



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106410192 B

(45)授权公告日 2019.11.19

(21)申请号 201610986520.3

(22)申请日 2012.08.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106410192 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(30)优先权数据

2011-186340 2011.08.29 JP

(62)分案原申请数据

201280041901.4 2012.08.24

(73)专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县

(72)发明人 三轮诤也 野元邦治 井上信洋

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 金红莲

(51)Int.Cl.

H01M 4/58(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

C01B 25/45(2006.01)

(56)对比文件

CN 102044666 A, 2011.05.04,

JP 2010251302 A, 2010.11.04,

CN 101935036 A, 2011.01.05,

US 2011121240 A1, 2011.05.26,

审查员 何小丽

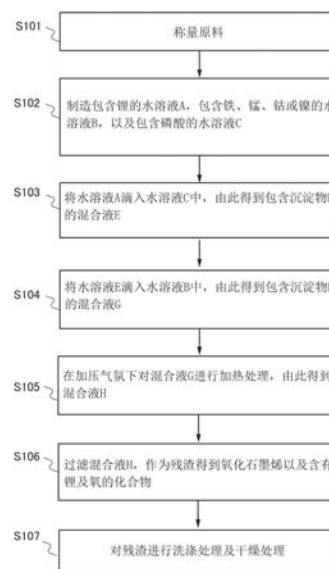
权利要求书2页 说明书11页 附图6页

(54)发明名称

锂离子电池用正极活性物质的制造方法

(57)摘要

一种锂离子电池用正极活性物质的制造方法。至少使包含锂的水溶液A、包含铁、锰、钴或镍的水溶液B以及包含磷酸的水溶液C之一包含氧化石墨烯。通过将水溶液A滴入水溶液C制备包含沉淀物D的混合液E,通过将水溶液E滴入水溶液B制备包含沉淀物F的混合液G,通过在加压气氛下对混合液G进行加热处理制备混合液H,然后对混合液H进行过滤。由此获得粒径小的含有锂及氧的化合物的粒子。



1. 一种制造粒子的方法,包括下述步骤:
制备包含 Li_2CO_3 的第一水溶液;
制备包含氧化镍或氧化钴的第二水溶液;
制备包含磷酸的第三水溶液;以及
混合所述第一水溶液和所述第三水溶液,然后混合所述第二水溶液来获得第一粒子,
其中,所述第二水溶液和所述第三水溶液都包含氧化石墨烯。
2. 如权利要求1所述的制造粒子的方法,其特征在于,所述第一粒子包含 LiNiPO_4 或 LiCoPO_4 。
3. 一种制造粒子的方法,包括下述步骤:
制备包含第一沉淀物的第一水溶液,该第一沉淀物包含锂和磷酸盐;
混合所述第一水溶液和包含第一金属的第二水溶液来获得包含第二沉淀物的混合溶液;以及
在加压气氛下对所述混合溶液进行加热处理,
其中,所述混合溶液包含化合物,该化合物包含所述第一金属、锂和磷酸盐,
所述第一水溶液和所述第二水溶液各自包含氧化石墨烯,
所述第一金属是铁、锰、钴及镍中的任一种。
4. 一种制造粒子的方法,包括下述步骤:
制备包含锂、磷酸盐和氧化石墨烯的第一水溶液;
制备包含第一金属和氧化石墨烯的第二水溶液;以及
将所述第一水溶液滴入所述第二水溶液来获得混合溶液,
其中,所述第一水溶液包含第一沉淀物,
滴下所述第一水溶液来产生第二沉淀物,该第二沉淀物包含第一粒子,以及
所述第一金属是铁、锰、钴及镍中的任一种。
5. 一种制造粒子的方法,包括下述步骤:
制备第一水溶液,该第一水溶液包含氧化石墨烯和含 Li_3PO_4 的第一沉淀物;
制备包含氧化石墨烯和第一金属的第二水溶液;
混合所述第一水溶液和所述第二水溶液来获得包含第二沉淀物的混合溶液,该第二沉淀物包含第一粒子;以及
在加压气氛下对所述混合溶液进行加热处理,
其中,所述第一金属是铁、锰及镍中的任一种。
6. 如权利要求3至5中任一项所述的制造粒子的方法,其特征在于,还包括如下步骤:
混合所述第一水溶液和所述第二水溶液后添加纯水。
7. 如权利要求3至5中任一项所述的制造粒子的方法,其特征在于,还包括如下步骤:
在加压气氛下,对所述混合溶液进行加热处理,
其中,所述加压气氛是0.1 MPa到4.0 MPa的气氛。
8. 如权利要求4或5所述的制造粒子的方法,其特征在于,所述第一粒子具有30nm到250nm的大小。
9. 如权利要求1至5中任一项所述的制造粒子的方法,其特征在于,还包括如下步骤:
执行氮气鼓泡。

10. 如权利要求1、2、4和5中任一项所述的制造粒子的方法,其特征在于,还包括如下步骤:

执行所述第一粒子的干燥处理。

11. 如权利要求1、4和5中任一项所述的制造粒子的方法,其特征在于,所述第一粒子包含氧化石墨烯。

12. 如权利要求3至5中任一项所述的制造粒子的方法,其特征在于,还包括如下步骤:
根据大小来分离所述第二沉淀物。

锂离子电池用正极活性物质的制造方法

[0001] 本申请是申请日为2012年8月24日、申请号为201280041901.4、题为“锂离子电池用正极活性物质的制造方法”的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种蓄电装置用正极活性物质的制造方法及一种蓄电装置。

背景技术

[0003] 由于对环境问题的关心的提高,用于混合动力汽车用电源等的二次电池及双电层电容器等蓄电装置的开发日益深入。尤其是能量性能高的锂离子电池及锂离子电容器受到瞩目。小型而能够储蓄大容量的电力的锂二次电池已被搭载于移动电话或笔记本个人电脑等便携式信息终端,并实现了产品的小型化。

[0004] 二次电池及双电层电容器具有在正极与负极之间设置有电解质的结构。已知正极及负极都具有集电体及设置为接触于集电体的活性物质。例如,在锂离子电池中,将能够包藏及释放锂离子的化合物用作电极的活性物质,并将电解质设置于电极之间。

[0005] 已采用多种方式以提高锂离子电池的特性。例如,有对锂离子电池用正极活性物质的研讨。

[0006] 作为锂离子电池的正极活性物质,已知含有锂及氧的化合物等(参照专利文件1)。

[0007] 尤其是作为正极活性物质,磷酸铁锂(LiFePO_4)受到瞩目。磷酸铁锂有价廉的优点。将含有 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原的化合物用作正极活性物质的锂离子电池具有如下优点:呈现高电压(大约为3.5V);具有良好的循环特性;其理论容量大约为 170mAhg^{-1} ,因此与将钴酸锂(LiCoO_2)或镍酸锂(LiNiO_2)等化合物用作正极活性物质的锂离子电池相比能量密度更高;等。

[0008] 但是,当将磷酸铁锂用作锂离子电池的正极活性物质时,由于磷酸铁锂的锂扩散慢且电子导电性低,磷酸铁锂具有难以实现高输出的问题。为了通过增大磷酸铁锂与电解液的接触面积来获得高输出的锂离子电池,现已有通过使磷酸铁锂结晶微粒化来增大比表面积的方法的报告。

[0009] 例如,在非专利文件1中有如下报告:在氮气氛下利用水热法合成的磷酸铁锂结晶粒子的粒径大约为300nm至500nm。

[0010] [专利文件1]日本专利申请公开2008-257894号公报

[0011] [非专利文件1]Kuwahara et al.,“Hydrothermal synthesis of LiFePO_4 with small particle size and its electrochemical properties”,Journal of Electroceramics,2010,Vol.24,pp.69-75

发明内容

[0012] 本发明的目的之一在于制造一种具有大比表面积并包含含有锂及氧的化合物的正极活性物质。另外,本发明的另一个目的之一在于制造一种正极活性物质与电解液的接

触面积大的高输出锂离子电池。

[0013] 水溶液A、水溶液B及水溶液C中的至少一个包含氧化石墨烯,通过将水溶液A滴入水溶液C来制备包含沉淀物D的混合液E。通过将混合液E滴入水溶液B来制备包含沉淀物F的混合液G。在加压气氛下对混合液G进行加热处理来制备混合液H,并且对混合液H进行过滤。由此,获得含有锂及氧的化合物的粒子。注意,有时将含有锂及氧的化合物称为含有锂的氧化物。

