 是卤素; 而 x 、 y 、 z 、 a 和 b 分别是在范围 $0.8 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、 $0 \leq z \leq 1.0$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.2$ 、和 $0 \leq a \leq 1.0$ 内的值。

[0264] (化学式 II)



[0266] 其中, M 是选自由硼 B、镁 Mg、铝 Al、硅 Si、磷 P、硫 S、钛 Ti、铬 Cr、锰 Mn、铁 Fe、铜 Cu、锌 Zn、镓 Ga、锗 Ge、钇 Y、锆 Zr、钼 Mo、银 Ag、钡 Ba、钨 W、铟 In、锡 Sn、铅 Pb、和铋 Sb 组成的组中的一种或多种元素; X 是卤素; 而 x 、 y 、 z 、 a 和 b 分别是在范围 $0.8 < x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq z \leq 1.0$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.2$ 、和 $0 \leq a \leq 1.0$ 内的值。

[0267] 可用的粘结剂的实例包括聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和聚四氟乙烯。可用的导电助剂的实例包括碳粉如石墨和碳黑。

[0268] 在混揉正极活性物质与粘结剂如聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和溶剂如 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 时, 加入亚磷酸 (H_3PO_3)。在这种情况下, 可以在混揉时加入导电助剂如石墨。

[0269] 相对于 100wt% 的正极活性物质, 亚磷酸 (H_3PO_3) 的加入量设定为 0.01wt% 以上和 5.0wt% 以下。当亚磷酸 (H_3PO_3) 的加入量低于 0.01wt% 时, 获得的效果不充分。当加入量超过 5.0wt% 时, 正极活性物质从集流体的铝箔剥落, 并因此很难进行压制或卷绕。

[0270] 在具有由化学式 I 表示的平均组成的锂复合物之中, 在其中镍 Ni 含量高于钴 Co 含量的锂复合物被包含作为正极活性物质的情况下, 优选相对于 100wt% 的正极活性物质, 亚磷酸 (H_3PO_3) 的加入量为 0.05wt% 以上和 5.0wt% 以下。这是因为可在该范围内获得更优异的卷绕特性以及足够的循环特性。

[0271] 在具有由化学式 I 表示的平均组成的锂复合物之中, 在其中镍 Ni 含量低于钴 Co 含量的锂复合物被包含作为正极活性物质的情况下, 优选相对于 100wt% 的正极活性物质, 亚磷酸 (H_3PO_3) 的加入量为 0.01wt% 以上和 1.0wt% 以下。这是因为可在该范围内获得更优异的卷绕特性以及足够的循环特性。

[0272] 关于用于制备根据本发明第五具体实施方式的正极的方法, 通过加入亚磷酸 (H_3PO_3) 改变粘结剂和导电助剂在电极中的分布, 这使得可以改进电极的卷绕特性。

[0273] 由于粘结剂和导电助剂分布在电极中使得不会填充正极活性物质的主要颗粒之间的间隙, 所以可改进对于大放电电流的容量 (负载特性)。

[0274] 进一步地, 在其组成包含镍 Ni 的锂复合氧化物中, LiOH (作为杂质形成在活性物质的表面上) 在空气中逐渐被碳酸盐化, 因此在空气中需要对其小心操控。在根据本发明的一个具体实施方式的正极的制备方法中, 在锂复合氧化物表面上形成的 LiOH 通过用亚磷酸 (H_3PO_3) 处理而被转化成具有低反应性的磷酸锂, 从而防止其吸收空气中的二氧化碳气体。由此, 提供了一种非水电解质电池, 其由于减少了膨胀和循环特性的劣化而作为产品是稳定的。

[0275] 将描述通过采用由上述制备方法所生产的正极形成的非水电解质二次电池的一个实例。图 13 是示出了非水电解质电池的第一实例的透视图。例如, 非水电解质电池是一种非水电解质二次电池。该非水电解质电池具有螺旋电极体 210, 在其上正极引线 211 和负极引线 212 安装在膜状的外部构件 201 中并具有平板形。

[0276] 正极引线 211 和负极引线 212 均具有条形,并且分别从外部构件 201 例如以相同方向引出到外部。正极引线 211 由金属材料如铝 Al 制成而负极引线 212 由金属材料如镍 Ni 制成。

[0277] 外部构件 201 是层压膜,其具有这样的结构:例如,其中绝缘层、金属层、和最外层以该顺序依次层叠然后通过层压进行结合。例如,在外部构件 201 中,绝缘层朝向内并且各个外边缘通过焊接或利用粘结剂进行结合。

[0278] 绝缘层由聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯、改性聚丙烯、或聚烯烃树脂如其共聚物制成。这是因为水气可渗透性降低并提供优异的气密性。金属层由箔状或平板形的铝 Al、不锈钢 SUS、镍 Ni、或铁 Fe 制成。

[0279] 最外层可以由例如与绝缘层相同的树脂制成,并且进一步地,可以由尼龙制成。这是因为可改进抗断裂性或抗粘附性。除了绝缘层、金属层、和最外层,外部构件 201 还可以包括其他的层。

[0280] 为了改进正极引线 211 和负极引线 212 对外部构件 201 的内部的粘附性并阻止外部空气进入,在外部构件 201 和正极引线 211 之间、以及在外部构件 201 和负极引线 212 之间插入粘附膜 202。粘附膜 202 由对正极引线 211 和负极引线 212 具有粘附性的材料制成。例如,在其中正极引线 211 和负极引线 212 由上述金属材料制成的情况下,粘附膜优选由聚烯烃树脂如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯、或改性聚丙烯制成。

[0281] 图 14 是沿图 13 所示的螺旋电极体 210 的线 II-II 的截面图。该螺旋电极体 210 是通过经由隔膜 215 和电解质 216 来堆叠正极 213 和负极 214 以及卷绕它们而形成的。其最外周通过保护带 217 加以保护。

[0282] 例如,正极 213 具有正极集流体 213A 和在正极集流体 213A 的两侧上形成的正极活性物质层 213B。正极集流体 213A 由金属箔如铝箔制成。

[0283] 正极活性物质层 213B 包括具有锂复合氧化物和包含在该锂复合氧化物的表面附近的磷化合物的正极活性物质。另外,正极活性物质层 213B 包括:导电助剂如碳材料;以及粘结剂如聚偏二氟乙烯 (PVdF) 或聚四氟乙烯。

[0284] 磷化合物是在基于 X-射线光电子能谱法 (XPS) 的 P 2p 光谱中结合能峰在 132 ~ 135eV 范围内的化合物。该磷化合物的至少一部分由例如化学式 III 或 IV 表示:

[0285] (化学式 III)

[0286] $\text{Li}_c\text{Co}_d\text{H}_e\text{P}_f\text{O}_g$

[0287] 其中, c、e 和 f 表示 1 以上的整数;而 d 和 e 表示 0 以上的整数,

[0288] (化学式 IV)

[0289] $\text{Li}_g\text{PO}_h\text{F}_i$

[0290] 其中, g、h、和 i 表示 1 以上的整数。

[0291] 这些磷化合物存在于锂复合氧化物颗粒的表面附近,例如,其存在从而覆盖锂复合氧化物颗粒。作为用于确认这些磷化合物存在于锂复合氧化物颗粒的表面附近的方法,例如,可以列举一种将正极 213 埋入树脂中然后通过飞行时间二次离子质谱 (TOF-SIMS) 测定截面中的分布的方法。可替换地,可在用氩气溅射正极表面时通过 X-射线光电子能谱法分析元素而进行确认。

[0292] 基于通过飞行时间二次离子质谱 (TOF-SIMS) 的表面分析,在表面附近观察到,

正极活性物质层 213B 具有选自自由 Li_4PO_4 、 C_3F_5 、 C_5F_9 、 C_7F_{13} 的正二次离子, PO_2 、 PO_3 、 LiP_2O_4 、 LiP_2O_5 、 LiP_2O_6 、 LiPO_2F 、 LiPO_3F 、 POF_2 、 PO_2F_2 、和 LiPO_3H 的负二次离子组成的组中的至少一种二次离子的碎片峰。

[0293] 基于通过 TOF-SIMS 的表面分析, 正极活性物质层 213B 具有选自自由 Li_4PO_4 、 Li_2CoPO_4 、 $\text{Li}_2\text{CoPH}_2\text{O}_4$ 、 Li_3CoPO_4 、和 $\text{Li}_3\text{CoPO}_4\text{H}$ 的正二次离子, PO_2 、 LiP_2O_4 、 Co_2PO_4 、 CoP_2O_5 、 $\text{CoP}_2\text{O}_5\text{H}$ 、 CoP_2O_6 、和 $\text{CoP}_2\text{O}_6\text{H}$ 的负二次离子组成的组中的至少一种二次离子的碎片峰。

[0294] 优选正极 213 的厚度为 $250\ \mu\text{m}$ 以下。

[0295] 例如, 如正极 213 那样, 负极 214 具有负极集流体 214A 和在负极集流体 214A 的两侧上形成的负极活性物质层 214B。负极集流体 214A 由金属箔如铜箔制成。

[0296] 负极活性物质层 214B 包括能够嵌入或脱嵌作为负极活性物质的锂的负极物质的任何一种、或两种或更多种, 并且如果需要, 也可以包括导电助剂和粘结剂。

[0297] 能够嵌入和脱嵌锂的负极物质的实例包括碳材料如石墨、非可石墨化碳或可石墨化碳。可以单独使用这些碳材料的任何一种或者可以组合使用它们中的两种或更多种。进一步地, 可以混合两种或更多种具有不同平均粒径的碳材料。

[0298] 进一步地, 能够嵌入和脱嵌锂的正极物质被限定为能够使锂嵌入和脱嵌的正极物质, 并且其实例包括: 作为构成元素的含有能够形成锂和合金的金属元素或准金属元素的物质。具体实例包括: 能够形成锂和合金的金属元素的单质、合金、和化合物; 或者能够形成锂和合金的准金属元素的单质、合金和化合物; 或者在其至少一部分中具有一种或多种这样的物质的相的材料。

[0299] 金属元素或准金属元素的实例包括锡 Sn、铅 Pb、铝 Al、镧 In、硅 Si、锌 Zn、铋 Sb、铋 Bi、镉 Cd、镁 Mg、硼 B、镓 Ga、锗 Ge、砷 As、银 Ag、锆 Zr、钇 Y、或铪 Hf。在它们之中, 长周期周期表第 14 族的金属元素或准金属元素是优选的。尤其优选的实例是硅 Si 或锡 Sn。这是因为硅 Si 和锡 Sn 具有较大的嵌入和脱嵌锂的能力并可得到高的能量密度。

[0300] 硅 Si 的合金的实例包括: 含有在由作为不同于硅 Si 的第二构成元素的锡 Sn、镍 Ni、铜 Cu、铁 Fe、钴 Co、锰 Mn、锌 Zn、镧 In、银 Ag、钛 Ti、锗 Ge、铋 Bi、铋 Sb、和铬 Cr 组成的组中的至少一种的合金。锡 Sn 的合金的实例包括: 含有在由作为不同于锡 Sn 的第二构成元素的硅 Si、镍 Ni、铜 Cu、铁 Fe、钴 Co、锰 Mn、锌 Zn、镧 In、银 Ag、钛 Ti、锗 Ge、铋 Bi、铋 Sb、和铬 Cr 组成的组中的至少一种的合金。

[0301] 作为硅 Si 的化合物或锡 Sn 的化合物, 例如, 例举含有氧 O 或碳 C 的化合物。除了硅 Si 或锡 Sn, 还可以包含上述的第二构成元素。

[0302] 对于隔膜 215 可以使用任何物质, 只要其对于正极活性物质、负极活性物质、或溶剂是电稳定、化学稳定的并且具有导电性。例如, 可以使用由聚合物、多孔膜、玻璃、或纸状片材 (由陶瓷纤维制成) 制成的无纺布, 并且为了使用, 可以将它们多个进行堆叠。尤其是, 优选使用多孔性聚烯烃膜。而且, 用于使用, 多孔性聚烯烃膜可以同聚亚酰胺、玻璃、或由陶瓷纤维制成的耐热材料相结合。

[0303] 电解质 216 包含电解液和含有聚合化合物的载体 (support) 并且是所谓的凝胶层。电解液包含电解质盐和用于溶解该电解质盐的溶剂。电解质盐的实例包括锂盐如 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、和 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、以及 LiAsF_6 。可以单独使用这些电解质盐的任何一种或者可以组合使用它们中的两种或更多种。

[0304] 溶剂的实例包括：内酯基溶剂如 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯、和 ϵ -己内酯；碳酸酯溶剂如碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、和碳酸二乙酯；醚基溶剂如 1,2-二甲氧基乙烷、1-乙氧基-2-甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、和 2-甲基四氢呋喃；腈基溶剂如乙腈；环丁砜溶剂；磷酸；磷酸酯溶剂；或非水溶剂如吡咯烷酮。可以单独使用这些溶剂中的任何一种或者可以组合使用它们中的两种或更多种。

[0305] 而且，优选其中环状酯或链酯的一部分或全部氢原子被氟化的化合物被包含作为溶剂。在本文中使用的氟化化合物的优选实例包括碳酸二氟代乙二酯（4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮）。甚至在使用包含化合物诸如硅 Si、锡 Sn、和锗 Ge 作为负极活性物质的负极 214 时，可得到改进充放电循环特性。

