



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102282702 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 14

(21) 申请号 200980154524. 3

代理人 蒋亭

(22) 申请日 2009. 11. 27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01M 4/58(2006. 01)

2009-006460 2009. 01. 15 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 07. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/070054 2009. 11. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02010/082402 JA 2010. 07. 22

(71) 申请人 株式会社杰士汤浅国际

地址 日本国京都府

(72) 发明人 柏雄太 河本真理子 田渊彻

稻益德雄 温田敏之

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

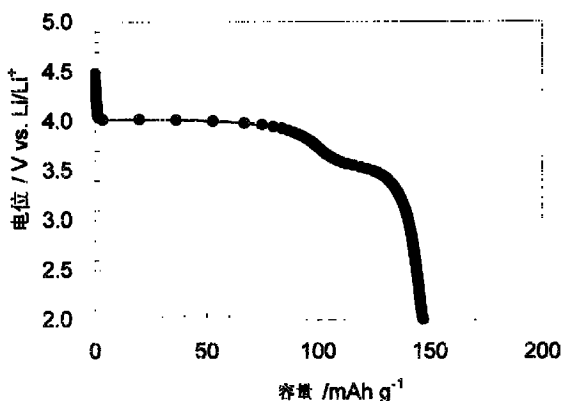
权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 3 页

(54) 发明名称

锂二次电池用正极活性物质和锂二次电池

(57) 摘要

本发明从提供使用热稳定性优良的磷酸过渡金属锂化合物, 利用比 LiFePO₄ 的放电电位高的 4V(vs. Li/Li⁺) 附近的放电电位, 且在放电末状态检测方面有利的锂二次电池的目的出发, 提供 4V 区域的放电容量充分、且 4V 附近的放电容量相对于包括 4V 以下放电容量的总放电容量之比扩大的正极活性物质, 以及使用其的锂二次电池。本发明使用含有 LiMn_{1-x-y}Fe_xCo_yPO₄ (0.1 ≤ x ≤ 0.2, 0 < y ≤ 0.2) 所示的磷酸过渡金属锂化合物的锂二次电池用正极活性物质。



1. 一种锂二次电池用正极活性物质,其特征在于,含有下述通式(1)所示的磷酸过渡金属锂化合物,



其中, $0.1 \leq x \leq 0.2, 0 < y \leq 0.2$ 。

2. 根据权利要求1所述的锂二次电池用正极活性物质,其特征在于,所述x满足 $0.15 \leq x \leq 0.2$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的锂二次电池用正极活性物质,其特征在于,所述y满足 $0.05 \leq y \leq 0.1$ 。

4. 一种锂二次电池,其特征在于,具备包含权利要求1~3中任一项所述的正极活性物质的正极、负极、和非水电解质。

5. 根据权利要求4所述的锂二次电池,其特征在于,在将放电容量和放电电位的关系绘制而成的坐标图中,在4V附近的放电电位和3.4V附近的放电电位处,分别具有大致水平的放电区域,4V附近的放电电位的放电容量相对于总放电容量为63%以上。

锂二次电池用正极活性物质和锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及能够作为锂二次电池用正极活性物质使用的磷酸锰铁锂系化合物、以及使用其的锂二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,作为移动电话、笔记本电脑等移动机器类用、电动汽车用等的电源,以能量密度高且自放电小而循环性能优良的锂二次电池为代表的非水电解质锂二次电池令人瞩目。目前的锂二次电池的主流是以 2Ah 以下的移动电话用途为中心的小型民用锂二次电池。作为锂二次电池用的正极活性物质已提出多种,而最为公知的是以工作电压为 4V 附近的锂钴氧化物 (LiCoO_2)、锂镍氧化物 (LiNiO_2) 或者具有尖晶石结构的锂锰氧化物 (LiMn_2O_4) 等为基本构成的含锂过渡金属氧化物。其中,由于锂钴氧化物的充放电特性和能量密度优良,因而作为电池容量 2Ah 以下的小容量锂二次电池的正极活性物质而被广泛采用。

[0003] 但是,在考虑到非水电解质电池在今后的中型·大型、特别是可预见的需求大的产业用途上的发展的情况下,由于非常重视安全性,因而在面向目前的小型电池的式样上可以说还不太充分。作为其要因之一可举出正极活性物质的热不稳定性,虽然采取了各种对策,但还不能说很充分。另外,在产业用途上,必须考虑到在像小型民用中不会涉及的高温环境下使用电池。在这样的高温环境下,不用说现有的锂二次电池,就是镍镉电池或铅电池也是寿命非常短,现状是不存在满足使用者的需求的现有电池。另外,只有电容器可在该温度范围使用,但是其能量密度小,因此在这一点上还不能满足使用者的要求,在高温长寿命上要求能量密度高的电池。

[0004] 因此,最近,作为热稳定性优良的聚阴离子系的活性物质的磷酸铁锂 (LiFePO_4) 引人注目。该 LiFePO_4 的聚阴离子部分中由于磷和氧共价键合,因此即使在高温下也不会释放氧,即使在 Li 从 Li 位点全部脱离的状态下也显示出高安全性,因而,通过用作电极活性物质可使电池的安全性得到飞跃性提高。但是, LiFePO_4 的工作电位低至约 3.4V,因此与现有的 4V 系正极活性物质相比,能量密度低。这与 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 的氧化还原反应在 3.4V(vs. Li/Li^+) 附近发生的情况相对应。

[0005] 另一方面, $\text{Mn}^{2+/3+}$ 的氧化还原反应在 4.1V(vs. Li/Li^+) 附近发生,因此,期望得到约 4V 的工作电位,对代替 Fe 而具有 Mn 作为过渡金属部分的磷酸锰锂 (LiMnPO_4) 进行了研究,但由于电子传导性与 LiFePO_4 相比极低,因而存在几乎无法得到放电容量本身的问题。

[0006] 另外,已知磷酸钴锂 (LiCoPO_4)。虽然 $\text{Co}^{2+/3+}$ 的氧化还原反应在 4.8V(vs. Li/Li^+) 附近发生因而可以得到约 5V 的工作电位,但是存在在这样高的电位下使用的电解液发生氧化分解的问题,现状是难以将这样高的工作电位用作电池。

[0007] 在磷酸过渡金属锂化合物中电化学性地插入锂的还原反应通过两相共存反应进行,因此对于 LiFePO_4 而言,与 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 的氧化还原电位对应地在 3.4V(vs. Li/Li^+) 附近产生平坦的电位区域。此外,作为磷酸过渡金属锂化合物的过渡金属,含有多个能够进行氧化还原的元素时,理论上出现与各个元素的氧化还原电位对应的多个平坦的电位区域。例如,对

于 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_{1-a}\text{PO}_4$ 而言,可以预测可观察到与 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 的氧化还原电位对应的 3.4V(vs. Li/Li^+) 附近的电位区域和与 $\text{Mn}^{2+/3+}$ 的氧化还原电位对应的 4.1V(vs. Li/Li^+) 附近的电位区域这 2 个阶段。

[0008] 作为正极活性物质欲主要利用 4V 附近的氧化还原电位区域时,如上所述在放电区域观察到 2 个阶段对于电池的状态检测功能是重要的。即,使用像 LiCoO_2 这样电化学性还原反应通过均匀固相内扩散而进行的正极活性物质时,随着放电的进行电位逐渐降低,与此相对,使用像 LiFePO_4 这样电化学性还原反应通过两相共存反应而进行的正极活性物质时,到达放电末期时电位才突然降低,因此存在难以检测电池的放电末期的状态的问题。与此相对,通过使用像 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_{1-a}\text{PO}_4$ 这样在放电区域观察到 2 个阶段的正极活性物质,可以在电池达到最终放电末期之前利用 3.4V 附近的放电区域,因此具有易于检测电池的放电末期的状态的优点。

