



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108352562 B

(45) 授权公告日 2021.03.16

(21) 申请号 201680063424.X	H01M 4/62 (2006.01)
(22) 申请日 2016.11.21	H01M 10/0567 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	H01M 10/0569 (2006.01)
申请公布号 CN 108352562 A	H01M 4/131 (2006.01)
(43) 申请公布日 2018.07.31	H01M 4/36 (2006.01)
(30) 优先权数据	H01M 4/485 (2006.01)
2015-233495 2015.11.30 JP	H01M 4/525 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日	(56) 对比文件
2018.04.27	CN 1874047 A, 2006.12.06
(86) PCT国际申请的申请数据	CN 103262311 A, 2013.08.21
PCT/JP2016/004934 2016.11.21	US 2006147809 A1, 2006.07.06
(87) PCT国际申请的公布数据	US 5580684 A, 1996.12.03
W02017/094238 JA 2017.06.08	CN 1175099 A, 1998.03.04
(73) 专利权人 松下知识产权经营株式会社	WO 2015129188 A1, 2015.09.03
地址 日本大阪府	JP 2007299728 A, 2007.11.15
(72) 发明人 后藤夏美 杉森仁德 续木康平	CN 104078699 A, 2014.10.01
柳田胜功	JP 2013080726 A, 2013.05.02
(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事	JP 2013016377 A, 2013.01.24
务所(普通合伙) 11277	JP 2013131437 A, 2013.07.04
代理人 刘新宇 李茂家	US 5580684 A, 1996.12.03
(51) Int.Cl.	CN 102769128 A, 2012.11.07
H01M 10/0525 (2006.01)	CN 101904041 A, 2010.12.01
	CN 103125042 A, 2013.05.29
	审查员 陈兴来
	权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称 电解质包含在0.5~1.5V (vs. Li/Li⁺) 的电位下、在非水电解质二次电池 在负极上被还原的物质。

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种非水电解质二次电池,其在具有锂钛复合氧化物和碳材料的负极、与具有含锂过渡金属氧化物的正极的组合中,能够抑制电池的IV电阻的增加。本发明的非水电解质二次电池具备:正极、负极、配置在正极与负极之间的分隔件、及非水电解质。正极包含: Ni相对于除Li之外的金属元素的摩尔总量的比例为30摩尔%以上的含锂过渡金属氧化物、及钨元素,负极包含锂钛复合氧化物和碳材料。非水

CN 108352562 B

1. 一种非水电解质二次电池,其具备:正极、负极、配置在正极与负极之间的分隔件、及非水电解质,

所述正极包含:Ni相对于除Li之外的金属元素的摩尔总量的比例为30摩尔%以上的含锂过渡金属氧化物、及钨元素,

所述负极包含锂钛复合氧化物和碳材料,

所述非水电解质包含碳酸亚丙酯和磷酸三酯,相对于所述非水电解质的溶剂,所述磷酸三酯为0.1~5Vol%的比例,

所述正极中所含的一部分所述钨元素以固溶于所述含锂过渡金属氧化物的状态存在,所述正极中所含的另一部分所述钨元素以钨化合物的形式、以附着于所述含锂过渡金属氧化物的表面的状态存在。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,

相对于所述含锂过渡金属氧化物中的除Li之外的金属元素的摩尔总量,包含0.01~3.0摩尔%所述钨化合物的钨元素。

3. 根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池,其中,相对于所述含锂过渡金属氧化物中的除Li之外的金属元素的摩尔总量,包含0.01~3.0摩尔%以固溶于所述含锂过渡金属氧化物的状态存在的钨元素。

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,所述钨化合物为氧化钨。

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,所述碳材料为石墨材料。

6. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述磷酸三酯为磷酸三甲酯。

7. 根据权利要求4所述的非水电解质二次电池,其中,所述氧化钨为 WO_3 。

非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解质二次电池的技术。

背景技术

[0002] 目前,非水电解质二次电池除了便携电话、个人电脑、智能手机等所谓的移动信息终端这种消费者用途之外,非水电解质二次电池作为电动工具、电动汽车(EV)、混合动力汽车(HEV、PHEV)等的动力用电源也受到注目,预计会进一步扩大其用途。对于这样的动力用电源,要求能长期使用那样的高容量化、提高以相对短时间重复大电流充放电时的输出特性等。

[0003] 将锂钛复合氧化物用作负极活性物质的非水电解质二次电池具有由高的电位带来的稳定性,因此面向新用途的期待有所提高。

[0004] 将锂钛复合氧化物用作负极活性物质时,负极的不可逆容量变小,因此与将含锂过渡金属氧化物用作正极活性物质而成的正极组合时,通常正极的不可逆容量大于负极的不可逆容量,在放电末期放电终止达到正极限限制。特别是,将具有层状结构的含锂过渡金属氧化物用于正极活性物质的情况,在放电末期放电终止达到正极限限制时,有时由于易使正极活性物质过放电,而引起充放电循环时的正极活性物质的劣化。

[0005] 专利文献1、2中公开了在负极中除了锂钛复合氧化物之外还含有碳材料等其它的活性物质。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平10-69922号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2007/064043号

发明内容

[0010] 通常,使用了具有锂钛复合氧化物和碳材料的负极时,与由锂钛复合氧化物构成的负极相比,有负极的不可逆容量增大的倾向。因此,认为:通过组合具有锂钛复合氧化物和碳材料的负极与具有含锂过渡金属氧化物的正极,从而使负极的不可逆容量大于正极的不可逆容量,在放电末期放电终止达到负极限限制。

[0011] 然而,组合了上述负极和正极的情况,存在电池的IV电阻、特别是由高温保存(例如,80℃以上)导致的电池的IV电阻增加这样的问题,其结果有时使电池的输出特性降低。

[0012] 本发明的目的在于提供一种非水电解质二次电池,在具有锂钛复合氧化物和碳材料的负极、与具有含锂过渡金属氧化物的正极的组合中,能够抑制电池的IV电阻的增加。

