



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104781963 B

(45)授权公告日 2017.05.03

(21)申请号 201380058911.3

(22)申请日 2013.11.12

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104781963 A

(43)申请公布日 2015.07.15

(30)优先权数据

2012-248749 2012.11.12 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.05.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/080561 2013.11.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/073700 JA 2014.05.15

(73)专利权人 国立大学法人九州大学

地址 日本福岡县

专利权人 丰田自动车株式会社

(72)发明人 冈田重人 喜多条鲇子 辻龙一

吉田淳 中西真二

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李英

(51)Int.Cl.

H01M 4/525(2006.01)

C01G 53/00(2006.01)

H01M 4/485(2006.01)

H01M 4/505(2006.01)

(56)对比文件

W0 2012/066638 A1,2012.05.24,

W0 2012/066638 A1,2012.05.24,

Litty Sebastian等.《Li₂MTiO₄ (M=Mn, Fe, Co, Ni): New cation-disordered rocksalt oxides exhibiting oxidative deintercalation of lithium.Synthesis of an ordered Li₂NiTiO₄》.《Journal of Solid State Chemistry》.2003,第172卷(第1期),第171-177页.

审查员 雷杰

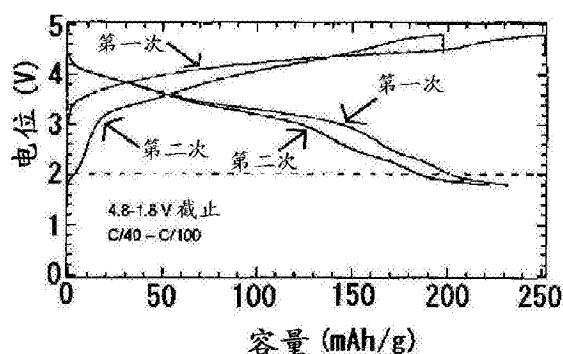
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

锂电池用正极活性物质以及含有该锂电池用正极活性物质的锂电池

(57)摘要

提供了正极活性物质以及含有该正极活性物质的锂电池,该正极活性物质在锂电池中使用时与以往的锂电池相比能够提高放电容量。锂电池用正极活性物质,其特征在于,由下述组成式(1)表示并且晶体结构为岩盐型:Li₂Ni_{1-x}Co_xMn_yTiO₄组成式(1)(上述组成式(1)中,x和y是满足x>0、y>0且x+y<1的实数)。



1. 锂电池用正极活性物质,其特征在于,
由下述组成式(1)表示,并且晶体结构为岩盐型,
 $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{TiO}_4$ 组成式(1)
其中,上述组成式(1)中,x和y是满足 $0.1 < x < 0.8$ 、 $0.1 < y < 0.8$ 且 $x+y < 1$ 的实数。
2. 如权利要求1所述的锂电池用正极活性物质,其中,所述岩盐型为不规则岩盐型。
3. 锂电池,其具备正极、负极以及介于该正极和该负极之间的电解质层,其特征在于,
所述正极至少含有权利要求1或2所述的锂电池用正极活性物质。

锂电池用正极活性物质以及含有该锂电池用正极活性物质的 锂电池

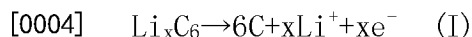
技术领域

[0001] 本发明涉及在锂电池中使用、与以往的锂电池相比能够提高放电容量的正极活性物质,以及含有该正极活性物质的锂电池。

背景技术

[0002] 二次电池是除了能够将化学能转换为电能而进行放电以外,能够通过使电流向与放电时相反的方向流动,将电能转换为化学能而进行积蓄(充电)的电池。在二次电池中,以锂二次电池为代表的二次电池由于能量密度高,因此作为笔记本型个人电脑、移动电话等便携设备的电源被广泛应用。

[0003] 在锂二次电池中,在使用石墨(表示为C)作为负极活性物质的情况下,在放电时,在负极进行下述式(I)的反应。



[0005] (上述式(I)中, $0 < x < 1$ 。)

[0006] 通过上述式(I)的反应产生的电子经由外部电路,在通过外部的负荷做功后到达正极。而且,通过上述式(I)的反应产生的锂离子(Li^+)从负极侧向正极侧通过电渗在被负极和正极夹持的电解质内移动。