[0009] 专利文献 1 中,公开了使用 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ (实施例 1)、 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ (实施例 2) 和 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ (实施例 3) 作为正极活性物质的电池的充放电曲线,并公开在它们的组成范围内,即,磷酸过渡金属锂化合物的过渡金属元素包含 Mn 和 Fe、Mn 和 Fe 中的 Mn 的组成比为 0.6 ~ 0.75 的范围内,Mn 的组成比率越大,与 $\text{Mn}^{2+/3+}$ 的氧化还原电位对应的 4V 附近的放电区域越大。

[0010] 因此,鉴于如上所述的目的而选定在放电区域观察到 2 个阶段的正极活性物质时,仅仅是与 4V 附近的氧化还原电位区域对应的容量 (mAh/g) 大是不够的,还要求 4V 附近的放电容量相对于包括 3.4V 附近放电区域的 4V 以下的总放电容量之比也大。即,这种二次电池用正极活性物质是最初通过充电而使 Li 脱离从而能够放电的材料,因此即使与 4V 附近的平坦氧化还原电位区域对应的容量大,在使用 4V 附近的放电容量相对于包括 4V 以下容量的总放电容量之比小的材料时,也必须采用负极具有能够吸留在最初充电时脱离的 Li 量的负极材料的电池设计,这样的设计不仅白白地降低电池的能量密度,而且也没有益处。

[0011] 然而,专利文献 1 所述的 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_{1-a}\text{PO}_4$ 中,为了进一步提高 4V 附近的放电容量相对于总放电容量之比而进一步提高 Mn 的组成比率时,产生可能由于电子传导性降低而导致整体放电性能本身显著变差的问题。

[0012] 另一方面,专利文献 2 的图 5 和图 11 中,分别公开了使用 LiMnPO_4 和 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ 作为正极活性物质、使用锂金属箔作为负极的电池的放电曲线。然而,在使用将 Mn 的一部分用 Co 置换的 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ 的放电曲线 (图 11) 中,没有观察到平坦的 2 个放电区域,而且总放电容量中,也仅观察到极少的 4V 附近的电压区域的放电容量。这可以认为是因为,对于 LiMnPO_4 而言,鉴于与 $\text{Mn}^{2+/3+}$ 的氧化还原电位对应的 4V(vs. Li/Li^+) 附近的容量比率在理论上为 100%、以及 $\text{Co}^{2+/3+}$ 的氧化还原电位更高,因而在这些放电条件下,过电压大会产生相当大的不良影响。

[0013] 对于将锂二次电池用正极活性物质使用的过渡金属化合物的过渡金属位点的一部分用其他元素置换的尝试而言,毋庸例举,一般大多研究了正方晶尖晶石结构的 LiMn_2O_4 等其他活性物质的例子。然而,不同元素置换所产生的效果因活性物质 (即,作为母体的过渡金属化合物、进行置换的元素) 的不同而不同,在本技术领域,根本难以预测在不同材料中显现出的效果在其他材料中是否也同样显现,这一点是无需论证的。

[0014] 欲在正极电位为 4.5V 以下的区域使用采用磷酸过渡金属锂化合物作为正极活性

物质的电池时, $\text{Co}^{2+/3+}$ 的氧化还原反应在 4.8V(vs. Li/Li^+) 附近发生, 因此理论上来说可以认为, 作为过渡金属元素的氧化还原电位为 4.8V 的 Co 的含有比率越增加, 则由于能够参与电极反应的过渡金属元素的比例减少, 因而放电容量降低。

[0015] 另外, 上述专利文献 1 中, 对于显现 3.4V(vs. Li/Li^+) 附近的电位区域和 4.1V(vs. Li/Li^+) 附近的电位区域这两个平坦电位区域且提高 4V 附近的电位区域的放电容量的比的课题, 没有任何公开和启示, 公开了“本发明的正极活性物质的特征在于, 含有通式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ (其中, $0 < x \leq 2, 0.5 < y < 0.95$ 。) 所示的化合物。对于如上所述构成的正极活性物质, $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 是将 Mn 的一部分用 Fe 置换而成的。由于该 Fe 能够稀释由 Mn^{3+} 引起的姜-泰勒效应, 因此可以抑制 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 的结晶结构的形变。”(第 0019 ~ 0020 段)。上述专利文献 2 中, 对于显现两个平坦电位区域且提高 4V 附近的电位区域的放电容量的比的课题, 也同样没有任何公开和启示, 公开了“本发明的正极活性物质基于上述见解完成, 其特征在于, 含有通式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ (其中, $0 < x \leq 2, 0 < y < 1$, A 为选自 Ti、Zn、Mg、Co 中的一种金属元素。) 所示的化合物。对于如上所述构成的正极活性物质, 作为具有橄榄石结构的磷酸化合物的 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ 是将 Mn 的一部分用选自 Ti、Zn、Mg、Co 中的一种金属元素 A 置换而成的。由于该金属元素 A 能够稀释由 Mn^{3+} 引起的姜-泰勒效应, 因此可以抑制 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{A}_{1-y}\text{PO}_4$ 的结晶结构的形变。”(第 0018 ~ 0019 段)。

[0016] 如上所述, 专利文献 1 和专利文献 2 中, 对于上述那样显现两个平坦电位区域且能提高 4V 附近的电位区域的放电容量比的正极活性物质, 均既没有公开也没有启示。

[0017] 专利文献 3 中, 表 1 中公开了 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.05}\text{PO}_4$ (样品 2) 与 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ (样品 14) 相比, 在 0.2mA 时的放电容量 (mAh/g)、2mA 时的放电容量 (mAh/g) 和充放电循环特性方面优异的结果。然而, 公开了 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{PO}_4$ (样品 16)、 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{PO}_4$ (样品 17) 的 0.2mA 时的放电容量 (mAh/g) 和 2mA 时的放电容量 (mAh/g) 与 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ (样品 14) 相比进一步恶化, 充放电循环特性也变差。即, 该专利文献 3 中, 虽然没有关于 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ 的组合物的记载, 但公开了“根据本发明, 作为正极活性物质包含于正极中的具有橄榄石结构化合物以通式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$ (式中 M 为选自 Mg、Ti、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn 中的一种以上元素, $0 < a < 2, 0 < b < 0.8, 0 < d < 0.2, b+c+d = 1$ 。) 表示, 通过 Mn 的一部分和 / 或 Fe 的一部分被选自 Mg、Ti、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn 中的一种以上元素置换, 由于被置换的元素而使具有橄榄石结构的化合物的电子状态发生变化, 电子传导性增高, 因此能够提高正极的导电性。”(第 0091 段), 由于是毫无差别地并列列举了 Co 和 Ni, 因此暗示代替 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{PO}_4$ (样品 16)、 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{PO}_4$ (样品 17) 组成的 Ni 而采用了 Co 的 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ 的组合物的各种性能可能极差。进而, 该专利文献 3 中, 没有充放电曲线的记载, 对于各种组合物是否显现 2 个平坦电位区域、4V 附近的放电容量相对于总放电容量的比率为何, 没有任何公开和启示。