[0013] 本发明的一个方式为一种非水电解质二次电池,其具备:正极、负极、配置在正极与负极之间的分隔件、及非水电解质,正极包含:Ni相对于除Li之外的金属元素的摩尔总量的比例为30摩尔%以上的含锂过渡金属氧化物、及钨元素。负极包含锂钛复合氧化物和碳材料,非水电解质包含在0.5~1.5V(vs.Li/Li⁺)的电位下、在负极上被还原的物质。

[0014] 根据本发明的一个方式,能够抑制电池的IV电阻的增加。

具体实施方式

[0015] (成为本发明的基础的见解)

[0016] 通过将包含锂钛复合氧化物和碳材料的负极、与具有含锂过渡金属氧化物的正极进行组合,从而能够在放电末期达到负极限制,另一方面存在电池的IV电阻、特别是由高温保存(例如,80℃以上)导致的电池的IV电阻增加这样的问题,容易致使电池的输出特性降低。本发明人等进行了深入研究,结果发现:在包含锂钛复合氧化物和碳材料的负极、与通常的具有含锂过渡金属氧化物的正极的组合中,由于过充电等而使负极电位降低,电解液在负极上被还原时,在负极上形成与负极电阻上升有关的覆膜,由此使电池的IV电阻增加。本发明人等基于上述见解想到以下说明的各方式的发明。

[0017] 对于本发明的一个方式的非水电解质二次电池,其具备:正极、负极、配置在正极与负极之间的分隔件、及非水电解质,前述正极包含:Ni相对于除Li之外的金属元素的摩尔总量的比例为30摩尔%以上的含锂过渡金属氧化物、及钨元素。前述负极包含锂钛复合氧化物和碳材料,前述非水电解质包含在0.5~1.5V(vs.Li/Li⁺)的电位下、在前述负极上被还原的物质。此外,根据本发明的一个方式的非水电解质二次电池,能够抑制电池的IV电阻的增加、特别是由高温保存(例如80℃以上)导致的电池的IV电阻的增加。

[0018] 虽然该机理尚不充分明确,但考虑以下的情况。可认为:正极中的钨由于电池的充放电而从正极中溶出并在负极上析出,此时,被在负极上电解液还原所形成的覆膜吸收。此外,可认为:通过在负极上形成包含钨的覆膜,从而可以得到特异性高的负极电阻上升抑制效果。其结果,可认为抑制电池的IV电阻的增加,甚至抑制电池的输出特性的降低。

[0019] 对于本发明的其它方式的非水电解质二次电池,正极中所含的一部分钨元素以固溶于含锂过渡金属氧化物的状态存在,正极中所含的另一部分钨元素以钨化合物的形式、以附着于前述含锂过渡金属氧化物的表面的状态存在。由此,与将仅固溶有钨元素的含锂过渡金属氧化物用作正极的情况、简单地将钨化合物和含锂过渡金属氧化物的混合物用作正极的情况相比,能够抑制电池的IV电阻的增加。

[0020] 对于本发明的其它方式的非水电解质二次电池,相对于前述含锂过渡金属氧化物中的除Li之外的金属元素的摩尔总量,包含0.01~3.0摩尔%以附着于含锂过渡金属氧化物的表面的状态存在的钨化合物的钨元素。由此,与该钨化合物的钨元素不在上述范围内的情况相比,能够抑制电池的IV电阻的增加。

[0021] 对于本发明的其它方式的非水电解质二次电池,相对于前述含锂过渡金属氧化物中的除Li之外的金属元素的摩尔总量,包含0.01~3.0摩尔%以固溶于含锂过渡金属氧化物的状态存在的钨元素。由此,与该钨元素不在上述范围内的情况相比,能够抑制电池的IV电阻的增加。

[0022] 以下对本发明的一个方式的非水电解质二次电池的一个例子进行说明。

[0023] 对于本发明的一个方式的非水电解质二次电池,其具备:负极、正极、配置在正极与负极之间的分隔件、及非水电解质。作为非水电解质二次电池的结构的一个例子,可列举出:将隔着分隔件卷绕正极和负极而成的电极体、及非水电解质收纳于外壳体中而成的结构。或者,代替卷绕型的电极体,还可以使用隔着分隔件层叠正极和负极而成的层叠型的电

极体等其它形态的电极体。非水电解质二次电池还可以是例如圆筒型、方型、硬币型、纽扣型、层压型等的任意形态。

[0024] <负极>

[0025] 负极优选例如由包括金属箔等的负极集电体、和形成于该集电体上的负极合剂层构成。负极集电体可以使用在负极的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置于表层的薄膜等。负极合剂层除了负极活性物质之外还包含粘结剂等是适宜的。

[0026] 上述负极活性物质包含锂钛复合氧化物和碳材料。根据上述构成,与由锂钛复合氧化物构成的负极相比,能使负极的不可逆容量增大。

[0027] 从输出和充放电时的安全性等的观点出发,锂钛复合氧化物优选钛酸锂。作为钛酸锂,优选具有尖晶石型晶体结构的钛酸锂。作为具有尖晶石型晶体结构的钛酸锂,可示例如 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$)。具有尖晶石型晶体结构的钛酸锂伴随锂的插入脱嵌的膨胀收缩小、不易劣化,因此可以得到耐久性优异的电池。具有尖晶石结构这一情况,可以容易地利用X射线衍射等进行确认。

[0028] 锂钛复合氧化物的比表面积通过利用BET法进行的测定例如为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上、优选为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更优选为 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以上。比表面积低于 $2\text{m}^2/\text{g}$ 时,有时输入输出特性降低。另外,锂钛复合氧化物的比表面积过大时,有时结晶性降低、耐久性受损,故而优选为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0029] 锂钛复合氧化物中的一部分Ti元素还可以被与Ti不同的1种以上的元素置换。通过被与Ti不同的1种以上的元素置换锂钛复合氧化物的一部分Ti元素,从而具有比锂钛复合氧化物还大的不可逆容量率,容易实现负极限制的非水电解质二次电池。作为与Ti不同的元素,例如可列举出:锰(Mn)、铁(Fe)、钒(V)、硼(B)和铌(Nb)等。

