



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102348640 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 05

(21) 申请号 201080011418. 2

(22) 申请日 2010. 03. 04

(30) 优先权数据

2009-054842 2009. 03. 09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 09. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/054075 2010. 03. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/104137 JA 2010. 09. 16

(73) 专利权人 独立行政法人产业技术综合研究所

地址 日本东京都

专利权人 株式会社丰田自动织机

(72) 发明人 小岛敏胜 境哲男 幸琢宽

小岛晶 丹羽淳一 村濑仁俊

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 苗堃 金世煜

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2010. 01)

C01B 35/12 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2005183088 A, 2005. 07. 07, 实施例.

CN 101176226 A, 2008. 05. 07, 实施例.

JP 特开 2004207051 A, 2004. 07. 22, 实施例.

JP 特开 2005112711 A, 2005. 04. 28, 实施例.

审查员 强婧

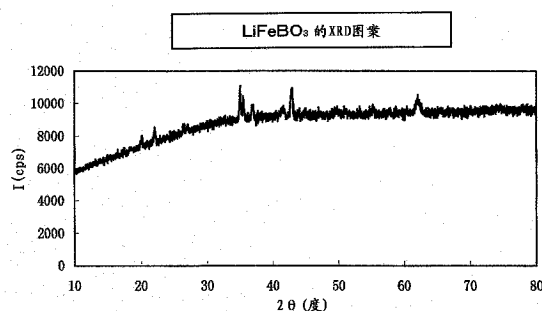
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

硼酸锂系化合物的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种能够利用比较简单的方法来制备作为锂离子二级电池用正极材料等有用且循环特性、容量等得以改善的具有优异的性能的硼酸锂系材料的方法。本制备方法的特征在于,在由选自碳酸钾、碳酸钠、碳酸铷和碳酸铯中的至少一种碱金属碳酸盐与碳酸锂形成的碳酸盐混合物的熔融盐中,在还原性气氛下,使含有选自2价铁化合物和2价锰化合物中的至少一种化合物的2价金属化合物、硼酸以及氢氧化锂于400~650℃进行反应。



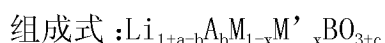
1. 一种硼酸锂系化合物的制备方法,其特征在于,在由选自碳酸钾、碳酸钠、碳酸铷和碳酸铯中的至少一种碱金属碳酸盐与碳酸锂形成的碳酸盐混合物的熔融盐中,在还原性气氛下,使含有选自 2 价铁化合物和 2 价锰化合物中的至少一种化合物的 2 价金属化合物、硼酸以及氢氧化锂于 $400 \sim 650^{\circ}\text{C}$ 进行反应。

2. 根据权利要求 1 所述的硼酸锂系化合物的制备方法,其特征在于,以所述 2 价金属化合物整体为 100 摩尔%,该 2 价金属化合物包含 $50 \sim 100$ 摩尔%选自 2 价铁化合物和 2 价锰化合物中的至少一种化合物、和 $0 \sim 50$ 摩尔%含有选自 Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti 和 Zr 中的至少一种 2 价金属元素的化合物。

3. 根据权利要求 1 所述的硼酸锂系化合物的制备方法,其特征在于,还原性气氛是选自氮和二氧化碳中的至少一种气体与还原性气体的混合气体气氛。

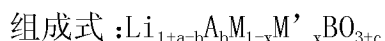
4. 一种硼酸锂系化合物的制备方法,其包括在用权利要求 1 的方法制备了硼酸锂系化合物后,利用溶剂将用作助熔剂的碱金属碳酸盐除去的工序。

5. 根据权利要求 1 所述的硼酸锂系化合物的制备方法,其中,所形成的硼酸锂系化合物是由下述组成式表示的化合物,



所述组成式中,A 是选自 Na、K、Rb 和 Cs 中的至少一种元素,M 是选自 Fe 和 Mn 中的至少一种元素,M' 是选自 Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti 和 Zr 中的至少一种元素,各下角标如下所示: $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.2$ 、 $0 < c < 0.3$ 且 $a > b$ 。

6. 根据权利要求 4 所述的硼酸锂系化合物的制备方法,其中,所形成的硼酸锂系化合物是由下述组成式表示的化合物,



所述组成式中,A 是选自 Na、K、Rb 和 Cs 中的至少一种元素,M 是选自 Fe 和 Mn 中的至少一种元素,M' 是选自 Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti 和 Zr 中的至少一种元素,各下角标如下所示: $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a < 1$ 、 $b = 0$ 、 $0 < c < 0.3$ 且 $a > b$ 。

7. 一种提高了导电性的硼酸锂系化合物的制备方法,其特征在于,向由权利要求 1 的方法制得的硼酸锂系化合物中加入碳材料和 Li_2CO_3 ,利用球磨机混合到无定形化为止,然后在还原性气氛下进行热处理。

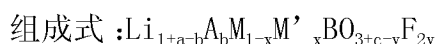
8. 一种由下述组成式表示的含氟硼酸锂系化合物的制备方法,



所述组成式中,A 是选自 Na、K、Rb 和 Cs 中的至少一种元素,M 是 Fe 或 Mn,M' 是选自 Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti 及 Zr 中的至少一种元素,各下角标如下所示: $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.2$ 、 $0 < c < 0.3$ 、 $0 < y < 1$ 且 $a > b$,

其特征在于,向由权利要求 1 的方法制得的硼酸锂系化合物中加入碳材料和 LiF,利用球磨机混合到无定形化为止,然后在还原性气氛下进行热处理。

9. 一种由下述组成式表示的含氟硼酸锂系化合物的制备方法,



所述组成式中,A 是选自 Na、K、Rb 和 Cs 中的至少一种元素,M 是 Fe 或 Mn,M' 是选自 Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti 及 Zr 中的至少一种元素,各下角标如下所示: $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a < 1$ 、 $b = 0$ 、 $0 < c < 0.3$ 、 $0 < y < 1$ 且 $a > b$,

其特征在于,向由权利要求 4 的方法制得的硼酸锂系化合物中加入碳材料和 LiF,利用球磨机混合到无定形化为止,然后在还原性气氛下进行热处理。

10. 一种锂离子二级电池用正极活性物质,其由利用权利要求 1 的方法所得的硼酸锂系化合物形成。

11. 一种锂离子二级电池用正极,其含有利用权利要求 1 中的方法所得到的硼酸锂系化合物作为活性物质。

12. 一种锂离子二级电池,其含有权利要求 11 所述的锂离子二级电池用正极作为构成要素。

硼酸锂系化合物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及作为锂离子二级电池的正极活性物质等有用的硼酸锂系化合物的制备方法以及由该方法制得的硼酸锂系化合物的用途。