[0018] 现有技术文献

[0019] 专利文献

[0020] 专利文献 1 : 日本特开 2001-307732 号公报

[0021] 专利文献 2 : 日本特开 2001-307731 号公报

[0022] 专利文献 3 : 日本特开 2004-063422 号公报

发明内容

[0023] 本发明涉及可用作锂二次电池用正极活性物质的磷酸锰铁锂系正极活性物质,其目的在于提供能够增大 4V 附近的放电容量、并充分提高 4V 附近的放电容量相对于包括 4V 以下放电容量的总放电容量的比率的正极活性物质,以及使用其的锂二次电池。

[0024] 本发明的构成和作用效果如下所述。但是,本说明书中所述的作用机理包含推测,其正确与否并不对本发明进行任何限制。

[0025] 本发明的锂二次电池用正极活性物质的特征在于,包含下述通式(1)所示的磷酸过渡金属锂化合物。

[0026] $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.2, 0 < y \leq 0.2$) (1)

[0027] 另外,本发明的锂二次电池的特征在于,具有:包含上述正极活性物质的正极、负极和非水电解质。

[0028] 根据本发明,能够提供可用作锂二次电池用正极活性物质使用的磷酸锰铁锂系正极活性物质中,能够增大 4V 附近的放电容量、并充分提高 4V 附近的放电容量相对于包括 4V 以下放电容量的总放电容量的比率的正极活性物质。另外,能够提供使用其的锂二次电池。

附图说明

[0029] 图 1 是表示测定使用了实施例 3 的正极活性物质的电池的放电曲线的结果的坐标图。

[0030] 图 2 是基于实施例和比较例的试验结果,将 Co 的比率为 0.02 时的测定结果以“Fe 的含有比率 x”为横轴、以“4V 附近的放电容量相对于总放电容量之比”为纵轴进行绘制而得的坐标图。

[0031] 图 3 是基于实施例和比较例的试验结果,将 Co 的比率为 0.05 时的测定结果以“Fe 的含有比率 x”为横轴、以“4V 附近的放电容量相对于总放电容量之比”为纵轴进行绘制而得的坐标图。

[0032] 图 4 是基于实施例和比较例的试验结果,将 Co 的比率为 0.10 时的测定结果以“Fe 的含有比率 x”为横轴、以“4V 附近的放电容量相对于总放电容量之比”为纵轴进行绘制而得的坐标图。

[0033] 图 5 是表示测定使用了实施例 7 的正极活性物质的电池的 dQ/dV 曲线的结果的坐标图。

[0034] 图 6 是表示测定使用了比较例 6 的正极活性物质的电池的 dQ/dV 曲线的结果的坐标图。

具体实施方式

[0035] 如上所述,本发明的锂二次电池用正极活性物质包含通式 $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.2, 0 < y \leq 0.2$) 所示的磷酸过渡金属锂化合物。

[0036] 此外,上述通式 $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{PO}_4$ 中,Fe 占过渡金属元素总体的含有比率 x 小于 0.1 时,磷酸过渡金属锂化合物的电子传导性差,因此无法作为锂二次电池用正极活性物质发挥充分的性能,而且变得在放电区域观察不到两个阶段,因此难以进行电池在达到最终放电末期前的状态检测。从同样的观点出发,上述 x 优选为 0.15 以上。另外,通过使上述

x 为 0.2 以下,能够充分显现与 $Mn^{2+/3+}$ 的氧化还原电位对应的 4V(vs. Li/Li⁺) 附近的氧化还原容量。

[0037] 另外,通过使 Co 占过渡金属元素总体的含有比率 y 为 0.2 以下,能够抑制由含有 Co 导致的 4V 以下的放电容量的降低,并且能够抑制作为稀有金属的 Co 的使用量,能够抑制材料成本。从上述观点出发, y 的值优选为 0.01 以上,更优选为 0.02 以上,进一步优选为 0.05 以上。另外, y 的值优选为 0.1 以下。

[0038] 此外,本发明中,对于 4V 附近的放电容量相对于包括 4V 附近放电容量和 4V 以下放电容量的总放电容量之比进行定量评价时,放电率优选 0.1ItmA 左右,不要白白采用高效的放电条件。

[0039] 此外,本申请说明书中,所谓“4V 附近”,不包括 4.5V 以上,且不包括小于 3.5V。

[0040] 本发明的正极活性物质中,不可避免地、或者以提高作为活性物质的性能为目的,可以共存有杂质,在这样的情况下也无损本发明的效果。本发明的正极活性物质可以含有微量的 Mn、Fe、Co 以外的过渡金属元素、硼。本发明的正极活性物质可以在 PO_4 所示的聚阴离子部分含有部分 SiO_4 、 Si_2O_7 等。

[0041] 另一方面,上述 Fe 的含有比率 x 和 Co 的含有比率 y 以 Mn、Fe 和 Co 的合计量为基准进行表示。因此,在本发明的正极活性物质中共存有如上所述的杂质时,上述通式 (1) 中的 x 和 y 的值是将这些元素除去而算出的值。

[0042] 此外, Mn、Fe 和 Co 的含有比率可以通过 ICP 发光分光分析求出。

[0043] 本发明的正极活性物质的合成过程只要能够合成具有满足上述通式 (1) 的组成、且以 $Li[Mn, Fe, Co]PO_4$ 为主相的化合物就没有特别限制。具体可举出固相法、液相法、溶胶-凝胶法、水热法等。另外,为了辅助电子传导性,优选通过机械或者有机物的热分解等方法而在正极活性物质的粒子表面配置碳的方法。

[0044] 作为上述水热法,可以采用以往公知的普通方法。作为该水热法,例如可以采用将溶解有上述磷酸过渡金属锂化合物的原料的水溶液投入可密闭的容器中后,从容器外部进行加热的方法。更具体来说,可以采用例如将溶解有上述磷酸过渡金属锂化合物的原料的水溶液投入能密闭的容器中后,将该容器密闭,在超过 100°C 的温度下从容器外部进行加热,使内部压力达到 0.5 ~ 1.5Mpa 左右的方法。

[0045] 通过在上述水热合成工序中采用如上所述的水热法,能够简便地使含有上述磷酸过渡金属锂化合物的粒子减小。另外,由于该粒子进一步减小,具有具备上述粒子状活性物质的正极材料的电子传导性进一步提高的优点。

[0046] 详细来说,上述水热合成工序中,将包含锰、锂、铁、钴和磷酸的原料混合,形成含有上述磷酸过渡金属锂化合物的粒子。

[0047] 作为该原料,可以使用各种原料。具体地,作为上述含锰 (Mn) 原料,例如可以使用硫酸锰、乙二酸锰、乙酸锰等。作为含铁 (Fe) 原料,例如可以使用硫酸铁、乙二酸铁、乙酸铁等。作为含钴 (Co) 原料,例如可以使用硫酸钴、乙二酸钴、乙酸钴等。作为含锂 (Li) 原料,例如可以使用氢氧化锂、碳酸锂等。作为含磷酸 (PO_4) 原料,例如可以使用磷酸、磷酸铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸锂等。