[0306] 这是因为（尤其是）碳酸氟代乙二酯对循环特性的改进具有优异的效果。

[0307] 任何聚合化合物都可以使用，只要它可吸收溶剂而转变成凝胶。其实例包括：氟化聚合化合物如聚偏二氟乙烯以及偏二氟乙烯与六氟代丙烯的共聚物；醚基聚合化合物如聚环氧乙烷和含聚环氧乙烷的交联单体；以及含有聚丙烯腈、聚环氧丙烷或聚甲基丙烯酸甲酯作为重复单元的化合物。可以单独使用这些聚合化合物的任何一种或者可以组合使用它们中的两种或更多种。

[0308] 特别地，从氧化还原稳定性的角度看，氟化聚合化合物是所需的。在它们之中，含有偏二氟乙烯和六氟代丙烯作为组分的共聚物是优选的。另外，该共聚物可以含有：不饱和二元酸的单酯如马来酸单甲酯；卤化乙烯如三氟乙烯；不饱和化合物的环状碳酸酯如碳酸亚乙烯酯；或者含有环氧基团作为组分的丙烯酸乙烯基单体。这是因为可得到更高的特性。

[0309] 下文中，将描述用于制备第一实例的非水电解质电池的方法。

[0310] 首先，将正极活性物质层 213B 形成在例如正极集流体 213A 上，并制得正极 213。由于已经描述过正极活性物质层 213B 的形成方法，所以这里将不重复详细描述。进一步地，负极活性物质层 214B 形成在例如负极集流体 214A 上，并制得负极 214。对于负极活性物质层 214B，混合负极活性物质和粘结剂以制备负极混合物，然后将该负极混合物分散在诸如 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）的溶剂中，以提供一种糊状负极混合物浆料。

[0311] 接着，将该负极混合物浆料涂布于负极集流体 222A 并干燥溶剂，随后用辊式压机压制成型以形成负极活性物质层 222B。然后制得负极 222。接着，将正极引线 211 安装在正极集流体 213A 上而负极引线 212 安装在负极集流体 214A 上。

[0312] 接下来，利用组合溶剂混合电解液和聚合化合物。将所得混合溶液施加到正极活性物质层 213B 和负极活性物质层 214B 上，然后挥发组合溶剂以形成电解质 216。然后，将正极 213、隔膜 215、负极 214、和隔膜 215 以该顺序依次堆叠，然后卷绕。为了形成螺旋电极体 210，将保护带 217 粘附至其最外周。之后，将该螺旋电极体 210 夹在外部构件 201 之间，然后热密封外部构件 201 的外边缘。在该过程中，将粘附膜 202 插入在正极引线 211 和外部构件 201 之间，以及负极引线 212 和外部构件 201 之间。由此，得到图 13 所示的非水电解质电池。

[0313] 进一步地，正极 213 和负极 214 在其上形成电解质 216 之后不进行卷绕，但是正极 213 和负极 214 经由隔膜 215 进行卷绕并夹在外部构件 201 之间。然后，可以注入含有电解液和聚合化合物的单体的电解质组合物，以使该单体在外部构件 201 中发生聚合。

[0314] 当这种非水电解质电池充电时,锂离子从例如正极 213 脱嵌并经由电解质 216 嵌入负极 214。另一方面,当该非水电解质电池放电时,锂离子从例如负极 214 脱嵌并经由电解质 216 嵌入正极 213 中。

[0315] 接着,将描述非水电解质电池的第二实例。关于根据第二实例的非水电解质电池,使用电解液代替在根据第一实例的非水电解质电池中的凝胶电解质 216。在这种情况下,隔膜 215 用电解液浸渍。可使用与非水电解质电池的第一实例相同的电解液。

[0316] 具有这样的结构的非水电解质电池可以例如用以下方式进行制备。螺旋电极体 210 通过以在非水电解质电池的第一实例中描述的方式卷绕正极 213 和负极 214 进行制备,只是没有形成凝胶电解质 216。将螺旋电极体 210 夹在外部构件 201 之间。然后注入电解液并密封外部构件 201。

[0317] 接着,将参考附图 15 和 16 描述根据非水电解质电池的第三实例的结构。

[0318] 图 15 示出了非水电解质电池的第三实例的结构。这种非水电解质电池是所谓的圆筒形状,并且包括螺旋电极体 230,其中带形正极 231 和带形负极 232 经由隔膜 233 在中空圆柱形电池壳 221(其是作为外部构件 201 的圆柱体外壳)中进行卷绕。隔膜 233 浸渍在作为液体电解质的电解液中。电池壳 221 由镀镍 Ni 的铁 Fe 制成并且其一端封闭,而另一端打开。在电池壳 221 中,一对绝缘板 222 和 223 被设置用来夹住垂直于其周边表面的螺旋电极体 230。

[0319] 电池盖 224 和安全阀机构 225 以及正温度系数 (PTC) 元件 226(位于电池盖 224 内)通过经由垫圈 227 嵌塞以密封电池壳 221 内部而安装在电池壳 221 的开口端中。电池盖 224 由与电池壳 221 相同的材料制成。安全阀机构 225 通过热敏电阻元件 226 电连接至电池盖 224。当电池的内部压力由于内部短路或外部加热而高于某一值时,盘形板 225A 反转从而切断电池盖 224 和螺旋电极体 230 之间的电连接。当其电阻随着温度的增加而增大时,热敏电阻元件 226 限制电流,以防止由于高电流导致的异常热产生。垫圈 227 由绝缘材料制成并将沥青施加至其表面上。

[0320] 螺旋电极体 230 卷绕在例如中心销 234 周围。将包含铝 Al 等的正极引线 235 连接至螺旋电极体 230 的正极 231,而包含镍 Ni 等的负极 236 连接至负极 232。将正极引线 235 焊接至待与电池盖 224 电连接的安全阀机构 225。将负极引线 236 焊接至待电连接的电池壳 221。

[0321] 图 16 是示出了图 15 所示的螺旋电极体 230 的部分放大的截面图。螺旋电极体 230 通过经由隔膜 233 来层压和卷绕正极 231 和负极 232 而形成。

[0322] 例如,正极 231 具有正极集流体 231A 和在正极集流体 231A 的两侧上形成的正极活性物质层 231B。例如,负极 232 具有负极集流体 232A 和在负极集流体 232A 上的两侧上形成的负极活性物质层 232B。正极集流体 231A、正极活性物质层 231B、负极集流体 232A、负极活性物质层 232B、隔膜 233、和电解液的每一个的结构与第一具体实施方式中的正极集流体 213A、正极活性物质层 213B、负极集流体 214A、负极活性物质层 214B、隔膜 215、和电解液相同。

[0323] 接下来,将描述第三实例的非水电解质电池的制备的方法。

[0324] 正极 231 用以下方式制备。如上所述,将正极活性物质层 231B 形成在正极集流体 231A 上以获得正极 231。由于正极活性物质层 231B 的形成方法与上述的相同,所以这里不

重复详细描述。

[0325] 负极 232 用以下方式制备。首先,混合负极活性物质和粘结剂以制备负极混合物,然后将该负极混合物分散在溶剂如 N-甲基-2-吡咯烷酮以获得负极混合物浆料。接着,将该负极混合物浆料涂布于负极集流体 232A 并干燥溶剂,随后通过用辊式压制机压制成型以形成负极活性物质层 232B。然后,制得负极 232。

[0326] 接着,将正极引线 235 利用焊接等固定至正极集流体 231A,并将负极引线 236 固定至负极集流体 232A。之后,将正极 231 和负极 232 在其间夹有隔膜 233 而进行卷绕,将正极引线 235 的末端部焊接至安全阀机构 225,将负极引线 236 的末端部焊接至电池壳 221,并将卷绕的正极 231 和负极 232 夹在一对绝缘板 222 和 223 之间,然后容置在电池壳 221 内。在将正极 231 和负极 232 容置在电池壳 221 内之后,将电解质注入电池壳 221 中以浸透到隔膜 233 中。之后,通过垫圈 227 将电池盖 224、安全阀机构 225、和热敏电阻元件 226 并进行填塞并固定至电池壳 221 的开口端。如上所述,制得图 15 所示的非水电解质电池。

[0327] 尽管圆柱体外壳在非水电解质电池的第三实例中用作外部构件,但是可通过利用用于制备根据本发明一个具体实施方式的正极的方法生产的正极而抑制气体的产生。因此,可防止由于气体产生而造成增高内压所导致的破裂。

[0328] 接下来,将描述非水电解质电池的第四实例。第四实例是具有方形形状的非水电解质电池。如图 17 所示,在第四实例中,螺旋电极体 253 容置在具有方形的外部壳 251 (其由诸如铝 Al 和铁 Fe 的金属制成) 中。然后,将设置在电池盖 252 上的电极销 254 与从螺旋电极体 253 引出的电极端 255 相连接,并通过电池盖 252 封闭外部壳。将电解液从电解液进口 256 注入,然后将该进口通过密封件 257 进行密封并制得非水电解质电池。在这种情况下,螺旋电极体 253 与第一实例的相同,这里将不重复详细的描述。

[0329] 尽管具有方形外壳的外部壳 251 在非水电解质电池的第四实例中用作外部构件,但可通过利用用于制备根据本发明一种具体实施方式的正极的方法生产的正极而抑制气体的产生。因此,可防止由于气体产生而增高内压所导致的破裂。

[0330] [实例]

[0331] 下文中,将描述本发明的第五具体实施方式的具体实例,但是本发明的第五具体实施方式不应被推论为局限于此。

[0332] <实例 1>

[0333] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 0.05 重量份的 H_3PO_3 , 将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 $15\ \mu\text{m}$ 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,并进一步在 100°C 以上的温度下真空干燥,由此获得实例 1 中的正极电极。

[0334] <实例 2>

[0335] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 0.10 重量份的亚磷酸 (H_3PO_3), 将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂

布在 15 μm 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,并进一步在 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上的温度下真空干燥,由此获得实例 2 中的正极电极。

[0336] < 实例 3>

[0337] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 14 μm (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 0.20 重量份的亚磷酸 (H_3PO_3),将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 15 μm 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,由此获得实例 3 中的正极电极。

[0338] < 实例 4>

[0339] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 14 μm (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 0.50 重量份的 H_3PO_3 ,将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 15 μm 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,由此获得实例 4 中的正极电极。

[0340] < 实例 5>

[0341] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 14 μm (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 1.0 重量份的 H_3PO_3 ,将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 15 μm 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,由此获得样品 5 中的正极电极。

[0342] < 实例 6>

[0343] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 14 μm (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 3.0 重量份的 H_3PO_3 ,将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 15 μm 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,由此获得实例 6 中的正极电极。

[0344] < 实例 7>

[0345] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 14 μm (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 5.0 重量份的 H_3PO_3 ,将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 15 μm 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,由此获得实例 7 中的正极电极。

[0346] < 实例 8>

[0347] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 12 μm (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 0.01 重量份的 H_3PO_3 ,将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 15 μm 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,并进一步在 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上的温度下真空干燥,由此获得实例 8 中的正极电极。

[0348] < 实例 9 >

[0349] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 0.10 重量份的 H_3PO_3 , 将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 $15\ \mu\text{m}$ 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,并进一步在 100°C 以上的温度下真空干燥,由此获得实例 9 中的正极电极。

[0350] < 实例 10 >

[0351] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 0.50 重量份的 H_3PO_3 , 将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 $15\ \mu\text{m}$ 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,并进一步在 100°C 以上的温度下真空干燥,由此获得实例 10 中的正极电极。

[0352] < 实例 11 >

[0353] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 1.0 重量份的 H_3PO_3 , 将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 $15\ \mu\text{m}$ 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,并进一步在 100°C 以上的温度下真空干燥,由此获得实例 11 中的正极电极。

[0354] < 实例 12 >

[0355] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $14\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒中。将所得混合物与 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 $15\ \mu\text{m}$ 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,由此获得实例 12 中的正极电极。

[0356] < 实例 13 >

[0357] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $14\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氢氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 0.005 重量份的 H_3PO_3 , 将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 $15\ \mu\text{m}$ 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,由此获得实例 13 中的正极电极。

[0358] < 实例 14 >

[0359] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $14\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氢氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 7.0 重量份的 H_3PO_3 , 将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 $15\ \mu\text{m}$ 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,由此获得实例 14 中的正极电极。

[0360] < 实例 15 >

[0361] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $14\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氢氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 3.0 重量份的 H_3PO_3 , 将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 $15\ \mu\text{m}$ 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,由此获得实例 15 中的正极电极。

[0362] < 实例 16 >

[0363] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $14\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氢氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 5.0 重量份的 H_3PO_3 , 将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 $15\ \mu\text{m}$ 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,由此获得实例 16 中的正极电极。

[0364] < 实例 17 >

[0365] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 充分混揉充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 $15\ \mu\text{m}$ 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,由此获得实例 17 中的正极电极。

[0366] < 实例 18 >

[0367] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 0.005 重量份的 H_3PO_3 , 将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 $15\ \mu\text{m}$ 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,由此获得实例 18 中的正极电极。

[0368] < 实例 19 >

[0369] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1.0 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氢氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 0.008 重量份的 H_3PO_3 , 将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 $15\ \mu\text{m}$ 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,由此获得实例 19 中的正极电极。