背景技术

[0002] 锂离子二级电池小型且能量密度高,被广泛用作便携式电子仪器的电源,作为正极活性物质,主要使用 LiCoO_2 等层状化合物。但是,这些化合物存在在充满电的状态下、于 150°C 左右氧容易解吸,而这种情况容易引起非水电解液的氧化发热反应这样的缺点。

[0003] 近年来,作为正极活性物质,提出了磷酸橄榄石系化合物 LiMPO_4 (LiMnPO_4 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 等)。该体系作为代替以 LiCoO_2 这种氧化物作为正极活性物质的 3 价 /4 价的氧化还原反应,利用 2 价 /3 价的氧化还原反应,由此提高热稳定性,进而通过在中心金属周围配置电负性大的杂元素的聚阴离子来获得高放电电压的体系而受到关注。

[0004] 但是,由磷酸橄榄石系化合物形成的正极材料因为磷酸聚阴离子的分子量大,所以理论容量被限制为 170mAh/g 左右。进而, LiCoPO_4 和 LiNiPO_4 存在工作电压过高而没有能够耐受它们的充电电压的电解液这样的问题。

[0005] 因此,作为廉价、资源量多、环境负荷低、锂离子的理论充放电容量高且高温时不释放氧的阴极材料, LiFeBO_3 (理论容量 220mAh/g)、 LiMnBO_3 (理论容量 222mAh/g) 等硼酸锂系材料受到关注。硼酸锂系材料是通过使用聚阴离子单元中最轻的元素 B 而可以期待提高能量密度的材料,另外,硼酸盐系材料的真密度 (3.46g/cm^3) 小于橄榄石磷酸铁材料的真密度 (3.60g/cm^3),因而也可期待轻质化。

[0006] 作为硼酸盐系化合物的合成法,已知使原料化合物以固相状态进行反应的固相反应法(参考下述非专利文献 1 ~ 3 等)。但是,就固相反应法而言,需要在 600°C 以上这样的高温下进行长时间反应,虽然能够使掺杂元素固溶,但是牵涉到晶粒生长到 $10\mu\text{m}$ 以上、离子的扩散慢这样的问题。而且,由于在高温进行反应,所以存在在冷却过程中没有完全固溶的掺杂元素析出生成杂质、电阻变高这样的问题。进而,由于加热至高温,所以也存在出现锂缺失、氧缺失的硼酸盐系化合物,很难增加容量和提高循环特性这样的问题。

[0007] 非专利文献 1:Y. Z. Dong et. al, Electrochim. Acta, 53, 2339-2345 (2008)

[0008] 非专利文献 2:Y. Z. Dong et. al, J. Alloys Comp. 461, 585-590 (2008)

[0009] 非专利文献 3:V. Legagneur et. al, Solid State Ionics, 139, 37-46 (2001)

发明内容

[0010] 本发明鉴于上述现有技术的现状而完成,其主要目的是对于作为锂离子二级电池用正极材料等有用的硼酸锂系材料,提供一种能够通过比较简单的方法来制造循环特性、容量等得以改善的具有优异性能的材料的方法。

[0011] 本发明人为了实现上述目的,反复进行了深入的研究。结果发现将含有铁化合物或锰化合物的金属化合物、硼酸以及氢氧化锂用作原料,在碳酸锂与其他碱金属碳酸盐的

混合物的熔融盐中,在还原性气氛下,使上述原料进行反应,通过该方法,能够在比较缓和的条件下得到含铁或锰的硼酸锂系化合物。而且,还发现所得的硼酸锂系化合物成为微细、杂质相少且过剩地含有锂原子的硼酸盐系化合物,在用作锂离子二级电池的正极活性物质时,成为循环特性良好且具有高容量的材料,从而完成了本发明。

[0012] 即,本发明提供下述硼酸锂系化合物的制备方法以及由该方法制得的硼酸锂系化合物及其用途。

[0013] 1. 一种硼酸锂系化合物的制备方法,其特征在于,在由选自碳酸钾、碳酸钠、碳酸铷和碳酸铯中的至少一种碱金属碳酸盐与碳酸锂形成的碳酸盐混合物的熔融盐中,在还原性气氛下,使含有选自 2 价铁化合物和 2 价锰化合物中的至少一种化合物的 2 价金属化合物、硼酸以及氢氧化锂于 $400 \sim 650^{\circ}\text{C}$ 进行反应。

[0014] 2. 根据上述项 1 所述的制备方法,其中,以 2 价金属化合物整体为 100 摩尔%,该 2 价金属化合物包含 $50 \sim 100$ 摩尔%选自 2 价铁化合物和 2 价锰化合物中的至少一种化合物和 $0 \sim 50$ 摩尔%含有选自 Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti 及 Zr 中的至少一种 2 价金属元素的化合物。

[0015] 3. 根据上述项 1 或 2 所述的方法,其中,还原性气氛是选自氮和二氧化碳中的任一种气体与还原性气体的混合气体气氛。

[0016] 4. 一种硼酸锂系化合物的制备方法,其包括在由上述项 1 ~ 3 中的任一种方法制备了硼酸锂系化合物后,利用溶剂除去用作助熔剂的碱金属碳酸盐的工序。

[0017] 5. 根据上述项 1 ~ 4 中任一项所述的硼酸锂系化合物的制备方法,其中,所形成的硼酸锂系化合物是由下述组成式表示的化合物,

[0018] 组成式: $\text{Li}_{1+a-b}\text{A}_b\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_{3+c}$

[0019] (式中,A 是选自 Na、K、Rb 及 Cs 中的至少一种元素,M 是选自 Fe 及 Mn 中的至少一种元素,M' 是选自 Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti 及 Zr 中的至少一种元素。各下角标如下所示: $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 0.2$ 、 $0 < c < 0.3$ 且 $a > b$)。

[0020] 6. 一种提高了导电性的硼酸锂系化合物的制备方法,其特征在于,向由上述项 1 ~ 5 中的任一种方法制得的硼酸锂系化合物中加入碳材料和 Li_2CO_3 ,利用球磨机混合到无定型化为止,然后在还原性气氛下进行热处理。

[0021] 7. 一种由下述组成式表示的含氟硼酸锂系化合物的制备方法,其特征在于,向由上述项 1 ~ 5 中的任一种方法制得的硼酸锂系化合物中加入碳材料及 LiF,利用球磨机混合到无定形化为止,然后在还原性气氛下进行热处理,

[0022] 组成式: $\text{Li}_{1+a-b}\text{A}_b\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_{3+c-y}\text{F}_{2y}$

