



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105939968 B

(45)授权公告日 2018.08.31

(21)申请号 201580005937.0

(22)申请日 2015.02.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105939968 A

(43)申请公布日 2016.09.14

(30)优先权数据

2014-040958 2014.03.03 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.07.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/055452 2015.02.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/133348 JA 2015.09.11

(73)专利权人 JX金属株式会社

地址 日本东京

专利权人 学校法人东京理科大学

(72)发明人 薮内直明 驹场慎一 梶谷芳男

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事务
所(普通合伙) 11201

代理人 宋融冰

(51)Int.Cl.

C01G 53/00(2006.01)

C01G 45/00(2006.01)

H01M 4/485(2006.01)

H01M 4/505(2006.01)

H01M 4/525(2006.01)

(56)对比文件

CN 102306779 A, 2012.01.04, 权利要求1、
说明书第[0001]-[0033]段以及附图1-5.

US 6346348 B1, 2002.02.12, 全文.

CN 1607687 A, 2005.04.20, 全文.

CN 1983680 A, 2007.06.20, 全文.

US 2010/0143803 A1, 2010.06.10, 全文.

CN 102339980 A, 2012.02.01, 全文.

审查员 何云龙

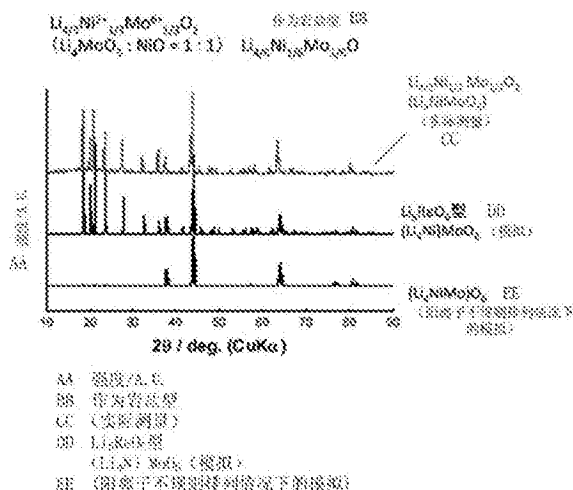
权利要求书1页 说明书10页 附图7页

(54)发明名称

锂复合氧化物

(57)摘要

提供一种含有钼的新的锂复合氧化物。一种复合氧化物由下述组成式表示： $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mo}_z\text{O}$ ，式中，M为选自Mn、Ru、Sn、Mg、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu及Zn组成的群中的1种或2种以上，x在0.60~0.75范围内，y在0.15~0.25范围内，z在0.075~0.20范围内。



1. 一种复合氧化物,由如下组成式表示:



式中,M选自Mn、Ru、Sn、Mg、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Cu及Zn组成的群中的1种或2种以上,x在0.60~0.75范围内,y在0.15~0.25范围内,z在0.075~0.20范围内,

Mo的平均价数为5.7~6.0。

2. 如权利要求1所述的复合氧化物,具有阳离子的一部分经有序化的岩盐型结构。

3. 如权利要求1或2所述的复合氧化物,具有在 Li_5ReO_6 型的晶体结构中Re的位置被取代为Mo,Li的位置的一部分被取代为M的晶体结构。

4. 如权利要求1或2所述的复合氧化物,具有在 Li_4MoO_5 型的晶体结构中Mo的位置的一部分被取代为M,Li的位置的一部分被取代为M的晶体结构。

5. 如权利要求1或2所述的复合氧化物,具有在 Li_2MnO_3 型的晶体结构中Mn的位置被取代为Mo,Li的位置的一部分被取代为M的晶体结构。

6. 如权利要求1或2所述的复合氧化物, $x+y+z=0.95\sim 1.05$ 。

7. 如权利要求1或2所述的复合氧化物,M选自Mn、Fe及Co中的1种或2种以上。

8. 一种非水电解质二次电池用正极,具备作为正极活性物质的权利要求1~7中任一项所述的复合氧化物。

9. 一种非水电解质二次电池,具备权利要求8所述的正极。

锂复合氧化物

技术领域

[0001] 本发明关于一种锂复合氧化物,尤其关于一种作为由锂离子二次电池所代表的非水电解质二次电池的正极活性物质、有用的锂复合氧化物。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池作为移动电话、个人计算机等消费性设备或电动汽车的电池的需求急速上升,从而可预见广阔的市场。锂离子电池的正极通常通过如下方式制作:将正极活性物质、导电材料及黏合剂混合而制备正极材料,将该正极材料涂布于由铝箔等构成的集电体的单面或两面,并于干燥后压制而成。

[0003] 作为锂离子二次电池所使用的正极活性物质,迄今为止以具有层结构的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 及具有尖晶石结构的 LiMn_2O_4 等锂与过渡金属的复合氧化物为代表,为了改善容量密度、充放电循环耐久性及安全性等正极活性物质所要求的特性而进行着各种研究。最近,就锂离子电池的高容量化的观点而言,除Co、Ni、Mn等典型的过渡金属以外,也进行着着眼于钼的研究。

[0004] 日本特开2010-135325号公报(专利文献1)中记载了,使多种不同的元素掺杂于 Li_2MoO_3 而获得的阴极活性物质的电特性获得改善,并可有效地用于各种二次电池,例如锂电池等。而且,公开了在 Li_2MoO_3 的化合物中,钼的一部分由不同元素M取代后的复合氧化物。具体而言,记载了含有以 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mo}_z\text{O}_3$ (式中, x 、 y 及 z 满足 $0.1 \leq x \leq 2.3$ 、 $0 < y \leq 0.3$ 、 $0.7 \leq z \leq 1.1$,M表示选自Ga、Ge、Mg、Zn、Cd、K、Na、Ca、Si、Cu、Sn、B、P、Se、Bi、As、Zr、Cr、Sr、Sc、Y、Ba、稀土元素及它们的混合物组成的群中的一种以上)表示的化合物的正极活性物质。

[0005] W02002/041419(专利文献2)中,以提供与现有的 LiCoO_2 相比为高容量且在充电状态下的热稳定性优异,而且更廉价的非水电解质二次电池用正极活性物质为课题,记载有如下非水电解质二次电池用正极活性物质,其特征在于:由下述组成式(1)所表示的锂复合氧化物构成,该锂复合氧化物示出了除属于六方晶晶体结构的主衍射峰以外,还含有Li与W的复合氧化物和/或Li与Mo的复合氧化物的衍射峰的X射线衍射图: $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{M}_e\text{O}_2 \cdots$
(1)(式中,M意指W及Mo的1种或2种, $0.90 \leq a \leq 1.15$, $0 < b < 0.99$, $0 < c \leq 0.5$, $0 < d \leq 0.5$, $0 < c+d \leq 0.9$, $0.01 \leq e \leq 0.1$, $b+c+d+e=1$)。

[0006] 日本专利第2526093号公报(专利文献3)中记载了,通过使用 $\text{Li}_{2-x}\text{MoO}_3$ (式中, x 为 $0 < x \leq 1$, $2-x$ 表示首先合成 Li_2MoO_3 ,自该 Li_2MoO_3 电化学性地剔除Li而使用)所示的锂-钼氧化物作为锂二次电池之正极活性物质,获得提高电压,能量密度高的锂二次电池。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:特开2010-135325号公报

[0010] 专利文献2:W02002/041419

[0011] 专利文献3:专利第2526093号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的技术问题

[0013] 如此,虽已知若干着眼于Mo的锂复合氧化物,但由于可取Mo最大的氧化数为6,因此潜藏着可形成各种锂复合氧化物的可能性。而且,也存在从其中获得作为非水电解质二次电池用的正极活性物质而有效的新的锂复合氧化物的可能性。因此,本发明的课题之一在于提供含有钼的新的锂复合氧化物。

[0014] 解决技术问题的手段

[0015] 本发明的一个方面,一种复合氧化物由如下组成式表示: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mo}_z\text{O}$,

[0016] 式中,M选自Mn、Ru、Sn、Mg、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu及Zn组成的群中的1种或2种以上,x在0.60~0.75范围内,y在0.15~0.25范围内,z在0.075~0.20范围内。

[0017] 本发明所涉及的复合氧化物的一个实施方式中,具有阳离子的一部分经有序化的岩盐型结构。

[0018] 本发明所涉及的复合氧化物的另一个实施方式中,具有在 Li_5ReO_6 型的晶体结构中Re的位置被取代为Mo或M,Li的位置的一部分被取代为M的晶体结构。

[0019] 本发明所涉及的复合氧化物的另一个实施方式中,具有在 Li_4MoO_5 型的晶体结构中Mo的位置的一部分被取代为M,Li的位置的一部分被取代为M的晶体结构。

[0020] 本发明所涉及的复合氧化物的进一步另一个实施方式中,具有在 Li_2MnO_3 型的晶体结构中Mn的位置被取代为Mo或M,Li的位置的一部分被取代为M的晶体结构。