[0014] 在此,水溶液A包含锂,水溶液B包含铁、锰、钴或镍,并且水溶液C包含磷酸。

[0015] 此外,优选对所获得的含有锂及氧的化合物的粒子进行洗涤处理来去除杂质,然后进行干燥处理。

[0016] 由于氧化石墨烯的作用,上述制造的含有锂及氧的化合物的粒子的粒径小。这是因为氧化石墨烯为薄膜状且氧化石墨烯在水中带负电荷的缘故。注意,含有锂及氧的化合物的粒子在水中带正电荷。

[0017] 由于带正电荷的含有锂及氧的化合物的粒子与带负电荷的氧化石墨烯在电性上彼此吸引,在该粒子接触氧化石墨烯的状态下发生含有锂及氧的化合物的粒子的结晶生长。由于氧化石墨烯具有阻止含有锂及氧的化合物的粒子的结晶生长的作用,因此含有锂及氧的化合物的粒子的粒径不容易增大。

[0018] 另外,通过对混合液H进行过滤而得到的残渣中除了目的物的含有锂及氧的化合物之外,还包含氧化石墨烯。可以通过洗涤处理或分离处理去除该氧化石墨烯,或者也可以残留该氧化石墨烯。

[0019] 通过使用氧化石墨烯及含有锂及氧的化合物,能够制造在含有锂及氧的化合物的粒子之间含有氧化石墨烯的正极活性物质层。根据氧浓度呈现导电性的氧化石墨烯具有导电助剂的功能。另外,氧化石墨烯也可以具有粘结剂的功能。也就是说,通过使用包含在残渣中的氧化石墨烯及含有锂及氧的化合物制造正极活性物质层,能够缩短制造工序,因此能够提高包含该正极活性物质层的正极的生产率。另外,能够提高使用该正极的锂离子电池的生产率。

[0020] 此外,也可以在正极活性物质层的制造工序中进行氧化石墨烯的还原处理。氧浓度低的氧化石墨烯或石墨烯具有高导电性并适合用作导电助剂。

[0021] 如上所述那样,当使用粒径小的用作正极活性物质的含有锂及氧的化合物的粒子来制造正极时,可以增大比表面积。因此,通过使用该正极,可以获得高输出的锂离子电池。

[0022] 另外,将包含在残渣中的氧化石墨烯用作正极活性物质层的导电助剂及/或粘结剂,能够提高锂离子电池的生产率。

[0023] 能够制造一种具有大比表面积并包含含有锂及氧的化合物的正极活性物质。另外,能够制造一种正极活性物质与电解液的接触面积大的高输出的锂离子电池。

附图说明

[0024] 图1是说明正极活性物质的制造方法的流程图;

[0025] 图2是说明正极的制造方法的流程图;

[0026] 图3是说明正极的制造方法的流程图;

[0027] 图4是说明锂离子电池的图;

- [0028] 图5A和5B是说明电子设备的应用例子的图；
[0029] 图6是说明电动汽车的应用例子的图；
[0030] 图7A和7B是说明负极的结构图；
[0031] 图8是示出磷酸铁锂的粒子的SEM图像。

具体实施方式

[0032] 下面将参照附图对本发明的实施方式进行详细说明。注意，本发明不限于以下的说明，所属技术领域的普通技术人员可以很容易地理解一个事实就是本发明的方式及详细内容可以被变换为各种形式。因此，本发明不应该被解释为仅限于以下所示的实施方式的记载内容中。注意，在参照附图对发明方式进行的说明中，通常使用同一附图标记表示不同附图中的相同组成。另外，有时使用相同的阴影图案表示类似的部分而不特别使用附图标记表示。

[0033] 注意，为方便起见，附加了第一、第二等序数词，而其并不表示工序顺序或叠层顺序。此外，本说明书中的序数不表示特定发明的事项的固有名称。

[0034] 实施方式1

[0035] 在本实施方式中，参照图1对本发明的一个方式的通过水热法制造锂离子电池的正极活性物质的方法进行说明。

[0036] 作为正极活性物质的例子，可以举出： LiFePO_4 、磷酸镍锂 (LiNiPO_4)、磷酸钴锂 (LiCoPO_4)、磷酸锰锂 (LiMnPO_4)、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 以及 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 。

[0037] 例如，对制造用作正极活性物质的 LiFePO_4 的情况进行说明。首先，以使用作原料的单水氢氧化锂 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氯化亚铁 (II) 四水合物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 及磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 的摩尔比为 2:1:1 的方式对其进行称量 (步骤 S101)。

[0038] 另外，也可以使用无水氢氧化锂 (LiOH)、碳酸锂 (Li_2CO_3)、氧化锂 (Li_2O)、硝酸锂 (LiNO_3)、磷酸二氢锂 (LiH_2PO_4)、醋酸锂 (CH_3COOLi)、磷酸锂 (Li_3PO_4) 等代替 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0039] 外，也可以使用七水硫酸亚铁 (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、八水磷酸亚铁 (II) ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、乙酸亚铁 (II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、草酸亚铁 (II) (FeC_2O_4)、硫酸亚铁 (II) (FeSO_4) 等代替 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

[0040] 此外，也可以使用磷酸氢二铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、磷酸 (H_3PO_4) 等代替 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。

[0041] 接着，将原料分别溶解于利用氮气氛围下的氮气鼓泡进行了脱气的水中。在此，将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的水溶液称为水溶液A，将 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液称为水溶液B，将 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的水溶液称为水溶液C。另外，将氧化石墨烯至少分散于水溶液A、水溶液B及水溶液C之一 (步骤 S102)。优选的是将氧化石墨烯分散于水溶液B及水溶液C中。例如，可以利用超声波处理将氧化石墨烯分散于水溶液中。

[0042] 另外，在本说明书中，石墨烯是指具有使离子通过的孔且具有 sp^2 键的碳分子的一个原子厚度的薄膜，或者 2 至 100 个一个原子厚度的薄膜的叠层体。该叠层体也称为多层石墨烯。

[0043] 另外，在氧化石墨烯中以羧基 ($-\text{COOH}$) 封端薄膜石墨烯的端的一部分。因此，在水溶液中，氢离子从羧基脱离，氧化石墨烯本身带负电荷。另外，也可以使用氧化石墨烯代替氧化石墨烯。

[0044] 接着,将水溶液A滴入水溶液C中,来制备包含沉淀物D的混合液E(步骤S103)。在此,沉淀物D是 Li_3PO_4 。

[0045] 接着,将水溶液E滴入水溶液B中,来制备包含沉淀物F的混合液G(步骤S104)。在此,沉淀物F是 LiFePO_4 的前驱体。

[0046] 接着,在0.1MPa以上且4.0MPa以下的加压气氛下以 100°C 以上且 250°C 以下的温度对混合液G进行1小时以上且24小时以下的加热处理,来制备包含作为反应产物的含有锂及氧的化合物的混合液H(步骤S105)。在此,含有锂及氧的化合物是 LiFePO_4 。

[0047] 接着,对混合液H进行过滤,获得为残渣的氧化石墨烯及含有锂及氧的化合物(步骤S106)。

[0048] 接着,对残渣进行洗涤处理及干燥处理(步骤S107)。这里,作为洗涤处理,例如可以使用流动的纯水进行洗涤10次左右。另外,作为干燥处理,例如可以在 $3.3 \times 10^3 \text{Pa}$ 的减压气氛下以 50°C 的温度对经过洗涤处理的残渣进行24小时的干燥处理。