[0023] (式中,A 是选自 Na、K、Rb 及 Cs 中的至少一种元素,M 是 Fe 或 Mn,M' 是选自 Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti 及 Zr 中的至少一种元素。各下角标如下所示: $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 0.2$ 、 $0 < c < 0.3$ 、 $0 < y < 1$ 且 $a > b$)。

[0024] 8. 一种锂离子二级电池用正极活性物质,其由利用上述项 1 ~ 7 中的任一种方法制得的硼酸锂系化合物形成。

[0025] 9. 一种锂离子二级电池用正极,其含有利用上述项 1 ~ 7 中的任一种方法制得的硼酸锂系化合物作为活性物质。

[0026] 10. 一种锂离子二级电池,其含有上述项 9 所述的正极作为构成要素。

[0027] 下面对本发明的硼酸锂系化合物的制备方法进行具体说明。

[0028] < 熔融盐的组成 >

[0029] 就本发明的硼酸锂系化合物的制备方法而言,需要在由选自碳酸钾 (K_2CO_3)、碳酸钠 (Na_2CO_3)、碳酸铷 (Rb_2CO_3) 及碳酸铯 (Cs_2CO_3) 中的至少一种碱金属碳酸盐和碳酸锂 (Li_2CO_3) 形成的碳酸盐混合物的熔融盐中进行合成硼酸锂系化合物的反应。就单独的碳酸锂而言,其熔融温度为 $700^\circ C$ 左右,但是在形成碳酸锂与其它碱金属碳酸盐的混合物的熔融盐时,能够达到低于 $650^\circ C$ 的熔融温度,在 $400 \sim 650^\circ C$ 这样比较低的反应温度就能够合成作为目标的硼酸锂系化合物。结果能够在硼酸锂的合成反应时抑制晶粒生长,形成微细的硼酸锂系化合物。另外,在碳酸盐混合物的熔融盐中于上述条件下进行反应时,由于形成的杂质相少而且碳酸盐混合物中含有碳酸锂,所以可形成过剩地含有锂原子的硼酸锂系化合物。由此得到的硼酸锂系化合物成为具有良好的循环特性和高容量的锂离子二级电池用正极材料。

[0030] 选自碳酸钾、碳酸钠、碳酸铷及碳酸铯中的至少一种碱金属碳酸盐与碳酸锂的混合比例只要可使所形成的熔融盐的熔融温度低于 $650^\circ C$ 即可。对于该碳酸盐混合物中的碳酸锂的比率没有特别的限定,通常以该碳酸盐混合物的总摩尔数为基准,优选为 30 摩尔%以上,特别优选为 $30 \sim 70$ 摩尔%。

[0031] 作为该碳酸盐混合物的一例,可举出由碳酸锂 30 ~ 70 摩尔%、碳酸钠 0 ~ 60 摩尔%以及碳酸钾 0 ~ 50 摩尔%形成的混合物。作为这种碳酸盐混合物的优选例,可举出由碳酸锂 40 ~ 45 摩尔%、碳酸钠 30 ~ 35 摩尔%以及碳酸钾 20 ~ 30 摩尔%形成的混合物、由碳酸锂 50 ~ 55 摩尔%以及碳酸钠 45 ~ 50 摩尔%形成的混合物、由碳酸锂 60 ~ 65 摩尔%以及碳酸钾 35 ~ 40 摩尔%形成的混合物等。

[0032] < 原料化合物 >

[0033] 就本发明而言,使用含有选自 2 价铁化合物及 2 价锰化合物中的至少一种化合物的 2 价金属化合物、硼酸 (H_3BO_3) 以及氢氧化锂 ($LiOH$) 作为原料。

[0034] 对 2 价铁化合物和 2 价锰化合物的种类没有特别的限定,优选使用草酸铁、草酸锰等草酸盐以使得易于维持这些化合物为 2 价。2 价铁化合物和 2 价锰化合物可使用任一种或将两种混合使用。

[0035] 就本发明而言,作为 2 价金属化合物,上述选自 2 价铁化合物和 2 价锰化合物中的至少一种化合物是必须的,进而,根据需要,可以使用其它金属化合物。作为其它金属化合物,可使用含有选自 Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti 及 Zr 中的至少一种 2 价金属元素的化合物。作为上述含有 2 价金属元素的化合物,可以为仅含有一种上述金属元素的化合物,或者可以为含有二种以上金属元素的复合化合物。另外,含有 2 价金属元素的化合物可以单独使用一种或将二种以上混合使用。对于这些含有 2 价金属元素的化合物的种类,没有特别的限定,可使用草酸盐,除此以外还可使用硫酸盐、碳酸盐、氢氧化物等。

[0036] 以 2 价金属化合物整体为 100 摩尔%,选自 2 价铁化合物和 2 价锰化合物中的至少一种化合物的量必须为 50 摩尔%以上。即,以 2 价金属化合物整体为 100 摩尔%,含有选自 Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti 及 Zr 中的至少一种 2 价金属元素的化合物的量可为 $0 \sim 50$ 摩尔%。

[0037] 对于上述含有选自 2 价铁化合物和 2 价锰化合物中的至少一种化合物的 2 价金属

化合物的使用量,相对于硼酸 1 摩尔,通常作为 2 价金属化合物的总量,优选为 0.9 ~ 1.2 摩尔,更优选为 0.95 ~ 1.1 摩尔。

[0038] 另外,对于氢氧化锂的使用量,相对于硼酸 1 摩尔,通常优选为 0.9 ~ 1.2 摩尔,更优选为 0.95 ~ 1.1 摩尔。

[0039] < 硼酸锂系化合物的制备方法 >

[0040] 就本发明的硼酸锂系化合物的制备方法而言,需要在由选自碳酸钾、碳酸钠、碳酸铷及碳酸铯中的至少一种碱金属碳酸盐和碳酸锂形成的碳酸盐混合物的熔融盐中,在还原性气氛下,使上述原料即含有选自 2 价铁化合物和 2 价锰化合物中的至少一种化合物的 2 价金属化合物、硼酸以及氢氧化锂进行反应。

[0041] 对于具体的反应方法,没有特别的限定,通常将上述碳酸盐混合物、2 价金属化合物、硼酸以及氢氧化锂进行混合,使用球磨机等混合均匀后,进行加热使碳酸盐混合物熔融即可。由此,可在熔融的碳酸盐中,进行 2 价金属化合物、硼酸以及氢氧化锂的反应,得到作为目标的硼酸锂系化合物。

[0042] 此时,对于由 2 价金属化合物、硼酸以及氢氧化锂组成的原料与碳酸盐混合物的混合比例,没有特别的限定,只要为能够使原料均匀地分散在碳酸盐混合物的熔融盐中的量即可,例如相对于碳酸盐混合物的总量 100 重量份,优选为 2 价金属化合物、硼酸以及氢氧化锂的总量达到 100 ~ 300 重量份的范围的量,更优选为达到 175 ~ 250 重量份的范围的量。