[0021] 本发明所涉及的复合氧化物的进一步另一个实施方式中, $x+y+z=0.95\sim 1.05$ 。

[0022] 本发明所涉及的复合氧化物的进一步另一个实施方式中,M选自Ni、Mn、Fe及Co中的1种或2种以上。

[0023] 本发明的另一个方面,一种非水电解质二次电池用正极,具备作为正极活性物质的本发明所涉及的复合氧化物。

[0024] 本发明的进一步另一个方面,一种非水电解质二次电池,具备本发明所涉及的正极。

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明,可提供一种作为非水电解质二次电池用的正极活性物质而有用的,含有钼的新的锂复合氧化物。尤其在本发明中,通过以特定的比例掺杂取代金属元素M,也可获得与 Li_4MoO_5 相比充放电特性经改善的锂复合氧化物。

附图说明

[0027] 图1是实施例1的复合氧化物($\text{Li}_{4/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Mo}_{1/6}\text{O}$)和 Li_5ReO_6 (模拟)的XRD光谱的比较图。

[0028] 图2是将实施例1的复合氧化物作为正极活性物质而制作电化学用电池,并进行充放电试验时的充放电曲线。

[0029] 图3是实施例2的复合氧化物($\text{Li}_{22/30}\text{Mn}_{5/30}\text{Mo}_{3/30}\text{O}$)与 Li_4MoO_5 (模拟)的XRD光谱的比较图。

[0030] 图4是将实施例2的复合氧化物作为正极活性物质而制作电化学用电池,并进行充

放电试验时的充放电曲线。

[0031] 图5是实施例3的复合氧化物 ($\text{Li}_{42/60}\text{Ni}_{5/60}\text{Mn}_{5/60}\text{Mo}_{8/60}\text{O}$) 与 $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_2$ (模拟) 的XRD光谱的比较图。

[0032] 图6是将实施例3的复合氧化物作为正极活性物质而制作电化学用电池,并进行充放电试验时的充放电曲线。

[0033] 图7是比较例1的复合氧化物 (Li_4MoO_5) 的XRD光谱。

[0034] 图8是将比较例1的复合氧化物作为正极活性物质而制作电化学用电池,并进行充放电试验时的充放电曲线。

[0035] 图9是表示 Li_5ReO_6 的晶体结构的示意图。

[0036] 图10是表示在 Li_5ReO_6 中岩盐型结构的 (111) 面中 Li 与 Re 规则排列的情况的示意图。

[0037] 图11是表示 Li_4MoO_5 的晶体结构的示意图。

[0038] 图12是实施例4的复合氧化物 ($\text{Li}_{26/40}\text{Ni}_{5/40}\text{Mn}_{5/40}\text{Mo}_{4/40}\text{O}$) 与 $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_2$ (模拟) 的XRD光谱的比较图。

[0039] 图13是将实施例4的复合氧化物作为正极活性物质而制作电化学用电池,并进行充放电试验时的充放电曲线。

[0040] 图14是表示 Li_2MnO_3 的晶体结构的示意图。

具体实施方式

[0041] (组成)

[0042] 本发明的复合氧化物通常由下述组成式表示。

[0043] $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mo}_z\text{O}$,

[0044] (式中, M选自 Mn、Ru、Sn、Mg、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu 及 Zn 组成的群中的 1 种或 2 种以上, x 在 0.60~0.75 范围内, y 在 0.15~0.25 范围内, z 在 0.075~0.20 范围内。)

[0045] 本发明的复合氧化物在一个实施方式中, $x+y+z=0.95\sim 1.05$, 较佳为 $x+y+z=1$ 。就获得岩盐型的晶体结构的观点而言, 需要将 $x+y+z$ 设定为上述范围。 $x+y+z=1$ 在获得岩盐型单相的结晶方面是理想的, 但即便于因阳离子不足或氧变得过剩而导致 $x+y+z$ 未达 1 的情况下, 达到 0.95 左右也可获得岩盐型结构。另外, 反之, 即便于 $x+y+z$ 大于 1 的情况下, 达到 1.05 左右也可获得岩盐型结构。

[0046] 基本上, 该复合氧化物具有, 对于钼酸锂 ($\text{Li}_{4/5}\text{Mo}_{1/5}\text{O}$) 以其它金属元素 M 取代锂或钼的一部分而得到的组成。选择上述金属元素作为 M 是出于电池容量、安全性、结构稳定性等理由。其中, 就容量表现性的理由而言, 较佳使用选自 Ni、Mn、Fe 及 Co 中的 1 种或 2 种以上作为 M, 更佳使用 Ni 及 Mn 的任 1 种或 2 种。

[0047] 存在复合氧化物中含有所需元素以外的杂质的情形, 但只要合计为 1000 质量 ppm 以下, 则对特性几乎无影响。因此, 即便于复合氧化物中含有此种微量的杂质, 也在本发明的范围内。

[0048] 式中, x 表示金属元素中 Li 的比率。如果以钼酸锂 ($\text{Li}_{4/5}\text{Mo}_{1/5}\text{O}$) 为基准, 则可评价为表示 Li 被取代为 M 的程度。被取代为 M 的程度越大 x 越小。若 x 未达 0.60, 则可移动的 Li 量减少而存在电池容量降低的倾向, 另一方面, 若 x 超过 0.75, 则 M 的量减少容易导致电子传导的降

低。因此, x 为 0.60~0.75 的范围。 x 的控制可通过在制造复合氧化物时调节锂供给源的量而进行。

[0049] y 表示金属元素中 M 的比率。若以钼酸锂 ($\text{Li}_{4/5}\text{Mo}_{1/5}\text{O}$) 为基准, 则 M 越多, 表示通过 M 的 Li 或 Mo 的取代程度越高。若 y 未达 0.15, 则对 Li 或 Mo 的取代量减少, 容易导致电子传导的降低, 另一方面, 若 y 超过 0.25, 则难以获得不含杂质相的单一的晶体。因此, y 为 0.15~0.25 的范围。 y 的控制通过在制造复合氧化物时调节 M 的供给源的量而进行。

[0050] z 表示金属元素中 Mo 的比率。若以钼酸锂 ($\text{Li}_{4/5}\text{Mo}_{1/5}\text{O}$) 为基准, 则可评价为表示 Mo 被取代为 M 的程度。被取代为 M 的程度越大 z 越小。若 z 未达 0.075, 则由取代而得的容量增加的效果降低, 另一方面, 若 z 超过 0.20 则容易导致电子传导的降低。因此, z 为 0.075~0.20 的范围。 z 的控制可通过在制造复合氧化物时调节 Mo 供给源的量而进行。

[0051] 本发明的复合氧化物在一个实施方式中, Mo 的平均价数为 5.7~6.0。钼酸锂 ($\text{Li}_{4/5}\text{Mo}_{1/5}\text{O}$) 中 Mo 的价数为 Mo 所能取得的最大价数 6。因此, 在钼酸锂中, 因 Mo 无法进一步被氧化, 故存在作为二次电池用的正极活性物质而使用时难以进行充放电的问题。

[0052] 因此, 本发明的复合氧化物中, 将 Mo 的平均价数设定为 6 价附近的情形时, 也考虑将其用作正极活性物质时无法获得充分的充放电特性的可能性。然而, 通过利用取代金属元素 M 进行取代, 而钼酸锂充放电容量大幅地增加。虽并非意图通过理论而限定本发明, 但可认为是因以下的理由。第一, 通过取代金属的氧化还原而进行充放电。第二, 通过取代金属的存在而导电性得以改善, 通过 Mo 单独时难以产生的氧的氧化还原而进行充放电。本发明中, Mo 的平均价数由 X 射线光电子分光法而测量。

[0053] 此外, 本发明中, 关于组成, 以利用 ICP (ICP 分光分析装置) 的定量分析而确定材料的各元素 (Li 、 Ni 、 Mo 等)。

[0054] (晶体结构)

[0055] 本发明的复合氧化物在一个实施方式中, 母结构为由氧化物离子构成的岩盐型结构且具有阳离子的一部分经有序化的结构。本发明的复合氧化物可取 Li_5ReO_6 型、 Li_4MoO_5 型或 Li_2MnO_3 型作为岩盐型结构。虽决定晶体结构的机制尚不明确, 但依存于进行取代的金属而获得任何晶体结构。

[0056] 本发明的复合氧化物在一个实施方式中, 具有在 Li_5ReO_6 型的晶体结构中 Re 的位置被取代为 Mo 或 M , Li 的位置的一部分被取代为 M 的晶体结构。已知 Li_5ReO_6 的晶体结构如图 9 所示, 属于空间群 $C2/m$ (单斜晶系), 晶格常数为 $a=5.06796\text{\AA}$, $b=8.73158\text{\AA}$, $c=5.02936\text{\AA}$ (T. Betz, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 512. 19-33 (1984))。在 Li_5ReO_6 中, 氧骨架与岩盐型结构相同, 具有 Re 与 Li 以 1:5 的比规则排列于其 6 配位八面体位置的结构。另外, 若将 Li_5ReO_6 的晶体结构视作岩盐型结构, 则有两个 (001) 面, 具有如下的层状结构: 与 (001) 面平行地具有无 Re 的 Li 层, 及 Re 与 Li 以 1:2 的原子比规则排列的层 (参照图 10)。本发明中, 提及“ Li_5ReO_6 型的晶体结构”时, 其指结晶的骨架一致, 而非指达到晶格常数的一致。