[0049] 在此,氧化石墨烯不与含有锂及氧的化合物发生反应。但是,由于氧化石墨烯呈薄膜状并在水中带负电荷,因此氧化石墨烯吸引在水中带正电荷的含有锂及氧的化合物。由于含有锂及氧的化合物的结晶生长在含有锂及氧的化合物与氧化石墨烯接触的状态下发生,因此含有锂及氧的化合物的结晶生长被阻碍。结果可以使获得的含有锂及氧的化合物的粒子的粒径小。具体而言,能够获得粒径为30nm以上且400nm以下,优选为30nm以上且250nm以下的含有锂及氧的化合物的粒子。

[0050] 可以利用膜滤器(membrane filter)等过滤器按大小使所获得的含有锂及氧的化合物分离。

[0051] 如此,通过采用包含氧化石墨烯的水溶液,能够制造粒径小的含有锂及氧的化合物的粒子。

[0052] 另外,在获得含有锂及氧的化合物的粒子之后,既可以去除氧化石墨烯,也可以不去除氧化石墨烯。

[0053] 通过使用上述获得的粒径小的含有锂及氧的化合物的粒子,能够制造比表面积大的正极活性物质。

[0054] 另外,当将本实施方式所示的粒径小的含有锂及氧的化合物的粒子用作正极活性物质时,能够制造正极活性物质与电解液的接触面积大的高输出的锂离子电池。

[0055] 另外,虽然在本实施方式中对作为含有锂及氧的化合物制造 LiFePO_4 的情况进行了说明,但是本发明不局限于此。例如,本发明还可以应用于作为含有锂及氧的化合物制造 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 或 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 。

[0056] 具体而言,在制造 LiNiPO_4 的情况下,作为原料可以使用 Li_2CO_3 、 NiO 及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。另外,在制造 LiCoPO_4 的情况下,作为原料可以使用 Li_2CO_3 、 CoO 及 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 。另外,在制造 LiMnPO_4 的情况下,作为原料可以使用 Li_2CO_3 、 MnCO_3 及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。另外,在制造 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的情况下,作为原料可以使用 Li_2SiO_3 、 $\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。另外,在制造 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的情况下,作为原料可以使用 Li_2SiO_3 、 MnC_2O_4 。在此所示的正极活性物质的原料只是例子而已,本发明不局限于上述原料。

[0057] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而使用。

[0058] 实施方式2

[0059] 在本实施方式中,将参照图2对使用在实施方式1中制造的含有锂及氧的化合物制造锂离子电池的正极的方法进行说明。

[0060] 首先,对用作正极活性物质的含有锂及氧的化合物、导电助剂及粘结剂进行称量(步骤S201)。例如,可以使正极活性物质、导电助剂、粘结剂的比例分别为80wt%至96wt%、2wt%至10wt%、2wt%至10wt%的范围内。

[0061] 作为导电助剂,例如可以使用:石墨烯、氧化石墨烯、石墨、碳纤维、碳黑、乙炔黑、VGCF(注册商标)等碳类导电助剂;铜、镍、铝或银等金属;或者它们的混合物的粉末或纤维等。作为粘结剂,可以使用多糖、热塑性树脂、具有橡胶弹性的聚合物等。例如,其包括石墨烯、氧化石墨烯、淀粉、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、再生纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、三元乙丙橡胶(EPDM:ethylene-propylene-diene monomer)、磺化EPDM、丁苯橡胶、顺丁橡胶、氟橡胶及聚氧化乙烯。

[0062] 接着,将称量后的正极活性物质、导电助剂及粘结剂混合于溶剂中,制备浆料(步骤S202)。在此,作为溶剂可以使用N-甲基-2-吡咯烷酮、乳酸酯等。

[0063] 接着,将浆料涂敷于集电体上(步骤S203)。在此,作为集电体可以使用铝或不锈钢等导电性高的金属。

[0064] 接着,通过进行干燥处理使溶剂从浆料挥发,由此形成正极活性物质层。另外,制造包括正极活性物质层及集电体的正极(步骤S204)。在此,可以在减压气氛下以130℃的温度进行1小时的干燥处理。

[0065] 这里,石墨烯及氧化石墨烯兼用作导电助剂及粘结剂。因此,在使石墨烯或氧化石墨烯兼用作导电助剂及粘结剂的情况下,可以增高正极活性物质层中的正极活性物质的比率。其结果,能够增加锂离子电池的每单位体积的充放电容量。

[0066] 利用上述方法可以制造出锂离子电池的正极。

[0067] 通过使用上述制造的正极,由于正极所包含的正极活性物质的粒子的粒径小,因此能够增大正极活性物质与电解液的接触面积。由此,可以制造高输出的锂离子电池。

[0068] 实施方式3

[0069] 在本实施方式中,参照图3对利用实施方式1中制造的包含含有锂及氧的化合物及氧化石墨烯的残渣制造正极的方法进行说明。

[0070] 如实施方式2所示,石墨烯及氧化石墨烯兼用作正极活性物质层的导电助剂及粘结剂。因此,通过利用实施方式1所示的包含用作正极活性物质的含有锂及氧的化合物及氧化石墨烯的残渣,可以在不另行准备导电助剂及/或粘结剂的情况下制造正极活性物质层。

[0071] 具体而言,首先,制备将用作正极活性物质的含有锂及氧的化合物和氧化石墨烯混合而成的浆料(步骤S301)。在此,当利用包含在残渣中的氧化石墨烯不能获得充分的导电性等等的情况下,也可以混合比实施方式2所示的分量少的导电助剂及/或粘结剂。

[0072] 接着,将浆料涂敷于集电体上(步骤S302)。

[0073] 接着,通过进行干燥处理使溶剂从浆料挥发,由此形成正极活性物质层。另外,制造包含正极活性物质层及集电体的正极(步骤S303)。

[0074] 通过上述方法,可以在不另行准备导电助剂及/或粘结剂的情况下制造锂离子电池的正极。因此,能够缩减从制造正极活性物质到制造正极的步骤数,由此可以提高正极的

生产率。另外,能够提高含有该正极的锂离子电池的生产率。

[0075] 尽管在本实施方式中示出了将氧化石墨烯用作导电助剂及/或粘结剂的例子,但是本发明不局限于此。例如,可以将通过使氧化石墨烯还原而得到的氧浓度低的氧化石墨烯或石墨烯用作导电助剂及/或粘结剂。可以在步骤S301之前或步骤S303之后还原氧化石墨烯。氧浓度低的氧化石墨烯或石墨烯的导电率高,即便是少量的氧浓度低的氧化石墨烯或石墨烯也能够充分发挥导电助剂的作用。

[0076] 通过使用上述制造的正极,由于正极所包含的正极活性物质的粒子的粒径小,因此能够增大正极活性物质与电解液的接触面积。由此,可以制造高输出的锂离子电池。

[0077] 实施方式4

[0078] 在本实施方式中,对使用实施方式2或实施方式3所示的正极制造作为蓄电装置的锂离子电池的例子进行说明。图4示出锂离子电池的图示结构。

[0079] 在图4所示的锂离子电池中,正极402、负极407及隔板410设置在将组件与外部隔离的框体420中,并且在框体420中填充有电解液411。另外,隔板410设置在正极402与负极407之间。

[0080] 以与正极集电体400接触的方式形成正极活性物质层401。在此,将正极活性物质层401和形成有正极活性物质层401的正极集电体400总称为正极402。

[0081] 另一方面,以与负极集电体405接触的方式形成负极活性物质层406。在此,将负极活性物质层406和形成有负极活性物质层406的负极集电体405总称为负极407。

[0082] 第一电极421与正极集电体400连接,第二电极422与负极集电体405连接,并且通过第一电极421及第二电极422进行充电和放电。

[0083] 此外,虽然在此示出在正极活性物质层401与隔板410之间以及在负极活性物质层406与隔板410之间分别存在一定间隙,但是不局限于该结构,正极活性物质层401可以与隔板410接触,并且负极活性物质层406可以与隔板410接触。此外,也可以将隔板410设置于正极402与负极407之间而将锂离子电池卷成圆柱形。