[0370] < 实例 20 >

[0371] 将 2.0 重量份的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 和 1 重量份的石墨加入到 100 重量份的具有平均组成为 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.1}$ 和平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$ (通过激光散射方法测定) 的复合氧化物颗粒中。在将所得混合物与 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混揉的同时,向其中进一步加入 6.0 重量份的亚磷酸 (H_3PO_3), 将其充分混揉 1 小时。之后,将获得的混合物很薄地涂布在 $15\ \mu\text{m}$ 厚的 Al 箔上,进行干燥,然后切成预定尺寸,由此获得实例 20 中的正极电极。

[0372] 对于生产的实例 1 ~ 20 的正极电极,进行弯曲试验以检查在其中添加剂的量和类型发生改变的情况下电极的卷绕特性。弯曲试验用以下方式进行。干燥之后,压制实例 1 ~ 20 的正极电极的正极活性物质使其成为预定体积密度。进一步地,使压制之后的正极电极

经受真空干燥。之后,将该箔片对半弯曲,并视觉确认涂覆箔出现断裂、破损、或切断。试验结果示于表 3。在表 3 中,正极电极的断裂或破损的评价用“○”标记或“×”标记表明。

[0373] (表 3)

	正极活性物质的组成(摩尔比)			添加剂	添加量 [重量份]	卷绕特性		
						体积密度 [g/cm ³] (电极厚度 [μm])		
	Ni	Co	Al			3.20-3.25	3.30-3.35	3.40-3.45
实例 1	80	20	0	H ₃ PO ₃	0.05	○(155 μm)	○(151 μm)	○(146 μm)
实例 2	80	20	0	H ₃ PO ₃	0.10	○(192 μm)	○(186 μm)	○(181 μm)
实例 3	80	15	5	H ₃ PO ₃	0.20	○(155 μm) ○(192 μm)	○(150 μm) ○(186 μm)	○(145 μm) ○(181 μm)
实例 4	80	15	5	H ₃ PO ₃	0.50	○(192 μm) ○(213 μm)	○(186 μm) ○(207 μm)	○(181 μm) ○(202 μm)
实例 5	80	15	5	H ₃ PO ₃	1.0	○(155 μm) ○(213 μm)	○(151 μm) ○(207 μm)	○(146 μm) ○(202 μm)
实例 6	80	15	5	H ₃ PO ₃	3.0	○(210 μm) ○(234 μm)	○(204 μm) ○(228 μm)	○(199 μm) ○(222 μm)
实例 7	80	15	5	H ₃ PO ₃	5.0	○(210 μm) ○(234 μm)	○(204 μm) ○(228 μm)	○(199 μm) ○(222 μm)
实例 8	98	1	1	H ₃ PO ₃	0.01	○(139 μm)	○(135 μm)	○(132 μm)
[0374] 实例 9	98	1	1	H ₃ PO ₃	0.10	○(153 μm) ○(170 μm)	○(149 μm) ○(165 μm)	○(145 μm) ○(161 μm)
实例 10	98	1	1	H ₃ PO ₃	0.50	○(153 μm) ○(170 μm)	○(149 μm) ○(165 μm)	○(145 μm) ○(161 μm)
实例 11	98	1	1	H ₃ PO ₃	1.0	○(170 μm) ○(213 μm)	○(165 μm) ○(207 μm)	○(161 μm) ○(202 μm)
实例 12	80	15	5	-	-	○(155 μm)	×(150 μm)	×(145 μm)
实例 13	80	15	5	H ₃ PO ₃	0.005	○(155 μm)	×(150 μm)	×(145 μm)
实例 14	80	15	5	H ₃ PO ₃	7.0	由于活性物质剥落导致的压制困难		
实例 15	80	15	5	H ₃ PO ₃	3.0	○(256 μm)	×(248 μm)	×(242 μm)
实例 16	80	15	5	H ₃ PO ₃	5.0	○(256 μm)	○(248 μm)	×(242 μm)
实例 17	98	1	1	-	-	○(153 μm)	×(149 μm)	×(145 μm)
实例 18	98	1	1	H ₃ PO ₃	0.005	○(153 μm)	×(149 μm)	×(145 μm)
实例 19	98	1	1	H ₃ PO ₃	0.008	○(170 μm)	×(165 μm)	×(161 μm)
实例 20	98	1	1	H ₃ PO ₃	6.0	由于活性物质剥落导致的压制困难		

[0375] *○:没有观察到电极的断裂或破损;

[0376] ×:观察到电极的断裂或破损

[0377] 如表 3 所示,在实例 1~11 中,即使在体积密度在 3.30g/cm³~3.35g/cm³的范围内或在 3.40g/cm³~3.45g/cm³的范围内时也没有出现电极的断裂或破损。另一方面,在实例 12、13、15、17、18、和 19 中出现电极的断裂或破损。在实例 16 的正极中,当体积密度在 3.40g/cm³~3.45g/cm³的范围内时出现电极的断裂或破损。在实例 14 和 20 的情形下,活性物质由于其剥落而不可被压制。

[0378] 通过利用实例 1~11 的正极电极并且用铝层压外表面,制得一种层压电池单元(尺寸(size)为 542436 并且额定值为 1000mAh)。在这种情况下,所使用的电解液具有这样的组成:其中 LiPF₆ 溶解在通过将碳酸乙二酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以 EC:DEC=3:7 的重量比混合而制备的混合溶剂中,从而使 LiPF₆ 为 1mol/kg,并向其中进一步加入 5 重量份的碳酸亚乙烯酯(VC)。

[0379] 接着,将由此制得的层压电池单元进行以下充电和放电试验,然后测定在 500 次循环之后的容量保持率。

[0380] (充电和放电试验)

[0381] 通过在 23℃ 第 500 次循环的放电容量对在 23℃ 第 1 次循环的放电容量的比率,即, (“在 23℃ 第 500 次循环的放电容量” / “在 23℃ 第 1 次循环的放电容量”) × 100 来确定容量保持率。在这个情况下,在恒定电压下以 1C 的恒定电流进行充电(直至 4.2V 的上限电压),并以 1C 的恒定电流进行放电(直至 2.5V 的最终电压)。

[0382] 测得的结果示于表 4 中。

[0383] (表 4)

[0384]

	添加剂	添加量 [重量份]	体积密度[g/cm ³] (电极厚度)	容量保持率(第 500 次循环的容量/第 1 次循环的容量) [%]
			3.40—3.45	
实例 1	H ₃ PO ₃	0.05	O (146μm)	74.0
实例 2	H ₃ PO ₃	0.10	O (181μm)	72.4
实例 3	H ₃ PO ₃	0.20	O (145μm)	74.2
			O (181μm)	72.7
实例 4	H ₃ PO ₃	0.50	O (181μm)	72.0
			O (202μm)	71.2
实例 5	H ₃ PO ₃	1.0	O (146μm)	73.1
实例 6	H ₃ PO ₃	3.0	O (199μm)	71.1
			O (222μm)	70.0
实例 7	H ₃ PO ₃	5.0	O (199μm)	70.5
			O (222μm)	70.1
实例 8	H ₃ PO ₃	0.01	O (132μm)	82.1
实例 9	H ₃ PO ₃	0.10	O (145μm)	76.1
			O (161μm)	75.5
实例 10	H ₃ PO ₃	0.50	O (145μm)	76.3
			O (161μm)	75.2
实例 11	H ₃ PO ₃	1.0	O (161μm)	75.0
			O (202μm)	73.7

[0385] *○ :没有观察到电极的断裂或破损

[0386] 如表 4 中所示,在通过利用实例 1 ~ 7 的正极形成的层压电池单元中,获得足够的循环特性。也就是说,确认了在使用含有比钴 Co 比例更高的镍 Ni 的锂复合氧化物时,通过相对于 100wt% 的正极活性物质加入在范围 0.05wt% ~ 5.0wt% 内的亚磷酸 (H₃PO₃) 获得足够的循环特性。在通过利用实例 8 ~ 11 的正极形成的层压电池单元中,获得了足够的循环特性。也就是说,确认了在使用含有比钴 Co 的比例更低的镍 Ni 的锂复合氧化物时,通过相对于 100wt% 的正极活性物质加入在范围 0.01wt% ~ 1.0wt% 内的亚磷酸 (H₃PO₃) 获得足够的循环特性。

[0387] 进一步地,利用电子显微镜观察正极电极。实例 2 和 12 中的正极电极表面的电子

显微照片示于图 18A 和 18B 中。

[0388] 图 18A 是实例 2 中的正极电极表面的显微照片。图 18B 是实例 12 中的正极电极表面的电子显微照片。在实例 12 的表面上, 粘结剂和导电助剂(黑色区域)结合到在正极活性物质(灰色区域)的主要颗粒之间的间隙中并形成网状。另一方面, 在实例 1 中, 粘结剂和导电助剂很难结合到主要颗粒之间的间隙中。认为在主要颗粒之间较少量的粘结剂和导电助剂使得锂离子可以容易地移动。

[0389] 进一步地, 实例 2 和 12 中的电极表面通过 TOF-SIMS 来测定。基于 TOF-SIMS 正二次离子质谱测定的实例 2 和 12 中的正极电极的结果示于图 19A 和 19B 以及图 20A 和 20B 中。基于 TOF-SIMS 负二次离子质谱测定的实例 2 和 12 中的正极电极的结果示于图 21 中。

[0390] 如图 19 ~ 21 所示, 观察到基于 C_3F_5 、 C_5F_9 、 C_7F_{13} 、和 Li_4PO_4 的正二次离子以及 PO_2 、 PO_3 、 LiP_2O_4 、 LiP_2O_5 、 LiP_2O_6 、 $LiPO_2F$ 、 $LiPO_3F$ 、 POF_2 、 PO_2F_2 、和 $LiPO_3H$ 的负二次离子的碎片峰。

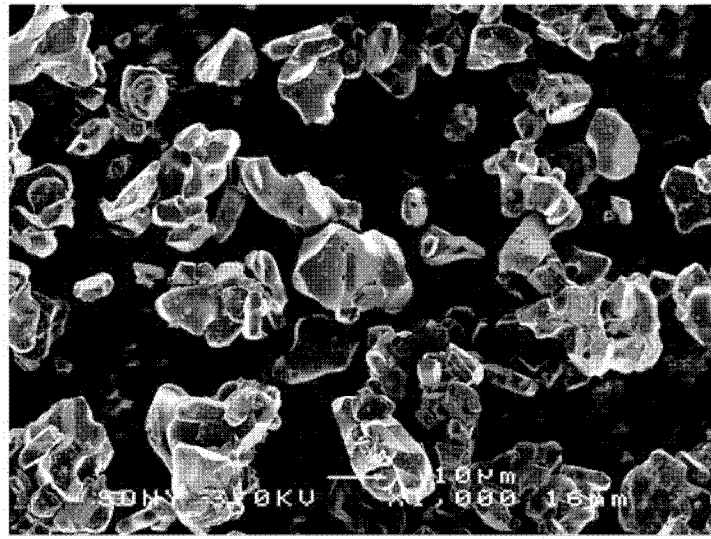
[0391] 进一步地, 在图 22 中示出了通过 X-射线光电子能谱法的表面分析实例 2 和 12 的结果。线 a 示出了实例 2 的充电和放电之前正极电极的分析结果。线 b 示出了实例 2 的第一次充电和放电之后正极电极的分析结果。线 c 示出了实例 12 的第一次充电和放电之后正极电极的分析结果。这里, 在第一次充电和放电之后的正极电极是在从电池取下之后用碳酸二甲酯(DMC)洗涤、随后通过在 50°C 真空干燥的正极电极。

[0392] 如图 22 所示, 在其中没有加入亚磷酸(H_3PO_3)的实例 12 中的第一次充电和放电之后, 也观察到来源于在用于电池的电解液中的 $LiPF_6$ 的 P 2p 光谱。实例 12 和实例 2 之间的差异从峰强度的不同来看是很清楚的, 并且可确认来源于包含在该正极中的磷化合物的 P 2p 光谱中的峰。

[0393] 本领域的技术人员应当理解, 根据设计要求和和其他因素, 可以进行各种变更、组合、子组合和变换, 只要它们在所附权利要求或其等同物的范围内。例如, 除了上述的正极活性物质之外, 正极活性物质层 113B 可以包含其他正极活性物质。其他正极活性物质的实例包括含锂和锰 Mn 的具有尖晶石结构的锂锰复合氧化物。

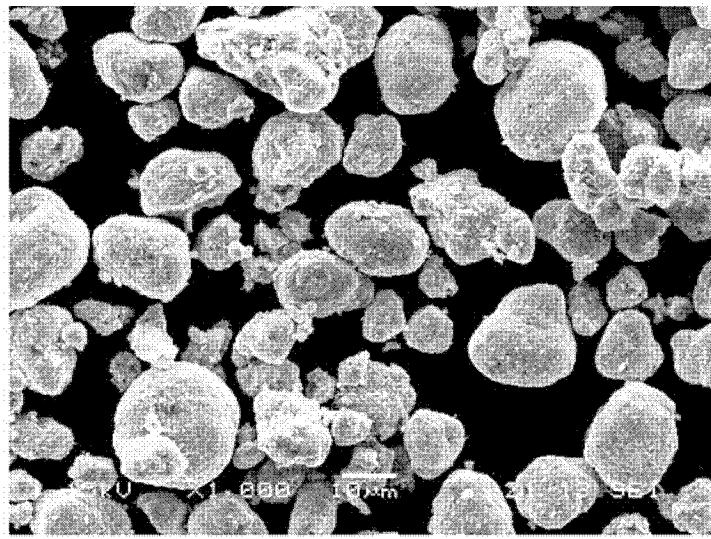
[0394] 另外, 作为利用通过根据本发明的具体实施方式的制备方法生产的正极形成的电池, 其中负极的容量由通过锂的嵌入和脱嵌所确定的容量分量表示的所谓锂离子二次电池已经在上述具体实施方式和实例中描述了。本发明可类似地应用于所谓的锂金属二次电池: 其中锂金属用于负极活性物质, 并且负极的容量由通过锂的沉积和溶解确定的容量分量表示。进一步地, 本发明可类似地应用于这样的二次电池: 其中, 通过使能够嵌入和脱嵌锂的负极物质的充电容量低于正极的充电, 负极的容量由通过锂的嵌入和脱嵌确定的容量分量和通过锂的沉积和溶解确定的容量分量的总和表示。