[0007] 另外,在使用钴酸锂($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$)作为正极活性物质的情况下,在放电时,在正极进行下述式(II)的反应。



[0009] (上述式(II)中, $0 < x < 1$ 。)

[0010] 在充电时,在负极和正极中,分别进行上述式(I)和式(II)的逆反应,由于通过石墨层间夹杂而进入了锂的石墨(Li_xC_6)在负极再生、钴酸锂($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$)在正极再生,因此再放电成为可能。

[0011] 锂电池所使用的电极活性物质是决定电池的充放电特性的重要材料,迄今为止进行了各种的研究。例如,在专利文献1中,公开了一种具备化合物粒子的活性物质,该化合物粒子包含具有由 Li_aMXO_4 表示的组成的化合物,具有规定的平均一次粒径,并被碳粒子载持。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利技术

[0014] 专利技术1:特开2010-086772号公报

发明内容

[0015] 发明所要解决的课题

[0016] 在专利文献1中,记载了包含Fe、Mn、Co、Ni和VO中的任一种作为组成中的M的要点,以及包含Ti等作为组成中的X的要点(专利文献1的权利要求1)。但是,本发明人的研究发现,使用了如专利文献1所公开的那样的只包含Mn等金属元素中的任一种的正极的锂电

池,有可能充放电容量降低。

[0017] 本发明是鉴于上述实际情况而完成的,其目的在于提供在锂电池中使用时、与以往的锂电池相比能够提高放电容量的正极活性物质,以及含有该正极活性物质的锂电池。

[0018] 用于解决课题的手段

[0019] 本发明的锂电池用正极活性物质的特征在于,由下述组成式(1)表示,并且晶体结构为岩盐型。

[0020] $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{TiO}_4$ 组成式(1)

[0021] (上述组成式(1)中, x 和 y 是满足 $x>0$ 、 $y>0$ 且 $x+y<1$ 的实数。)

[0022] 在本发明中,在所述组成式(1)中, x 和 y 优选是满足 $0.1<x<0.8$ 、 $0.1<y<0.8$ 且 $x+y<1$ 的实数。

[0023] 在本发明中,所述岩盐型优选为不规则岩盐型。

[0024] 本发明的锂电池是具备正极、负极以及介于该正极和该负极之间电解质层的锂电池,其特征在于,所述正极至少含有上述锂电池用正极活性物质。

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明,通过包含镍、钴和锰三者,与不包含这些金属元素中的任意一种的以往的锂电池用正极活性物质相比,锂的扩散性提高,因此在锂电池中使用时,与以往的锂电池相比,能够提高充放电容量。

附图说明

[0027] 图1是表示本发明的锂电池的层结构的一个例子的图,并且是示意性地表示在层叠方向切断的截面的图。

[0028] 图2是并列地表示实施例1和比较例1的锂电池用正极活性物质的XRD图谱的图。

[0029] 图3是实施例2的锂电池的充放电曲线。

[0030] 图4是将实施例2和比较例2的锂电池的第一次放电容量(实际容量)进行比较的柱状图。

[0031] 图5是比较例2的锂电池的充放电曲线。

具体实施方式

[0032] 1. 锂电池用正极活性物质

[0033] 本发明的锂电池用正极活性物质的特征在于,由下述组成式(1)表示,并且晶体结构为岩盐型。

[0034] $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{TiO}_4$ 组成式(1)

[0035] (上述组成式(1)中, x 和 y 是满足 $x>0$ 、 $y>0$ 且 $x+y<1$ 的实数。)

[0036] 通常,如专利文献1所记载的那样,以往的 Li_2MTiO_4 系正极活性物质材料(其中,M所包含的金属元素仅为一种)只能得到理论容量一半左右的实际容量。以往的 Li_2MTiO_4 系正极活性物质材料虽然其化学结构中具有锂离子的扩散路径,但是在锂电池中使用时,存在无法扩散足够量的锂离子的问题。这可认为是因为以往的 Li_2MTiO_4 系正极活性物质材料中的锂离子的扩散系数低,不一定确保了足够量的锂离子的扩散路径。