[0048] 这样得到的上述正极活性物质的粒子具有橄榄石型结晶结构,含有化学组成如上述通式 (1) 所示的磷酸过渡金属锂化合物的固溶体。

[0049] 本发明的正极活性物质优选以平均粒子尺寸在 $100\ \mu\text{m}$ 以下的粉体的形式用于锂二次电池用正极。特别优选粒径小,更优选二次粒子的平均粒径为 $0.5\sim 20\ \mu\text{m}$ 、一次粒子的粒径为 $1\sim 500\text{nm}$ 。另外,为了提高正极的高倍率性能而优选粉体粒子的比表面积大,优选 $1\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 。更优选 $5\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 。为了以规定形状得到粉体,可以使用粉碎机、分级机。例如可以使用乳钵、球磨机、砂磨机、振动球磨机、行星式球磨机、喷射式粉碎机、返喷射式粉碎机、旋转气流型喷射式粉碎机或筛子等。粉碎时也可以使用共存有水或者醇、己烷等有机溶剂的湿式粉碎。作为分级方法无特别限定,可根据需要以干式或者湿式使用筛或风力分级机等。

[0050] 此外,本发明的正极活性物质的粒径是通过由透射型电子显微镜(TEM)的观察结果得到的图像解析算出的,另外,比表面积是作为由氮吸附法得到的 BET 比表面积而求得

的值。
[0051] 含有本发明的正极活性物质的正极中所含的水分量优选少,具体优选小于 2000ppm 。

[0052] 另一方面,本发明的锂二次电池的负极不受任何限定,除锂金属、锂合金(锂-铝、锂-铅、锂-锡、锂-铝-锡、锂-镓及伍德易熔合金等含有锂金属的合金)之外,还可列举能够吸留·释放锂的合金、碳材料(例如石墨、硬碳、低温烧成碳、非晶体碳等)、金属氧化物、锂金属氧化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等)、聚磷酸化合物等。其中,石墨由于具有极为接近金属锂的工作电位,且可实现在高的工作电位下的充放电,因而优选用作负极材料。例如,优选人造石墨、天然石墨。特别是用无定形碳等修饰负极活性物质粒子表面的石墨因充电中产生的气体少,故而优选。

[0053] 另外,除了上述主要构成成分以外,正极和负极中可以以众所周知的配方使用导电剂、粘结剂。

[0054] 作为导电剂,只要是对电池性能不产生不良影响的电子传导性材料就没有限制,通常可以包含如下的导电性材料中的 1 种或它们的混合物:天然石墨(鳞状石墨、鳞片状石墨、土状石墨等)、人造石墨、炭黑、乙炔黑、柯琴黑、碳晶须、碳纤维、金属(铜、镍、铝、银、金等)粉、金属纤维、导电性陶瓷材料等。

[0055] 正极和负极优选通过以下方法制作:将上述主要构成成分(正极中为正极活性物质,负极中为负极材料)和其他材料混炼,制成电极合剂,混合在 N-甲基吡咯烷酮、甲苯等有机溶剂中,然后将得到的混合液涂布在下述中详述的集电体上,并压合,在 $50^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ 左右的温度下进行 2 小时左右加热处理。上述涂布方法较理想的是使用例如涂布辊等辊涂、丝网涂布、刮刀涂布方式、旋涂、棒涂等方法涂布成任意的厚度和任意的形状,但不限于此。

[0056] 作为电极的集电体,可以使用铁、铜、不锈钢、镍和铝。另外,作为其形状,可以使用片、发泡体、网、多孔体和扩张格等。进而,也可以在集电体上以任意的形状开孔而使用。

[0057] 另外,由于要兼顾与电池的能量密度间的均衡,因而优选适用于本发明的电极合剂层的厚度为 $20\sim 500\ \mu\text{m}$ 。

[0058] 一般地说,作为锂二次电池的形态,由正极、负极、电解质盐包含于非水溶剂中的非水电解质来形成,一般地说,在正极和负极之间设有间隔件和将其包装的外装体。

[0059] 作为非水溶剂,可列举碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯等环状碳酸酯类; γ -丁内酯、

γ -戊内酯等环状酯类;碳酸二甲基酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等链状碳酸酯类;甲酸甲酯、醋酸甲酯、丁酸甲酯等链状酯类;四氢呋喃或者其衍生物;1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、1,4-二丁氧基乙烷、甲基二甘醇二甲醚等醚类;乙腈、苄腈等腈类;二氧杂戊环或者其衍生物;环硫乙烷、环丁砜、磺内酯或者其衍生物等的单独或者它们两种以上的混合物等,但是并不限于此。

[0060] 作为电解质盐可列举例如 LiBF_4 、 LiPF_6 等离子性化合物,可单独使用或者将两种以上混合而使用这些离子性化合物。作为非水电解质中的电解质盐的浓度,为了可靠地得到具有高电池特性的非水电解质电池,优选为 $0.5\text{mol/l} \sim 5\text{mol/l}$,进一步优选为 $1\text{mol/l} \sim 2.5\text{mol/l}$ 。

实施例

[0061] 以下,对本发明的锂二次电池的制造方法进行例示。以下的实施例中,使用水热法合成磷酸锰铁锂系正极活性物质,但本发明并不限于以下的实施方式。

[0062] (实施例 1)

[0063] 将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 分别溶解于离子交换水中后,将两溶液边搅拌边混合。然后,在溶解有抗坏血酸的水中溶解 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。这里,以抗坏血酸相对于 MnSO_4 的量以摩尔比计为 0.1 的方式进行制备。然后,将该溶液添加至上述 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的混合溶液中,从而得到前体溶液。此外,以该前体溶液中的 $\text{Li} : \text{P} : \text{Mn} : \text{Fe} : \text{Co}$ 的摩尔比为 $2 : 1 : 0.79 : 0.2 : 0.01$ 的方式进行制备。将该溶液转移至聚四氟乙烯制的容器后,将其置于反应容器中,将容器内用氮气充分置换后密闭,边以 100rpm 进行搅拌,边在 170°C 进行 15 小时的水热合成。反应后,将沉淀物过滤,将得到的过滤物用去离子水和丙酮充分洗涤,然后在 120°C 进行 6 小时的真空干燥,从而得到磷酸过渡金属锂化合物。向其中加入聚乙烯醇 (PVA) 和加热至 60°C 的水,用乳钵进行混合-混炼,然后在 N_2 气氛下在 700°C 实施 1 小时的热处理,从而得到实施例 1 的正极活性物质。

[0064] (实施例 2)

[0065] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量,使前体溶液中的 $\text{Li} : \text{P} : \text{Mn} : \text{Fe} : \text{Co}$ 比为 $2 : 1 : 0.78 : 0.2 : 0.02$,除此以外与实施例 1 同样地进行,得到实施例 2 的正极活性物质。

[0066] (实施例 3)

[0067] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量,使前体溶液中的 $\text{Li} : \text{P} : \text{Mn} : \text{Fe} : \text{Co}$ 比为 $2 : 1 : 0.75 : 0.2 : 0.05$,除此以外与实施例 1 同样地进行,得到实施例 3 的正极活性物质。

[0068] (实施例 4)

[0069] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量,使前体溶液中的 $\text{Li} : \text{P} : \text{Mn} : \text{Fe} : \text{Co}$ 比为 $2 : 1 : 0.7 : 0.2 : 0.1$,除此以外与实施例 1 同样地进行,得到实施例 4 的正极活性物质。

[0070] (实施例 5)

[0071] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量,使前体溶液中的 $\text{Li} : \text{P} : \text{Mn} : \text{Fe} : \text{Co}$ 比为 $2 : 1 : 0.6 : 0.2 : 0.2$,除此以外与实施例 1 同样地进行,

得到实施例 5 的正极活性物质。

[0072] (实施例 6)

[0073] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量,使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.84 : 0.15 : 0.01,除此以外与实施例 1 同样地进行,得到实施例 6 的正极活性物质。