[0043] 碳酸盐混合物的熔融盐中的原料化合物的反应温度优选为 400 ~ 650℃,更优选为 450 ~ 600℃。因而,需要调制碳酸盐混合物的组成以使得碳酸盐混合物的熔融温度低于目标反应温度。

[0044] 为了保持金属离子为 2 价,上述反应需要在还原性气氛下进行。但是,在还原作用过强时,有时会将 2 价的金属离子还原为金属状态。因此,优选在选自氮和二氧化碳中的至少一种气体与还原性气体的混合气体气氛中使原料化合物进行反应。由此,在硼酸锂系化合物的合成工序中,能够维持金属离子为 2 价。对于选自氮及二氧化碳中的至少一种气体与还原性气体的比率,例如相对于选自氮及二氧化碳中的至少一种气体 1 摩尔,还原性气体为 0.01 ~ 0.2 摩尔即可,优选为 0.03 ~ 0.1 摩尔。作为还原性气体,例如可使用氢、一氧化碳等,特别优选氢。

[0045] 对于上述混合气体的压力,没有特别的限定,通常只要为大气压即可,也可为加压下或减压下的任一种。

[0046] 由 2 价金属化合物、硼酸以及氢氧化锂形成的原料化合物的反应时间通常为 1 ~ 20 小时即可。

[0047] 在进行上述反应后,通过除去用作助熔剂的碱金属碳酸盐,可得到目标硼酸锂系化合物。

[0048] 作为除去碱金属碳酸盐的方法,通过利用能够溶解碱金属碳酸盐的溶剂对产物进行洗涤,将碱金属碳酸盐溶解除去即可。例如,作为溶剂,也能够使用水,但是为了防止硼酸锂系化合物所含的金属氧化,优选使用醇、丙酮等非水溶剂等。尤其是优选以重量比 2 : 1 ~ 1 : 1 的比例使用乙酸酐和乙酸。该混合溶剂将碱金属碳酸盐溶解除去的作用优异,并且在乙酸与碱金属碳酸盐反应生成水时,乙酸酐引入水而生成乙酸,由此能够抑制水

进行分离。此外,在使用乙酸酐与乙酸时,优选首先将乙酸酐与产物进行混合,使用乳钵等进行研磨使粒子变细后,在使乙酸酐与粒子融合的状态下加入乙酸。利用该方法,因为乙酸与碱金属碳酸盐反应生成的水迅速地与乙酸酐进行反应,能够减少产物与水相互接触的机会,所以能够有效地抑制目标物的氧化与分解。

[0049] < 硼酸锂系化合物 >

[0050] 由上述方法制得的硼酸锂系化合物是由下述组成式表示的化合物,

[0051] 组成式: $\text{Li}_{1+a-b}\text{A}_b\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_{3+c}$

[0052] (式中,A是选自Na、K、Rb及Cs中的至少一种元素,M是选自Fe及Mn中的至少一种元素,M'选自Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti及Zr中的至少一种元素。各下角标如下所示: $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 0.2$ 、 $0 < c < 0.3$ 且 $a > b$)。

[0053] 该化合物在熔融盐中含有锂的碳酸盐,由此熔融盐中的锂离子侵入到硼酸锂系化合物的Li离子位点,成为较之化学计算量过剩地含有Li离子的化合物。另外,通过在碳酸盐混合物的熔融盐中,于 $400 \sim 650^\circ\text{C}$ 这样的低温进行反应,可抑制晶粒生长,成为平均粒径为 $50\text{nm} \sim 20\mu\text{m}$ 这样的微细粒子,进而,杂质相的量大幅降低。结果在用作锂离子二级电池的正极活性物质时,成为具有良好的循环特性与高容量的材料。由上述方法制得的硼酸锂系化合物特别优选平均粒径在 $50\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 的范围内。应予说明,在本说明书中,平均粒径是由激光衍射粒度分布测定装置(岛津制SALD7100)求出的值。

[0054] < 碳覆盖处理 >

[0055] 由上述方法制得的用组成式: $\text{Li}_{1+a-b}\text{A}_b\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_{3+c}$ 表示的硼酸锂系化合物优选进一步用碳进行覆盖处理来提高导电性。

[0056] 对于碳覆盖处理的具体方法,没有特别的限定,也可应用通过将作为碳源的有机物与硼酸锂系化合物均匀地混合后利用热处理使有机物碳化的热分解法,特别优选应用向上述硼酸锂系化合物中加入碳材料与 Li_2CO_3 ,利用球磨机将硼酸锂系化合物均匀地混合到无定形化为止,然后进行热处理的球磨法。利用该方法,能够通过进行球磨来使作为正极活性物质的硼酸锂系化合物无定形化,与碳均匀地进行混合,增加密合性,进而通过热处理,在该硼酸锂系化合物重结晶化的同时在该硼酸锂系化合物的周围析出碳来进行覆盖。此时,因为存在 Li_2CO_3 ,所以锂过剩硼酸盐系化合物不发生锂缺失,显示出高的充放电容量。

[0057] 对于无定形化的程度,在将Cu的K α 射线作为光源的X射线衍射测定中,将球磨前具有结晶性的试样的来自(011)面的衍射峰的半值宽度表示为 $B(011)_{\text{Crystal}}$ 、将经球磨而得的试样的同一峰的半值宽度表示为 $B(011)_{\text{mill}}$ 时, $B(011)_{\text{Crystal}}/B(011)_{\text{mill}}$ 之比在 $0.1 \sim 0.5$ 左右的范围即可。

[0058] 在该方法中,作为碳材料,可使用乙炔黑(AB)、科琴黑(KB)、石墨等。

[0059] 对于硼酸锂系化合物、碳材料以及 Li_2CO_3 的混合比例,相对于硼酸锂系化合物100重量份,碳系材料为 $20 \sim 40$ 重量份、 Li_2CO_3 为 $20 \sim 40$ 重量份即可。

[0060] 在上述方法中,在进行球磨处理直到硼酸锂系化合物无定形化后,进行热处理。为了保持硼酸锂系化合物所含的金属离子为2价,在还原性气氛下进行热处理。作为此时的还原性气氛,与在碳酸盐混合物的熔融盐中的硼酸锂系化合物的合成反应相同,为了抑制2价金属离子被还原到金属状态,优选为选自氮及二氧化碳中的至少一种气体与还原性气体的混合气体气氛。选自氮及二氧化碳中的至少一种气体与还原性气体的混合比例与硼酸锂