[0395] 此外, 作为利用通过根据本发明的具体实施方式的制备方法生产的正极形成的电池, 已在上述具体实施方式和实例中描述了平板型、圆筒型和方型的二次电池。本发明可类似地应用于纽扣型、薄型、大型和堆叠层压型的二次电池。本发明不仅可应用于二次电池而且可应用于原电池。



SONY 3.0KV — 10 µm
X 1000 16mm

图 1A



15KV X 1000 — 10 µm 21.13 SEI

图 1B

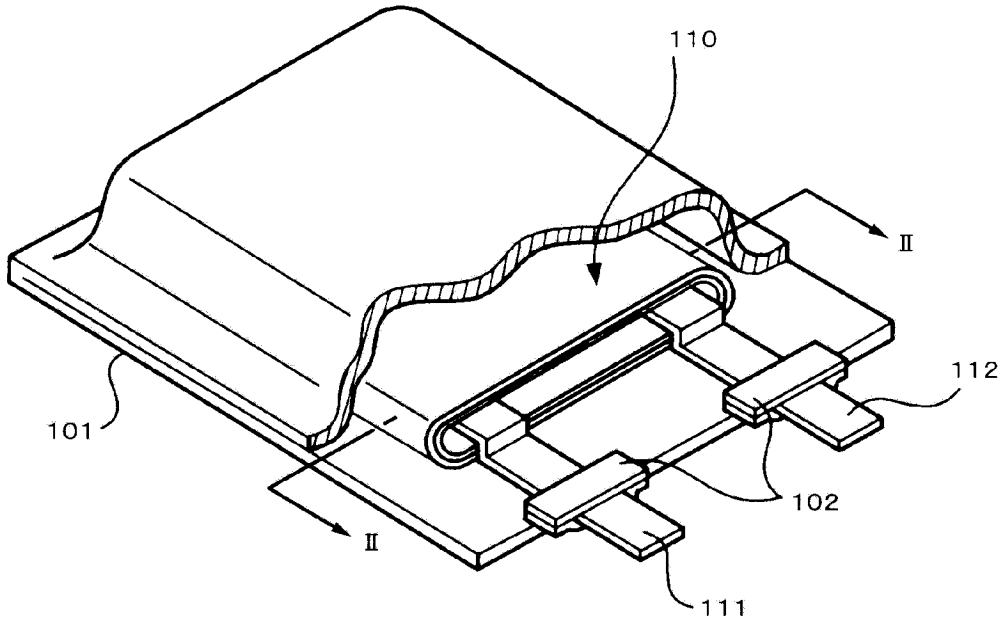


图 2

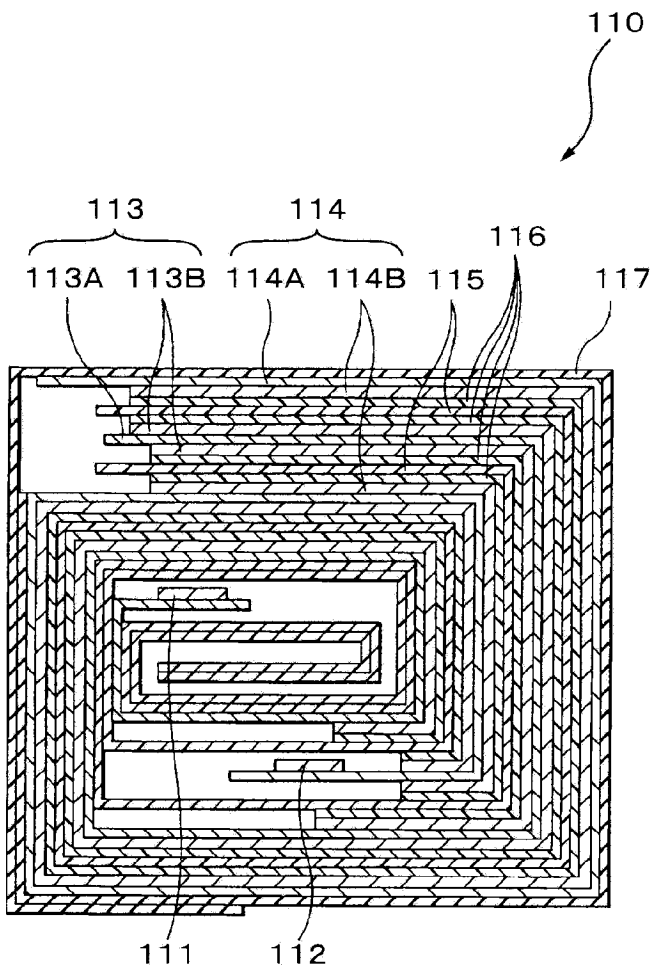


图 3