[0037] 另外,理论上,相对于1摩尔的 Li_2MTiO_4 ,应扩散2摩尔的锂离子。但是,在以往的

Li_2MTiO_4 系正极活性物质材料中,未知锂离子扩散2摩尔的例子。在此,锂离子扩散2摩尔的例子也就是指如下述式(III)所示那样的两个电子参与的充电反应的例子,以及下述式(III)的逆反应即两个电子参与的放电反应的例子。



[0039] 本发明人认为,为了实现如上述式(III)所示的两电子反应,需要在化学结构中确保足够量的锂离子的扩散路径,并对 Li_2MTiO_4 中的过渡金属位点M特别地进行了反复研究。本发明人进行了专心努力的研究,结果成功合成了在过渡金属位点M配置有镍、钴和锰三者的所谓的三元系正极活性物质,并且发现,通过在锂电池中使用该正极活性物质,可得到高于以往的锂电池的充放电容量,从而使本发明得以完成。

[0040] 根据本发明的锂电池用正极活性物质的特征在于,由上述组成式(1)表示并且晶体结构为岩盐型。本发明中的岩盐型优选为不规则岩盐型。本发明中的不规则岩盐型的晶体结构意味着在空间群“Fm-3m”中具有峰。

[0041] 上述组成式(1)中,x和y优选是满足 $0.1 < x < 0.8$ 、 $0.1 < y < 0.8$ 且 $x+y < 1$ 的实数。

[0042] x和y中的任一个的值相比上述优选范围的上限过大、另一个值相比上述优选范围的下限过小时,与在过渡金属位点M只包含一种金属元素的以往的正极活性物质相比,组成实质上没有改变,因此有可能无法得到足够的放电容量。

[0043] 上述组成式(1)中,x和y更优选是满足 $0.15 < x < 0.7$ 、 $0.15 < y < 0.7$ 且 $x+y < 1$ 的实数。另外,上述组成式(1)中,x、y和z进一步优选为 $x=y=z=1/3$ 。

[0044] 根据本发明的锂电池用正极活性物质的平均粒径例如在 $1 \sim 50\mu\text{m}$ 的范围内,其中优选在 $1 \sim 20\mu\text{m}$ 的范围内,特别优选在 $3 \sim 5\mu\text{m}$ 的范围内。这是因为如果该锂电池用正极活性物质的平均粒径过小,则有可能操作性变差,如果该锂电池用正极活性物质的平均粒径过大,则有可能变得难以得到平坦的正极活性物质层。予以说明,根据本发明的锂电池用正极活性物质的平均粒径,例如可通过对利用扫描电子显微镜(SEM)观察到的该锂电池用正极活性物质的粒径进行测定并取平均来求出。

[0045] 根据本发明的锂电池用正极活性物质的制造方法如下。

[0046] 首先,作为原料,准备锂化合物、镍化合物、钴化合物、锰化合物和钛化合物。予以说明,不一定需要全部准备作为原料的这5种化合物,例如在锂化合物包含钴元素的情况下等,不一定需要另外准备钴化合物。

[0047] 作为锂化合物,例如可举出碳酸锂(Li_2CO_3)、乙酸锂($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$)和硝酸锂(LiNO_3)以及它们的水合物等。

[0048] 作为镍化合物,例如可举出氢氧化镍(II) ($\text{Ni}(\text{OH})_2$)、乙酸镍(II) ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$)、硝酸镍(II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)、硫酸镍(II) (NiSO_4)、草酸镍(II) (NiC_2O_4)和氯化镍(II) (NiCl_2)以及它们的水合物等。

[0049] 作为钴化合物,例如可举出氢氧化钴(II) ($\text{Co}(\text{OH})_2$)、乙酸钴(II) ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$)、硝酸钴(II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)、硫酸镍(II) (CoSO_4)、草酸钴(II) (CoC_2O_4)和氯化钴(II) (CoCl_2)以及它们的水合物等。

[0050] 作为锰化合物,例如可举出氧化锰(II) (MnO)、乙酸锰(II) ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$)、硝酸锰(II) ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)、硫酸镍(II) (MnSO_4)、草酸锰(II) (MnC_2O_4)和氯化锰(II) (MnCl_2)以及它们的水合物等。