[0074] (实施例 7)

[0075] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量,使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.80 : 0.15 : 0.05,除此以外与实施例 1 同样地进行,得到实施例 7 的正极活性物质。

[0076] (实施例 8)

[0077] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量,使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.85 : 0.15 : 0.20,除此以外与实施例 1 同样地进行,得到实施例 8 的正极活性物质。

[0078] (实施例 9)

[0079] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量,使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.89 : 0.10 : 0.01,除此以外与实施例 1 同样地进行,得到实施例 9 的正极活性物质。

[0080] (实施例 10)

[0081] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量,使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.88 : 0.10 : 0.02,除此以外与实施例 1 同样地进行,得到实施例 10 的正极活性物质。

[0082] (实施例 11)

[0083] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量,使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.85 : 0.10 : 0.05,除此以外与实施例 1 同样地进行,得到实施例 11 的正极活性物质。

[0084] (实施例 12)

[0085] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量,使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.80 : 0.10 : 0.10,除此以外与实施例 1 同样地进行,得到实施例 12 的正极活性物质。

[0086] (实施例 13)

[0087] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量,使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.70 : 0.10 : 0.20,除此以外与实施例 1 同样地进行,得到实施例 13 的正极活性物质。

[0088] (比较例 1)

[0089] 不加入 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,进行调整以使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe 比为 2 : 1 : 0.8 : 0.2,除此以外与实施例 1 同样地进行,得到比较例 1 的正极活性物质。

[0090] (比较例 2)

[0091] 不加入 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,进行调整以使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe 比为 2 : 1 : 0.85 : 0.15,除此以外与实施例 1 同样地进行,得到比较例 2 的正极活性物质。

[0092] (比较例 3)

[0093] 不加入 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 进行调整以使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe 比为 2 : 1 : 0.875 : 0.125, 除此以外与实施例 1 同样地进行, 比较例 3 的正极活性物质。

[0094] (比较例 4)

[0095] 不加入 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 进行调整以使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe 比为 2 : 1 : 0.90 : 0.10, 除此以外与实施例 1 同样地进行, 比较例 4 的正极活性物质。

[0096] (比较例 5)

[0097] 不加入 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 进行调整以使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe 比为 2 : 1 : 0.95 : 0.05, 除此以外与实施例 1 同样地进行, 比较例 5 的正极活性物质。

[0098] (比较例 6)

[0099] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量, 使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.90 : 0.05 : 0.05, 除此以外与实施例 1 同样地进行, 得到比较例 6 的正极活性物质。

[0100] (比较例 7)

[0101] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量, 使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.75 : 0.05 : 0.20, 除此以外与实施例 1 同样地进行, 得到比较例 7 的正极活性物质。

[0102] (比较例 8)

[0103] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量, 使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.48 : 0.50 : 0.02, 除此以外与实施例 1 同样地进行, 得到比较例 8 的正极活性物质。

[0104] (比较例 9)

[0105] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量, 使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.45 : 0.50 : 0.05, 除此以外与实施例 1 同样地进行, 得到比较例 9 的正极活性物质。

[0106] (比较例 10)

[0107] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量, 使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.40 : 0.50 : 0.10, 除此以外与实施例 1 同样地进行, 得到比较例 10 的正极活性物质。

[0108] (比较例 11)

[0109] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量, 使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.58 : 0.40 : 0.02, 除此以外与实施例 1 同样地进行, 得到比较例 11 的正极活性物质。

[0110] (比较例 12)

[0111] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量, 使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.55 : 0.40 : 0.05, 除此以外与实施例 1 同样地进行, 得到比较例 12 的正极活性物质。

[0112] (比较例 13)

[0113] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量, 使前体溶液中的

Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.50 : 0.40 : 0.10, 除此以外与实施例 1 同样地进行, 得到比较例 13 的正极活性物质。

[0114] (比较例 14)

[0115] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量, 使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.68 : 0.30 : 0.02, 除此以外与实施例 1 同样地进行, 得到比较例 14 的正极活性物质。

[0116] (比较例 15)

[0117] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量, 使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.65 : 0.30 : 0.050, 除此以外与实施例 1 同样地进行, 得到比较例 15 的正极活性物质。

[0118] (比较例 16)

[0119] 调整 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的量, 使前体溶液中的 Li : P : Mn : Fe : Co 比为 2 : 1 : 0.60 : 0.30 : 0.10, 除此以外与实施例 1 同样地进行, 得到比较例 16 的正极活性物质。

[0120] (充放电试验)

[0121] 按照以下方法进行上述实施例和比较例中得到的正极活性物质的放电性能试验。首先, 以如下的顺序制作用于评价正极活性物质的作用极。以 80 : 8 的质量比称量合成的活性物质和乙炔黑 (AB) 后, 用乳钵粉碎和混合。然后, 向该混合粉末中滴加 PVdF (型号: #1120) 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液进行混炼, 使得相对于正极活性物质以固体成分换算的质量比计为 80 (正极活性物质) : 12 (PVdF), 然后为了调整粘度, 进一步添加适量的 NMP, 得到正极活性物质 : AB : PVdF = 80 : 8 : 12, 总固体成分浓度 30 质量% 的正极糊剂。将该正极糊剂涂布在铝网板上, 在 80°C 干燥 30 分钟后, 加压, 进行减压干燥, 从而得到作用极。然后, 对极和参照极使用金属 Li, 采用非水电解液, 从而制作 3 极式的玻璃试池。非水电解液使用在以体积比 1 : 1 的比例混合碳酸乙烯酯和碳酸二乙基酯而成的混合溶剂中以 1mol/l 的浓度溶解 LiPF_6 而得的电解液。

[0122] 充放电试验的充电条件是, 充电电流为 0.1ItmA、电位达到 4.5V (vs. Li/Li^+) 以后将该电位维持 15 小时的恒电流恒电位充电。放电条件是, 放电电流为 0.1ItmA、终止电位为 2.0V (vs. Li/Li^+) 的恒电流放电。

[0123] 将上述充放电进行 1 个循环, 测定是否在放电区域观测到 2 个阶段。另外, 测定从放电开始至达到 3.7V 的放电容量, 作为“4V 区域的放电容量 (mAh)”, 测定从放电开始至达到 2V 的终止电位的放电容量, 作为“总放电容量 (mAh)”, 求出“4V 区域的放电容量 (mAh)”和“总放电容量 (mAh)”的值, 并求出“4V 区域的放电容量相对于总放电容量之比 (%)”的值。将结果示于下述表 1 ~ 表 5。

[0124] [表 1]

[0125] (x = 0.20)

	LiMn _{1-x-y} Fe _x Co _y PO ₄			是否观测到 2 个阶段	4V 区域的放电容量 (mAh)	总放电容量 (mAh)	4V 区域放电容量相对于总放电容量之比 (%)
	1-x-y	x	y				
[0126] 比较例 1	0.80	0.20	0.00	有	75	148	50
实施例 1	0.79	0.20	0.01	有	79	148	53
实施例 2	0.78	0.20	0.02	有	86	134	64
实施例 3	0.75	0.20	0.05	有	102	147	70
实施例 4	0.70	0.20	0.10	有	101	138	73
实施例 5	0.60	0.20	0.20	有	89	122	73

[0127] [表 2]

[0128] (x = 0.15)