系化合物的合成反应时的混合比例相同即可。

[0061] 热处理温度优选为 500 ~ 800 °C。热处理温度过低时,难以使碳均匀地在硼酸锂系化合物的周围析出,另一方面,若热处理温度过高,则有时发生硼酸锂系化合物的分解、锂缺失,充放电容量降低,因此不优选。热处理时间通常为 1 ~ 10 小时即可。

[0062] 另外,作为其他碳覆盖处理方法,可以向上述硼酸锂系化合物中加入碳材料和 LiF,与上述方法相同地利用球磨机均匀地混合到硼酸锂系化合物无定形化,然后进行热处理。此时,与上述情况相同,在硼酸锂系化合物重结晶的同时,碳在该硼酸锂系化合物的周围均匀地析出进行覆盖,提高导电性,进而硼酸锂系化合物的氧原子的一部分取代为氟原子,得到用下述组成式表示的含氟硼酸锂系化合物,

[0063] 组成式: $\text{Li}_{1+a-b}\text{A}_b\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_{3+c-y}\text{F}_{2y}$

[0064] (式中, A 是选自 Na、K、Rb 及 Cs 中的至少一种元素, M 是 Fe 或 Mn, M' 是选自 Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti 及 Zr 中的至少一种元素。各下角标如下所示: $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 0.2$ 、 $0 < c < 0.3$ 、 $0 < y < 1$ 且 $a > b$)。

[0065] 该化合物通过添加 F,在用作正极时,平均电压从 2.6V 上升至 2.8V,成为具有更优异的性能的正极材料。此时,由于存在 LiF,所以锂过剩硼酸盐系化合物不发生锂缺失,显示出高的充放电容量。

[0066] 在该方法中,对于硼酸锂系化合物、碳材料以及 LiF 的混合比例,相对于硼酸锂系化合物 100 重量份,碳系材料为 20 ~ 40 重量份、LiF 为 10 ~ 40 重量份即可。进而,根据需要,可以含有 Li_2CO_3 。对于球磨及热处理的条件,与上述情况相同即可。

[0067] < 锂离子二级电池用正极 >

[0068] 在上述熔融盐中合成而得的硼酸锂系化合物、进行碳覆盖处理而得的硼酸锂系化合物以及添加了氟的硼酸锂系化合物均可有效地用作锂离子二级电池用正极活性物质。使用这些硼酸锂系化合物的正极可以制成与通常的锂离子二级电池用正极相同的结构。

[0069] 例如,可以向上述硼酸锂系化合物中加入乙炔黑 (AB)、科琴黑 (KB)、气相生长碳纤维 (Vapor Grown Carbon Fiber:VGCF) 等导电助剂、聚偏氟乙烯 (Poly Vinylidene DiFluoride:PVdF)、聚四氟乙烯 (PTFE)、丁苯橡胶 (SBR) 等粘合剂、N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 等溶剂制成糊状,将其涂敷于集电体,从而制作正极。对于导电助剂的使用量,没有特别的限制,例如相对于硼酸锂系化合物 100 重量份,可为 5 ~ 20 重量份。另外,对于粘合剂的使用量,也没有特别的限定,例如相对于硼酸锂系化合物 100 重量份,可为 5 ~ 20 重量份。另外,作为其他方法,也可通过使用乳钵、挤压机对将硼酸锂系化合物、上述导电助剂以及粘合剂混合而得的混合物进行捏合,制成膜状,用挤压机将该膜压接在集电体上的方法来制造正极。

[0070] 作为集电体,没有特别的限定,可使用一直以来用作锂离子二级电池用正极的材料,例如铝箔、铝筛网、不锈钢筛网等。进而,也可使用碳无纺布、碳纺布等作为集电体。

[0071] 对于本发明的锂离子二级电池用正极的形状、厚度等,没有特别的限定,例如优选在填充活性物质后进行压缩,由此使厚度为 10 ~ 200 μm 、更优选为 20 ~ 100 μm 。因而,只要根据所使用的集电体的种类、结构等,适当地决定活性物质的填充量以使得压缩后达到上述厚度即可。

[0072] < 锂离子二级电池 >

[0073] 使用上述锂离子二级电池用正极的锂离子二级电池可以利用公知的方法来制造。即,使用上述正极作为正极材料,使用公知的金属锂、石墨等碳系材料、硅薄膜等硅系材料、铜-锡或钴-锡等合金系材料、钛酸锂等氧化物材料作为负极材料,使用在公知的碳酸乙二酯、碳酸二甲酯、碳酸丙二酯、碳酸二甲酯等非水系溶剂中以 $0.5\text{mol/l} \sim 1.7\text{mol/l}$ 的浓度溶解有高氯酸锂、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等锂盐的溶液作为电解液,进而使用其他的公知电池构成要素,根据常规方法来组装锂离子二级电池即可。

[0074] 由本发明方法制得的硼酸锂系化合物是使用廉价、资源量多且环境负荷低的原料制得的,在用作锂离子二级电池的正极活性物质时,为能够抑制氧的解吸的材料。

[0075] 尤其是根据本发明,能够通过熔融盐中的反应这种比较简单的方法制得具有高容量、循环特性也优异且作为锂离子二级电池的正极活性物质有用的硼酸锂系化合物。

附图说明

[0076] 图 1 是表示实施例 1 的产物的 X 射线衍射图案的图。

[0077] 图 2 是实施例 1 的产物的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片。

具体实施方式

[0078] 下面,举出实施例对本发明进行更详细地说明。本发明并不限于实施例。

[0079] <实施例 1> 锂过剩硼酸盐系化合物的合成以及使用该化合物的电池的充放电特性

[0080] 作为原料,使用草酸铁 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SIGMA-ALDRICH 制、纯度 99.99%)、氢氧化锂 (无水) LiOH (KISHIDA 化学、98%)、硼酸 H_3BO_3 (KISHIDA 化学、99.5%) 各 0.005 摩尔,将它们与碳酸盐混合物 (将碳酸锂 (KISHIDA 化学制、纯度 99.9%)、碳酸钠 (KISHIDA 化学制、纯度 99.5%) 以及碳酸钾 (KISHIDA 化学制、纯度 99.5%) 以摩尔比 0.435 : 0.315 : 0.25 进行混合而得的混合物) 进行混合。混合比例是相对于碳酸盐混合物 100 重量份,草酸铁、氢氧化锂以及硼酸的总量为 225 重量份的比例。

[0081] 向其中加入丙酮 20mL,用氧化锆制球磨机以 500rpm 混合 60 分钟,进行干燥。然后,将得到的粉体在金坩锅中进行加热,在二氧化碳 (流量:100mL/分钟) 与氢 (流量:3mL/分钟) 的混合气体气氛下,加热至 400°C ,在使碳酸盐混合物熔融的状态下反应 15 小时。