[0051] 作为钛化合物,例如可举出氧化钛(II) (TiO)、原钛酸四异丙酯($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)、四丁氧基钛(IV) ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)和三氧化二钛(III) (Ti_2O_3)以及它们的水合物等。

[0052] 上述各原料的混合比优选符合上述组成式(1)的各元素的组成比。具体而言,根据上述组成式(1),锂电池用正极活性物质中的各金属元素的比为 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}:\text{Ti}=2:(1-x-y):x:y:1$ 。因此,以混合后的组成遵循上述金属元素的比的方式调整各原料的混合比即可。

[0053] 在本制造方法中,为了均匀地混合上述原料,优选进行机械研磨。

[0054] 机械研磨只要是一边赋予机械能一边混合原料混合物的方法就不特别限定,但例如可举出球磨、涡轮粉碎、机械融合、盘式研磨等,其中优选球磨,从可得到如上述组成式(1)所示期望组成的锂电池用正极活性物质的观点考虑,优选行星式球磨。

[0055] 球磨的各种条件以可得到上述组成式(1)的锂电池用正极活性物质的方式进行设定。例如,在使用行星式球磨的情况下,将原料混合物和粉碎用球加入罐内,在规定的旋转数和时间下进行处理。对于构成粉碎用球的材料,例如可举出氧化锆(ZrO_2)等。

[0056] 作为进行行星式球磨时的台盘旋转数,例如为 $100\sim 300\text{rpm}$,其中优选为 $150\sim 250\text{rpm}$ 。另外,进行行星式球磨时的处理时间,例如在 $30\text{分钟}\sim 24\text{小时}$ 的范围内,其中优选在 $1\sim 5\text{小时}$ 的范围内。

[0057] 最后,通过在筛网(mesh)等之上倒出罐的内容物,分离球,由此得到根据本发明的锂电池用正极活性物质的前体。

[0058] 在本制造方法中,通过对混合后得到的上述前体进行加热,可得到目标的锂电池用正极活性物质。

[0059] 加热方法不特别限定,但优选在氩气氛或氮气气氛等惰性气体气氛下进行烧成。烧成温度优选为 $500\sim 1100^\circ\text{C}$,更优选为 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ 。另外,烧成时间优选为 $5\sim 48\text{小时}$,更优选为 $10\sim 24\text{小时}$ 。

[0060] 2. 锂电池

[0061] 本发明的锂电池是具备正极、负极以及介于该正极和负极之间的电解质层的锂电池,其特征在于所述正极至少含有上述锂电池用正极活性物质。

[0062] 由于上述锂电池用正极活性物质具有高的充放电容量,因此包含该锂电池用正极活性物质的锂电池能够发挥良好的充放电特性。

[0063] 图1是表示根据本发明的锂电池的层结构的一个例子的图,并且是示意性地示出了在层叠方向切断的截面的图。予以说明,根据本发明的锂电池不一定仅限于该例子。

[0064] 锂电池100具备具有正极活性物质层2和正极集电体4的正极6、具有负极活性物质层3和负极集电体5的负极7以及被正极6和负极7夹持的电解质层1。

[0065] 以下,对根据本发明的锂电池所使用的正极、负极和电解质层以及适用于根据本发明的锂电池的分隔体和电池壳体进行详细说明。

[0066] 本发明所使用的正极,优选具备包含上述的正极活性物质的正极活性物质层,通常除此之外,具备正极集电体以及与该正极集电体连接的正极引线。

[0067] 在本发明中,使用上述的根据本发明的锂电池用正极活性物质。在本发明中,可以仅单独使用上述的根据本发明的锂电池用正极活性物质,也可以将该锂电池用正极活性物质与一种或两种以上的其它正极活性物质组合使用。

[0068] 作为其它的正极活性物质,具体可举出 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiNiPO_4 、

LiMnPO₄、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiCoMnO₄、Li₂NiMn₃O₈、Li₃Fe₂(PO₄)₃和Li₃V₂(PO₄)₃等。可在包含正极活性物质的微粒子的表面被覆LiNbO₃等。

[0069] 正极活性物质层中的正极活性物质的总含有比例通常在50~90质量%的范围内。

[0070] 本发明所使用的正极活性物质层的厚度根据目标的锂电池的用途等不同,但优选在10~250μm的范围内,特别优选在20~200μm的范围内,特别地最优选在30~150μm的范围内。