[0057] 本发明的复合氧化物在一个实施方式中, 具有在 Li_4MoO_5 型的晶体结构中 Mo 的位置的一部分被取代为 M , Li 的位置的一部分被取代为 M 的晶体结构。已知 Li_4MoO_5 的晶体结构如图 11 所示, 属于空间群 $P-1$, 晶格常数为 $a=5.119\text{\AA}$, $b=7.727\text{\AA}$, $c=5.064\text{\AA}$ (T. Betz, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 573. 157-169 (1989))。本发明中, 提及“ Li_4MoO_5 型的晶体结构”时, 其指结晶的骨架一致, 而并非指达到晶格常数的一致。

[0058] 本发明的复合氧化物在一个实施方式中,具有在 Li_2MnO_3 型的晶体结构中Mn的位置被取代为M或Mo的晶体结构。已知 Li_2MnO_3 的晶体结构如图14所示,属于空间群 $C2/m$,晶格常数为 $a=4.937\text{\AA}$, $b=8.532\text{\AA}$, $c=5.032\text{\AA}$, $\beta=109.46^\circ$ (P. STROBEL AND, B. LAMBERT-ANDRON, JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 75, 90-98 (1988))。本发明中,提及“ Li_2MnO_3 型的晶体结构”时,其指结晶的骨架一致,而并非指达到晶格常数的一致。

[0059] (制造方法)

[0060] 对本发明所涉及的复合氧化物的制造方法进行说明。在本发明的复合氧化物的制造方法的一个实施方式中,包括:准备以目标金属组成比、含有锂化合物、6价的钼化合物及选自Mn、Ru、Sn、Mg、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu及Zn组成的群中的1种或2种以上的金属的化合物的混合物的步骤,以及将该混合物进行烧结的步骤。

[0061] 作为锂化合物,并未限定,可列举碳酸锂、氢氧化锂、氧化锂、氯化锂、硝酸锂、硫酸锂、碳酸氢锂、乙酸锂、氟化锂、溴化锂、碘化锂、过氧化锂。其中,较佳为溶解性高的碳酸锂、氢氧化锂。

[0062] 设定为6价的钼化合物的原因在于溶解性高。并未限定,可举三氧化钼(MoO_3)为例。

[0063] 采用镍作为金属元素M时,作为锰化合物,并未限定,可列举金属镍、氧化镍、氢氧化镍、硝酸镍、碳酸镍、氯化镍、碘化镍、硫酸镍。

[0064] 采用锰作为金属元素M时,作为锰化合物,并未限定,可列举金属锰、氧化锰、氢氧化锰、硝酸锰、碳酸锰、氯化锰、碘化锰、硫酸锰。

[0065] 采用钴作为金属元素M时,作为钴化合物,并未限定,可列举金属钴、氧化钴、氢氧化钴、硝酸钴、碳酸钴、氯化钴、碘化钴、硫酸钴。

[0066] 采用其他金属,即Ru、Sn、Mg、Al、Ti、V、Cr、Fe、Cu或Zn作为金属元素M时,同样地也可使用其等的碳酸盐、硝酸盐、氢氧化物、氯化物、氧化物等。

[0067] 对混合方法进行说明。混合的方法并未限定,可列举将粉末状的原料直接在研钵等中进行混合的方法、使原料溶解或悬浮于水和/或有机溶剂中后进行搅拌混合的方法。就可更均匀地进行混合而言,较佳为后者的方法。

[0068] 列举后者的方法的较佳一例。首先,利用纯水制作氢氧化锂水溶液。水溶液中的氢氧化锂浓度配合所混合的量而较适宜为 $5\sim 120\text{g/L}$ 左右。继而,将所需量的钼、镍及钴等金属的化合物粉末投入氢氧化锂水溶液并进行搅拌混合。

[0069] 在使水分从所获得的原料混合物的水溶液或水分散液蒸发后,在适当条件下进行氧化处理(氧化环境中的烧结等),由此获得本发明的复合氧化物。也可在氧化处理前成型为所需的形状。氧化处理较佳将材料温度保持为 $800\sim 1100^\circ\text{C}$ 进行加热。若未达 800°C ,则Li与其他金属不会变得均匀,若超过 1100°C ,则锂缺陷增大而导致容量降低等特性劣化。另外,该保持温度下的保持时间较佳设为 $0.5\sim 20$ 小时。其原因在于,若保持时间过短,则Li与其他金属不会变得均匀,另一方面,若过长,则会导致比表面积的降低或者锂缺陷的增加而导致容量降低等特性劣化。

[0070] 其后,进行冷却,较佳从原料混合物的加热开始经过烧结而到冷却至室温为止使空气或氧气等含氧气体连续地流动。这是为了在氧化处理时防止氧缺陷或钼的氧化数的降低。

[0071] 所获得的复合氧化物可作为锂离子电池用等非水电解质二次电池用的正极活性物质而利用,并可根据公知的方法制作非水电解质二次电池用正极。例如,在本发明的正极活性物质的粉末中混合聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯或聚酰胺丙烯酸系树脂等黏合剂及乙炔黑、石墨等导电材而制备正极合剂。

[0072] 制备正极合剂时,就电池容量表现的观点而言,重要的是将各原料均匀地混合。混合方法并未特别限定,可使用多轴分散型混练机、行星式混练机、球磨机等。

[0073] 继而,可通过将该正极合剂作为浆料涂布于铝箔等集电体并进行压制而制作正极。进而,可利用本发明的正极并根据常法而制造非水电解质二次电池,尤其是锂离子二次电池。

[0074] 实施例

[0075] 以下,提供用以更好地理解本发明及其优点的实施例,但本发明并不限于这些实施例。

[0076] (比较例1:Li₄MoO₅)

[0077] (合成)

[0078] 将3.43g的LiOH·H₂O(以重量计,超过3%)粉末与氧化钼(MoO₃)粉末2.83g在研钵中混合,成型为颗粒后,通过一边使空气流动一面在小型炉中升温至1050℃并保持2小时而进行烧结。

[0079] (组成)

[0080] 针对所获得的复合氧化物,通过ICP(SII纳米技术公司制造SPS3520UV)测量各元素的含量,确认为Li₄MoO₅。另外,利用X射线光子分光法(ULVAC-PHI株式会社制造5600MC),以下述条件(以下的试验例也相同)测量钼的平均价数,结果确认为6。

[0081] 极限真空度:10⁻⁷Pa台

[0082] 激发源:单色化 AlKα

[0083] 输出:210W

[0084] 检测面积:800μmφ

[0085] 入射角:45度

[0086] 掠射角:45度

[0087] 中和枪:视需要使用

[0088] 溅镀条件:离子种类:Ar⁺、加速电压:1~3kV

[0089] (晶体结构)

[0090] 使用具备高速一维检测器(理学股份有限公司制造D/teX Ultra)的X射线衍射装置(理学股份有限公司制造MultiFlex)(CuKα射线),在输出40kV、20mA、扫描速度8°/min、取样0.02°的条件下对所获得的复合氧化物的XRD光谱进行分析。将结果示于图7。因与文献(R.Hoppe et al.,Z.Anorg.Allg Chem 573(1989)157~169)记载的XRD结果一致,故可认为具有P-1的晶体结构。

[0091] (电池评价)

[0092] 以80:20的质量比例称取正极活性物质(以上所合成的复合氧化物)与乙炔黑(和光纯药制造),并利用干式球磨机(600rpm)混合24小时。继而,以正极活性物质:乙炔黑:黏合剂=72:18:10(质量比)的方式,将上述正极活性物质与乙炔黑的混合物添加至将黏合剂

(PVDF树脂:Polysciences制造)溶解于有机溶剂(N-甲基吡咯啉酮(N-methylpyrrolidone))而成,进行浆料化,将其涂布于Al箔上并在干燥后进行压制,制成正极。

[0093] 继而,制作以Li箔为对电极的评价用电化学用电池,使用将1M-LiPF₆溶解于EC/DMC(体积比1:1)而成的溶液作为电解液,并以电流密度10mA/g进行充放电试验。充放电试验于室温下在1.0~5.0V的范围内进行。将结果示于图8。第一循环便低于100mAh/g,如果反复多次循环,则容量变成0。由此可知,Li₄MoO₅自身难以表现出具有实用性的容量。

[0094] (实施例1:Li_{4/6}Ni_{1/6}Mo_{1/6}O)

[0095] (合成)

[0096] 将0.6700g的LiOH·H₂O(以重量计,超过3%)溶解于离子交换水60mL中,制备0.2661mol/L浓度的氢氧化锂水溶液60mL。继而,将氧化钼(MoO₃)粉末0.5176g溶解于该氢氧化锂水溶液,进而添加碱性碳酸镍粉末0.4665g,制备相对于以摩尔比计Li:Ni:Mo=4:1:1而Li以重量比计超过3%的悬浊液。将该悬浊液在加热搅拌器中搅拌后使水分蒸发。

[0097] 利用研钵将所获得的试样制成粉末,在成型为颗粒后,通过一边使空气流动一边在小型炉中升温至1050℃并保持2小时而进行烧结。

[0098] (组成)

[0099] 针对所获得的复合氧化物,通过ICP(SII纳米技术公司制SPS3520UV型)测量各元素的含量,确认组成(x、y、z)=(4/6、1/6、1/6)。另外,利用X射线光电子分光法测量钼的平均价数,结果确认为6。