[0082] 反应后,降低温度,在达到 100°C 的时刻,将作为反应体系的炉心整体从作为加热器的电炉中取出,继续通气体,冷却至室温。

[0083] 然后,向产物中加入乙酸酐 (20mL),用乳钵进行研磨,加入乙酸 (10mL) 使碳酸盐等进行反应而将碳酸盐除去,进行过滤,得到 LiFeBO_3 的粉体。

[0084] 对于得到的产物,利用粉末 X 射线衍射装置,使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线进行 X 射线衍射测定。XDR 图案如图 1 所示。该 XDR 图案与已报道的空间群 C2/c 的 LiFeBO_3 的图案基本一致。

[0085] 另外,该产物的扫描型电子显微镜 (SEM) 照片示于图 2。由图 2 可确认产物是由约数 μm 以下的晶粒形成的粉体。

[0086] 进而,对于该产物,通过电感耦合等离子体 (Inductively Coupled Plasma: ICP) 法进行元素分析,结果可确认是组成式为 $\text{Li}_{1.04}\text{FeBO}_{3.10}$ 的锂过剩的 LiFeBO_3 系硼酸锂系化合物。

[0087] 然后,向由上述方法制得的粉体 100 重量份中添加乙炔黑(以下标记为 AB)50 重量份和 Li_2CO_3 10 重量份,使用行星球磨机(5mm 的氧化锆球)以 450rpm 进行 5 小时的研磨处理,在二氧化碳与氢的混合气体($\text{CO}_2 : \text{H}_2$ (摩尔比))=100 : 3)的气氛下,于 700℃进行 2 小时的热处理。

[0088] 相对于制得的粉末 100 重量份,添加乙炔黑与 PTFE 的混合物(AB : PTFE(重量比))=2 : 1 的混合物)25 重量份,通过片材法(シート法)制作电极,于 140℃真空干燥 3 小时。然后,使用向碳酸乙二醇酯(EC):碳酸二乙酯(ジエチレンカーボネート)(DEC)=1 : 1 中溶解 LiPF_6 所形成的 1M 的溶液作为电解液,制作隔板使用聚丙烯膜(Celgard 制、Celgard2400)的硬币式电池。

[0089] 对于该硬币式电池,在 60℃、0.05mA、电压 4.2 ~ 2V 的范围进行充放电试验,结果 5 次循环后的放电容量约为 100mAh/g。另外,在同样的条件下对循环特性进行测定,结果 50 次循环后的平均电压为 2.62V 显示出良好的循环特性。这些结果示于下述表 1。

[0090] 另外,将碳酸锂 Li_2CO_3 、草酸铁 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以及硼酸 H_3BO_3 进行球磨后,于 650℃进行 10 小时热处理,对通过该方法(固相反应法)合成而得的材料以相同的方法进行测定所得的电池特性示于下述表 1。

[0091] [表 1]

[0092]

	5 次循环后的放电容量 mAh/g	平均电压 /V	循环数
比较例 1 固相反应法	50	2.55	20
实施例 1(熔融盐法)	100	2.62	50

[0093] 由以上结果可知:通过在碳酸盐混合物的熔融盐中使原料化合物进行反应的方法,可得到循环特性良好且高容量的硼酸锂系材料。

[0094] <实施例 2>

[0095] 使用在实施例 1 的方法中所使用的草酸铁和对应于下述表 2 所示目标组成的金属成分,除此以外,进行与实施例 1 相同的操作来合成由组成式: $\text{Li}_{1+a-b}\text{A}_b\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{BO}_{3+c}$ (式中,A 是选自 Na、K、Rb 及 Cs 中的至少一种元素,M 是选自 Fe 及 Mn 中的至少一种元素,M' 是选自 Mg、Ca、Co、Al、Ni、Nb、Mo、W、Ti 及 Zr 中的至少一种元素。各下角标如下所示: $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 \leq b < 0.2$ 、 $0 < c < 0.3$ 且 $a > b$)表示的锂过剩硼酸盐系化合物。另外,代替在实施例 1 的方法中所使用的草酸铁,使用对应于下表 3 所示目标组成的金属成分,除此以外,进行与实施例 1 相同的操作来合成由上述组成式表示的锂过剩硼酸盐系化合物。

[0096] 应予说明,使用草酸铁 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SIGMA-ALDRICH 制、纯度 99.99%)、氢氧化锂(无水) LiOH (KISHIDA 化学、98%)、硼酸 H_3BO_3 (KISHIDA 化学、99.5%)、草酸锰、草酸钴、硫酸镁、氧化镍、氧化铈、氧化钙、氧化铝、钼酸锂以及钨酸锂作为原料,根据目标化合物来调整各原料的摩尔数以达到与目标物的金属成分比相同的金属成分比。另外,对于氢氧化锂和硼酸以外的化合物,以金属元素的总摩尔数达到 0.005 摩尔的方式加以使用。

[0097] 对于除去碳酸盐等水溶性物质后的产物,通过 ICP 法求得的元素分析结果(元素摩尔比)示于下表 2 及表 3。从这些表可确认出产物均为锂过剩的硼酸锂系化合物。

[0098] [表 2]

[0099] ICP 元素分析结果 ($M = \text{Fe}$, $x = 0.1$, $y = 0$)

[0100]

M'	Li	K	Na	Fe	B	O	Mn	Co	Ni	Nb	Mo	W	Mg	Al	Ca	Ti	Zr
Mn	1.07	0.02	0.01	0.9	1	3.04	0.10										
Co	1.05	0.02	0.01	0.9	1	3.03		0.10									
Ni	1.04	0.02	0.01	0.9	1	3.06			0.10								
Nb	1.06	0.02	0.01	0.9	1	3.04				0.10							
Mo	1.06	0.02	0.01	0.9	1	3.03					0.10						
W	1.05	0.02	0.01	0.9	1	3.05						0.10					
Mg	1.08	0.02	0.01	0.9	1	3.03							0.10				
Al	1.03	0.02	0.01	0.9	1	3.04								0.10			
Ca	1.04	0.02	0.01	0.9	1	3.05									0.10		
Ti	1.03	0.02	0.01	0.9	1	3.02										0.10	
Zr	1.05	0.02	0.01	0.9	1	3.05											0.10

[0101] [表 3]

[0102] ICP 元素分析结果 ($M = \text{Mn}$, $x = 0.1$, $y = 0$)

[0103]