[0030] 锂钛复合氧化物的平均一次粒径例如优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.3 \sim 1.0\mu\text{m}$ 。平均一次粒径低于 $0.1\mu\text{m}$ 时,一次颗粒界面过多,有时由于充放电循环时的膨胀收缩而容易产生颗粒的裂纹。另一方面,平均粒径超过 $10\mu\text{m}$ 时,一次颗粒界面的量过少,有时尤其使输出特性降低。

[0031] 碳材料例如可列举出:石墨材料、硬碳、软碳等。其中,从能够在比较高的电位下还原电解液等方面考虑,优选石墨材料。

[0032] 相对于锂钛复合氧化物和碳材料的总量,锂钛复合氧化物的含量优选为50质量%~99质量%、更优选为90质量%~99质量%。

[0033] 负极集电体使用具有导电性的薄膜体、在负极的电位范围内稳定的金属箔或合金箔、具有金属表层的薄膜等是适宜的。使用锂钛复合氧化物时,优选铝箔,例如还可以使用铜箔、镍箔或不锈钢箔等。

[0034] 作为粘结剂,可列举出:氟系树脂、PAN、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂等。使用有机系溶剂来制备负极合剂浆料时,优选使用聚偏氟乙烯(PVdF)等。

[0035] 本发明的一个方式的非水电解质二次电池中,优选:组装电池后,至少进行1次以上充电至负极电位为1.5V以下、更优选充电至0.5V以下。由此,能够促进锂在负极中的碳材料中的吸藏,此外提高不可逆容量增大的效果(负极的不可逆容量>正极的不可逆容量),在放电末期容易使放电终止成为负极限制。

[0036] <非水电解质>

[0037] 非水电解质包含在 $0.5 \sim 1.5\text{V}$ (vs. Li/Li^+) 的电位下、在负极上(主要在碳材料上)

被还原的物质。通过上述构成,从而与不包含上述还原物质的通常的电解液相比,能够在包含锂钛复合氧化物和碳材料的负极上有效地生成覆膜,能够使该负极的不可逆容量增大。

[0038] 上述还原物质只要是在0.5~1.5V(vs.Li/Li⁺)的电位下、在负极上(主要是碳材料上)被还原的物质就没有特别限制,例如可列举出:碳酸亚丙酯、磷酸三酯等。磷酸三酯可列举出:磷酸三乙酯、磷酸三甲酯等,但从粘度等方面考虑,优选磷酸三甲酯。另外,在负极中含有石墨材料时,优选使用碳酸亚丙酯。由于碳酸亚丙酯与石墨材料发生共插入反应,因而能够增大负极的不可逆容量。

[0039] 除了上述还原物质之外,非水电解质还可以包含碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯等环状碳酸酯;碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等链状碳酸酯等非水溶剂。另外,还可以含有这些非水溶剂的一部分或全部氢被氟等卤素原子置换的卤素取代物。

[0040] 从抑制气体产生等方面考虑,非水电解质优选包含环状碳酸酯。另外,从低粘度、低熔点、且显示出高的锂离子传导率等方面考虑,非水电解质优选包含环状碳酸酯与链状碳酸酯的混合溶剂。该混合溶剂中的环状碳酸酯与链状碳酸酯的体积比优选限制在例如2:8~5:5的范围内。

[0041] 非水电解质还可以包含:乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯等包含酯的化合物等。另外,还可以包含:丙烷磺内酯等包含磺基的化合物、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、1,3-二氧杂环己烷、1,4-二氧杂环己烷、2-甲基四氢呋喃等包含醚的化合物等。另外,还可以包含:丁腈、戊腈、正庚腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,5-戊三甲腈等包含腈的化合物;二甲基甲酰胺等包含酰胺的化合物等。另外,还可以包含这些化合物的一部分氢原子被氟原子置换而成的溶剂等。

[0042] 作为非水电解质的溶质(电解质盐),例如可列举出:LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(FSO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiC(C₂F₅SO₂)₃和LiAsF₆等。进而还可以使用在含氟锂盐中加入了含氟锂盐以外的锂盐(包含P、B、O、S、N、Cl中一种以上的元素的锂盐(例如,LiClO₄、LiPO₂F₂等))而成的溶质。特别是在使用结构式中包含F元素的电解质盐时,可抑制由HF导致的正极活性物质的腐蚀和金属溶出等。

[0043] <正极>

[0044] 正极由例如金属箔等正极集电体和形成于正极集电体上的正极合剂层构成。正极集电体可以使用铝等在正极的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置于表层的薄膜等。正极合剂层包含正极活性物质,此外还包含导电剂和粘结剂是适宜的。

[0045] 正极活性物质包含:Ni相对于除Li之外的金属元素的摩尔总量的比例为30摩尔%以上的含锂过渡金属氧化物、及钨元素。根据上述构成,能够抑制正极的电阻上升。另外,如前所述,可认为由于电池的充放电而从正极中溶出的钨在负极上析出时,钨被吸收至在负极上电解液还原所形成的覆膜中,由此可以得到特异性高的负极电阻上升抑制效果。特别是,可认为通过优选进行1次以上充电至负极电位为1.5V以下、更优选进行1次以上充电至0.5V以下,从而可在负极上更多地或更均匀地形成吸收有钨的覆膜,能够更有效地抑制负极电阻的上升。其结果,能够进一步抑制电池的输出特性的降低。

[0046] 钨元素还可以以某种形态存在于正极活性物质中,例如,还可以以固溶于含锂过渡金属氧化物的状态(即,包含钨元素的含锂过渡金属氧化物的形态)存在,或以钨化合物