[0100] (晶体结构)

[0101] 使用X射线衍射装置(理学股份有限公司制造MultiFlex)(CuKα射线),在输出40kV、20mA、扫描速度8°/min、取样0.02°的条件下对所获得的复合氧化物的XRD光谱进行分析。将结果示于图1。另外,将引用自T.Betz,R.Hoppe,Z.Anorg.Allg.Chem.512.19-33(1984)的Li₅ReO₆型的Li_{4/3}Ni_{1/3}Mo_{1/3}O₂(模拟)的XRD光谱一并示于图1。虽然一部分仍可看见杂质,但主要波峰一致。可认为该复合氧化物具有Li₅ReO₆的Re⁷⁺的位置被取代为Mo⁶⁺,Li⁺的位置一部分被取代为Ni²⁺的晶体结构。另外,根据该情况亦可称为该复合氧化物具有阳离子的一部分经有序化的岩盐型结构。

[0102] (电池评价)

[0103] 以80:20的质量比例称取正极活性物质(以上所合成的复合氧化物)与乙炔黑(和光纯药制造),并利用干式球磨机(600rpm)混合24小时。继而,将上述正极活性物质与乙炔黑的混合物以成为正极活性物质:乙炔黑:黏合剂=72:18:10(质量比)的方式添加至将黏合剂(PVDF树脂:Polysciences制造)溶解于有机溶剂(N-甲基吡咯啉酮)而成者,进行浆料化,将其涂布于Al箔上并于干燥后进行压制,制成正极。

[0104] 继而,制作以Li箔为对电极的评价用电化学用电池,使用将1M-LiPF₆溶解于EC/DMC(体积比1:1)而成的溶液作为电解液,并以电流密度10mA/g进行充放电试验。充放电试验于室温下在1.5~4.5V的范围内进行。将结果示于图2。可知至第二循环为止超过Ni²⁺/Ni⁴⁺的理论容量(193mAh/g)。该情况暗示了O(氧)有助于氧化还原。另外,即使在10次循环后,也显示出充放电共100mAh/g以上。进而,根据充电曲线与放电曲线间的电压差小,也可知充放电间的分极小。

[0105] (实施例2: $\text{Li}_{22/30}\text{Mn}_{5/30}\text{Mo}_{3/30}\text{O}$)

[0106] (合成)

[0107] 将0.8037g的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (以重量计, 超过3%) 溶解于离子交换水60mL, 制备0.3192mol/L浓度的氢氧化锂水溶液60mL。继而, 将氧化钼 (MoO_3) 粉末0.3617g溶解于该氢氧化锂水溶液, 进而添加碳酸锰 (MnCO_3) 粉末0.5175g, 制备相对于以摩尔比计 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Mo}=22:5:3$ 而Li以重量比计超过3%的悬浊液。将该悬浊液于加热搅拌器中搅拌后使水分蒸发。

[0108] 利用研钵将所获得的试样制成粉末, 并成型为颗粒后, 通过一边使空气流动一边在小型炉中升温至1050℃并保持2小时而进行烧成。

[0109] (组成)

[0110] 针对所获得的复合氧化物, 通过ICP (SII纳米技术公司制造SPS3520UV型) 测量各元素的含量, 确认组成 $(x, y, z) = (22/30, 5/30, 3/30)$ 。另外, 利用X射线光电子分光法测量钼的平均价数, 结果确认为6。

[0111] (晶体结构)

[0112] 使用X射线衍射装置 (理学股份有限公司制造MultiFlex) ($\text{CuK}\alpha$ 射线), 在输出40kV、20mA、扫描速度 $8^\circ/\text{min}$ 、取样 0.02° 的条件下对所获得的复合氧化物的XRD光谱进行分析。将结果示于图3。另外, 将引用自T. Betz and R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., 1984, 512, 19.的 Li_4MoO_5 (模拟) 的XRD光谱一并示于图3。虽然一部分仍可看见杂质, 但主要波峰一致。可认为该复合氧化物具有 Li_4MoO_5 的一部分的Li与一部分的Mo的位置被取代为Mn的晶体结构。另外, 根据该情况亦可称为该复合氧化物具有阳离子的一部分经有序化的岩盐型结构。

[0113] (电池评价)

[0114] 以80:20的质量比例称取正极活性物质 (以上所合成的复合氧化物) 与乙炔黑 (和光纯药制造), 并利用干式球磨机 (200rpm) 混合12小时。继而, 将上述正极活性物质与乙炔黑的混合物以成为正极活性物质: 乙炔黑: 黏合剂=72:18:10 (质量比) 的方式添加至将黏合剂 (PVDF树脂: Polysciences制造) 溶解于有机溶剂 (N-甲基吡咯啉酮) 而成者, 进行浆料化, 将其涂布于Al箔上并于干燥后进行压制, 制成正极。

[0115] 继而, 制作以Li箔为对电极的评价用电化学用电池, 使用将1M- LiPF_6 溶解于EC/DMC (体积比1:1) 而成的溶液作为电解液, 并以电流密度10mA/g进行充放电试验。充放电试验于室温下于1.5~4.8V的范围内进行。将结果示于图4。第三循环的充电容量高于初次充电容量, 上升至460mAh/g。

[0116] (实施例3: $\text{Li}_{42/60}\text{Ni}_{5/60}\text{Mn}_{5/60}\text{Mo}_{8/60}\text{O}$)

[0117] (合成)

[0118] 将0.7088g的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (以重量计, 超过3%) 溶解于离子交换水60mL, 制备0.2815mol/L浓度的氢氧化锂水溶液60mL。继而, 向该氢氧化锂水溶液添加氧化钼 (MoO_3) 粉末0.4455g, 进而添加碳酸锰 (MnCO_3) 粉末0.2391g及碱性碳酸镍0.2510g, 制备相对于以摩尔比计 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Mo}=42:5:5:8$ 而Li以重量比计超过3%的悬浊液。将该悬浊液在加热搅拌器中搅拌后使水分蒸发干燥。

[0119] 利用研钵将所获得的试样制成粉末, 并成型为颗粒后, 通过一边使空气流动一边在小型炉中升温至1050℃并保持2小时而进行烧成。

[0120] (组成)

[0121] 针对所获得的复合氧化物,通过ICP-MS(SII纳米技术公司制造SPQ-9100型)测量各元素的含量,确认组成 $(x,y,z) = (42/60, 10/60, 8/60)$ 。利用X射线光电子分光法测量钼的平均价数,结果确认为6。

[0122] (晶体结构)

[0123] 使用X射线衍射装置(理学股份有限公司制造MultiFlex)(CuK α 射线),在输出40kV、20mA、扫描速度 $8^\circ/\text{min}$ 、取样 0.02° 的条件下对所获得的复合氧化物的XRD光谱进行分析。将结果示于图5。另外,将引用自T.Betz and R.Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., 1984, 512, 19.引用的Li₅ReO₆型的Li_{4/3}Ni_{1/3}Mo_{1/3}O₂(模拟)的XRD光谱一并示于图5。可认为该复合氧化物具有Li₅ReO₆的Re⁷⁺的位置被取代为Mo⁶⁺, Li⁺的位置被取代为Ni²⁺的晶体结构。另外,根据该情况亦可称为该复合氧化物具有阳离子的一部分经有序化的岩盐型结构。此外,有Mn在Li⁺及Re⁷⁺的任一位置进行取代的可能性。

[0124] (电池评价)

[0125] 以80:20的质量比例称取正极活性物质(于以上合成的复合氧化物)与乙炔黑(和光纯药制造),并利用干式球磨机(200rpm)混合12小时。继而,将上述正极活性物质与乙炔黑的混合物以成为正极活性物质:乙炔黑:黏合剂=72:18:10(质量比)的方式添加至将黏合剂(PVDF树脂:Polysciences制造)溶解于有机溶剂(N-甲基吡咯啉酮)而成者,进行浆料化,将其涂布于Al箔上并于干燥后进行压制,制成正极。

[0126] 继而,制作以Li箔为对电极的评价用电化学用电池,使用将1M-LiPF₆溶解于EC/DMC(体积比1:1)而成的溶液作为电解液,并以电流密度10mA/g进行充放电试验。充放电试验于60℃的温度在1.5~4.5V的范围内进行。将结果示于图6。可知5次循环后亦超过Ni²⁺/Ni⁴⁺的理论容量(151mAh/g)。

[0127] (实施例4:Li_{26/40}Ni_{5/40}Mn_{5/40}Mo_{4/40}O)

[0128] (合成)

[0129] <No.1:超过3重量%的Li>

[0130] 将0.64g的LiOH·H₂O(以重量计,超过3%)溶解于离子交换水60mL,制备0.2544mol/L浓度的氢氧化锂水溶液。继而,向该氢氧化锂水溶液添加氧化钼(MoO₃)粉末0.3252g,进而添加碳酸锰(MnCO₃)粉末0.3490g及碱性碳酸镍0.3664g,制备相对于以摩尔比计Li:Ni:Mn:Mo=26:5:5:4而Li以重量比计超过3%的悬浊液。将该悬浊液于加热搅拌器中搅拌后使水分蒸发。