[0071] 正极活性物质层根据需要也可以含有导电性材料和粘结剂等。

[0072] 作为本发明所使用的导电性材料,只要能够使正极活性物质层的导电性提高就不特别限定,但例如可举出乙炔黑、科琴黑等炭黑等。另外,正极活性物质层中的导电性材料的含有比例根据导电性材料的种类而不同,但通常在1~30质量%的范围内。

[0073] 作为本发明所使用的粘结剂,例如可举出聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)等。另外,正极活性物质层中的粘结剂的含量为能够固定正极活性物质等的程度的量即可,优选较少。粘结剂的含有比例通常在1~10质量%的范围内。

[0074] 另外,为了制作正极活性物质,可以使用N-甲基-2-吡咯烷酮或丙酮等分散介质。

[0075] 本发明所使用的正极集电体具有进行上述正极活性物质层的集电的功能。作为上述正极集电体的材料,例如可举出铝、SUS、镍、铁和钛等,其中优选铝和SUS。另外,作为正极集电体的形状,例如可举出箔状、板状、网状等,其中优选箔状。

[0076] 本发明所使用的制造正极的方法只要是能够得到上述正极的方法就不特定限定。予以说明,在形成正极活性物质层后,为了使电极密度提高,也可以挤压正极活性物质层。

[0077] 本发明所使用的负极优选具备包含负极活性物质的负极活性物质层,通常除此之外,具备负极集电体以及与该负极集电体连接的负极引线。

[0078] 本发明所使用的负极活性物质只要可吸留和/或放出锂离子就不特别限定,但例如可举出锂金属、锂合金、含有锂元素的金属氧化物、含有锂元素的金属硫化物、含有锂元素的金属氮化物以及石墨等碳材料等。另外,负极活性物质可以是粉末状,也可以是薄膜状。

[0079] 作为锂合金,例如可举出锂铝合金、锂锡合金、锂铅合金、锂硅合金等。另外,作为含有锂元素的金属氧化物,例如可举出锂钛氧化物等。另外,作为含有锂元素的金属氮化物,例如可举出锂钴氮化物、锂铁氮化物、锂锰氮化物等。另外,作为负极活性物质,也可以使用涂覆有固体电解质的锂。

[0080] 上述负极活性物质层可以仅含有负极活性物质,也可以除了负极活性物质以外还含有导电性材料和粘结剂中的至少一者。例如,在负极活性物质为箔状的情况下,可以制成仅含有负极活性物质的负极活性物质层。另一方面,在负极活性物质为粉末状的情况下,可以制成具有负极活性物质和粘结剂的负极活性物质层。予以说明,关于导电性材料和粘结剂,与上述的正极活性物质层所包含的导电性材料或粘结剂同样,因此省略此处的说明。

[0081] 作为负极活性物质层的膜厚,不特定限定,但例如在10~100μm的范围内,其中优选在10~50μm的范围内。

[0082] 上述正极和上述负极中的至少一者的电极的电极活性物质层也可选择至少含有电极活性物质和电极用电解质的结构。在这种情况下,作为电极用电解质,可使用后述的固体氧化物电解质、固体硫化物电解质等固体电解质、凝胶电解质等。

[0083] 作为负极集电体的材料,可使用与上述的正极集电体的材料同样的材料。另外,作为负极集电体的形状,可采用与上述的正极集电体的形状同样的形状。

[0084] 本发明所使用的制造负极的方法只要是能够得到上述负极的方法就不特别限定。予以说明,在形成负极活性物质层后,为了使电极密度提高,也可以挤压负极活性物质层。

[0085] 本发明所使用的电解质层保持在正极和负极之间,具有在正极和负极之间交换锂离子的功能。

[0086] 对于电解质层,可使用电解液、凝胶电解质和固体电解质等。这些可以仅单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0087] 作为电解液,可使用非水系电解液和水系电解液。