的形式、以附着于含锂过渡金属氧化物的颗粒表面的状态(未与含锂过渡金属氧化物固溶的非固溶状态)存在,还可以以两者的状态共存。从进一步抑制电池的输出特性的降低等方面考虑,优选:正极中所含的一部分钨元素以固溶于含锂过渡金属氧化物的状态存在,正极中所含的另一部分钨元素以钨化合物的形式、以附着于含锂过渡金属氧化物的颗粒表面的状态存在。

[0047] 相对于含锂过渡金属氧化物中的除锂之外的过渡金属的摩尔总量,附着于含锂过渡金属氧化物的颗粒表面的钨化合物的钨元素的比例优选为0.01~3.0摩尔%、更优选为0.03~2.0摩尔%、特别优选为0.05~1.0摩尔%。上述钨化合物的钨元素的比例低于0.01摩尔%时,包含钨的覆膜形成变得不充分,与满足上述范围的情况相比,有时会使电池的IV电阻增加,甚至有时会使电池的输出特性降低。另外,上述钨化合物的钨元素的比例超过3.0摩尔%时,覆膜中所含的钨量过多,覆膜的离子传导性降低,与满足上述范围的情况相比,有时使电池容量降低。

[0048] 钨化合物优选为氧化钨。在此情况下,优选在含锂过渡金属氧化物的表面散布并附着有氧化钨,更优选均匀地散布并附着在表面。作为氧化钨,具体而言可列举出:WO₃、WO₂、W₂O₃。这些当中,从价数大、以少量、容易形成电阻上升抑制效果高的覆膜等方面考虑,更优选WO₃。

[0049] 相对于含锂过渡金属氧化物中的除锂之外的过渡金属的摩尔总量,固溶于含锂过渡金属氧化物的钨元素的比例优选0.01~3.0摩尔%、更优选0.03~2.0摩尔%、特别优选为0.05~1.0摩尔%。固溶的钨元素的比例低于0.01摩尔%时,包含钨的覆膜形成变得不充分,与满足上述范围的情况相比,有时使电池的IV电阻增加,甚至有时使电池的输出特性降低。另外,固溶的钨元素的比例超过3.0摩尔%时,覆膜中所含的钨量过多,使覆膜的离子传导性降低,与满足上述范围的情况相比,有时使电池容量降低。需要说明的是,在含锂过渡金属氧化物中固溶有钨是指:钨元素与含锂过渡金属氧化物活性物质中的镍、钴等过渡金属的一部分置换,从而存在于含锂过渡金属氧化物的内部(结晶中)的状态。

[0050] 在含锂过渡金属氧化物中固溶有钨、固溶量的测定可列举出以下方法。例如,通过切割含锂过渡金属氧化物的粉末或者切削表面等,使用俄歇电子能谱法(Auger electron spectroscopy;AES)、次级离子质谱分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry;SIMS)、透射式电子显微镜(Transmission Electron Microscope;TEM)-能量色散型X射线分析(Energy dispersive X-ray spectrometry;EDX)、电子探针显微分析仪Electron Probe MicroAnalyser;EPMA)等对一次颗粒内部进行钨的定性、定量分析,从而能够确认在含锂过渡金属氧化物中固溶有钨还能够测定固溶量。

[0051] 另外,固溶和附着于含锂过渡金属氧化物的钨总量的测定通过如下方式求出:例如,用酸溶液将含锂过渡金属氧化物的粉末清洗20分钟,利用电感耦合等离子体离子化(ICP)光谱分析法测定在酸溶液中溶出的钨量。根据前述的固溶量和总量的测定结果,能够计算出未固溶在含锂过渡金属氧化物中的钨附着量。

[0052] 含锂过渡金属氧化物只要是Ni相对于除Li之外的金属元素的摩尔总量的比例为30摩尔%以上的含锂过渡金属氧化物就没有特别制限,例如还可以是除了镍(Ni)以外还含有至少1种锰(Mn)、钴(Co)等其它过渡金属的含锂过渡金属氧化物。另外,含锂过渡金属氧化物还可以含有铝(Al)、镁(Mg)等非过渡金属。作为具体例子,可列举出:Ni-Co-Mn系、Ni-

Co-Al系、Ni-Mn-Al系等含锂过渡金属氧化物等。另外,可以将这些单独使用或还可以混合使用。

[0053] 上述情况中,从输出特性和再生特性等方面考虑,优选Ni-Co-Mn系的含锂过渡金属氧化物。作为Ni-Co-Mn系的含锂过渡金属氧化物的例子,Ni与Co与Mn的摩尔比为1:1:1,或可以使用5:2:3、4:4:2、5:3:2、6:2:2、55:25:20、7:2:1、7:1:2、8:1:1等。特别是,从增大正极容量方面考虑,优选使用Ni、Co的比例多于Mn者、特别优选Ni与Mn的摩尔率的差相对于Ni与Co与Mn的摩尔总和为0.04%以上者。

[0054] 作为上述Ni-Co-Al系的含锂过渡金属氧化物的例子,Ni与Co与Al的摩尔比可以使用82:15:3、82:12:6、80:10:10、80:15:5、87:9:4、90:5:5、95:3:2等。

[0055] 含锂过渡金属氧化物不限于上述示例的元素,还可以包含其它添加元素。作为添加元素的例子,可列举出:硼、镁、铝、钛、钒、铁、铜、锌、铌、锆、锡、钽、钠、钾、钡、锶、钙等。

[0056] 含锂过渡金属氧化物的平均粒径优选为例如2~30 μm 。含锂过渡金属氧化物的颗粒还可以是例如100nm~10 μm 的一次颗粒结合而成的二次颗粒的形态。需要说明的是,平均粒径例如可以通过衍射式粒度分布测定装置(HORIBA制)进行测定。