[0131] 利用研钵将所获得的试样制成粉末,在成型为颗粒后,通过一边使空气流动一边在小型炉中升温至1050℃并保持2小时而进行烧结。

[0132] <No.2:超过10重量%的Li>

[0133] 将0.6840g的LiOH·H₂O(以重量计,超过10%)溶解于离子交换水60mL,制备0.2717mol/L浓度的氢氧化锂水溶液60mL。继而,向该氢氧化锂水溶液添加氧化钼(MoO₃)粉末0.3252g,进而添加碳酸锰(MnCO₃)粉末0.3490g及碱性碳酸镍0.3664g,制备相对于以摩尔比计Li:Ni:Mn:Mo=26:5:5:4而Li以重量比计超过10%的悬浊液。将该悬浊液于加热搅拌器中搅拌后使水分蒸发。

[0134] 利用研钵将所获得的试样制成粉末,在成型为颗粒后,通过一边使空气流动一边在小型炉中升温至1050℃并保持2小时而进行烧结。

[0135] (组成)

[0136] 针对所获得的No.1及No.2的复合氧化物,通过ICP-MS(SII纳米技术公司制SPQ-9100型)测量各元素的含量,确认均为组成 $(x,y,z) = (26/40, 10/40, 4/40)$ 。另外,利用X射线吸收分光法测量钼的平均价数,结果确认均为6。

[0137] (晶体结构)

[0138] 使用X射线衍射装置(理学股份有限公司制造MultiFlex)(CuK α 射线),在输出40kV、20mA、扫描速度 $8^\circ/\text{min}$ 、取样 0.02° 的条件下对所获得的复合氧化物的XRD光谱进行分析。将结果示于图12。另外,将引用自T.Betz and R.Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., 1984, 512, 19.的 Li_5ReO_6 型的 $\text{Li}_{4/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_2$ (模拟)的XRD光谱一并示于图12。可认为该复合氧化物 Li_5ReO_6 的 Re^{7+} 的位置被取代为 Mo^{6+} , Li^+ 的位置被取代为 Ni^{2+} 的晶体结构。另外,根据该情况亦可称为该复合氧化物具有阳离子的一部分经有序化的岩盐型结构。此外,有Mn在 Li^+ 及 Re^{7+} 的任一位置进行取代的可能性。

[0139] (电池评价)

[0140] 以80:20的质量比例称取正极活性物质(于以上合成的复合氧化物)的No.2与乙炔黑(和光纯药制造),并利用干式球磨机(200rpm)混合12小时。继而,将上述正极活性物质与乙炔黑的混合物以成为正极活性物质:乙炔黑:黏合剂=72:18:10(质量比)的方式添加至将黏合剂(PVDF树脂:Polysciences制造)溶解于有机溶剂(N-甲基吡咯啉酮)而成者,进行浆料化,将其涂布于Al箔上并于干燥后进行压制,制成正极。

[0141] 继而,制作以Li箔为对电极的评价用电化学用电池,使用将1M- LiPF_6 溶解于EC/DMC(体积比1:1)而成的溶液作为电解液,并以电流密度10mA/g进行充放电试验。充放电试验于 60°C 的温度在1.5~4.5V的范围内进行。将结果示于图13。可知5个循环后亦超过 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的理论容量(151mAh/g)。