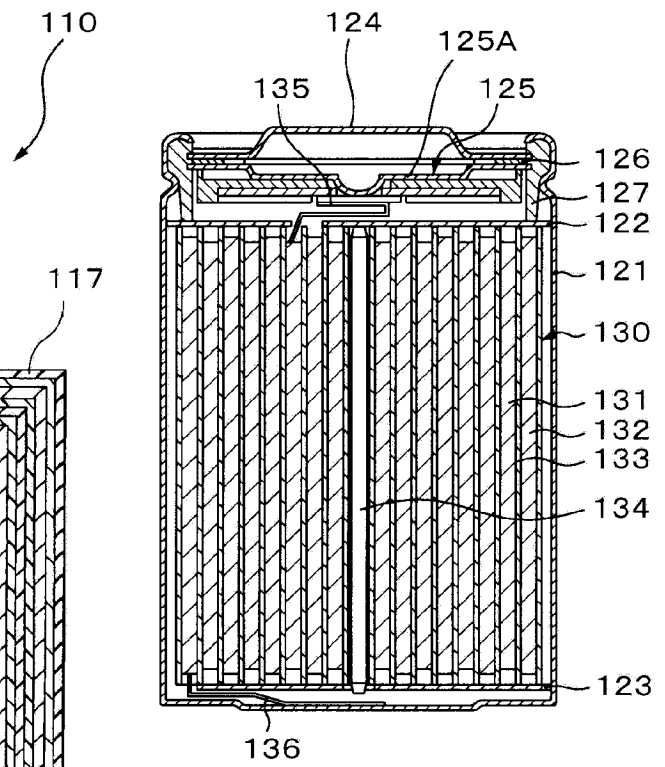


图 4

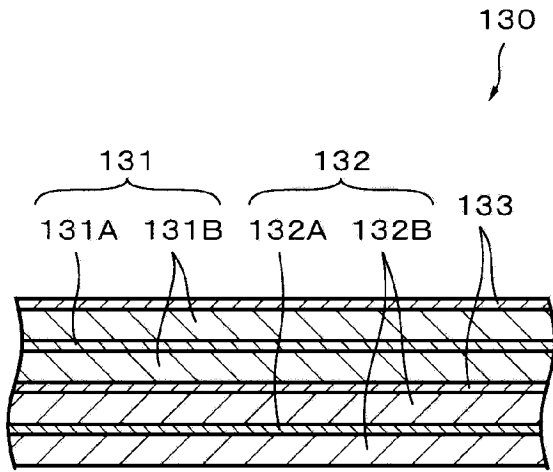


图 5

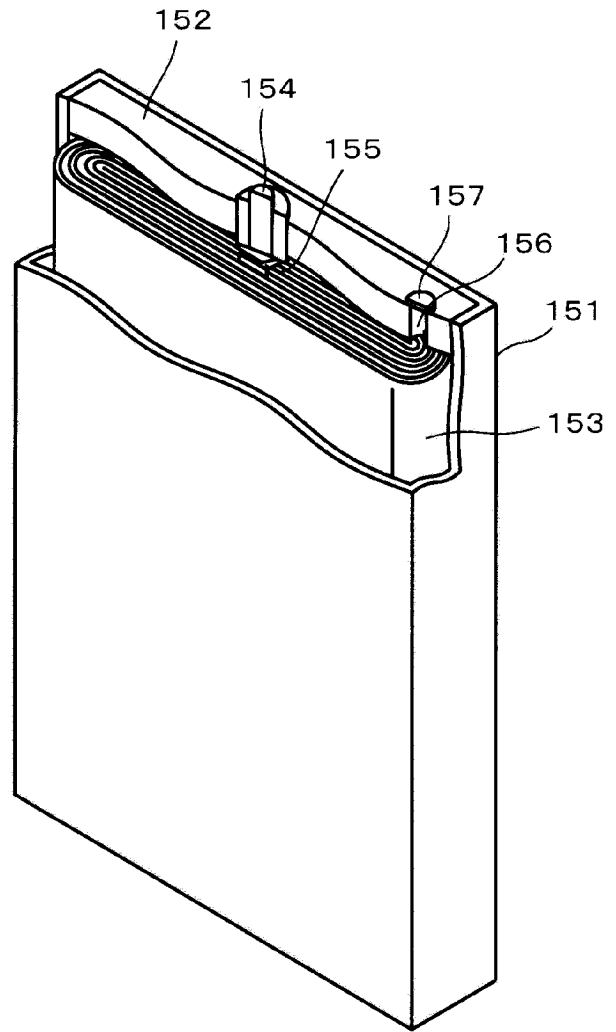


图 6

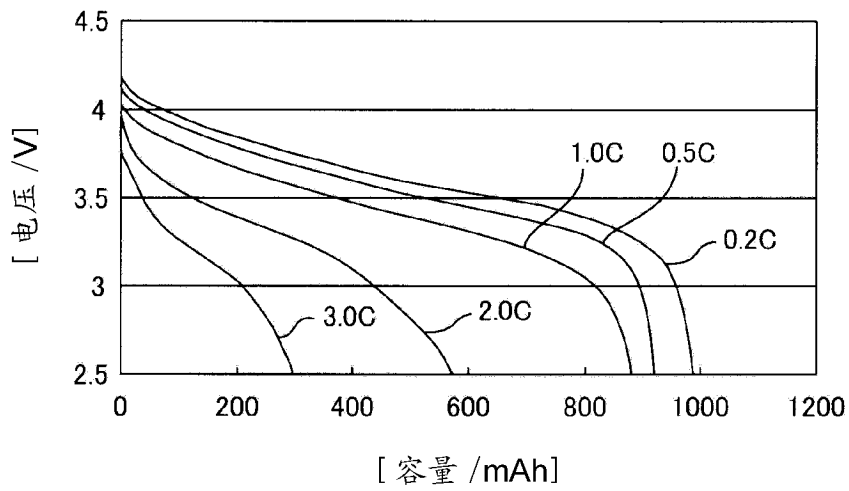


图 7A

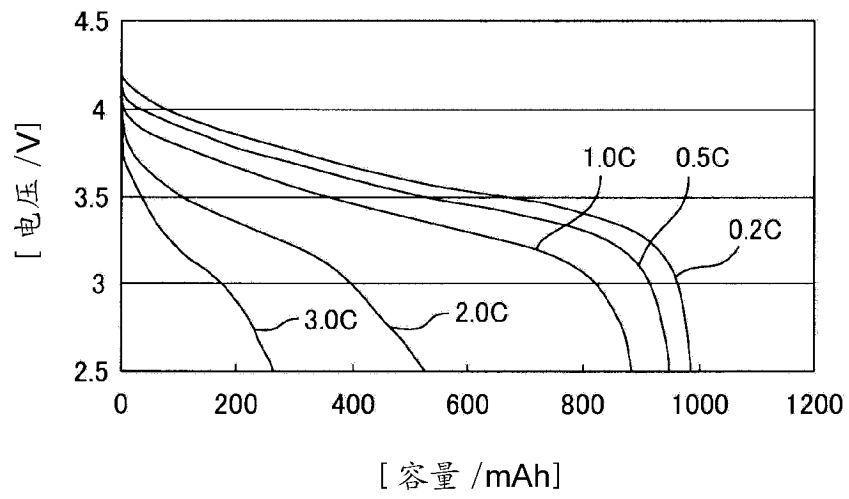


图 7B

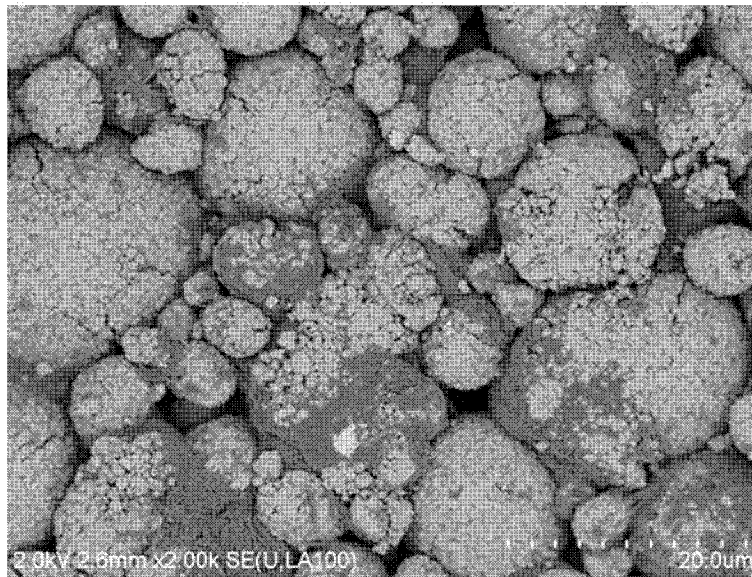


图 8A

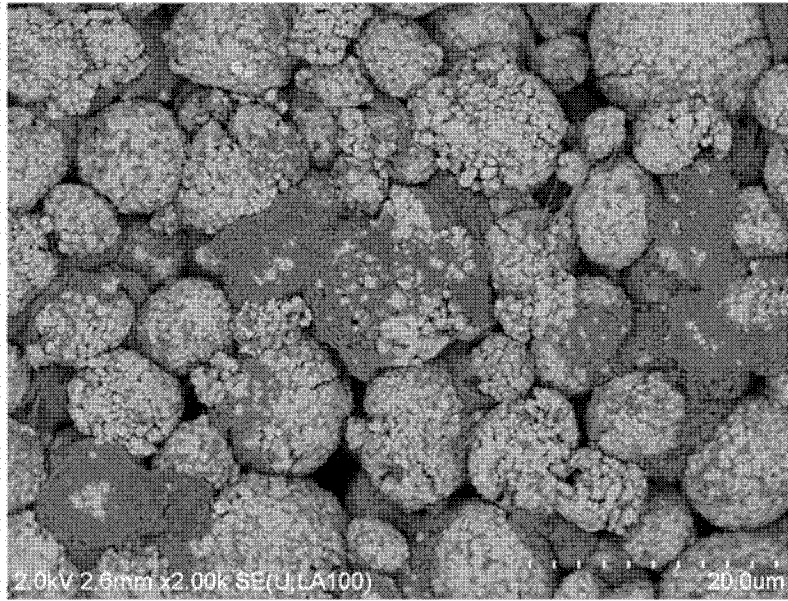