[0084] 正极集电体400可以采用与实施方式2及实施方式3所示的集电体相似的结构。

[0085] 正极402的结构可以参照实施方式1至实施方式3。具体而言,正极402是通过如下方法在正极集电体400上形成正极活性物质层401而制造的,即:将实施方式2或实施方式3所示的包含正极活性物质的浆料滴落并利用浇铸法将其扩展成很薄,然后使用辊压机进行压延,以使其厚度均匀,然后进行减压干燥(10Pa以下)或加热干燥(以70℃至280℃,优选为90℃至170℃)。正极活性物质层401的厚度为不发生裂缝或脱离(分离)的厚度,具体来说,可以为20μm以上且100μm以下。

[0086] 作为负极集电体405,可以使用铜、不锈钢、铁、镍等导电性高的金属等。

[0087] 作为负极活性物质层406,使用锂、铝、石墨、硅、锗等。可以通过涂敷法、溅射法、蒸镀法等,在负极集电体405上形成负极活性物质层406。各种材料可以单独地用作负极活性物质层406。锗、硅、锂、铝的在理论上的锂离子包藏容量(occlusion capacity)比石墨大。当锂离子包藏容量大时,即使在小面积中也能够得到充分的充放电容量。但是,由于锂离子的包藏而硅的体积增加到原来体积的4倍左右并由于锂离子的释放而硅的体积回到原来的体积,因此锂离子电池的充放电可能使硅本身变得易损或发生爆炸。因此,优选采用考虑到体积变化的结构。

[0088] 另外,作为负极407也可以采用图7A或图7B所示的负极1100a或负极1100b。

[0089] 负极活性物质1108包含:具有包括区域1107a及区域1107b的多个晶须的负极活性物质;覆盖具有多个晶须的负极活性物质的导电层1113。此外,在本说明书中,具有多个晶须的负极活性物质是指包括如区域1107a那样平坦的区域及如区域1107b那样从区域1107a突出的像晶须(或像绳子或纤维)的区域。另外,为了明确地示出负极活性物质1108具有分别为负极活性物质的突出区域的多个晶须,如图7A及7B那样,将具有区域1107a及区域1107b的负极活性物质记载为具有多个晶须的负极活性物质。例如,作为导电层1113也可以使用石墨烯或氧化石墨烯。

[0090] 区域1107a以与导电层1103接触的方式设置,并且区域1107b从区域1107a突出并无规则地设置。因此,负极活性物质1108具有沿着具有多个晶须的负极活性物质的形状的微细的表面结构。

[0091] 另外,通过与负极活性物质1108(尤其是具有多个晶须的负极活性物质)发生反应可以在导电层1103的表层的一部分或整个表层体上设置混合层1105。另外,由于混合层1105具有导电性而可用作导电层。当混合层1105形成于导电层1103的表层的一部分上时,混合层1105及导电层1103的一部分设置于具有多个晶须的负极活性物质(尤其是区域1107a)下(未图示)。当混合层1105形成于整个导电层1103的表层上时,混合层1105设置于具有多个晶须的负极活性物质(尤其是区域1107a)下(参照图7A及7B)。

[0092] 另外,区域1107a与区域1107b之间的界面不清楚。因此,将与衬底1101或导电层1103的表面平行的具有多个晶须的负极活性物质的表面的最低表面称为区域1107a与区域1107b之间的界面。

[0093] 在负极活性物质1108中,具有多个晶须的负极活性物质优选包含具有晶体结构的芯1109及具有非晶结构的外壳1111。具有非晶结构的外壳1111对起因于锂离子的包藏及释放而发生的体积变化具有较强的抗性。另外,具有晶体结构的芯1109具有高导电性并具有单位质量的锂离子的高速包藏及释放的特征。因此,通过使用包括具有包含芯1109及外壳1111的多个晶须的负极活性物质的负极1100a或负极1100b,可以实现高速充放电并可以制造具有极好的充放电容量及循环特性的锂离子电池。

[0094] 此外,芯1109不局限于如芯1109b那样的接触于导电层1103的芯,也可以为如芯1109c那样的从附图的前方向后方延伸的芯或者如芯1109a那样的局部存在的芯。也就是说,将芯1109a、芯1109b及芯1109c总称为芯1109。此外,将外壳1111a、外壳1111b及外壳1111c总称为外壳1111。

[0095] 区域1107b中的负极活性物质的多个晶须可以为柱状、锥状或针状。另外,负极活性物质的多个晶须也可以弯曲。再者,负极活性物质的多个晶须的可以有圆端。

[0096] 此外,区域1107b中的负极活性物质的多个晶须可以具有不同的纵向方向。当负极活性物质的多个晶须具有不同的纵向方向时,在图7A及7B中示出了负极活性物质的多个晶须的纵截面形状(包括芯1109b和外壳1111b的部分的截面形状)以及负极活性物质的多个晶须的横截面形状(包括芯1109c及外壳1111c的部分的截面形状)。根据位置,在负极活性物质的多个晶须的横截面中,有时在负极活性物质的多个晶须中观察到(观察不到)芯1109。此外,当负极活性物质的多个晶须为圆柱状或圆锥状时负极活性物质的多个晶须的横截面为圆形,而当负极活性物质的多个晶须为棱柱状或棱锥状时负极活性物质的多个晶

须的横截面为多角形。优选负极活性物质的多个晶须的纵向方向不一致,此时负极活性物质的一个晶须可能与其它的负极活性物质的晶须缠在一起,因此负极活性物质的多个晶须不容易发生脱离(或分离)。

[0097] 这里,将负极活性物质的多个晶须的每一个从区域1107a延伸的方向称为纵向方向,并将沿着纵向方向切断的截面形状称为纵截面形状。另外,将沿着垂直或大致垂直于多个晶须的纵向方向的表面切断的负极活性物质的多个晶须的截面形状称为横截面形状。

[0098] 横截面中的芯1109的最大直径可以为 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $3\mu\text{m}$ 以下,优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $2\mu\text{m}$ 以下。

[0099] 另外,对芯1109的长度没有特别的限制,可以为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $1000\mu\text{m}$ 以下,优选为 $2.5\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0100] 在区域1107b中,横截面中的负极活性物质的多个晶须的最大直径为 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下,优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下。另外,该负极活性物质的多个晶须的长度为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $1000\mu\text{m}$ 以下,优选为 $6\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下。

[0101] 此外,芯1109及外壳1111的“长度”是指在沿着经过负极活性物质的多个晶须的顶点(或顶面)中心的轴的方向上的芯1109或外壳1111的顶点与区域1107a之间的距离。

[0102] 另外,具有多个晶须的负极活性物质的结构不局限于上述结构,可以使整个区域1107a及区域1107b具有晶体结构,也可以使整个区域1107a及区域1107b具有非晶结构。

[0103] 在图7A所示的负极1100a中,区域1107a的一部分(导电层1103与芯1109接触的区域之外的区域)与外壳1111同样具有非晶结构。此外,区域1107a也可以包括晶体结构。此外,区域1107a也可以包括构成导电层1103及混合层1105中的一方或双方的元素中的一种或多种。

[0104] 另外,在图7B所示的负极1100b中,区域1107a的接触于导电层1103的一侧的区域与芯1109同样具有晶体结构。此外,区域1107a也可以包括非晶结构。此外,区域1107a可以包含构成导电层1103及混合层1105中的一方或双方的元素中的一种或多种。

[0105] 例如,与负极1100b相比,负极1100a中的导电层1103与区域1107a之间的黏附性更高。这是因为非晶结构更适合于形成有区域1107a的导电层1103的表面。也就是说,非晶结构更易于与导电层1103的表面整合。此外,非晶结构对起因于锂离子的包藏及释放的体积变化具有较强的抗性,因此能够防止负极1100a(尤其是具有多个晶须的负极活性物质)因反复充放电而发生脱离,从而能够制造具有良好的循环特性的锂离子电池。

[0106] 此外,与负极1100a相比,负极1100b中的具有优良的导电性的晶体结构与导电层1103更广范围地接触。因此,负极1100b整体的导电性高。因此能够制造能够高速进行充放电并具有高充放电容量的锂离子电池。

[0107] 可以利用LPCVD(Low Pressure Chemical Vapor Deposition:低压化学汽相沉积)法形成具有多个晶须的负极活性物质。在此,在高于 400°C 且LPCVD装置、衬底1101及导电层1103能承受的温度以下,优选为 500°C 以上且低于 580°C 的温度下形成具有多个晶须的负极活性物质。