[0057] 附着于含锂过渡金属氧化物的颗粒表面的钨化合物的平均粒径优选小于含锂过渡金属氧化物的平均粒径,特别优选小于1/4。钨化合物大于含锂过渡金属氧化物时,与含锂过渡金属氧化物的接触面积变小,有时无法充分地发挥抑制负极的电阻上升的效果。

[0058] 对于使钨固溶在含锂过渡金属氧化物的方法、以及使钨化合物附着于含锂过渡金属氧化物的表面的方法的一个例子进行说明。

[0059] 首先,作为将钨固溶于含锂过渡金属氧化物的方法,可列举出:对作为原料的包含镍的过渡金属氧化物、氢氧化锂、碳酸锂等锂化合物、氧化钨等钨化合物进行混合,以规定温度进行烧成的方法等。作为烧成温度优选为650 $^{\circ}\text{C}$ 以上且1000 $^{\circ}\text{C}$ 以下、特别优选为700 $^{\circ}\text{C}$ 至950 $^{\circ}\text{C}$ 。低于650 $^{\circ}\text{C}$ 时,氢氧化锂等锂化合物的分解反应不充分而反应难以进行,达到1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上时,阳离子混合(Cation mixing)变得活跃而会阻碍 Li^+ 的扩散,因此有时使比容量降低或使负荷特性降低。

[0060] 作为使氧化钨附着于含锂过渡金属氧化物的表面的方法,除了预先将含锂过渡金属氧化物与氧化钨机械地混合进行附着的方法之外,还可列举出在对导电剂与粘结剂进行混炼的工序中添加氧化钨的方法。

[0061] 含锂过渡金属氧化物不限于单独使用前述包含30摩尔%以上Ni的含锂过渡金属氧化物的情况,还可以与其它正极活性物质组合使用。作为其它正极活性物质,例如,只要是能够可逆地插入/脱嵌锂离子的化合物就没有特别限定,例如,可以使用维持稳定的晶体结构的同时能够插入脱嵌锂离子的钴酸锂等具有层状结构的正极活性物质、锂锰氧化物等具有尖晶石结构的正极活性物质、具有橄榄石结构的正极活性物质等。

[0062] 正极中优选含有磷酸化合物。通过含有磷酸化合物,从而在电池使用初期的充放电时,在正极活性物质上形成由电解液的分解物形成的覆膜,可抑制由HF导致的正极活性物质的腐蚀和金属溶出。由此,可抑制正极活性物质的腐蚀部分与电解液的进一步反应,可抑制产生 H_2 气体、CO气体和 CO_2 气体等。正极中的磷酸化合物优选为磷酸锂。前述磷酸锂优选为 Li_3PO_4 。

[0063] 粘结剂可列举出:氟系高分子、橡胶系高分子等。例如,作为氟系高分子,可列举

出:聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)或它们的改性体等,作为橡胶系高分子,可列举出:乙烯-丙烯-异丁烯共聚物、乙烯-丙烯-丁二烯共聚物等。可以将这些单独使用,还可以组合使用2种以上。粘结剂还可以与羧甲基纤维素(CMC)、聚氧乙烯(PEO)等增稠剂组合使用。

[0064] 作为导电剂,例如,作为碳材料可列举出:炭黑、乙炔黑、科琴黑、石墨、气相沉积碳(VGCF)、碳纳米管、碳纳米纤维等碳材料。可以将这些单独使用,还可以组合使用2种以上。

[0065] <分隔件>

[0066] 分隔件例如可列举出:聚丙烯制、聚乙烯制的分隔件;聚丙烯-聚乙烯的多层分隔件;在表面涂布有芳族聚酰胺系树脂等树脂的分隔件;包含纤维素的分隔件等。作为分隔件,优选使用包含聚丙烯的分隔件。

[0067] 还可以在正极与分隔件的界面或者在负极与分隔件的界面配置由无机物的填料形成的层。作为填料,可列举出将钛、铝、硅、镁等单独使用或多种使用而得的氧化物、磷酸化合物、或在其表面用氢氧化物等处理而成的填料等。

[0068] 实施例

[0069] 以下利用实施例对本发明进行进一步说明,但本发明不限于这些实施例。

[0070] <实施例1>

[0071] [正极活性物质的制作]

[0072] 在500℃下对利用共沉淀得到的 $[\text{Ni}_{0.51}\text{Co}_{0.23}\text{Mn}_{0.26}](\text{OH})_2$ 所示的氢氧化物进行烧成,得到镍钴锰复合氧化物。接着,通过石川式研磨搅拌研钵以锂与镍、钴和锰的总量与钨的摩尔比为1.20:1:0.005的方式混合碳酸锂与上述得到的镍钴锰复合氧化物与氧化钨(WO_3)。然后,通过将该混合物在空气气氛中、900℃下进行20小时热处理后使其粉碎,由此得到固溶有钨的 $\text{Li}_{1.07}[\text{Ni}_{0.51}\text{Co}_{0.23}\text{Mn}_{0.26}]\text{O}_2$ 所示的锂镍锰钴复合氧化物。对于得到的粉末,通过利用扫描型电子显微镜(SEM)进行的观察,确认未残留氧化钨(WO_3)的未反应物。将其作为正极活性物质A1。

[0073] 得到的正极活性物质A1中的、镍、钴和锰的总量和固溶的钨以摩尔比计为1:0.005。

[0074] [正极极板的制作]

[0075] 以质量比为91:7:2的方式称取正极活性物质A1与作为导电剂的乙炔黑和作为粘结剂的聚偏氟乙烯,加入作为分散介质的N-甲基-2-吡咯烷酮,对它们进行混炼而制备了正极合剂浆料。接着,将上述正极合剂浆料涂布于由铝箔形成的正极集电体的两面,使其干燥后利用压延辊进行压延,进而安装铝制的集电片,由此制作了正极集电体的两面形成有正极合剂层的正极极板。

[0076] [锂钛复合氧化物的制作]