M'	Li	K	Na	Mn	B	O	Co	Ni	Nb	Mo	W	Mg	Al	Ca	Ti	Zr
Co	1.02	0.01	0.01	0.9	1	3.03	0.10									
Ni	1.05	0.01	0.01	0.9	1	3.04		0.10								
Nb	1.03	0.01	0.01	0.9	1	3.07			0.10							
Mo	1.05	0.01	0.01	0.9	1	3.06				0.10						
W	1.04	0.01	0.01	0.9	1	3.04					0.10					
Mg	1.06	0.01	0.01	0.9	1	3.03						0.10				
Al	1.02	0.01	0.01	0.9	1	3.05							0.10			
Ca	1.04	0.01	0.01	0.9	1	3.04								0.10		
Ti	1.03	0.01	0.01	0.9	1	3.03									0.10	
Zr	1.06	0.01	0.01	0.9	1	3.04										0.10

[0104] 接下来,对于由上述方法制得的各硼酸锂系化合物,进行与实施例 1 相同的操作,加入乙炔黑和 Li_2CO_3 ,进行研磨处理和热处理。热处理后的产物的 XRD 图案与热处理处理前的试样的 XRD 图案十分一致,可确认锂过剩硼酸盐系化合物未分解,维持晶体结构。

[0105] 然后,进行与实施例 1 相同的操作,制作硬币式电池,测定各电池的充放电特性。结果示于下表 4 及表 5。从该结果可知下表 4 及表 5 示出的各化合物具有良好的循环特性和高容量。

[0106] [表 4]

[0107] ($M = \text{Fe}$, $x = 0.1$, $y = 0$)

[0108]

M'	5 次循环后的放电容量 mAh/g	平均电压 /V	循环数
Mn	110	2.65	50
Co	115	2.73	50
Ni	116	2.75	50
Nb	112	2.61	50
Mo	113	2.60	50
W	110	2.61	50
Mg	114	2.62	50
Al	113	2.61	50
Ca	112	2.62	50
Ti	110	2.63	50
Zr	115	2.61	50

[0109] [表 5]

[0110] (M = Mn、x = 0.1、y = 0)

[0111]

M'	5 次循环后的放电容量 mAh/g	平均电压 /V	循环数
Co	112	2.85	50
Ni	113	2.86	50
Nb	110	2.80	50
Mo	114	2.81	50
W	113	2.80	50
Mg	112	2.82	50
Al	110	2.80	50
Ca	110	2.83	50

Ti	112	2.81	50
Zr	115	2.82	50

[0112] < 实施例 3 (添加氟)>

[0113] 向在实施例 2 中除去碳酸盐等水溶性物质后的产物 (硼酸锂系化合物) 100 重量份中添加乙炔黑 (以下标记为 AB) 50 重量份和 LiF 20 重量份, 使用行星磨 (5mm 的氧化锆球) 以 450rpm 进行 5 小时的研磨处理, 在二氧化碳与氢的混合气体 ($\text{CO}_2 : \text{H}_2$ (摩尔比) = 100 : 3) 的气氛下, 于 700°C 进行 2 小时的热处理。热处理后的产物的 XRD 图案与热处理前的试样的 XRD 图案十分一致, 可确认锂过剩硼酸盐系化合物未分解, 维持晶体结构。另外, 通过 ICP 法求出的元素分析结果 (元素摩尔比) 示于下表 6 及表 7。从这些表可确认产物均为锂过剩的含氟硼酸锂系化合物。

[0114] [表 6]

[0115] ICP 元素分析结果 ($M = \text{Fe}$, $x = 0.1$, $y = 0.1$)

[0116]

M'	Li	K	Na	Fe	B	O	F	Mn	Co	Ni	Nb	Mo	W	Mg	Al	Ca	Ti	Zr
Mn	1.03	0.02	0.01	0.9	1	3.02	0.2	0.10										
Co	1.05	0.02	0.01	0.9	1	3.03	0.2		0.10									
Ni	1.04	0.02	0.01	0.9	1	3.04	0.2			0.10								
Nb	1.02	0.02	0.01	0.9	1	3.06	0.2				0.10							
Mo	1.04	0.02	0.01	0.9	1	3.05	0.2					0.10						
W	1.05	0.02	0.01	0.9	1	3.03	0.2						0.10					
Mg	1.04	0.02	0.01	0.9	1	3.04	0.2							0.10				
Al	1.06	0.02	0.01	0.9	1	3.05	0.2								0.10			
Ca	1.03	0.02	0.01	0.9	1	3.03	0.2									0.10		
Ti	1.04	0.02	0.01	0.9	1	3.04	0.2										0.10	
Zr	1.03	0.02	0.01	0.9	1	3.02	0.2											0.10

[0117] [表 7]

[0118] ICP 元素分析结果 ($M = \text{Mn}$, $x = 0.1$, $y = 0.1$)

[0119]

M'	Li	K	Na	Mn	B	O	F	Co	Ni	Nb	Mo	W	Mg	Al	Ca	Ti	Zr
Co	1.04	0.01	0.01	0.9	1	3.05	0.2	0.10									
Ni	1.03	0.01	0.01	0.9	1	3.03	0.2		0.10								
Nb	1.05	0.01	0.01	0.9	1	3.04	0.2			0.10							
Mo	1.04	0.01	0.01	0.9	1	3.02	0.2				0.10						
W	1.03	0.01	0.01	0.9	1	3.05	0.2					0.10					
Mg	1.04	0.01	0.01	0.9	1	3.03	0.2						0.10				
Al	1.03	0.01	0.01	0.9	1	3.04	0.2							0.10			

Ca	1.05	0.01	0.01	0.9	1	3.02	0.2								0.10		
Ti	1.03	0.01	0.01	0.9	1	3.03	0.2									0.10	
Zr	1.04	0.01	0.01	0.9	1	3.04	0.2										0.10

[0120] 然后,进行与实施例 1 相同的操作,制作硬币式电池,测定各电池的充放电特性。结果示于下表 8 及表 9。从这些结果可确认各化合物具有良好的循环特性和高容量,尤其是可确认通过添加氟而提高了平均电压。

[0121] [表 8]

[0122] ($M = \text{Fe}$ 、 $x = 0.1$ 、 $y = 0.1$)

[0123]

M'	5 次循环后的放电容量 mAh/g	平均电压 /V	循环数
Mn	112	2.83	50
Co	116	2.91	50
Ni	117	2.93	50
Nb	113	2.80	50
Mo	112	2.79	50
W	110	2.81	50
Mg	111	2.82	50
Al	110	2.84	50
Ca	113	2.80	50
Ti	114	2.79	50
Zr	112	2.78	50

[0124] [表 9]

[0125] ($M = \text{Mn}$ 、 $x = 0.1$ 、 $y = 0.1$)

[0126]