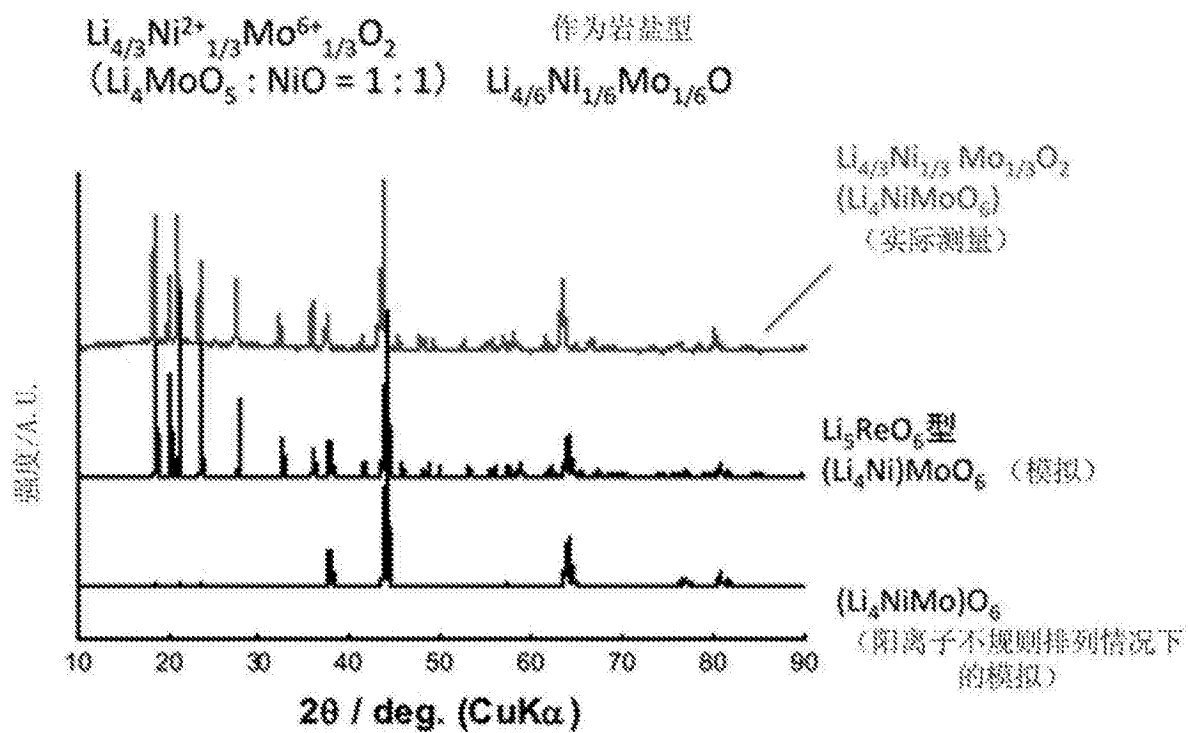


图1

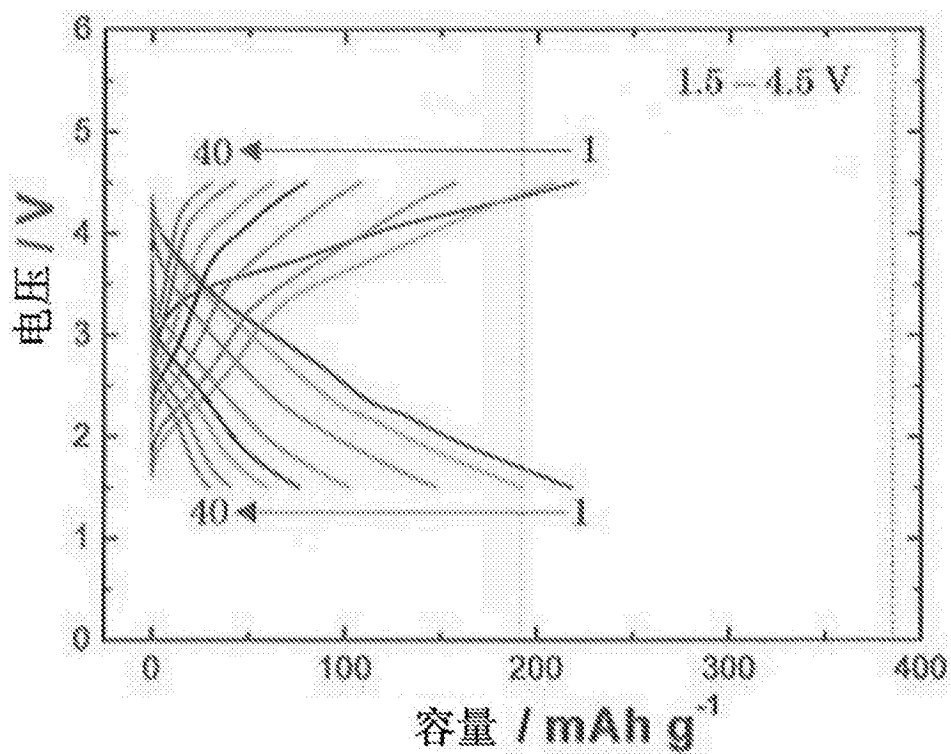


图2

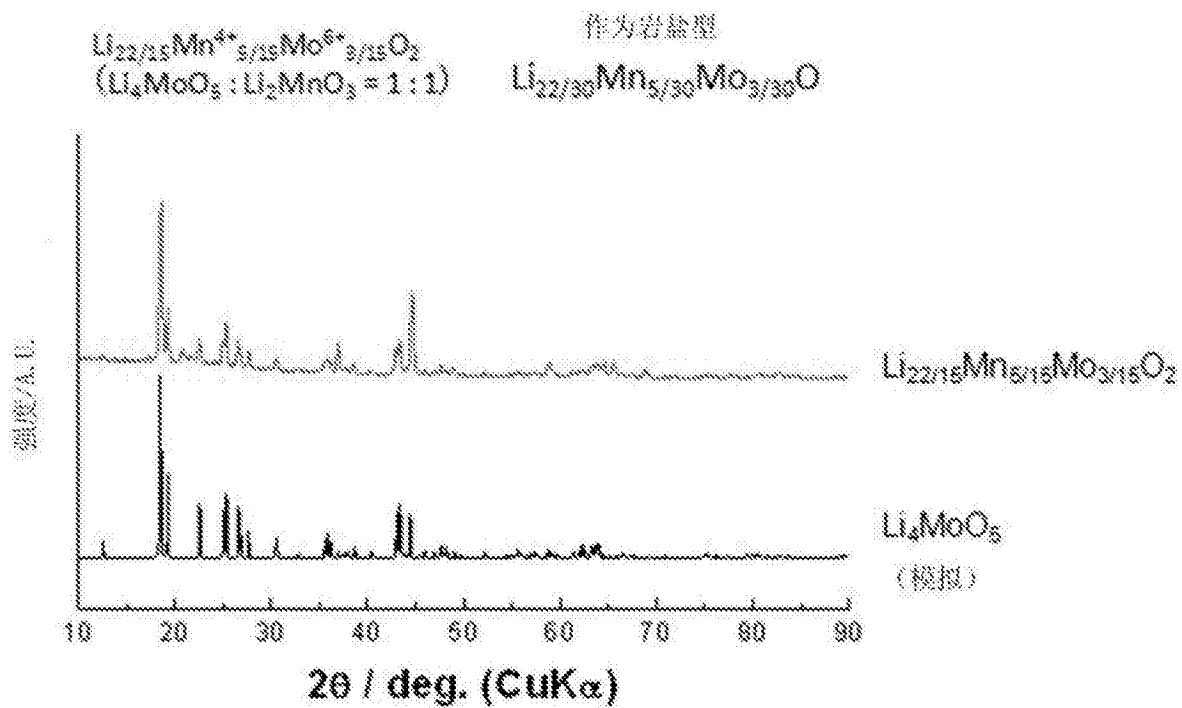


图3

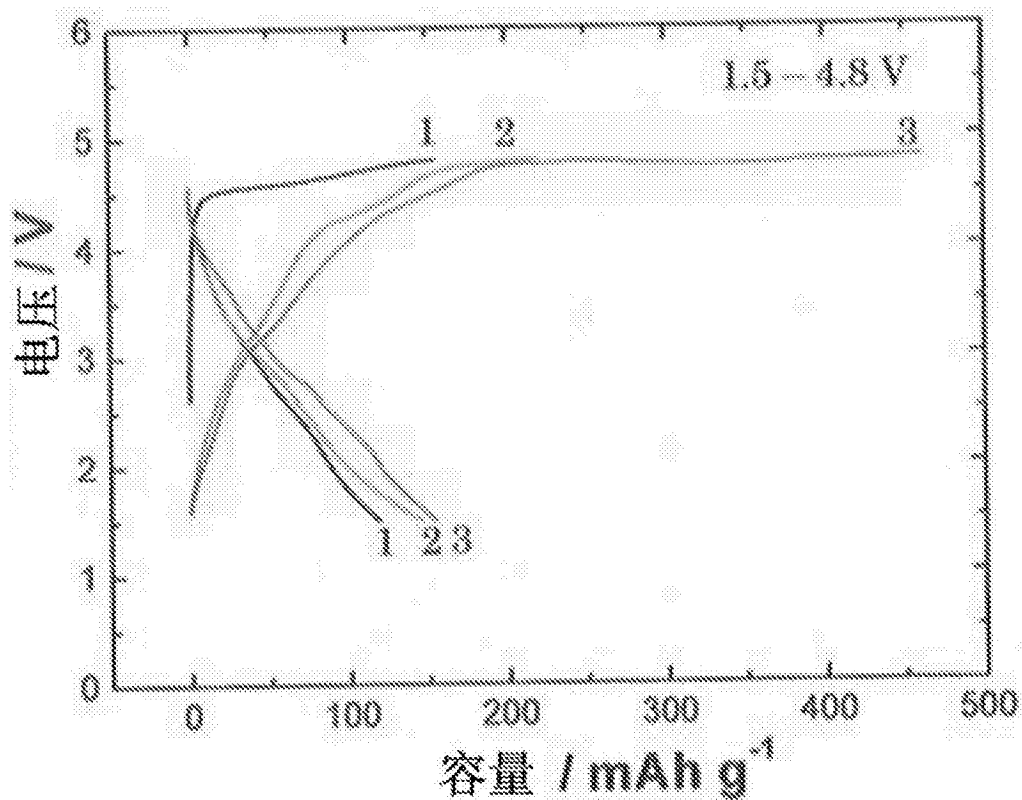


图4

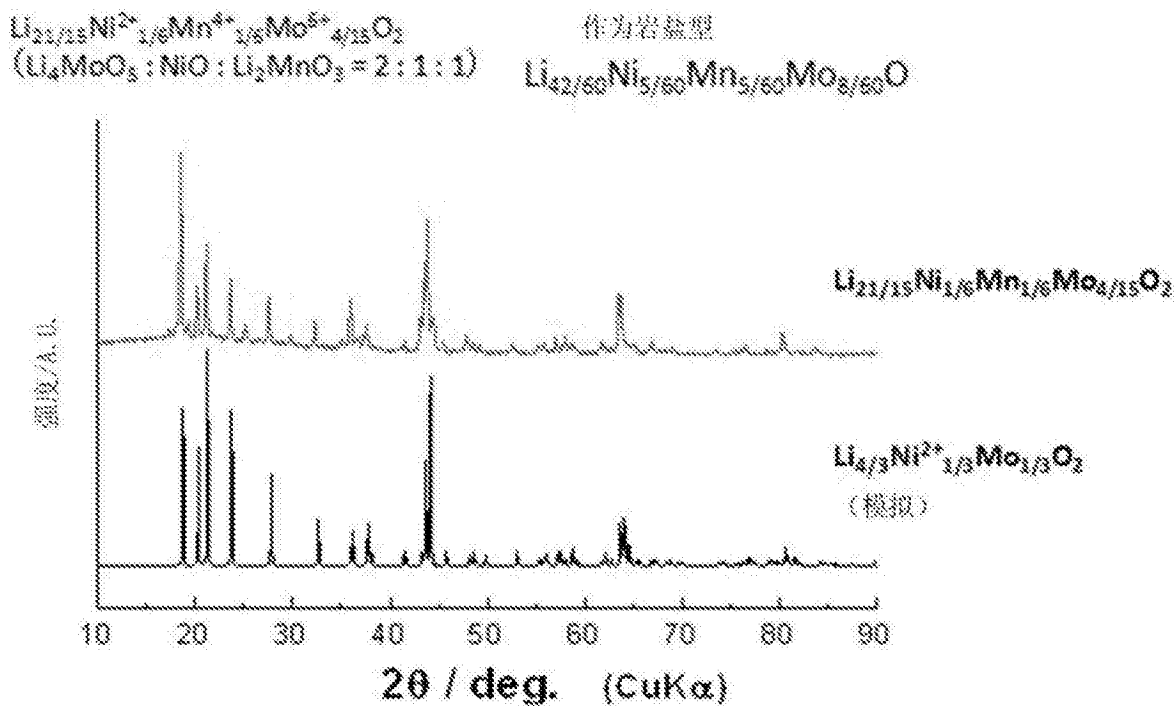