[0077] 以Li/Ti的摩尔混合比中Li量稍大于化学限制比的方式称取作为市售试剂的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 TiO_2 的原料粉末,利用乳钵将它们混合。作为原料的 TiO_2 使用具有锐铁矿型晶体结构的物质。将混合后的原料粉末放入 Al_2O_3 制的坩埚中,在大气气氛中进行12小时850℃的热处理,得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

[0078] 从坩埚中取出热处理后的材料并利用乳钵进行粉碎,得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的粗粉末。通过粉末X射线衍射(Rigaku制)测定得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粗粉末,结果可以得到由空间群归属于

Fd-3m的尖晶石型结构形成的单相的衍射图案。

[0079] 使用得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粗粉末,进行了喷射式粉碎和分级的处理。对于得到的粉末,基于通过扫描型电子显微镜(SEM)进行的观察,确认粉碎成粒径为 $0.7\mu\text{m}$ 左右的单粒。对于分级处理后的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末,使用比表面积测定装置(TriStar II 3020、岛津制作所制)测定了BET比表面积,结果为 $6.8\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0080] [负极极板的制作]

[0081] 以质量比计以成为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$:石墨:乙炔黑:PvDF=90.9:5:6.4:2.7的方式称取利用上述方法得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和石墨材料和作为导电剂的炭黑和作为粘结剂的聚偏氟乙烯,加入作为分散介质的N-甲基-2-吡咯烷酮,将它们混炼而制备了负极合剂浆料。接着,将上述负极合剂浆料涂布于由铝箔形成的负极集电体的两面,使其干燥后利用压延辊进行压延,进而安装铝制的集电片,由此制作了负极集电体的两面形成有负极合剂层的负极极板。

[0082] [非水电解质的制备]

[0083] 在以25:35:40的体积比混合了PC(碳酸亚丙酯)和EMC(碳酸甲乙酯)和DMC(碳酸二甲酯)的混合溶剂中,以1.2摩尔/升的比例溶解作为溶质的 LiPF_6 。

[0084] [电池的制作]

[0085] 使这样得到的正极与负极隔着由PP(聚丙烯)/PE(聚乙烯)/PP这三层构成的分隔件而相对的方式卷绕来制作卷绕体,在 105°C 、150分钟的条件下进行真空干燥后,在氩气气氛下的手套箱中将卷绕体与上述非水电解质一起密封于由铝层压板形成的外壳体中,制作了电池。电池的设计容量为12mAh。

[0086] <实施例2>

[0087] 在 500°C 下对利用共沉淀得到的 $[\text{Ni}_{0.51}\text{Co}_{0.23}\text{Mn}_{0.26}](\text{OH})_2$ 所示的氢氧化物进行烧成,得到镍钴锰复合氧化物。接着,通过石川式研磨搅拌研钵以锂与镍、钴和锰的总量的摩尔比为1.20:1的方式混合碳酸锂和上述得到的镍钴锰复合氧化物。然后,通过将该混合物在空气气氛中、 900°C 下进行20小时热处理后使其粉碎,由此得到 $\text{Li}_{1.07}[\text{Ni}_{0.51}\text{Co}_{0.23}\text{Mn}_{0.26}]\text{O}_2$ 所示的锂镍锰钴复合氧化物(未固溶钨的锂镍锰钴复合氧化物)。

[0088] 使用Hivis Disper混合器(Primix Corporation制)对得到的 $\text{Li}_{1.07}[\text{Ni}_{0.51}\text{Co}_{0.23}\text{Mn}_{0.26}]\text{O}_2$ 和氧化钨(WO_3)进行混合,制作了正极活性物质。此时,以 $\text{Li}_{1.07}[\text{Ni}_{0.465}\text{Co}_{0.275}\text{Mn}_{0.26}]\text{O}_2$ 中的镍、钴和锰的总量与氧化钨(WO_3)中的钨的摩尔比为1:0.005的比例的方式进行混合。将其作为正极活性物质A2。

[0089] 得到的正极活性物质A2中的、镍、钴和锰的总量与以氧化钨形式包含的钨以摩尔比计为1:0.005。另外,利用扫描型电子显微镜(SEM)对制作的正极极板进行观察,结果平均粒径为150nm的氧化钨颗粒附着在锂镍锰钴复合氧化物颗粒的表面。

[0090] 实施例2中,使用了正极活性物质A2,除此以外设为与实施例1同样的条件,制作了电池。

[0091] <实施例3>

[0092] 在 500°C 下对利用共沉淀得到的 $[\text{Ni}_{0.465}\text{Co}_{0.275}\text{Mn}_{0.26}](\text{OH})_2$ 所示的氢氧化物进行烧成,得到镍钴锰复合氧化物。接着,通过石川式研磨搅拌研钵以锂与镍、钴和锰的总量与钨的摩尔比为1.20:1:0.005的方式混合碳酸锂与上述得到的镍钴锰复合氧化物与氧化钨

(WO₃)。然后,通过将该混合物在空气气氛中、900℃下进行20小时热处理后使其粉碎,由此得到固溶有钨的Li_{1.07}[Ni_{0.465}Co_{0.275}Mn_{0.26}]O₂所示的锂镍锰钴复合氧化物。对于得到的粉末,通过利用扫描型电子显微镜(SEM)进行的观察,确认未残留氧化钨(WO₃)的未反应物。

[0093] 使用Hivis Disper混合器(Primix Corporation制)对得到的Li_{1.07}[Ni_{0.465}Co_{0.275}Mn_{0.26}]O₂和氧化钨(WO₃)进行混合,制作了正极活性物质。此时,以Li_{1.07}[Ni_{0.465}Co_{0.275}Mn_{0.26}]O₂中的镍、钴和锰的总量与氧化钨(WO₃)中的钨的摩尔比为1:0.005的比例的方式进行混合。将其作为正极活性物质A3。