	LiMn _{1-x-y} Fe _x Co _y PO ₄			是否观测到 2 个阶段	4V 区域的放电容量 (mAh)	总放电容量 (mAh)	4V 区域放电容量相对于总放电容量之比 (%)
	1-x-y	x	y				
[0129] 比较例 2	0.85	0.15	0.00	有	69	122	56
实施例 6	0.84	0.15	0.01	有	93	127	73
实施例 7	0.80	0.15	0.05	有	93	140	67
实施例 8	0.65	0.15	0.20	有	97	122	80

[0130] [表 3]

[0131] (x = 0.125)

	LiMn _{1-x-y} Fe _x Co _y PO ₄			是否观测到 2 个阶段	4V 区域的放电容量 (mAh)	总放电容量 (mAh)	4V 区域放电容量相对于总放电容量之比 (%)
	1-x-y	x	y				
[0132] 比较例 3	0.875	0.125	0.00	有	37	60	62

[0133] [表 4]

[0134] (x = 0.10)

	LiMn _{1-x-y} Fe _x Co _y PO ₄			是否观测到 2 个阶段	4V 区域的放电容量 (mAh)	总放电容量 (mAh)	4V 区域放电容量相对于总放电容量之比 (%)
	1-x-y	x	y				
[0135] 比较例 4	0.90	0.10	0.00	有	59	77	77
实施例 9	0.89	0.10	0.01	有	76	113	67
实施例 10	0.88	0.10	0.02	有	78	116	66
实施例 11	0.85	0.10	0.05	有	88	130	68
实施例 12	0.80	0.10	0.10	有	87	124	70
实施例 13	0.70	0.10	0.20	有	85	106	80

[0136] [表 5]

[0137] ($x = 0.05$)

[0138]	LiMn _{1-x-y} Fe _x Co _y PO ₄			是否观测到 2 个阶段	4V 区域的放电容量	总放电容量	4V 区域放电容量相对于总放电容量之比
	1-x-y	x	y		(mAh)		
比较例 5	0.95	0.05	0.00	无	67	93	71
比较例 6	0.90	0.05	0.05	无	88	122	72
比较例 7	0.75	0.05	0.20	无	39	57	68

[0139] [表 6]

[0140] ($x = 0.50$)

[0141]	LiMn _{1-x-y} Fe _x Co _y PO ₄			是否观测到 2 个阶段	4V 区域的放电容量	总放电容量	4V 区域放电容量相对于总放电容量之比
	1-x-y	x	Y		(mAh)		
比较例 8	0.48	0.50	0.02	有	71	150	47
比较例 9	0.45	0.50	0.05	有	69	146	47
比较例 10	0.40	0.50	0.10	有	63	137	46

[0142] [表 7]

[0143] ($x = 0.40$)

[0144]	LiMn _{1-x-y} Fe _x Co _y PO ₄			是否观测到 2 个阶段	4V 区域的放电容量	总放电容量	4V 区域放电容量相对于总放电容量之比
	1-x-y	x	y		(mAh)		
比较例 11	0.58	0.40	0.02	有	82	148	55
比较例 12	0.55	0.40	0.05	有	82	144	57
比较例 13	0.50	0.40	0.10	有	79	138	57

[0145] [表 8]

[0146] ($x = 0.30$)

[0147]	LiMn _{1-x-y} Fe _x Co _y PO ₄			是否观测到 2 个阶段	4V 区域的放电容量	总放电容量	4V 区域放电容量相对于总放电容量之比
	1-x-y	x	y		(mAh)		
比较例 14	0.68	0.30	0.02	有	83	147	56
比较例 15	0.65	0.30	0.05	有	93	148	63
比较例 16	0.60	0.30	0.10	有	91	139	65

[0148] 构成磷酸过渡金属锂化合物的过渡金属元素仅由 Mn 和 Fe 构成的比较例 1 ~ 比较例 5, 虽然 Mn 和 Fe 中的 Mn 的组成比从 0.8 向 0.95 依次增加, 但 4V 区域的放电容量随着 Mn 比率增加而减少, 然后增加。上述专利文献 1 中, 虽然公开了磷酸过渡金属锂化合物的过渡金属元素包含 Mn 和 Fe, 在 Mn 和 Fe 中的 Mn 的组成比为 0.6 ~ 0.75 的范围内, Mn 的组成比

率越大,与 $\text{Mn}^{2+/3+}$ 的氧化还原电位对应的 4V 附近的放电区域越扩大,但是可知,在 Mn 和 Fe 中的 Mn 的组成比为 0.8 ~ 0.95 的范围内,专利文献 1 公开的技术性见解并不适用。

[0149] 另外,由表 1 可知以下的情况。比较例 1 的锂二次电池中使用的正极,作为正极活性物质使用以 8 : 2 的比例含有 Mn 和 Fe 作为过渡金属元素、且不含 Co 的磷酸过渡金属锂氧化物。与此相对,实施例 1 ~ 5 的锂二次电池中使用正极虽然相当于是将上述磷酸过渡金属锂化合物的 Mn 的一部分用 Co 置换的组成,但与比较例 1 的锂二次电池相比,被认为由 Mn 承担的 4V 区域的放电容量提高,且 4V 区域的放电容量相对于总放电容量之比提高。由表 2 可以说也得到同样的情况。

[0150] 另外,由表 4 可以确认,与使用以 9 : 1 的比例含有 Mn 和 Fe 作为过渡金属元素、且不含 Co 的磷酸过渡金属锂化合物作为正极活性物质的比较例 4 的锂二次电池相比,将其 Mn 的一部分用 Co 置换的实施例 9 ~ 13 的锂二次电池,被认为由 Mn 承担的 4V 区域的放电容量提高。此外,该表 4 中,虽然与比较例 4 相比,实施例 9 ~ 13 的 4V 区域的放电容量相对于总放电容量之比降低,但这不过是因为比较例 4 的总放电容量大幅降低,因而比较例 4 的 4V 区域的放电容量为相对高的值。

[0151] 这样,实施例 1 ~ 13 中,在总放电容量均高(例如,超过 100mAh)的前提下,在放电区域均观测到 2 个阶段,并且 4V 区域的放电容量均为 70mAh 以上,且 4V 区域相对于总放电容量之比均超过 50%,可以确认实现了本发明的效果。

[0152] 此外,实施例 1 ~ 13 均在放电区域观测到 2 个阶段,图 1 的坐标图是作为其一例表示使用了实施例 3 的正极活性物质的电池的放电曲线的图。

[0153] 表中虽未明示,但鉴于要求不仅 4V 附近的放电容量充分、而且 4V 附近的放电容量相对于包括 4V 以下放电容量的总放电容量之比扩大的正极活性物质,作为 1 个指标,对于各个实施例和比较例,算出“4V 区域的放电容量 (mAh)”的值和“4V 区域的放电容量相对于总放电容量之比 (%)”的值的积,对比较例和实施例进行比较,结果可以了解到,基于本发明构成的效果尤为显著,且极为实用。

[0154] 另外,为了从其他观点出发对于“Fe 的含有比率 x”对“4V 附近的放电容量相对于总放电容量之比”产生的影响进行研究,对 Co 的含有比率 y 相同的实施例和比较例整理测定结果,对于 Co 的含有比率 y 为 0.02、0.05 和 0.1 的情况,分别制成以“Fe 的含有比率 x”为横轴、以“4V 附近的放电容量相对于总放电容量之比”为纵轴的坐标图,得到了如图 2 ~ 图 4 所示的坐标图。