图5

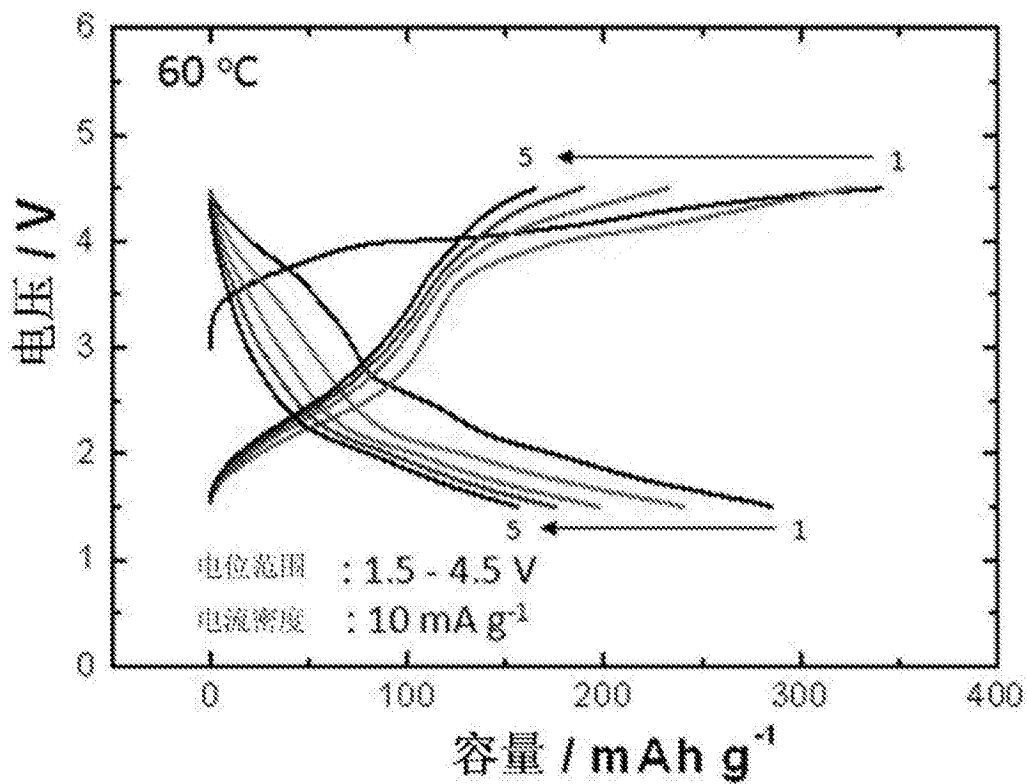


图6

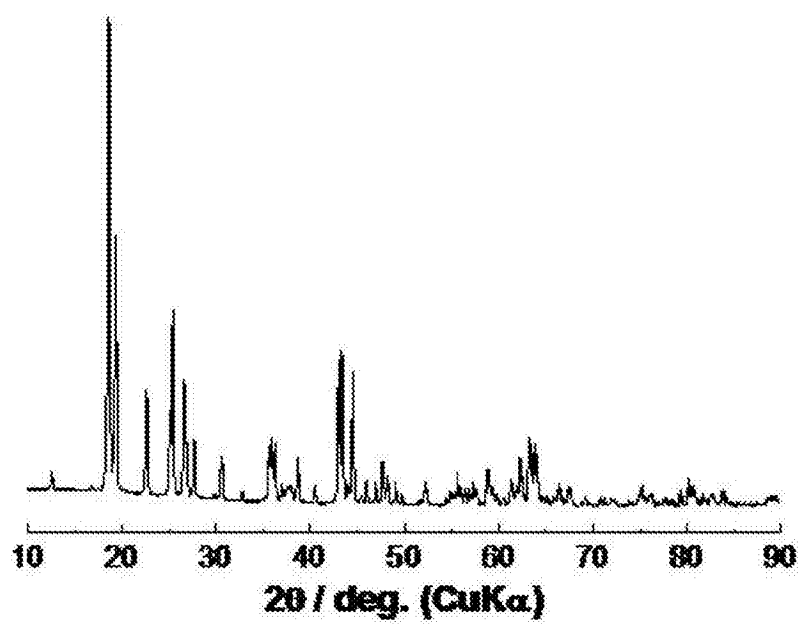


图7

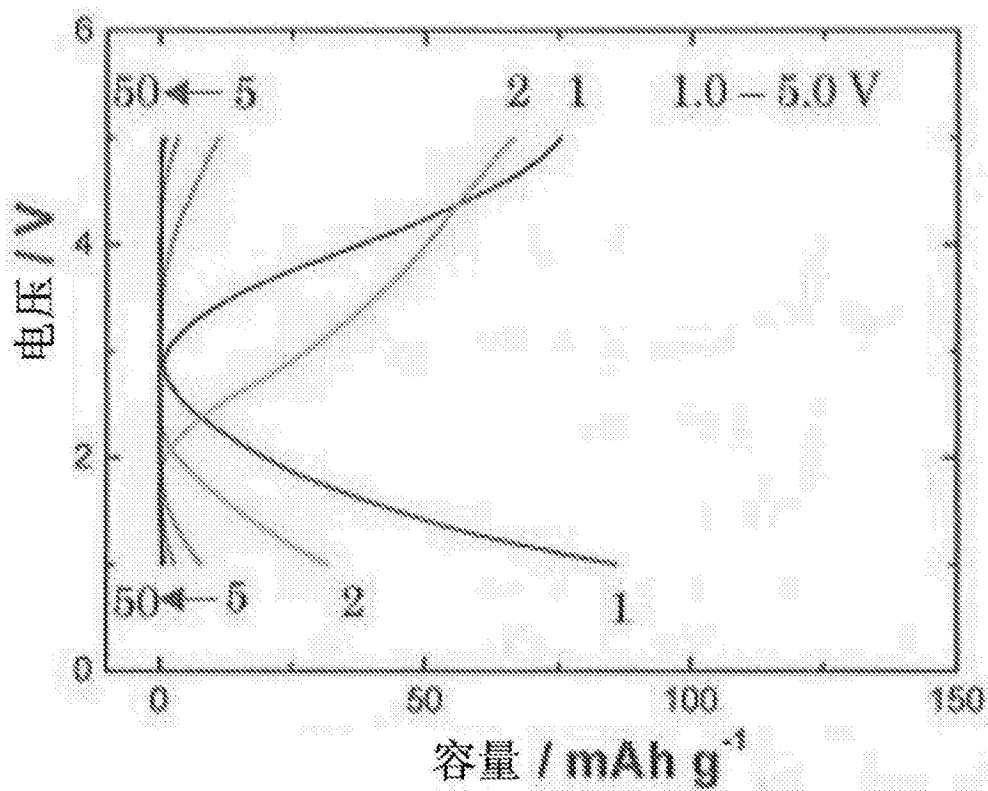


图8

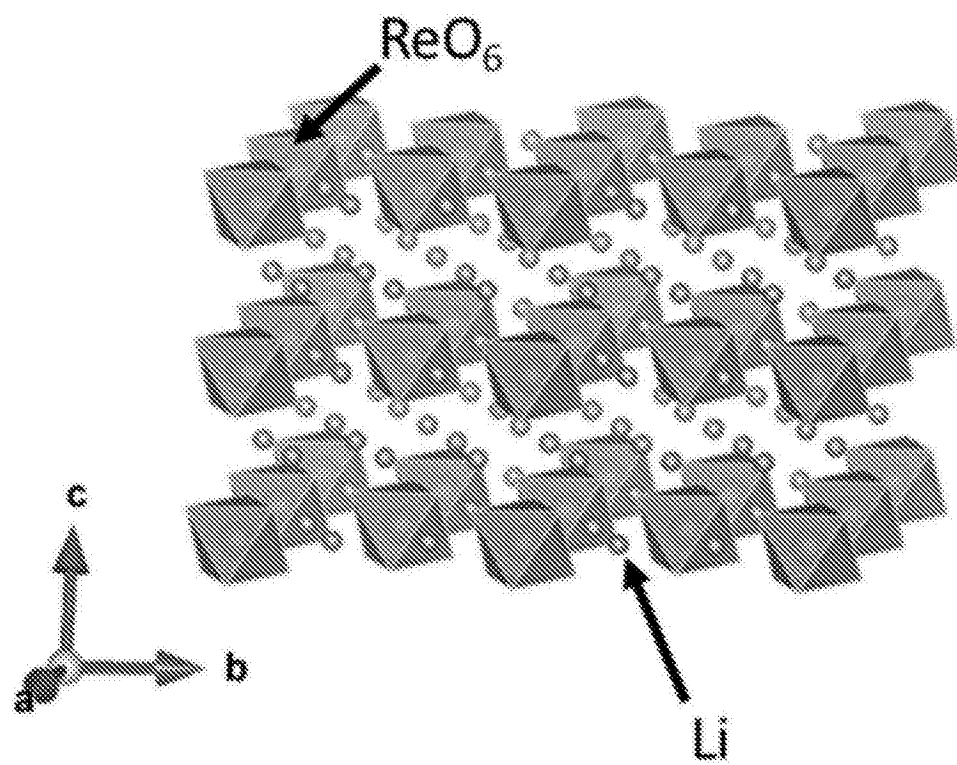


图9