[0108] 另外,当形成具有多个晶须的负极活性物质时,作为原料气体使用包含硅的沉积气体。具体而言,作为包含硅的沉积气体,可以使用 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiF_4 、 SiCl_4 及 Si_2Cl_6 等。另外,原料气体中也可以含有如氦、氖、氩、氙等稀有气体以及氢中的一种或多种。

[0109] 作为电解质,可以使用电解质处于液态的电解液或电解质处于固态的固体电解质。电解液包含锂离子并具有导电功能。

[0110] 电解液411例如包含溶剂和溶解于该溶剂中的锂盐。作为锂盐可举出LiCl、LiF、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiPF₆及Li(C₂F₅SO₂)₂N等。

[0111] 作为电解液411的溶剂,例如可以举出:环状碳酸酯类(如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯(BC:butylene carbonate)以及碳酸亚乙烯酯(VC)等);无环碳酸酯类(如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸甲异丁酯(isobutyl methyl carbonate)以及碳酸二丙酯(DPC)等);脂肪族羧酸酯类(如甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯及丙酸乙酯等);无环醚类(如γ-丁内酯等的γ-内酯类、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷(DEE)及二乙氧基甲烷(EME:ethoxymethoxy ethane)等);环状醚类(如四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等);环状砜类(如环丁砜等)、烷基磷酸酯类(如二甲基亚砜、1,3-二氧戊环等、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯以及磷酸三辛酯等);及其氟化物。可以将上述物质中的一种用作电解液411的溶剂,也可以将其混合来用作电解液411的溶剂。

[0112] 作为隔板410,可以使用纸、无纺布、玻璃纤维或者如尼龙(聚酰胺)、维纶(Vinylon:聚乙烯醇纤维)、聚酯、丙烯酸、聚烯烃、聚氨酯等合成纤维等。注意,隔板410不溶解于上述电解液411。

[0113] 作为隔板410的更具体的例子可以使用下述物质中的一种或其组合:氟类聚合物、如聚环氧乙烷及聚环氧丙烷等聚醚、如聚乙烯及聚丙烯等聚烯烃、聚丙烯腈、聚偏二氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯腈、聚醋酸乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯亚胺、聚丁二烯、聚苯乙烯、聚异戊二烯以及聚氨酯类的高分子化合物及其衍生物;纤维素;纸;以及无纺布。

[0114] 当进行上述锂离子电池的充电时,正极端子与第一电极421连接,而负极端子与第二电极422连接。电子通过第一电极421从正极402被取走,并通过第二电极422转移到负极407。此外,锂离子从正极402的正极活性物质层401中的正极活性物质洗提,通过隔板410到达负极407并进入负极活性物质层406中的负极活性物质中。锂离子和电子在该区域中结合并被包藏于负极活性物质层406中。同时,在正极活性物质层401中,电子从正极活性物质中释放到外部,包含于正极活性物质中的过渡金属(铁、锰、钴及镍等)发生氧化反应。

[0115] 当锂离子电池进行放电时,在负极407中,负极活性物质层406释放锂离子,并且电子转移到第二电极422。锂离子穿过隔板410到达正极活性物质层401并进入正极活性物质层401中的正极活性物质中。这时,来自负极407的电子也到达正极402,包含于正极活性物质中的过渡金属发生还原反应。

[0116] 通过使用实施方式2或实施方式3所说明的正极,能够制造高输出的锂离子电池。

[0117] 另外,当将石墨烯或氧化石墨烯用作正极活性物质层的导电助剂时,可以减少用来提高导电性所需的导电助剂的量,由此可以缩小正极活性物质层的体积,从而能够制造容易进行锂离子的包藏及释放的正极。

[0118] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合而使用。

[0119] 实施方式5

[0120] 在本实施方式中,对实施方式4所说明的锂离子电池的应用例子进行说明。

[0121] 可以将实施方式4所说明的锂离子电池用于如数码相机及数码摄像机等影像拍摄装置、数码相框、便携式信息终端(也称为移动电话、移动电话装置及平板电脑等)、便携式游戏机以及声音再现装置等电子设备。此外,可以将锂离子电池用于电动汽车、混合动力汽车、列车车辆、维修车、手推车、轮椅或自行车等电力牵引车辆。

[0122] 图5A示出便携式信息终端的一个例子。在便携式信息终端510中,显示部512安装于框体511中。框体511设置有操作按钮513、操作按钮517、外部连接端口514、扬声器515及麦克风516等。

[0123] 图5B示出与便携式信息终端510不同的便携式信息终端。便携式信息终端530包括第一框体531及第二框体533,并且这两个框体由轴部532连为一体。第一框体531及第二框体533可以以轴部532为轴进行开和关。第一框体531安装有第一显示部535,第二框体533安装有第二显示部537。另外,第一显示部535及/或第二显示部537也可以为触控面板。另外,第二框体533设置有操作按钮539、电源开关543及扬声器541等。

[0124] 图6示出电动汽车的一个例子。电动汽车550安装有锂离子电池551。锂离子电池551的电力输出由控制电路553控制,电力被供给到驱动装置557。控制电路553由计算机555控制。

[0125] 驱动装置557具有电动机(直流电动机或交流电动机),如果需要也可以安装有内燃机,当安装有内燃机时,组合内燃机与电动机。计算机555根据电动汽车550的驾驶员的命令(如加速或停止等)的信息或者驾驶环境(如上坡或下坡等)的信息对控制电路553输出控制信号。控制电路553根据计算机555的控制信号调整从锂离子电池551供给的电来控制驱动装置557的输出。当安装有交流电动机时,还安装有将直流转换为交流的转换器。

[0126] 可以从外部供给电力来对锂离子电池551进行充电。

[0127] 另外,当电力牵引车辆为列车车辆时,可以从架空电缆或导电轨供给电力来对列车车辆进行充电。

[0128] 实施例1

[0129] 在本实施例中,将对制造用作正极活性物质的粒径小的 LiFePO_4 的例子进行说明。

[0130] 首先,以摩尔比为2:1:1的方式称量用作原料的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。在此,以相对于100ml的水Fe为0.2M的方式称量原料。

[0131] 接着,将原料分别溶解于利用氮气氛下的氮气鼓泡进行了脱气的水中。在此,将30ml的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液称为水溶液A,将30ml的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液称为水溶液B,将30ml的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 水溶液称为水溶液C。另外,对水溶液B添加30mg的氧化石墨烯的粉末。另外,对水溶液C添加60mg的氧化石墨烯粉末。然后,通过超声波处理将氧化石墨烯分散于水溶液B及水溶液C中。

[0132] 接着,将水溶液A滴入水溶液C中,由此获得包含作为沉淀物的 Li_3PO_4 的混合液。

[0133] 接着,将获得的混合液滴入水溶液B,由此获得包含作为沉淀物的 LiFePO_4 的前驱体的混合液。接着,利用氮气鼓泡使获得的混合液脱气,并且将与此类似地利用氮气鼓泡进行了脱气的10ml纯水添加到混合液中,来形成100ml的混合液。

[0134] 接着,在0.4MPa的加压气氛下,以150℃的温度对所获得的混合液进行15小时的加热处理,由此获得包含作为反应产物的 LiFePO_4 的混合液。

[0135] 接着,对所获得的混合液进行过滤获得 LiFePO_4 。

[0136] 接着,使用流动纯水对 LiFePO_4 进行10次洗涤,并在 $3.3 \times 10^3 \text{Pa}$ 的减压气氛下以50℃的温度进行干燥24小时。

[0137] 使用扫描电子显微镜(SEM:Scanning Electron Microscope)对通过上述方法获得的 LiFePO_4 进行观察(参照图8)。其结果,得到尺寸约为(50nm至200nm,50nm至200nm,50nm至400nm)的 LiFePO_4 的大致矩形的固体晶粒。