[0155] 由图 2 ~ 图 4 所示的坐标图可以确认,在 Co 的比率为 0.02 时(图 2)、Co 的比率为 0.05 时(图 3)、Co 的比率为 0.1 时(图 4)的所有情况下,“Fe 的含有比率 x”如果超过 0.2,则“4V 附近的放电容量相对于总放电容量之比”均急剧降低,“Fe 的含有比率 x”在 0.1 ~ 0.2 的范围内时,可以确认“4V 附近的放电容量相对于总放电容量之比”维持为高值。

[0156] 进而,对于使用了实施例 7 的正极活性物质和比较例 6 的正极活性物质的各电池测定 dQ/dV 曲线,结果得到了如图 5 和图 6 的坐标图所示的结果。

[0157] 对该图 5 和图 6 进行比较可以确认,实施例 7 的 dQ/dV 曲线中,除 4V 附近以外,在 3.5V 附近也检测出临界点,与此相对,比较例 6 的 dQ/dV 曲线中,在 4V 附近以外未检测出临界点。即,在放电区域观测到 2 个阶段时,在 dQ/dV 曲线中也观测 2 个这样的临界点,可以认为,2 个阶段的有无可以通过测定该 dQ/dV 曲线进行判断。

[0158] 基于本发明构成的作用机理并不一定明确,可以进行若干推测。即,推测通过 Co 的添加, $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 粒子中的本体的电子状态、或者粒子表面的电子传导性得到提高。或者,由于随着 Co 的添加量的增大可以看出 4V 区域的放电电位稍提高的趋势,因此还可以推测电子状态发生了变化。