图 8B

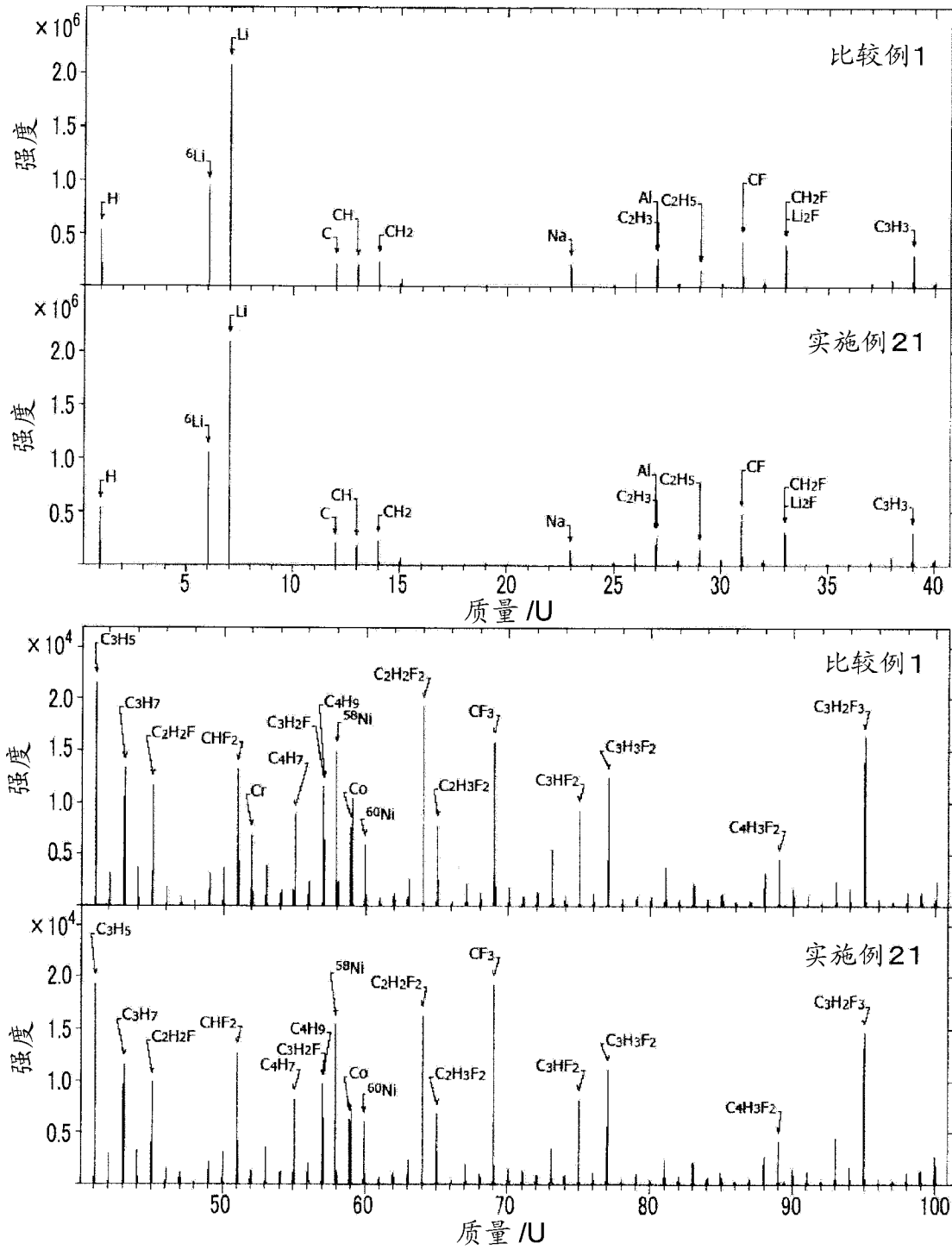


图 9A

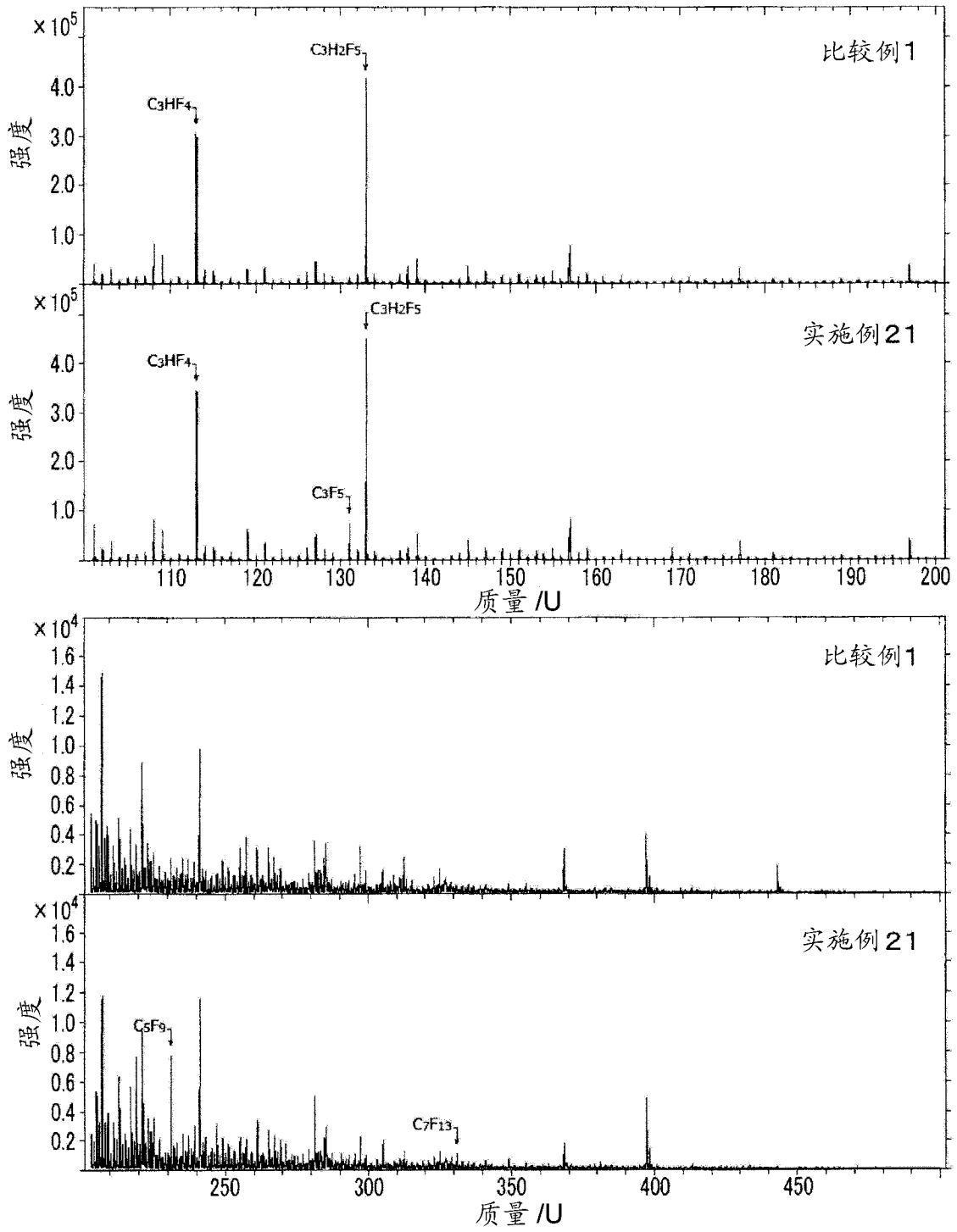


图 9B

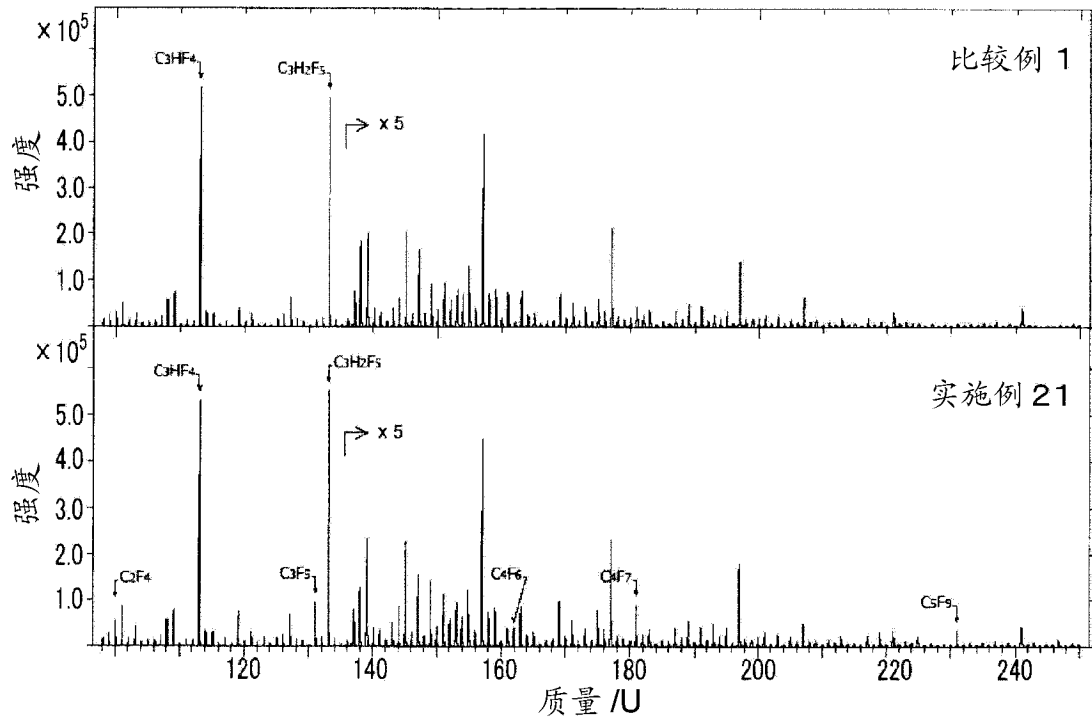


图 10A

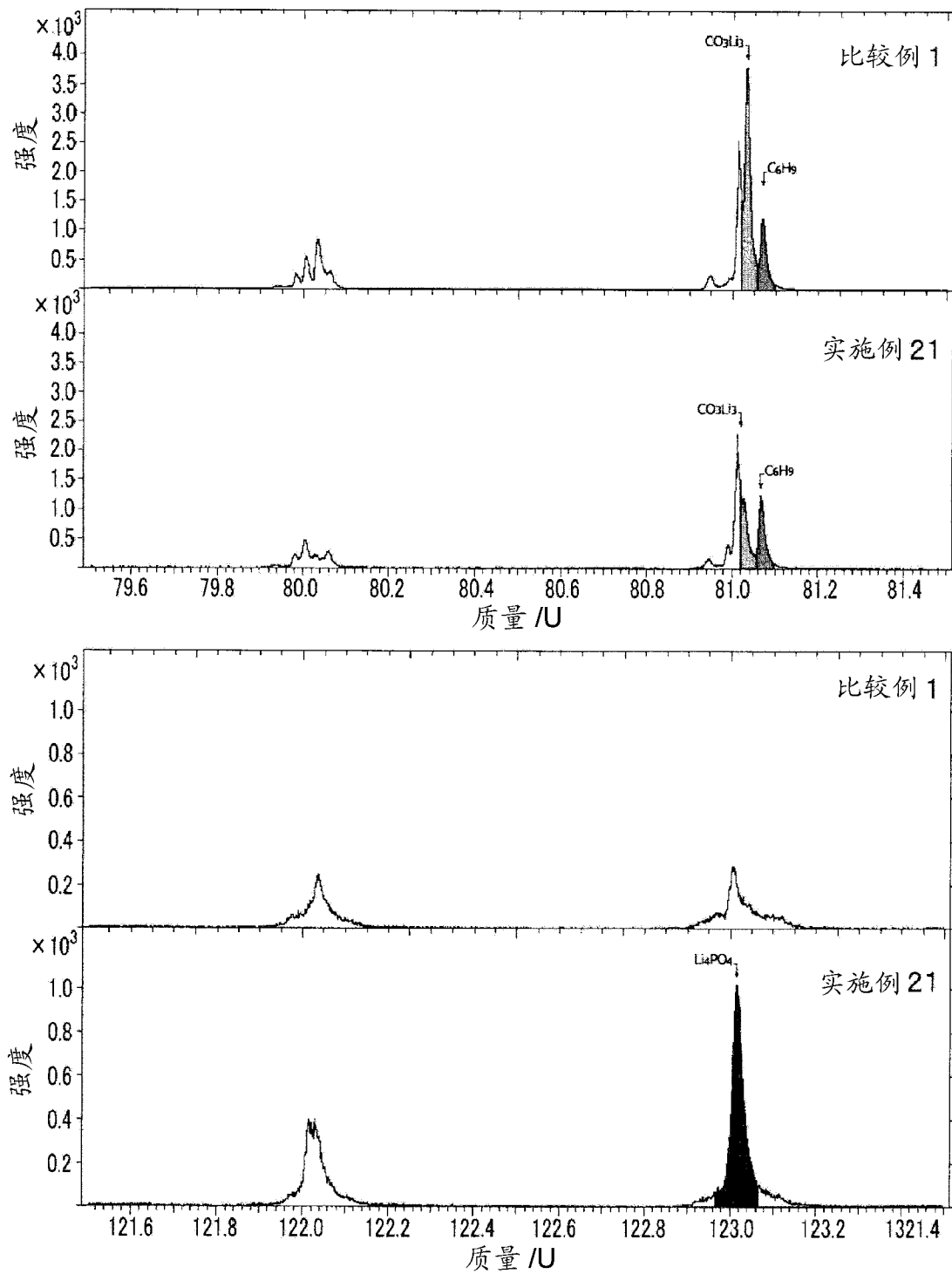


图 10B

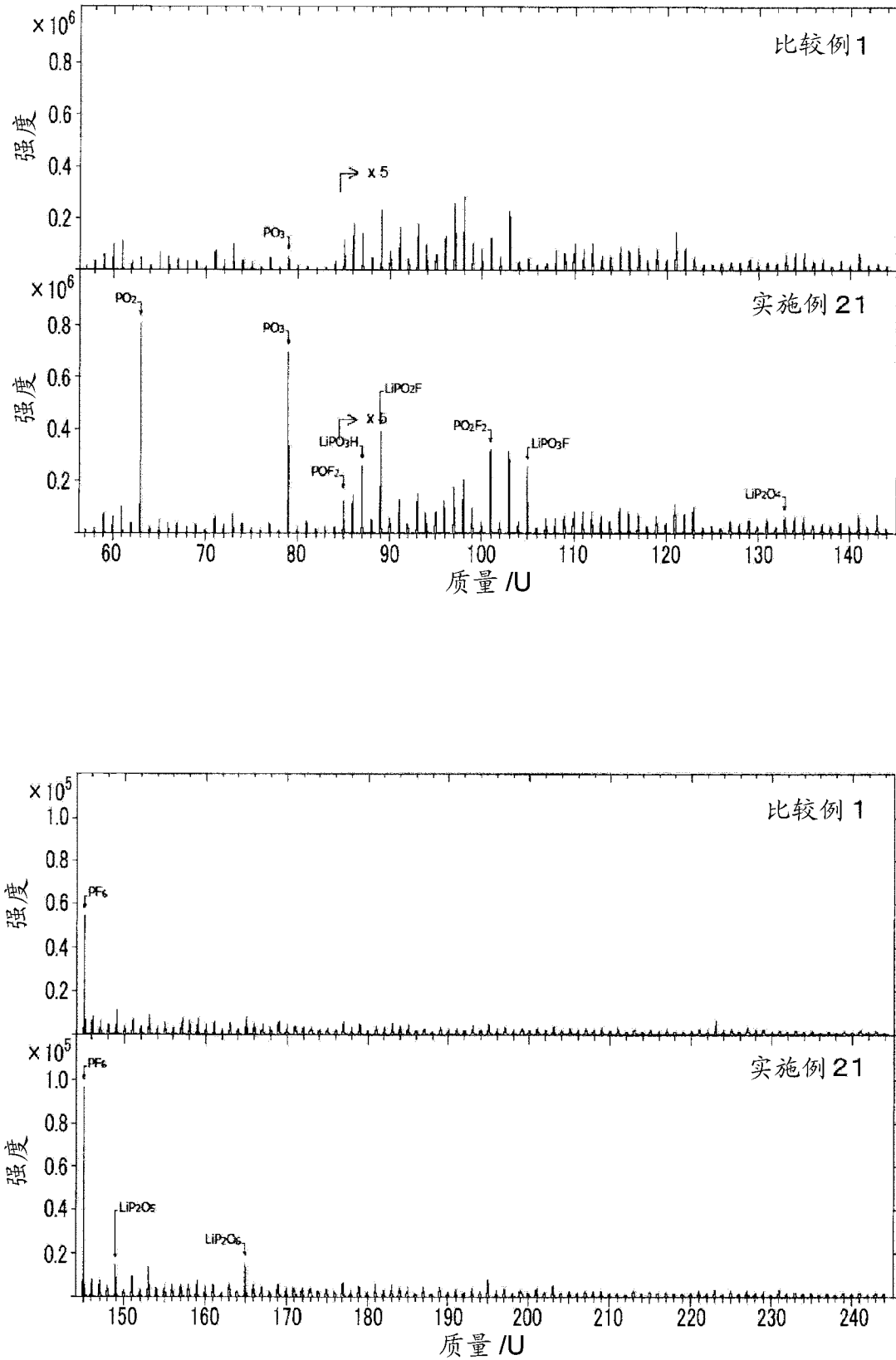


图 11

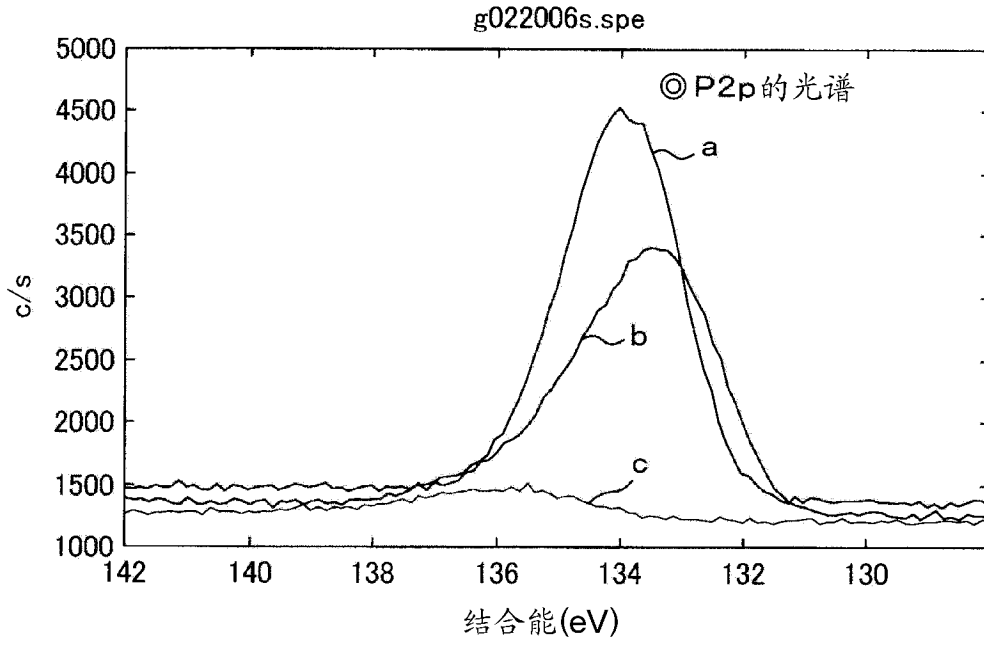


图 12