[0138] 由此可知通过本实施例所示的方法可以得到粒径小的 LiFePO_4 。

[0139] 符号说明

[0140] S101:步骤;S102:步骤;S103:步骤;S104:步骤;S105:步骤;S106:步骤;S107:步骤;S201:步骤;S202:步骤;S203:步骤;S204:步骤;S301:步骤;S302:步骤;S303:步骤;400:正极集电体;401:正极活性物质层;402:正极;405:正极集电体;406:负极活性物质层;407:负极;410:隔板;411:电解液;420:框体;421:第一电极;422:第二电极;510:便携式信息终端;511:框体;512:显示部;513:操作按钮;514:外部连接端口;515:扬声器;516:麦克风;517:操作按钮;530:便携式信息终端;531:第一框体;532:轴部;533:第二框体;535:第一显示部;537:第二显示部;539:操作按钮;541:扬声器;543:电源开关;550:电动汽车;551:锂离子电池;553:控制电路;555:计算机;557:驱动装置;1100a:负极;1100b:负极;1101:衬底;1103:导电层;1105:混合层;1107a:区域;1107b:区域;1108:负极活性物质;1109:芯;1109a:芯;1109b:芯;1109c:芯;1111:外壳;1111a:外壳;1111b:外壳;1111c:外壳;1113:导电层。