[0094] 得到的正极活性物质A3中的、镍、钴和锰的总量与固溶的钨与以氧化钨形式包含的钨以摩尔比计为1:0.005:0.005。另外,利用扫描型电子显微镜(SEM)对制作的正极极板进行观察,结果平均粒径为150nm的氧化钨颗粒附着在锂镍锰钴复合氧化物颗粒的表面。

[0095] 实施例3中,使用了正极活性物质A3,除此以外设为与实施例1同样的条件,制作了电池。

[0096] <实施例4>

[0097] 使用了在以30:40:40的体积比混合了EC(碳酸亚乙酯)和EMC(碳酸甲乙酯)和DMC(碳酸二甲酯)的混合溶剂中添加3vol%的磷酸三甲酯、并以1.2摩尔/升的比例溶解作为溶质的LiPF₆而得到的非水电解质,除此以外设为与实施例3同样的条件,制作了电池。

[0098] <实施例5>

[0099] 使用了在以25:35:40的体积比混合了PC(碳酸亚丙酯)和EMC(碳酸甲乙酯)和DMC(碳酸二甲酯)的混合溶剂中添加3vol%的磷酸三甲酯、并以1.2摩尔/升的比例溶解作为溶质的LiPF₆而得到的非水电解质,除此以外设为与实施例3同样的条件,制作了电池。

[0100] <实施例6>

[0101] 使用了在以25:35:40的体积比混合了PC(碳酸亚丙酯)和EMC(碳酸甲乙酯)和DMC(碳酸二甲酯)的混合溶剂中添加0.1vol%的磷酸三甲酯、并以1.2摩尔/升的比例溶解作为溶质的LiPF₆而得到的非水电解质,除此以外设为与实施例3同样的条件,制作了电池。

[0102] <实施例7>

[0103] 使用了在以25:35:40的体积比混合了PC(碳酸亚丙酯)和EMC(碳酸甲乙酯)和DMC(碳酸二甲酯)的混合溶剂中添加0.5vol%的磷酸三甲酯、并以1.2摩尔/升的比例溶解作为溶质的LiPF₆而得到的非水电解质,除此以外设为与实施例3同样的条件,制作了电池。

[0104] <实施例8>

[0105] 使用了在以25:35:40的体积比混合了PC(碳酸亚丙酯)和EMC(碳酸甲乙酯)和DMC(碳酸二甲酯)的混合溶剂中添加1vol%的磷酸三甲酯、并以1.2摩尔/升的比例溶解作为溶质的LiPF₆而得到的非水电解质,除此以外设为与实施例3同样的条件,制作了电池。

[0106] <实施例9>

[0107] 使用了在以25:35:40的体积比混合了PC(碳酸亚丙酯)和EMC(碳酸甲乙酯)和DMC(碳酸二甲酯)的混合溶剂中添加5vol%的磷酸三甲酯、并以1.2摩尔/升的比例溶解作为溶质的LiPF₆而得到的非水电解质,除此以外设为与实施例3同样的条件,制作了电池。

[0108] <比较例1>

[0109] 在500℃下对利用共沉淀得到的[Ni_{0.51}Co_{0.23}Mn_{0.26}](OH)₂所示的氢氧化物进行烧成,得到镍钴锰复合氧化物。接着,通过石川式研磨搅拌研钵以锂与镍、钴和锰的总量的摩

尔比为1.20:1的方式混合碳酸锂和上述得到的镍钴锰复合氧化物。然后,通过将该混合物在空气气氛中、900℃下进行20小时热处理后使其粉碎,由此得到 $\text{Li}_{1.07}[\text{Ni}_{0.51}\text{Co}_{0.23}\text{Mn}_{0.26}]\text{O}_2$ 所示的锂镍锰钴复合氧化物。将其作为正极活性物质B1。

[0110] 比较例1中,使用正极活性物质B1,在制作负极极板时未使用石墨材料,除此以外设为与实施例1同样的条件,制作了电池。

[0111] <比较例2>

[0112] 比较例2中,在制作负极极板时未使用石墨材料,除此以外设为与实施例1同样的条件,制作了电池。

[0113] <比较例3>

[0114] 比较例3中,使用了正极活性物质B1,除此以外设为与实施例1同样的条件,制作了电池。

[0115] <比较例4>

[0116] 比较例4中,使用了在以30:40:40的体积比混合了EC(碳酸亚乙酯)和EMC(碳酸甲乙酯)和DMC(碳酸二甲酯)的混合溶剂中、以1.2摩尔/升的比例溶解作为溶质的 LiPF_6 而得到的非水电解质,除此以外设为与实施例3同样的条件,制作了电池。

[0117] 对于实施例1~9和比较例1~4的各电池,在以下的条件下进行了5次循环充放电。

[0118] (初始充放电条件)

[0119] 第1次循环的充放电条件:在25℃的温度条件下,以2.4mA的充电电流进行恒定电流充电直至为负极的钛酸锂的设计容量的1.1倍的容量(约13.2Ah)。由此能使负极电位降低至0.5V左右。接着以2.4mA的放电电流进行恒定电流放电直至1.5V。

[0120] 第2次循环~第5次循环的充放电条件:在25℃的温度条件下,以12mA的充电电流进行恒定电流充电直至电池电压为2.65V,进而以电池电压为2.65V的恒定电压进行恒定电压充电直至电流为2.4mA。接着,以12mA的放电电流进行恒定电流放电直至1.5V。需要说明的是,上述充电与放电之间的停顿间隔为10分钟。

[0121] 将上述第5次循环的放电容量作为额定容量。

[0122] (高温保存试验)

[0123] 在上述5次循环的初始充放电后,在25℃的温度条件下、进行恒定电流充电直至2.65V,在80℃的温度条件下静置20小时,然后在25℃的温度条件下进行放电。

[0124] (IV电阻测定条件)

[0125] 在上述5次循环的初始充放电后及上述高温保存试验后,在25℃的温度条件下、进行恒定电流放电直至1.5V,然后仅充电至额定容量的50%。在该状态下,以2mA、10mA、20mA、50mA的各电流值进行10秒放电,对相对于各电流值的10秒放电后电压值进行作图并基于近似直线的斜率求出IV电阻。