M'	5 次循环后的放电容量 mAh/g	平均电压 /V	循环数
Co	113	2.98	50
Ni	112	3.02	50
Nb	111	2.96	50

Mo	115	2.95	50
W	113	2.97	50
Mg	112	2.94	50
Al	113	2.96	50
Ca	111	2.96	50
Ti	110	2.98	50
Zr	117	2.97	50

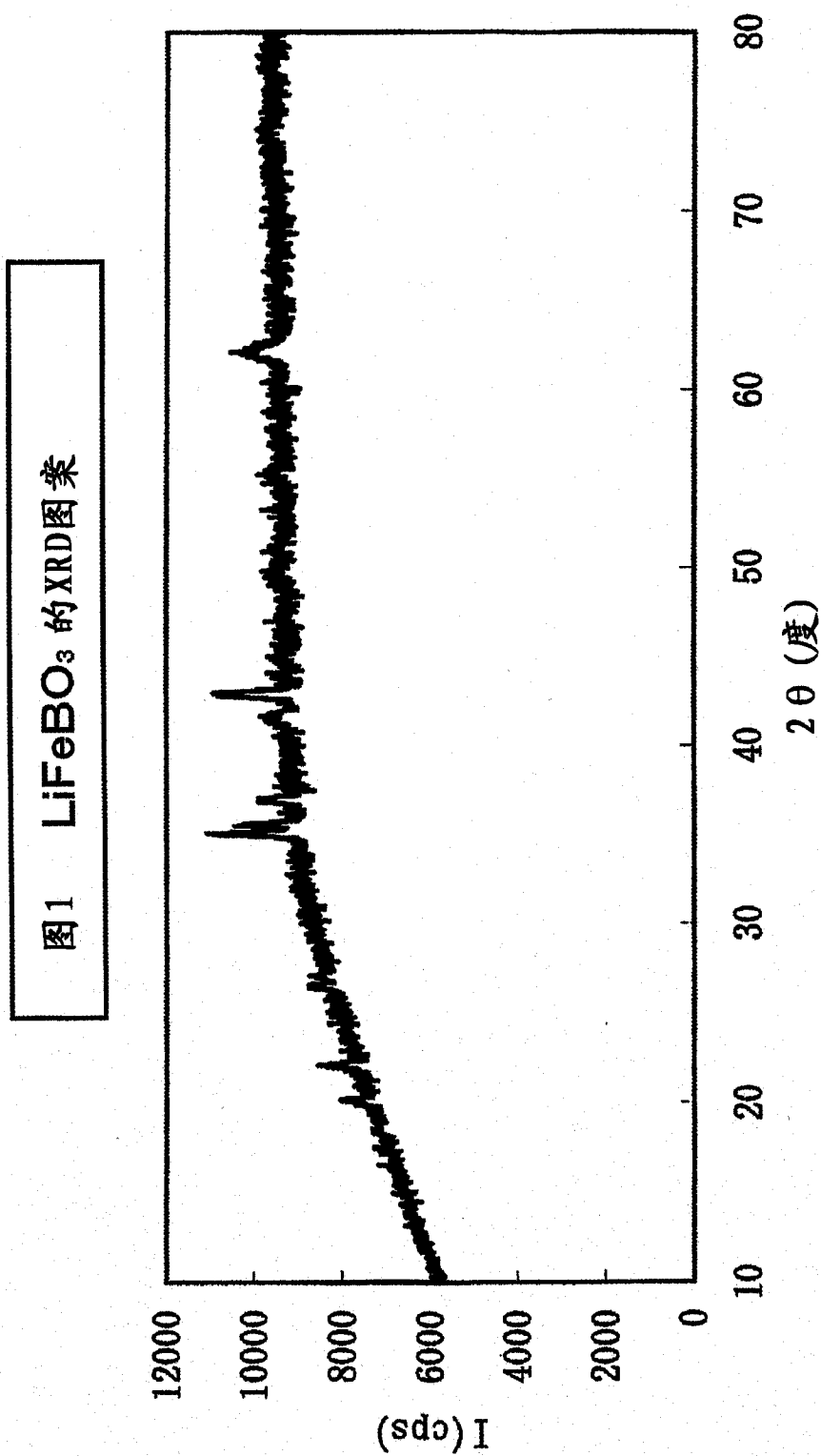


图 1

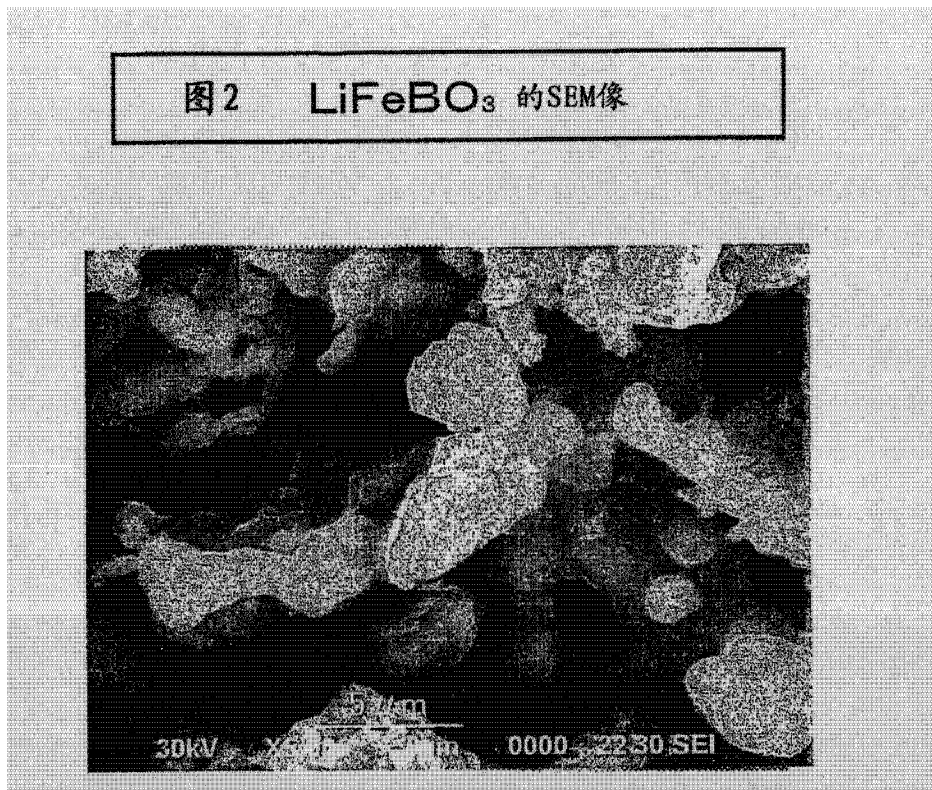


图 2