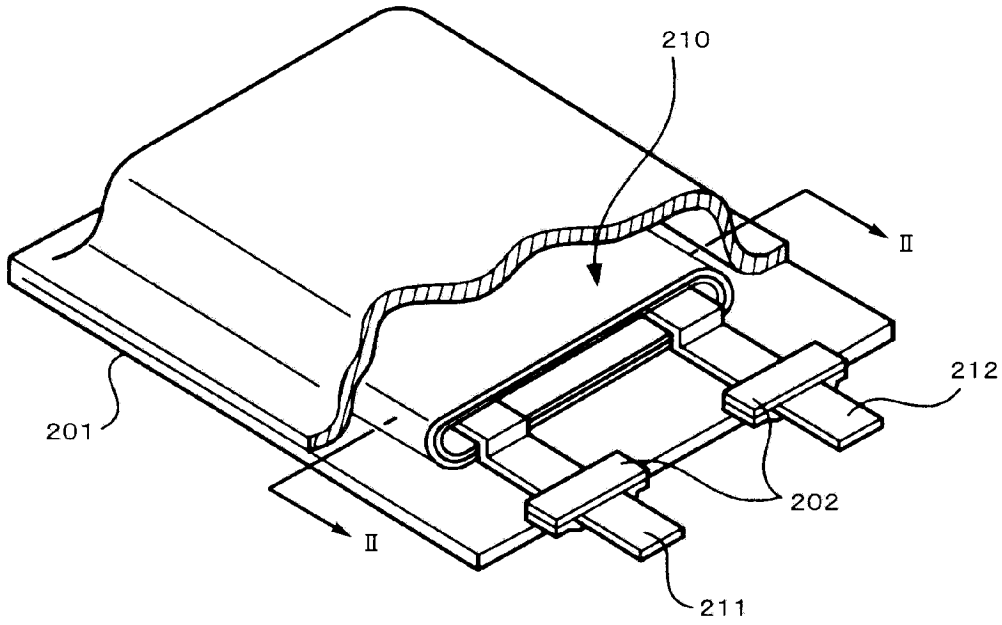


图 13

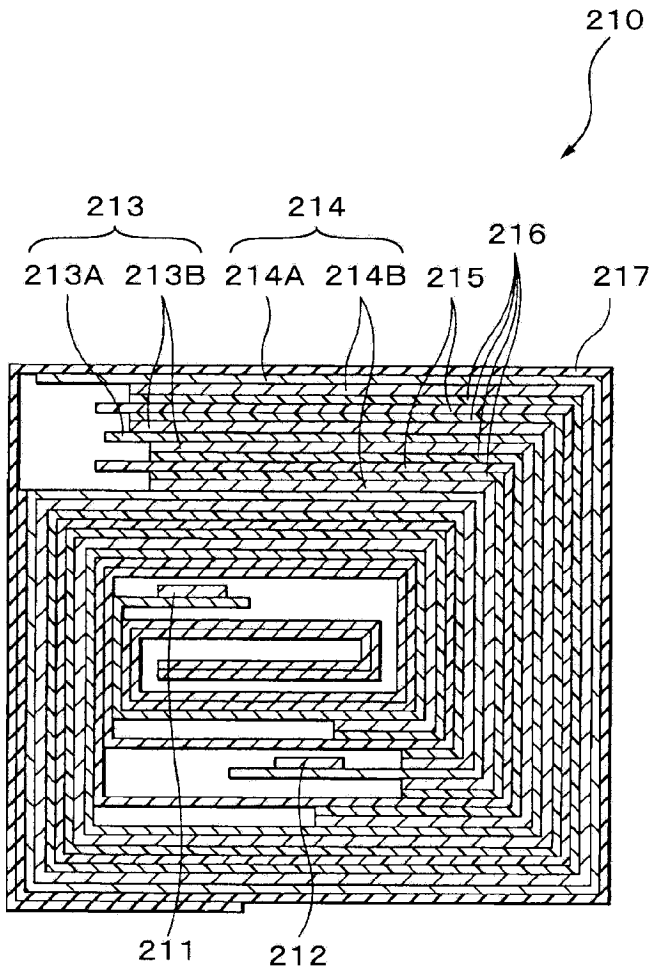


图 14

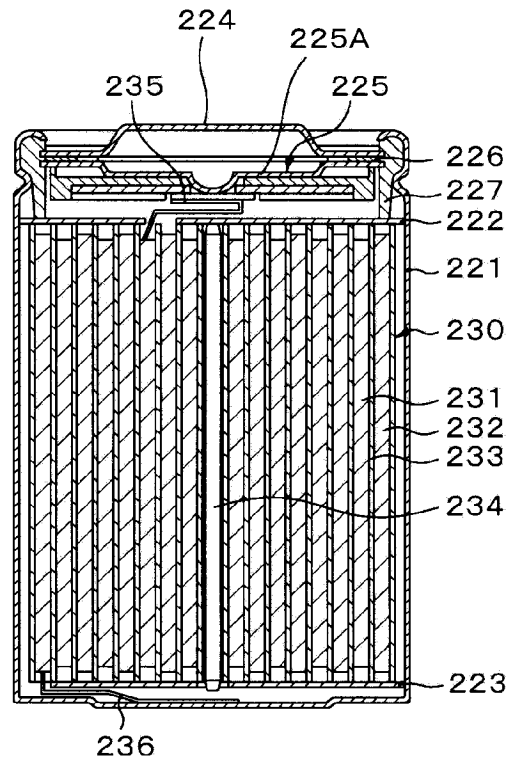


图 15

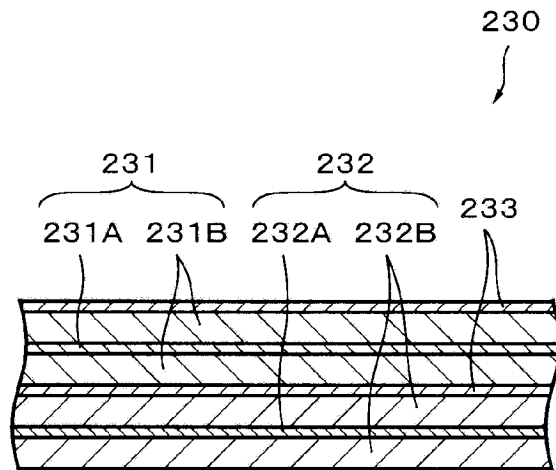


图 16

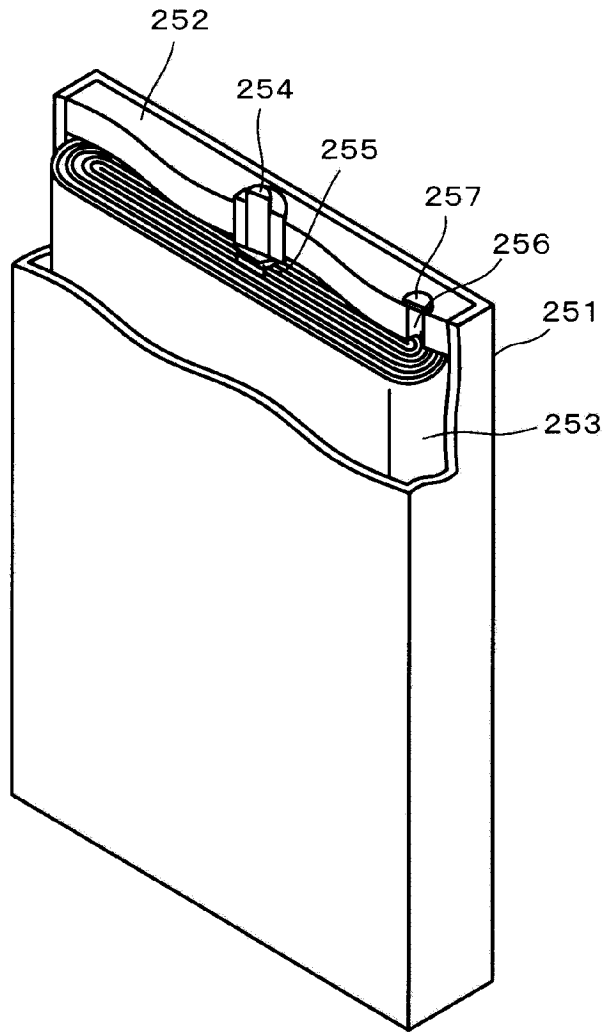


图 17

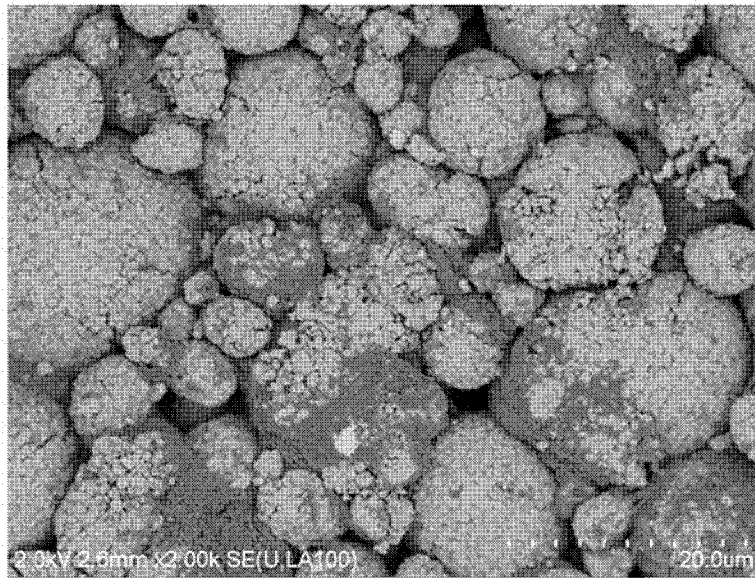


图 18A

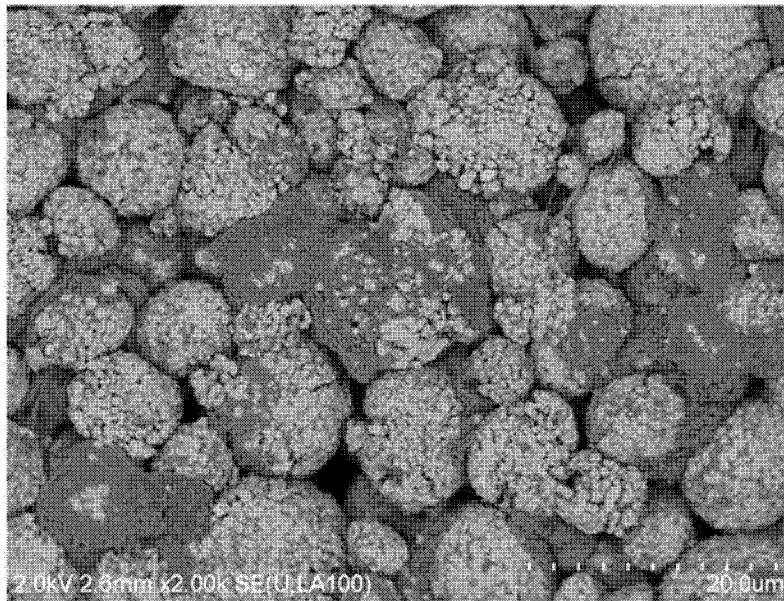