[0088] 作为非水系电解液,通常使用含有锂盐和非水溶剂的电解液。作为上述锂盐,例如可举出 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 和 LiAsF_6 等无机锂盐; LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (Li-TFSA)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 和 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等有机锂盐等。作为上述非水溶剂,例如可举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙酯、碳酸亚丁酯、 γ -丁内酯、环丁砜、乙腈(AcN)、甲缩醛(二甲氧基甲烷)、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,3-二甲氧基丙烷、二乙醚、四乙二醇二甲醚(TEGDME)、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲基亚砜(DMSO)及它们的混合物等。非水系电解液中的锂盐的浓度例如为 $0.5\sim 3\text{mol/kg}$ 。

[0089] 在本发明中,作为非水系电解液或非水溶剂,例如可使用离子性液体等。作为离子性液体,例如可举出N-甲基-N-丙基哌啶、N-甲基-N-丙基吡咯烷、N-丁基-N-甲基吡咯烷、N,N-二乙基-N-甲基-N-(2-甲氧基乙基)铵、N,N,N-三甲基-N-丙基铵、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P13TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P14TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P15TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P16TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P17TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P18TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P19TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P20TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P21TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P22TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P23TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P24TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P25TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P26TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P27TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P28TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P29TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P30TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P31TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P32TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P33TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P34TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P35TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P36TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P37TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P38TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P39TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P40TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P41TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P42TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P43TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P44TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P45TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P46TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P47TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P48TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P49TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P50TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P51TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P52TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P53TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P54TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P55TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P56TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P57TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P58TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P59TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P60TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P61TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P62TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P63TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P64TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P65TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P66TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P67TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P68TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P69TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P70TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P71TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P72TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P73TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P74TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P75TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P76TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P77TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P78TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P79TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P80TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P81TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P82TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P83TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P84TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P85TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P86TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P87TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P88TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P89TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P90TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P91TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P92TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P93TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P94TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P95TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P96TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P97TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P98TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P99TFSA)、N,N,N-三甲基-N-丙基铵-双(三氟甲磺酰基)亚胺(P100TFSA)等。

[0090] 作为水系电解液,通常使用含有锂盐和水的电解液。作为上述锂盐,例如可举出 LiOH 、 LiCl 、 LiNO_3 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 等锂盐等。

[0091] 本发明所使用的凝胶电解质通常是将聚合物添加至非水系电解液进行凝胶化而得到的。非水凝胶电解质例如可通过将聚环氧乙烷(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氨酯、聚丙烯酸酯和/或纤维素等聚合物添加至上述的非水系电解液中并进行凝胶化来得到。在本发明中,优选LiTFSA($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)-PEO系的非水凝胶电解质。

[0092] 作为固体电解质,可使用硫化物系固体电解质、氧化物系固体电解质和聚合物电解质等。

[0093] 作为硫化物系固体电解质,具体可例示 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Si}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 Li_3PS_4 、 Li_4GeS_4 、 $\text{Li}_{3.4}\text{P}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 等。

[0094] 作为氧化物系固体电解质,具体可例示LiPON(磷酸锂氧氮化物)、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{Ti}_{0.74}\text{P}_2\text{O}_7$ 、 Li_3PO_4 、 Li_2SiO_2 、 Li_2SiO_4 等。

[0095] 聚合物电解质通常含有锂盐和聚合物。作为锂盐,可使用上述的无机锂盐和有机锂盐中的至少任一种。作为聚合物,只要与锂盐形成络合物就不特别限定,例如可举出聚环氧乙烷等。

[0096] 根据本发明的锂电池可以在正极和负极之间具备含浸有电解液的分隔体。作为上

述分隔体,例如可举出聚乙烯、聚丙烯等多孔膜;以及树脂无纺布、玻璃纤维无纺布等无纺布等。

[0097] 根据本发明的锂电池通常具备收纳上述正极、负极和电解质层等的电池壳体。作为电池壳体的形状,具体可举出硬币型、平板型、圆筒型、层压型等。

[0098] 实施例

[0099] 以下,举出实施例,对本发明进行更具体地说明,但本发明不仅限于该实施例。

[0100] 1. 锂电池用正极活性物质的制造

[0101] [实施例1]

[0102] 将碳酸锂(Li_2CO_3)、氢氧化镍(II) ($\text{Ni}(\text{OH})_2$)、氢氧化钴(II) ($\text{Co}(\text{OH})_2$)、氧化锰(II) (MnO)和氧化钛(II) (TiO)以摩尔比成为 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Ni}(\text{OH})_2:\text{Co}(\text{OH})_2:\text{MnO}:\text{TiO}=3:1:1:1:3$ 的方式混合。将得到的粉体在氩气氛下于 900°C 烧成24小时,由此制造实施例1的锂电池用正极活性物质($\text{Li}_2\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{TiO}_4$)。