[0126] 接着,计算出上述保存试验前后的IV电阻的变化作为保存前后的电阻增加率。将实施例1~3和比较例1~3的电池的IV电阻、及实施例3~5和比较例4的电阻增加率的结果汇总于表1中。

[0127] [表1]

[0128]

	正极		负极		电解液(溶剂组成)	初始充放电后IV电阻(Ω)	保存前后的IV电阻增加率(%)
	组成比Ni/Co/Mn	添加	活性物质	添加材料			
实施例1	51/23/26	W固溶(0.5mol)	LTC	石墨	1.2M LiFF6 PC/EMC/DMC=25/35/40	0.84	
实施例2	51/23/26	WO ₃ (0.5mol)	LTC	石墨	1.2M LiFF6 PC/EMC/DMC=25/35/40	0.06	
实施例3	46.5/27.5/26	W固溶(0.5mol)+WO ₃ (0.5mol)	LTC	石墨	1.2M LiFF6 PC/EMC/DMC=25/35/40	0.74	5.2
实施例4	46.5/27.5/26	W固溶(0.5mol)+WO ₃ (0.5mol)	LTC	石墨	1.2M LiFF6 EC/EMC/DMC+TMP=30/40/40+3vol%		6.4
实施例5	46.5/27.5/26	W固溶(0.5mol)+WO ₃ (0.5mol)	LTC	石墨	1.2M LiFF6 PC/EMC/DMC+TMP=25/35/40+3vol%		5.1
实施例6	46.5/27.5/26	W固溶(0.5mol)+WO ₃ (0.5mol)	LTC	石墨	1.2M LiFF6 PC/EMC/DMC+TMP=25/35/40+0.1vol%		5.1
实施例7	46.5/27.5/26	W固溶(0.5mol)+WO ₃ (0.5mol)	LTC	石墨	1.2M LiFF6 PC/EMC/DMC+TMP=25/35/40+0.5vol%		4.9
实施例8	46.5/27.5/26	W固溶(0.5mol)+WO ₃ (0.5mol)	LTC	石墨	1.2M LiFF6 PC/EMC/DMC+TMP=25/35/40+1vol%		4.9
实施例9	46.5/27.5/26	W固溶(0.5mol)+WO ₃ (0.5mol)	LTC	石墨	1.2M LiFF6 PC/EMC/DMC+TMP=25/35/40+5vol%		5.3
比较例1	51/23/26	无	LTC	无	1.2M LiFF6 PC/EMC/DMC=25/35/40	0.92	
比较例2	51/23/26	W固溶(0.5mol)	LTC	无	1.2M LiFF6 PC/EMC/DMC=25/35/40	0.90	
比较例3	51/23/26	无	LTC	石墨	1.2M LiFF6 PC/EMC/DMC=25/35/40	0.94	
比较例4	46.5/27.5/26	W固溶(0.5mol)+WO ₃ (0.5mol)	LTC	石墨	1.2M LiFF6 EC/EMC/DMC=30/40/40		8.0

[0129] 若比较比较例1和比较例2,则比较例2的电池显示出低的初始充放电后IV电阻。另外,若比较实施例1和比较例3,则实施例1显示出更低的初始充放电后IV电阻,提高了由比较例1和比较例2的比较中想到的向正极中添加钨的效果。如实施例1那样,对于在负极中包含石墨且在电解液中包含PC的电池,石墨与PC反应,在负极上电解液被还原而形成覆膜。而且,可认为由于正极中所含的钨,不仅可抑制正极的电阻上升,而且使从正极中溶出的钨吸收在负极上的覆膜中,从而可以得到特异性地抑制负极的电阻上升的效果,抑制初始充放电后IV电阻的增大。另一方面,可认为:如比较例1和比较例2那样的、在负极中不包含石墨材料的电池中,在负极上不能形成如实施例1那样的覆膜,因此无法得到抑制负极的电阻上升的效果,初始充放电后IV电阻的增大是显著的。

[0130] 另外,比较实施例1、实施例2、实施例3时,得到了如下结果:实施例1比实施例2的初始充放电后IV电阻低,实施例3的初始充放电后IV电阻最低。可认为其原因在于:与钨以WO₃的形式、附着于含锂过渡金属氧化物的表面的情况相比,固溶于含锂过渡金属氧化物中的情况更容易溶出钨,而进一步提高负极的电阻上升抑制效果。进而,可认为:钨固溶于含锂过渡金属氧化物中、且以WO₃的形式附着于含锂过渡金属氧化物的表面时,更容易溶出钨,而进一步提高负极的电阻上升抑制效果。

[0131] 若比较实施例3、实施例4和实施例5与比较例4,得到如下结果:与比较例4相比,实施例3和实施例4的保存前后的电阻增加率低、实施例5的保存前后的电阻增加率最低。可认为其原因在于:即使在负极中包含石墨,在电解液中不包含如PC或磷酸三甲酯那样的在0.5~1.5V的电位下、在负极上(主要是碳材料上)被还原的物质的情况下,也难以在负极上形成覆膜,而未得到由从正极中溶出的钨被负极上的覆膜吸收所产生的特异性的负极的电阻上升抑制效果。另外,可认为通过包含PC和磷酸三甲酯这两者,从而进一步提高负极的电阻上升抑制效果。

[0132] 若比较实施例3和实施例5~9,即使以0.1Vol%的少量含有磷酸三甲酯时,也具有一定程度的负极的电阻上升抑制效果。若包含多达5Vol%的磷酸三甲酯,则难以得到电阻上升抑制效果。可认为,由于磷酸三甲酯的含量增加而在负极上形成了较厚的覆膜,因此转变为阻碍充放电的倾向。

[0133] 产业上的可利用性

[0134] 本发明能够用于非水电解质二次电池。