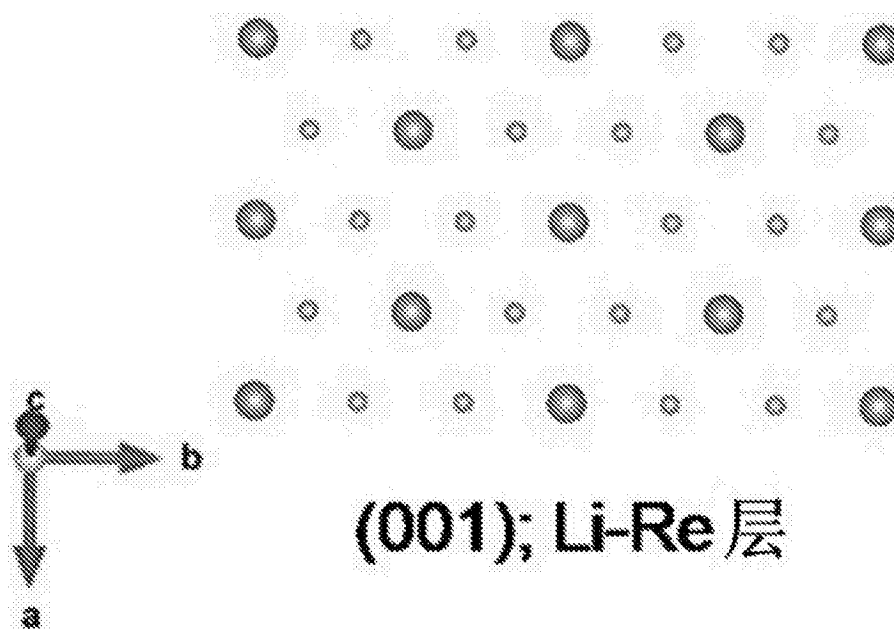


图10

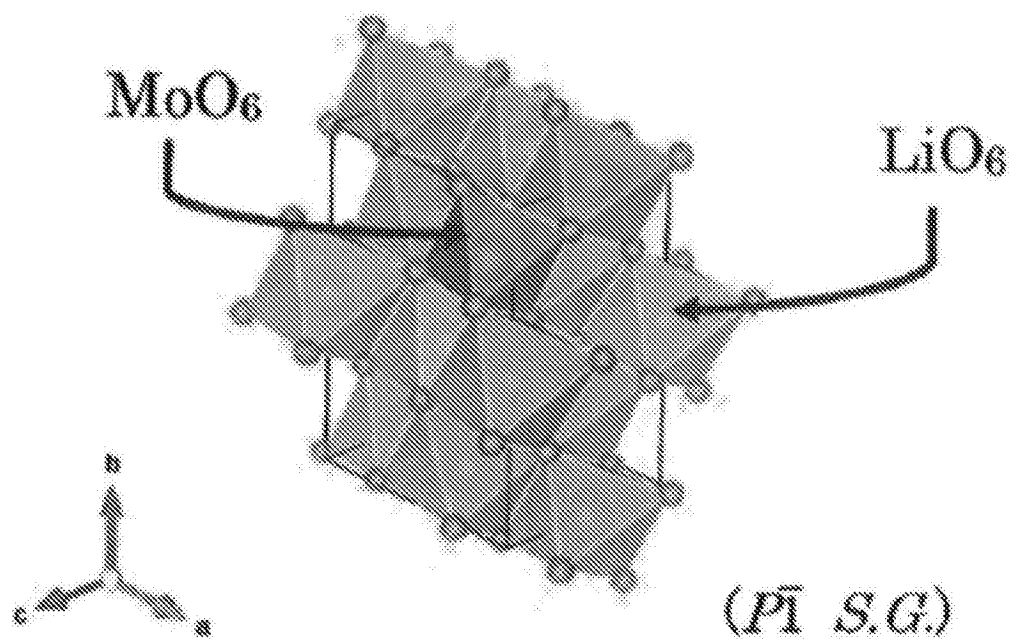


图11

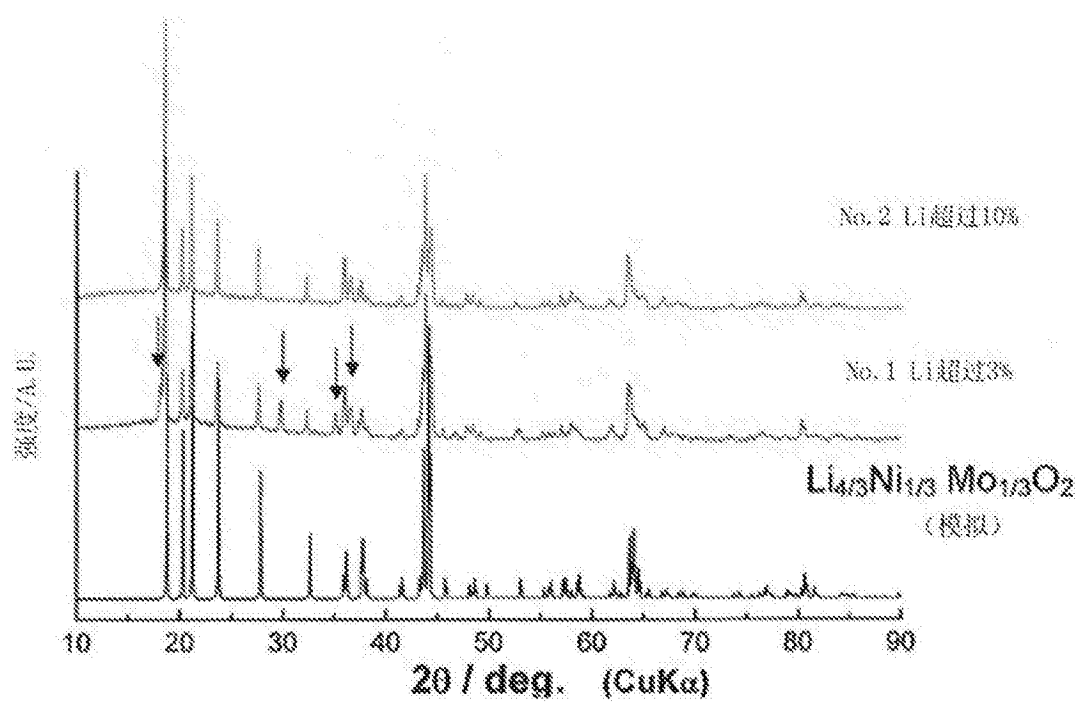


图12

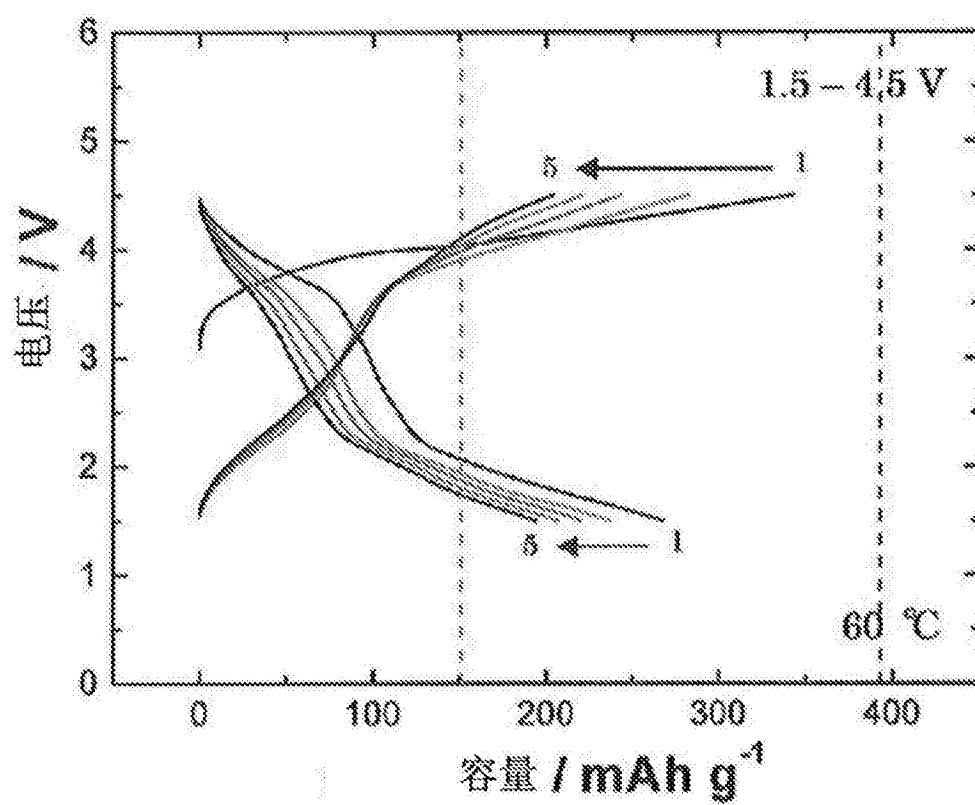


图13

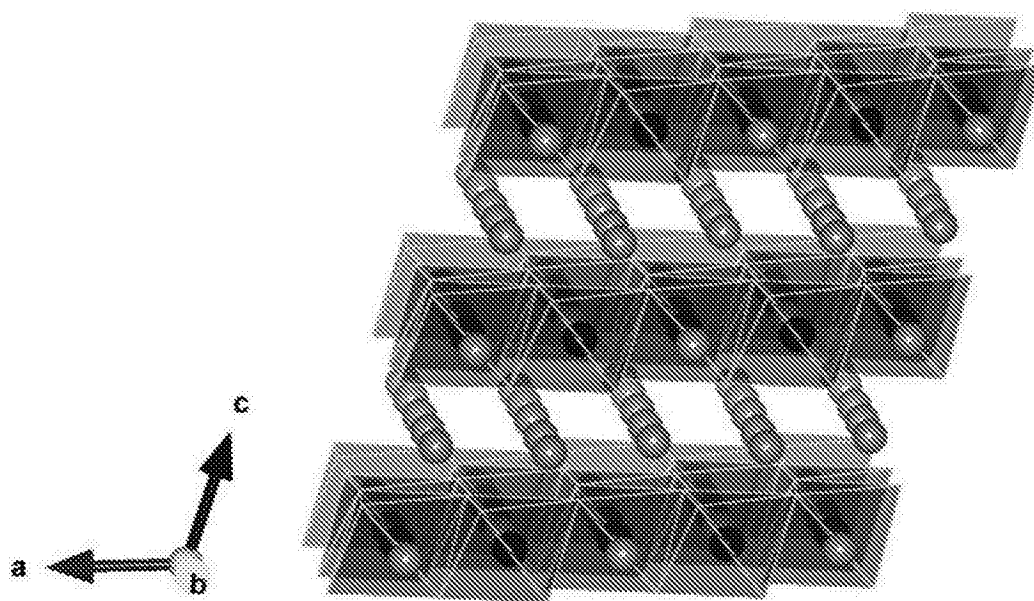


图14