图 18B

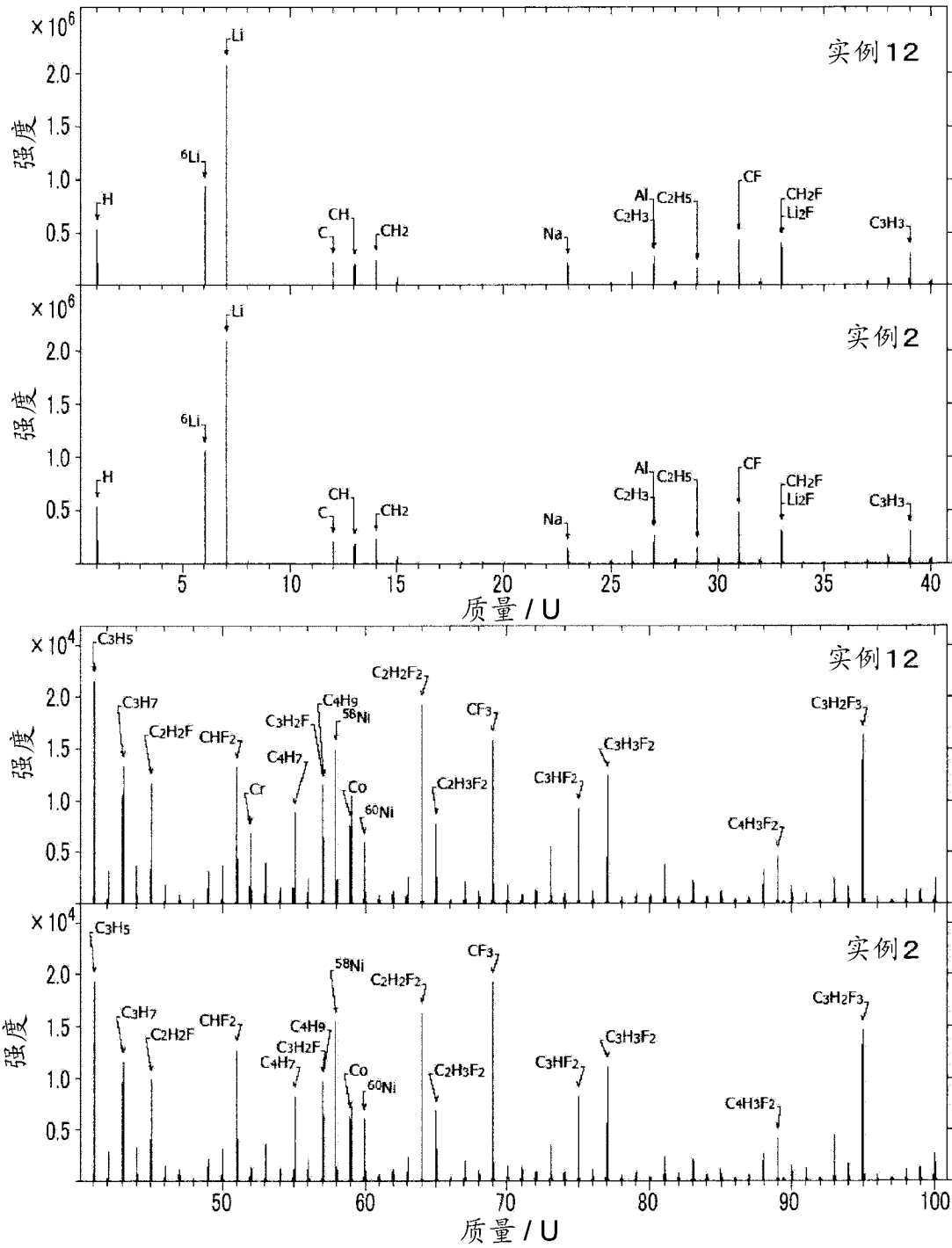


图 19A

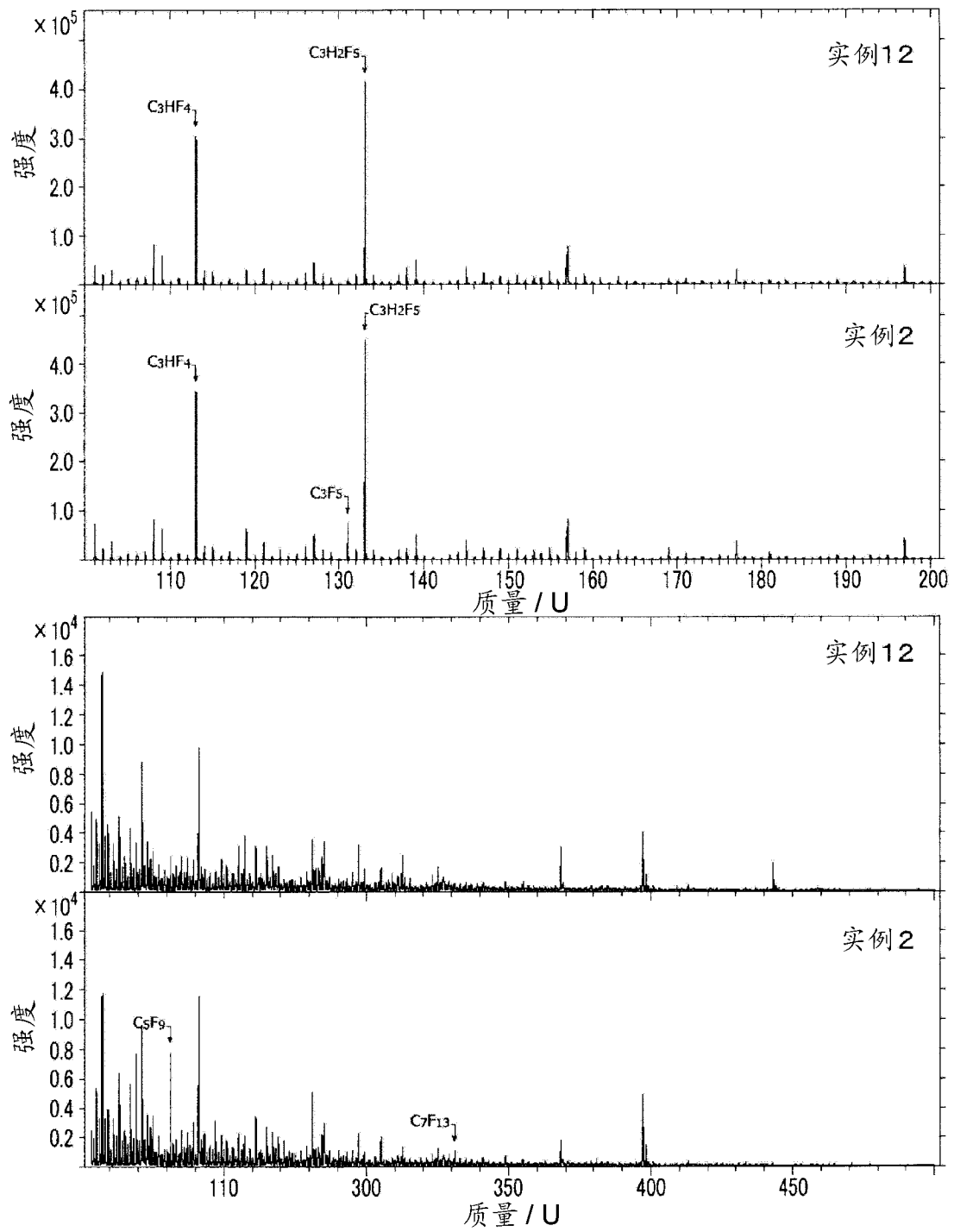


图 19B

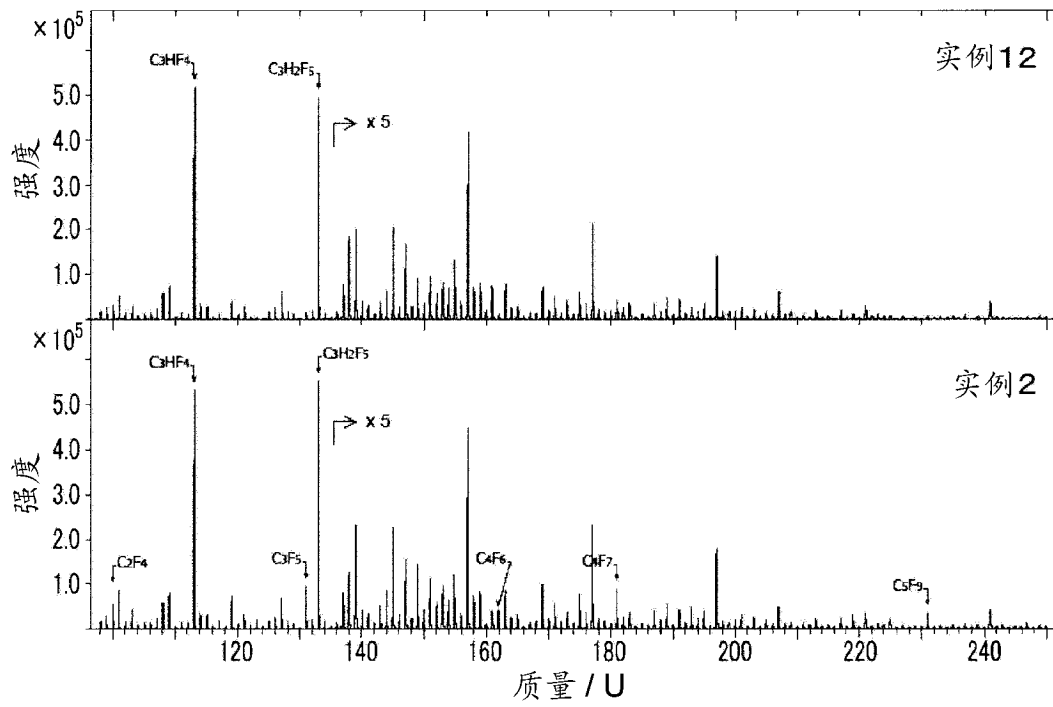


图 20A

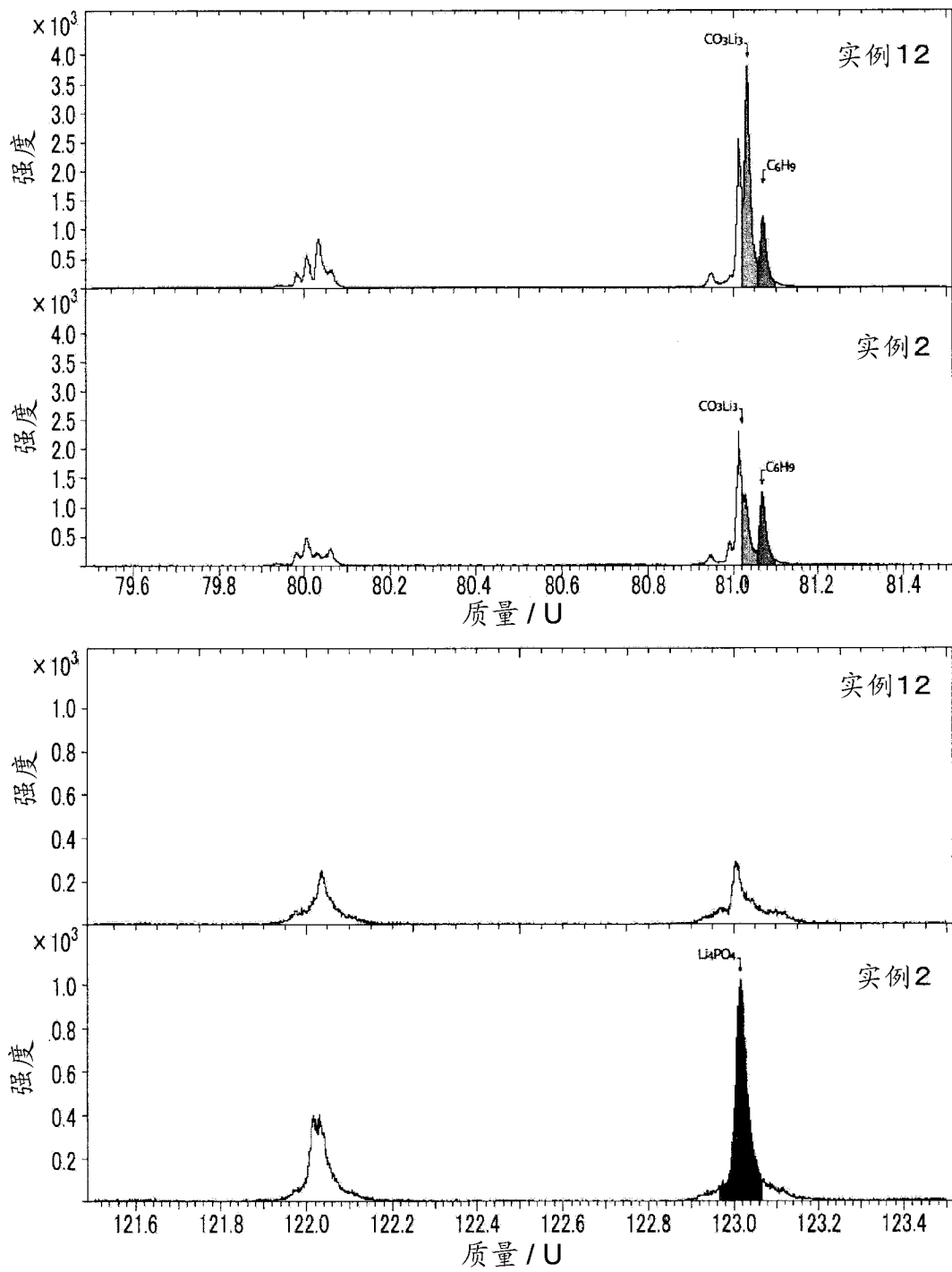


图 20B

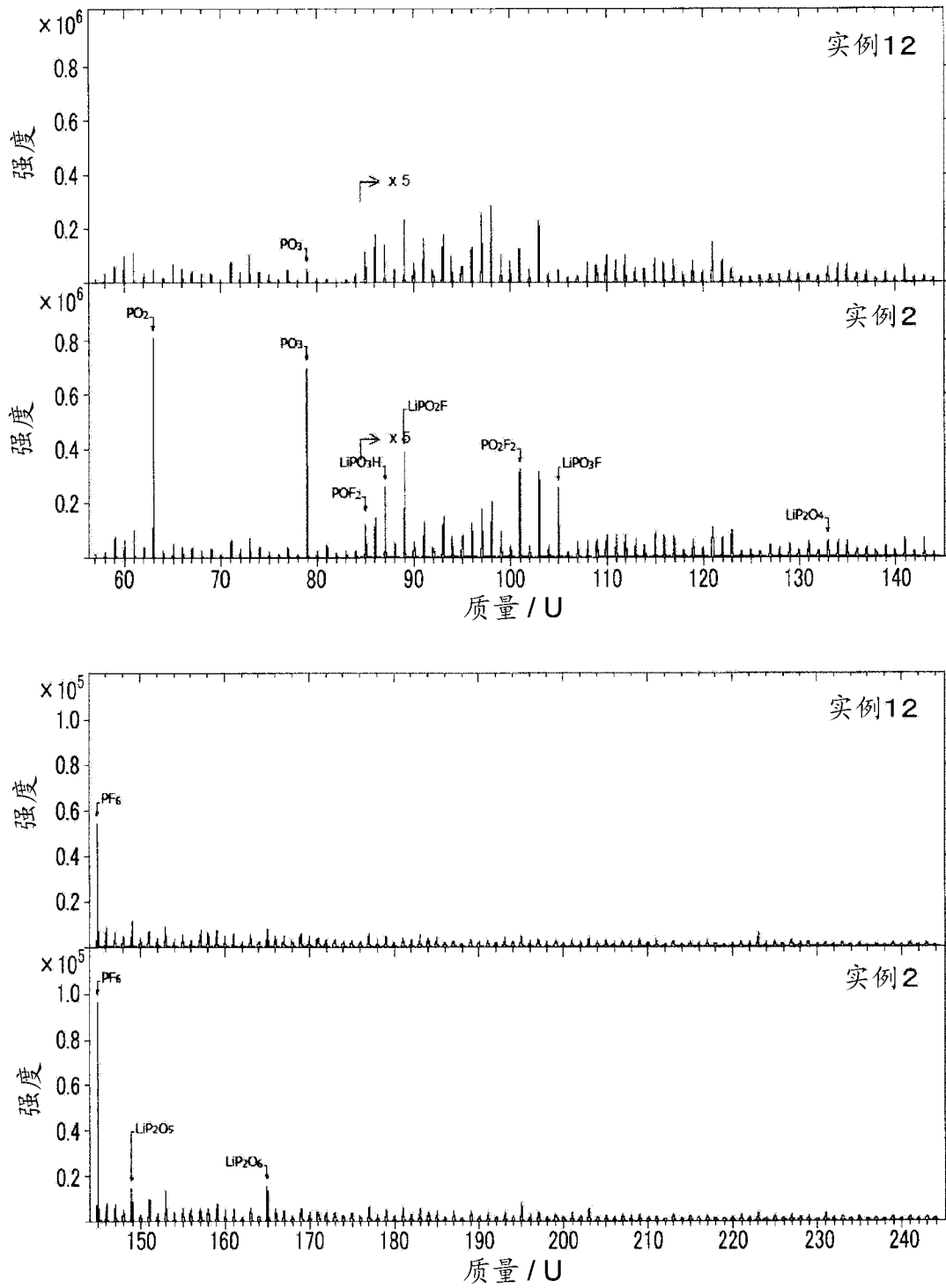


图 21

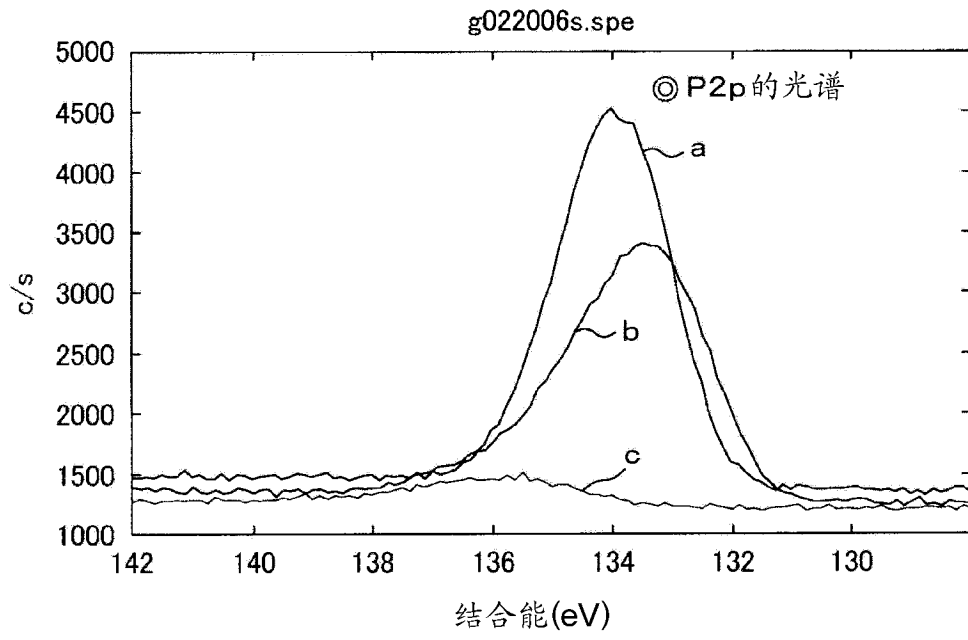


图 22