[0141] 本申请基于2011年8月29日提交到日本专利局的日本专利申请No.2011-186340,通过引用将其完整内容并入在此。

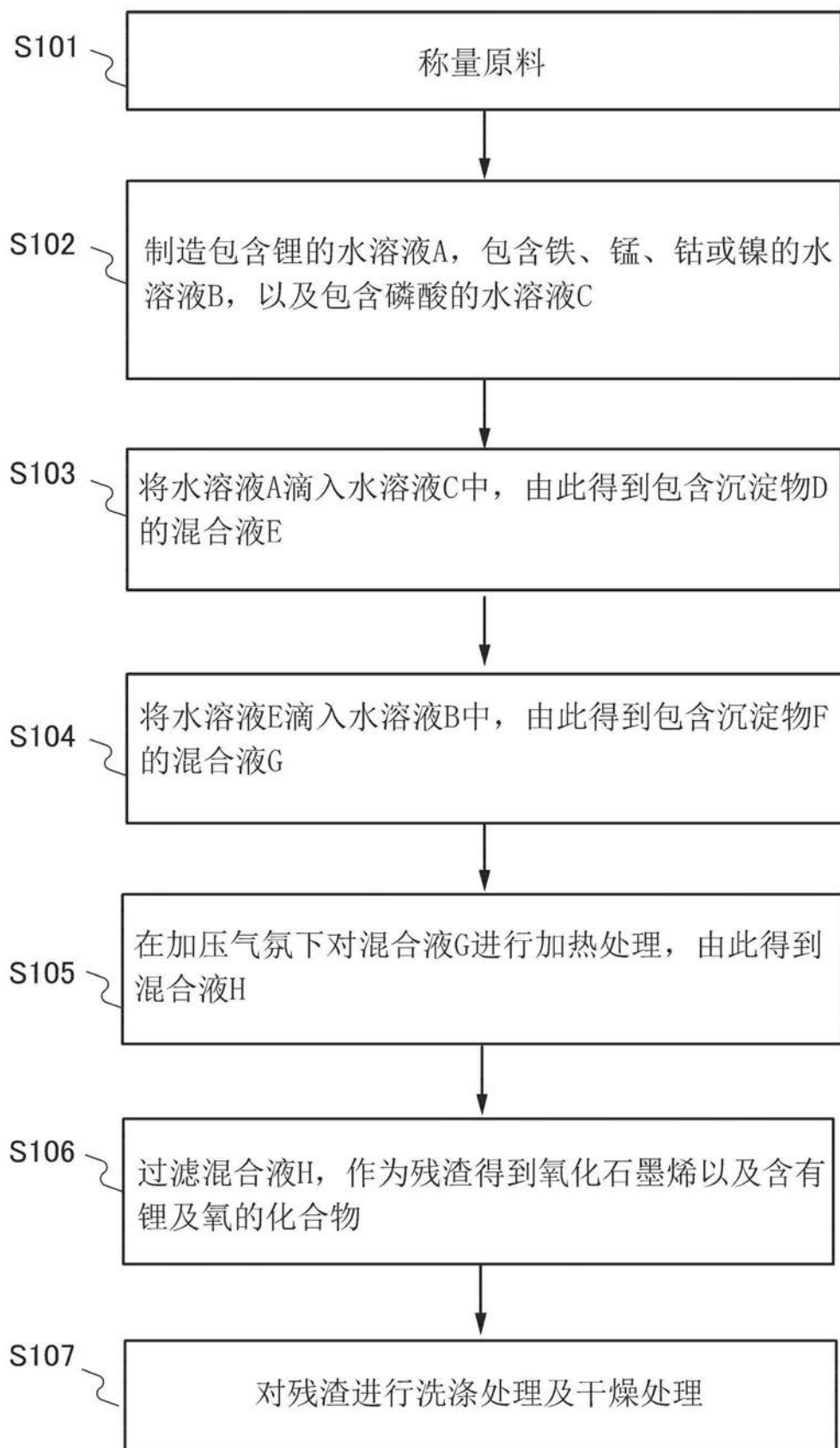


图1

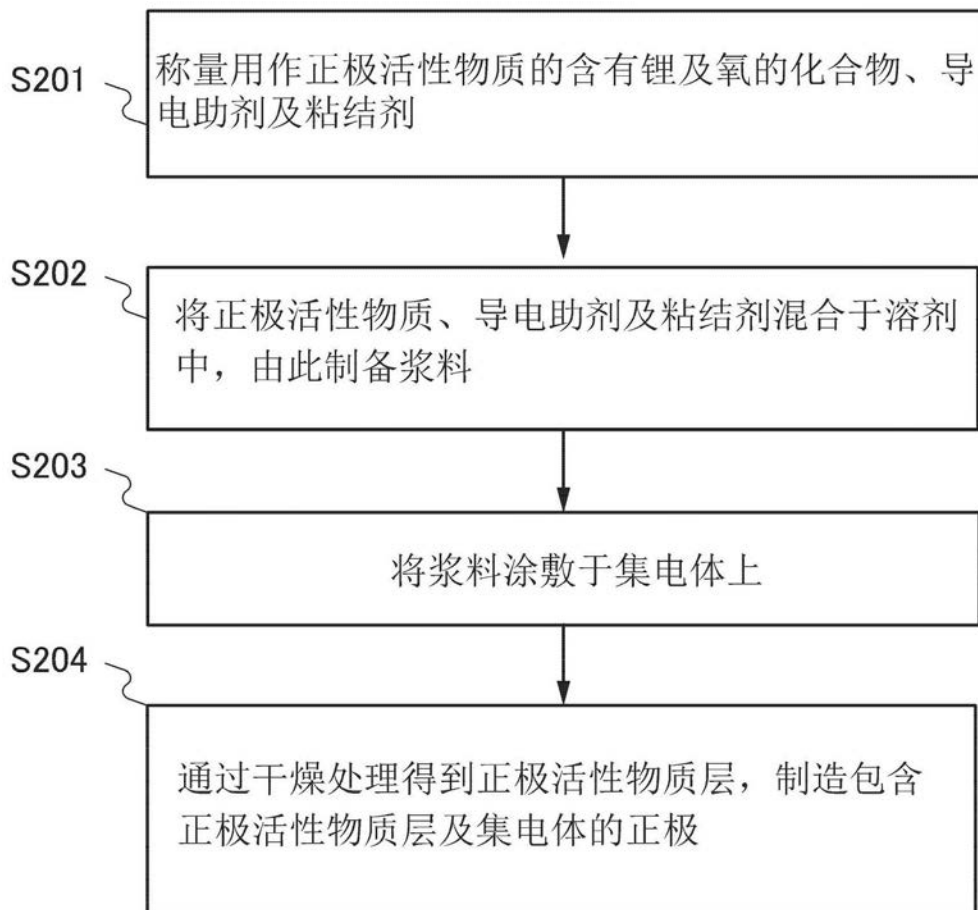


图2

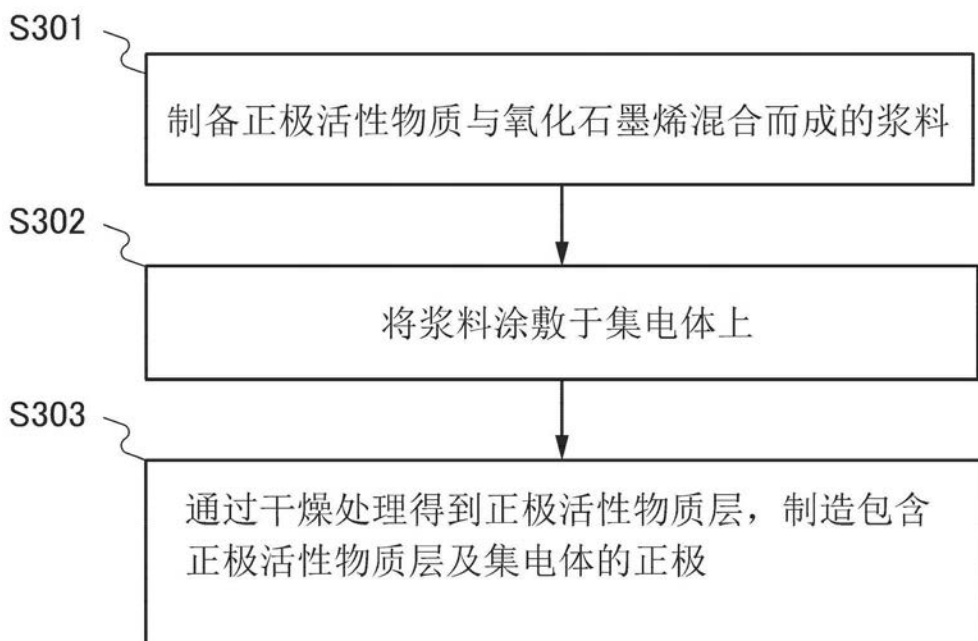


图3

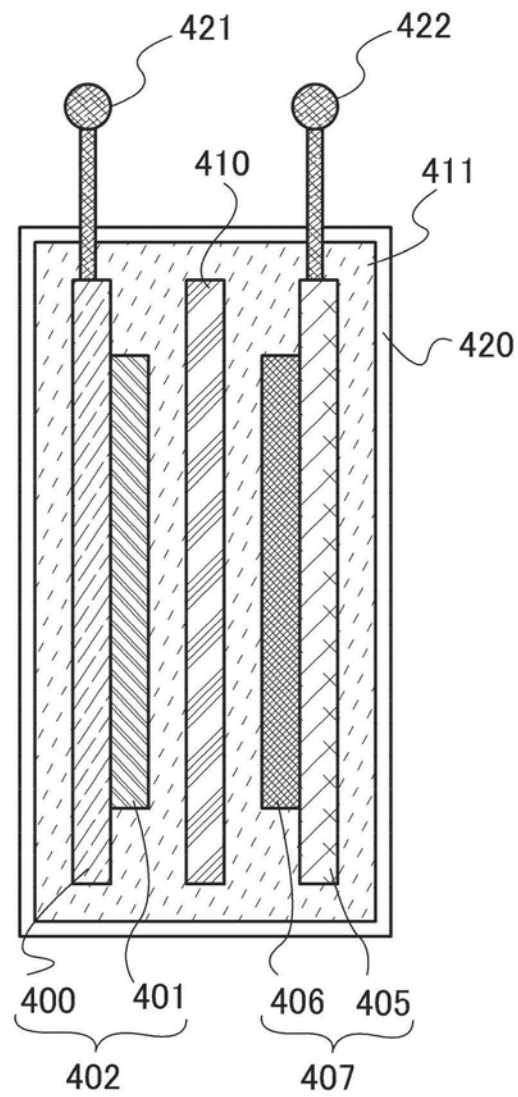


图4