[0103] [比较例1]

[0104] 将碳酸锂(Li_2CO_3)、氢氧化钴(II) ($\text{Co}(\text{OH})_2$)和氧化钛(II) (TiO)以摩尔比成为 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Co}(\text{OH})_2:\text{TiO}=1:1:1$ 的方式混合。随后,在与实施例1同样的条件下进行烧成,由此制造比较例1的锂电池用正极活性物质($\text{Li}_2\text{CoTiO}_4$)。

[0105] 2. 锂电池用正极活性物质的晶体结构分析

[0106] 对实施例1和比较例1的锂电池用正极活性物质进行X射线衍射测定。

[0107] 详细的测定条件如下。

[0108] X射线衍射测定装置RINT-2500 (Jガク制)

[0109] 测定范围 $2\theta=10\sim 80^\circ$

[0110] 测定间隔 0.02°

[0111] 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$

[0112] 测定电压50kV

[0113] 测定电流300mA

[0114] 图2是并列地示出了实施例1和比较例1的锂电池用正极活性物质的XRD图谱的图。

[0115] 从图2的下面的谱线可知,在比较例1的XRD图谱中,在 $2\theta=38^\circ$ 、 43° 、 63° 、 76° 和 80° 处分别观察到尖锐的峰。这些峰表示比较例1的锂电池用正极活性物质的晶体结构为不规则岩盐型。另外, $2\theta=38^\circ$ 的峰、 $2\theta=43^\circ$ 的峰、 $2\theta=63^\circ$ 的峰、 $2\theta=76^\circ$ 的峰和 $2\theta=80^\circ$ 的峰分别归属于(111)面的衍射、(200)面的衍射、(220)面的衍射、(311)面的衍射和(222)面的衍射。

[0116] 另一方面,从图2的上面的谱线可知,在实施例1的XRD图谱中,与比较例1同样,也在 $2\theta=38^\circ$ 、 43° 、 63° 、 76° 和 80° 处分别观察到尖锐的峰。因此,根据图2可知,实施例1的锂电池用正极活性物质的晶体结构也为不规则岩盐型。

[0117] 根据以上可确认,在实施例1中,能够合成不含杂质的 $\text{Li}_2\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{TiO}_4$ 。另外可确认,即使如实施例1那样以等摩尔比加入镍、钴和锰,也得到了与比较例1同样的不规则岩盐型的晶体结构。

[0118] 3. 锂电池的制造

[0119] [实施例2]

[0120] 首先,分别准备作为正极活性物质的上述实施例1的锂电池用正极活性物质、作为导电性材料的乙炔黑(电化学工业社制,商品名:HS-100)、作为粘结剂的PVdF(株式会社クレハ制,KR聚合物#7305)。将这些正极活性物质、导电性材料和粘结剂以成为正极活性物质:导电性材料:粘结剂=70质量%:25质量%:5质量%的方式混合,制备正极合剂。另外,对于正极合剂,适当加入作为分散介质的N-甲基-2-吡咯烷酮(ナカライテスク社制)。

[0121] 作为正极集电体,准备镍网。

[0122] 作为负极,准备锂金属箔(本城金属制)。

[0123] 作为电解液,准备1mol/L的 LiPF_6 (溶剂EC:DMC=1:1,キシダ化学社制)。

[0124] 作为电池壳体,准备硬币电池(SUS2032型)。将上述正极集电体、正极合剂、上述电解质层和上述负极以成为镍网、正极合剂层、电解质层、锂金属箔的顺序的方式收纳于电池壳体,制造实施例2的锂电池。

[0125] 以上工序全部在氮气氛下的手套箱内进行。

[0126] [比较例2]

[0127] 在实施例2中,作为正极活性物质,使用上述比较例1的锂电池用正极活性物质代替上述实施例1的锂电池用正极活性物质,除此以外,使用与实施例2相同的材料,制造比较例2的锂电池。