[0159] 产业上的可利用性

[0160] 本发明适合应用于今后期待开展的电动汽车等、产业用电池,特别是适合应用于要求高容量化的领域,产业上应用的可能性极大。

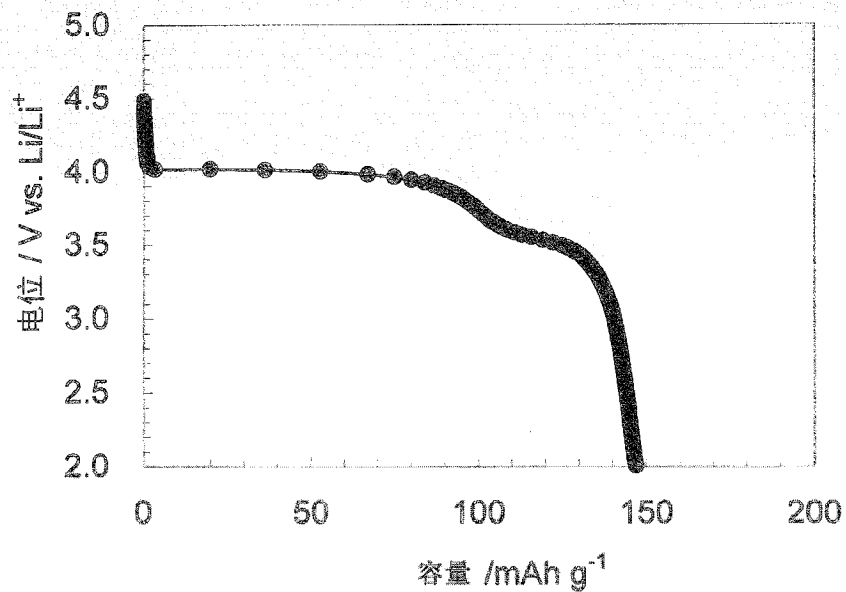


图 1

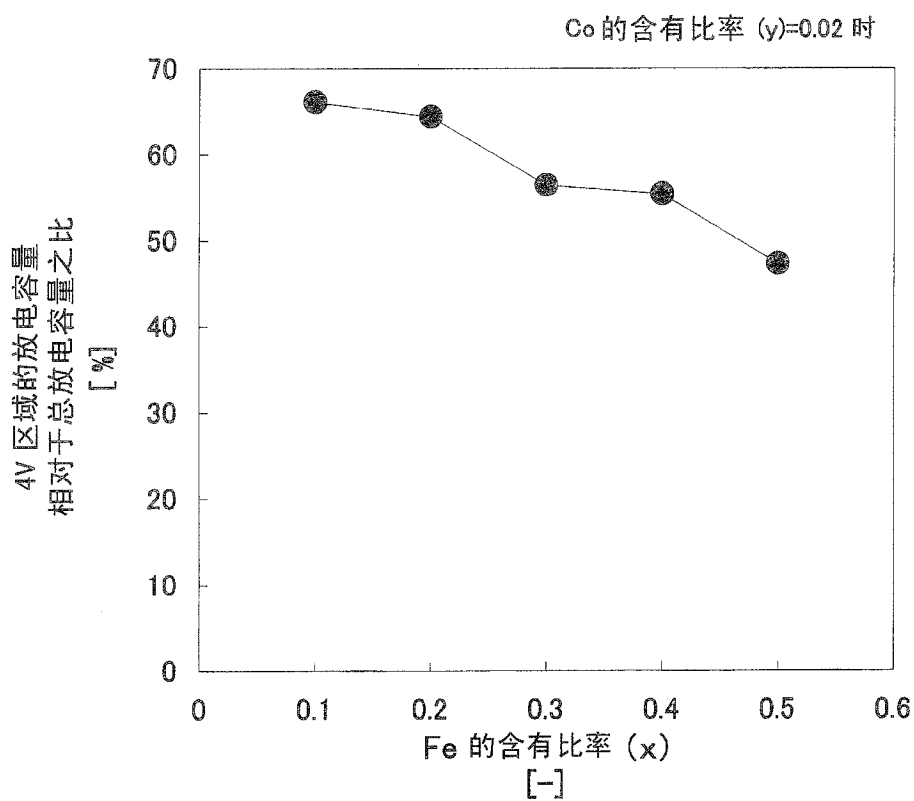


图 2

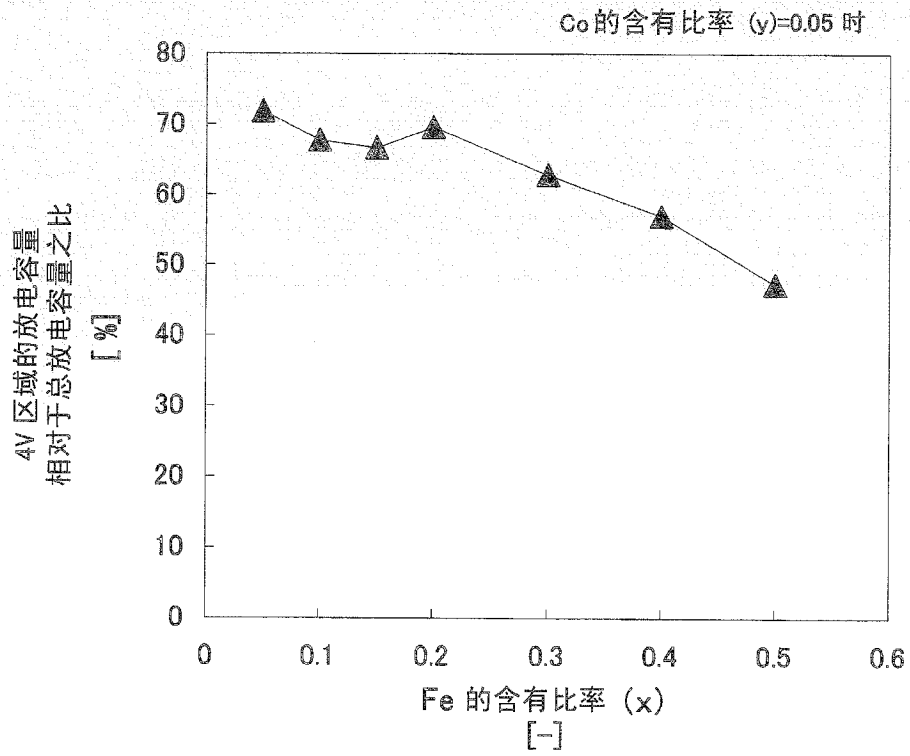


图 3

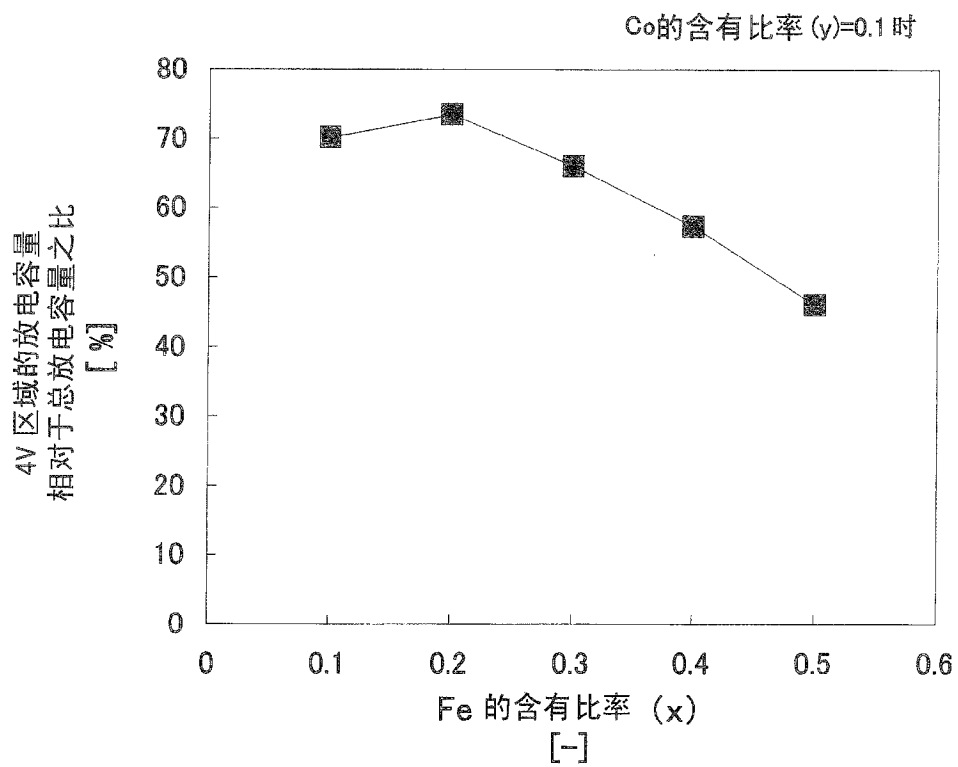


图 4

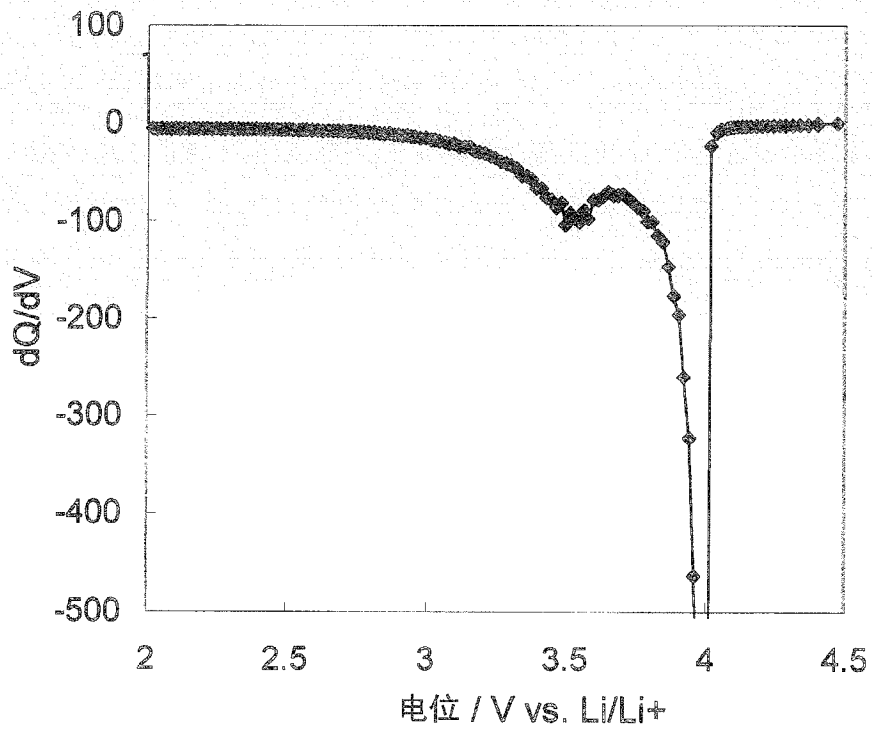


图 5

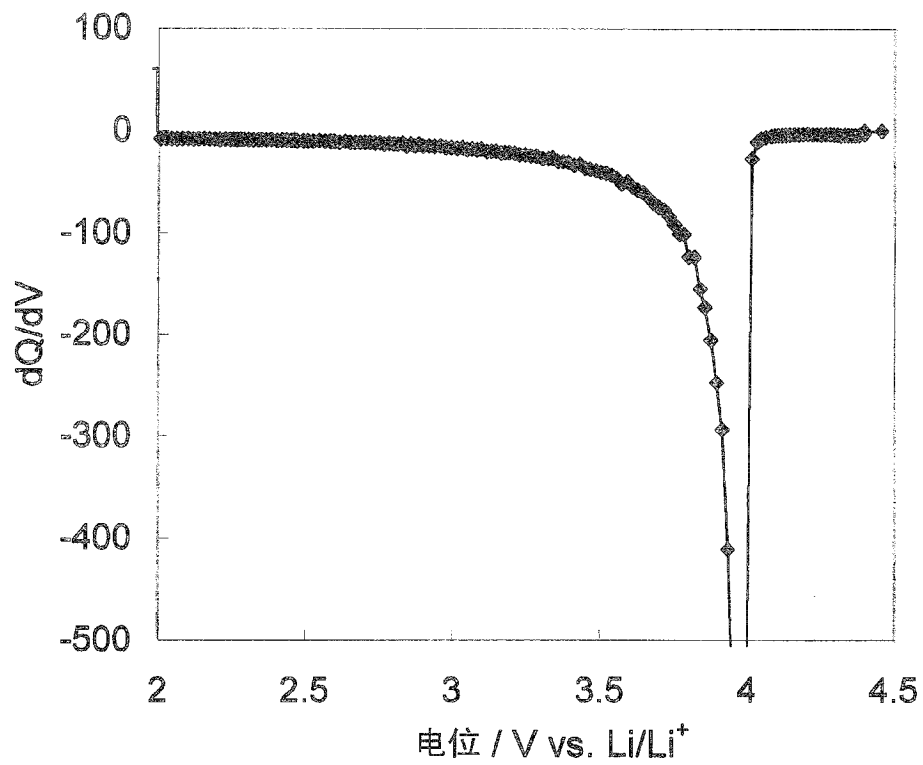


图 6