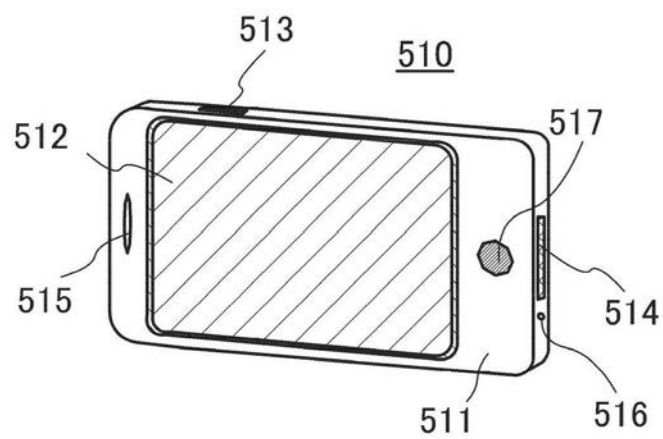


图5A

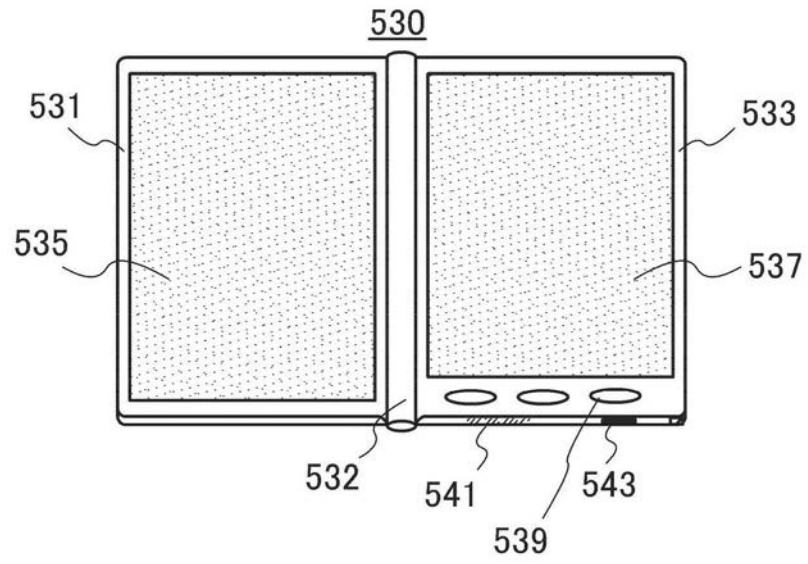


图5B

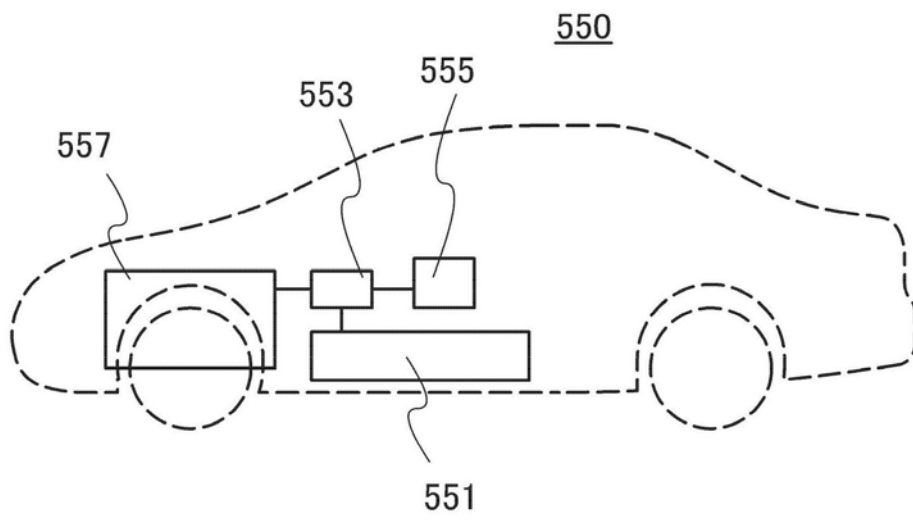


图6

1100a

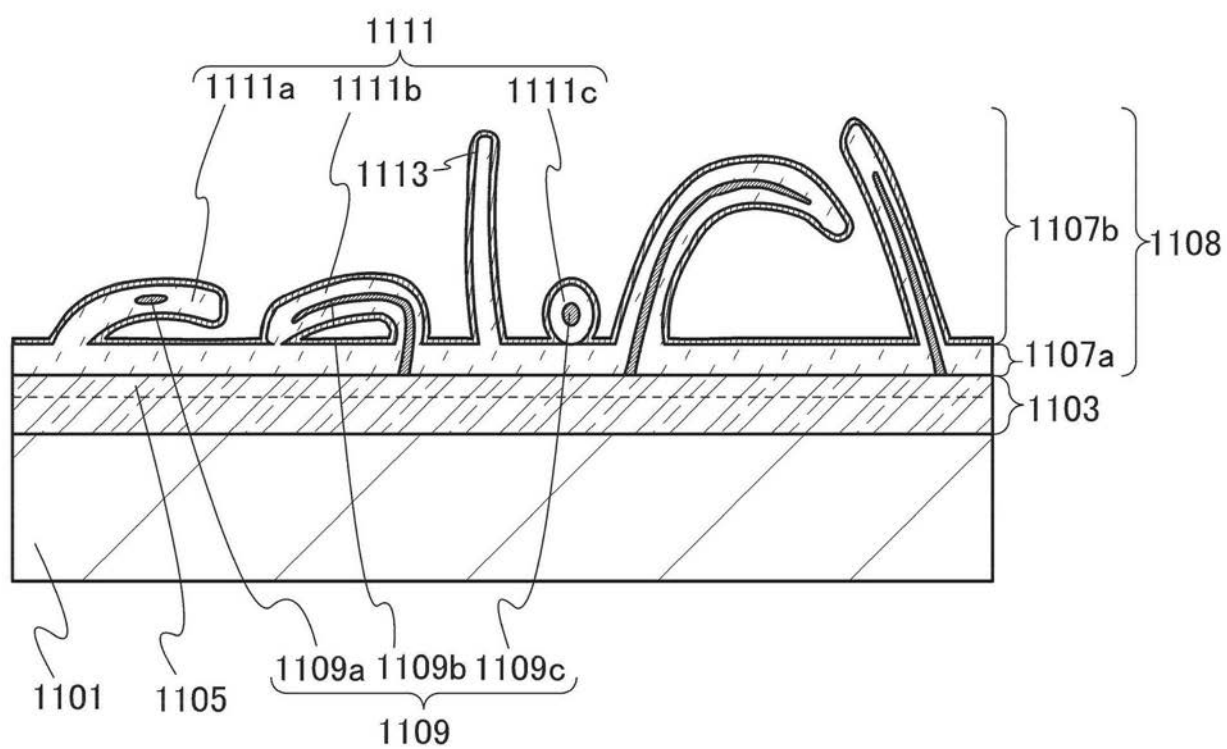


图7A

1100b

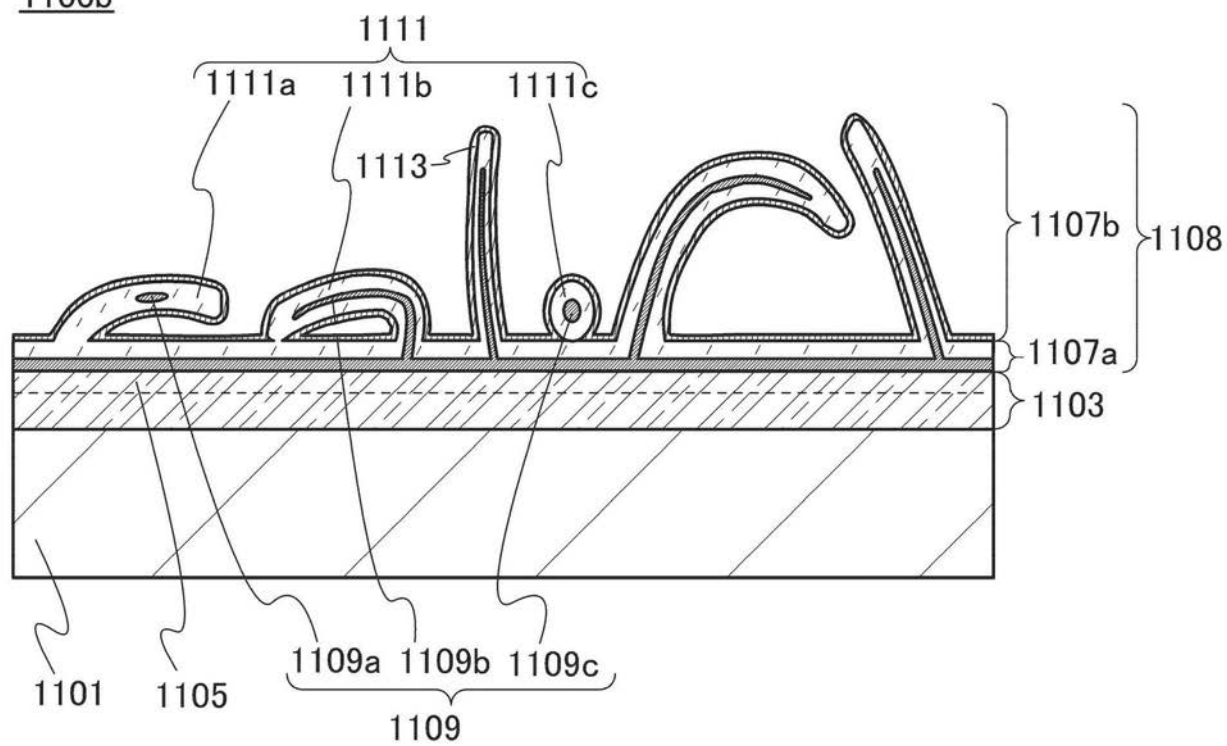


图7B

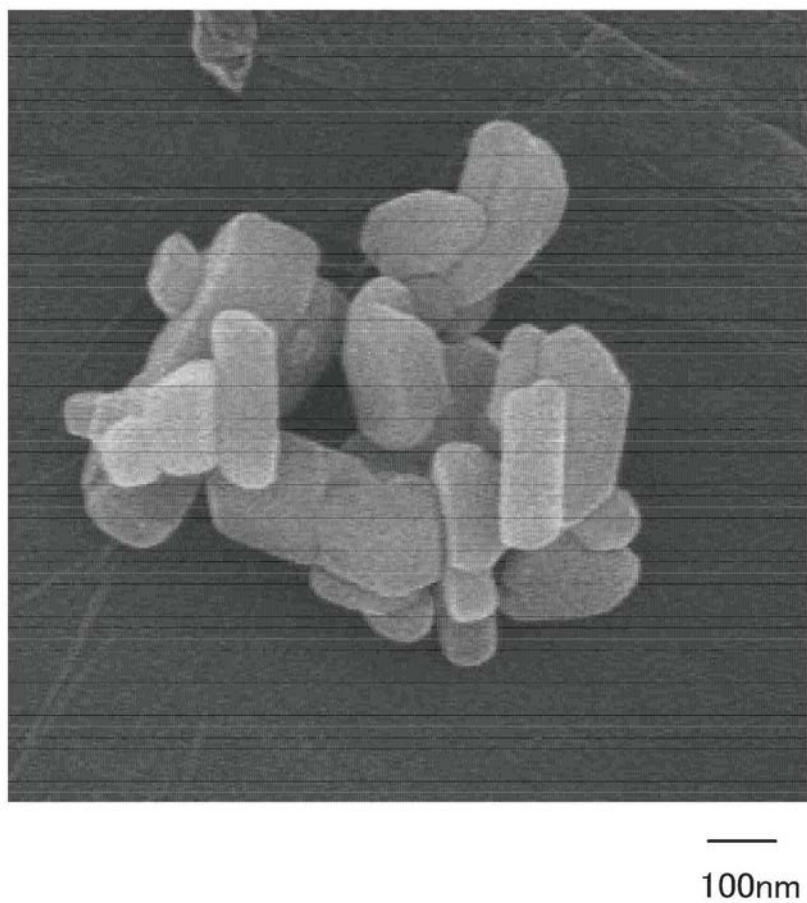


图8