[0128] 4. 锂电池的充放电试验

[0129] 对实施例2和比较例2的锂电池进行充放电试验。具体而言,首先,在以下的电流密度的条件下,将4.8V设为上限,在恒电流模式下进行充电。接着,进行放电直至2V,将得到的容量作为放电容量。对各电池分别进行两次充放电。

[0130] 实施例2的电流密度: $0.011\text{mA}/\text{cm}^2$

[0131] 比较例2的电流密度: $0.0017\text{mA}/\text{cm}^2$

[0132] 图3是实施例2的锂电池的充放电曲线。另外,图5是比较例2的锂电池的充放电曲线。予以说明,图3和图5均重叠示出了第一次和第二次的各充放电试验结果。另外,图4是对从图3和图5的充放电曲线得到的实施例2和比较例2的锂电池的第一次的放电容量(实际容量)进行比较的柱状图。

[0133] 如从图5中的第一次的充电曲线可知,在比较例2的锂电池中, $\text{Li}_2\text{CoTiO}_4$ 中的仅约1.8摩尔份的锂离子参与电极反应。其结果,比较例2的锂电池的放电容量停留在144mAh/g。

[0134] 另一方面,如图4所示,实施例2的锂电池的放电容量为230mAh/g。

[0135] 这样,实施例2的锂电池得到了高放电容量的原因推测如下。在包含镍、钴和锰三种过渡金属的正极活性物质中,与仅包含钴的以往的正极活性物质相比,所包含的过渡金属原子的离子半径和价数多种多样,因此通过与以往的正极活性物质不同的方式形成了锂传导路径。因此,在以往的正极活性物质中不可能的、相对于1摩尔的正极活性物质扩散2摩尔的锂离子成为可能,其结果,能够使放电容量提高。

[0136] 另外,从图3可知,实施例2的锂电池的充电时的电位为4V以上。因此可知,包含根据本发明的正极活性物质的锂电池用正极,在所谓的高电位的正极中,也具有非常高的充放电容量。

[0137] 予以说明,此次对包含 $\text{Li}_2\text{CoTiO}_4$ 的锂电池进行了检验,但可认为,使用了 $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 等以往的其它 Li_2MTiO_4 系正极活性物质的锂电池,从电池性能的观点

考虑,劣于本实施例2的锂电池。

[0138] 首先,对于 $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$,未知有合成单相成功的例子(参考:M.Kuzma,et al.,J.of Power Sources,189 (2009) 81-88)。因此可认为,Mn难以进入Fm-3m群的晶体结构中。

[0139] 另一方面,虽然 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 可得到一定的容量,但是由于从氧化还原电位的观点考虑难以发生两电子反应,因此可认为难以得到超过200mAh/g的容量(参考:S.R.S.Prabaharan,et al.,Solid State Ionics,172 (2004) 39-45)。

[0140] 如上所述, $\text{Li}_2\text{CoTiO}_4$ 的实际容量不满足150mAh/g。也许,从 $\text{Li}_2\text{CoTiO}_4$ 的晶体结构的观点考虑,可认为锂离子的扩散性不优异(参考:M.Yang,et al.,J.Mater.Chem.,22 (2012) 6200)。

[0141] 在能够克服 $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{CoTiO}_4$ 的上述各问题以及可合成方面,可认为实施例1的 $\text{Li}_2\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{TiO}_4$ 优于以往的 Li_2MTiO_4 系正极活性物质。

[0142] [符号说明]

[0143] 1 电解质层

[0144] 2 正极活性物质层

[0145] 3 负极活性物质层

[0146] 4 正极集电体

[0147] 5 负极集电体

[0148] 6 正极

[0149] 7 负极

[0150] 100 锂电池

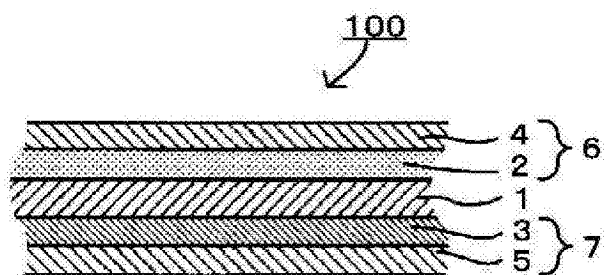


图1

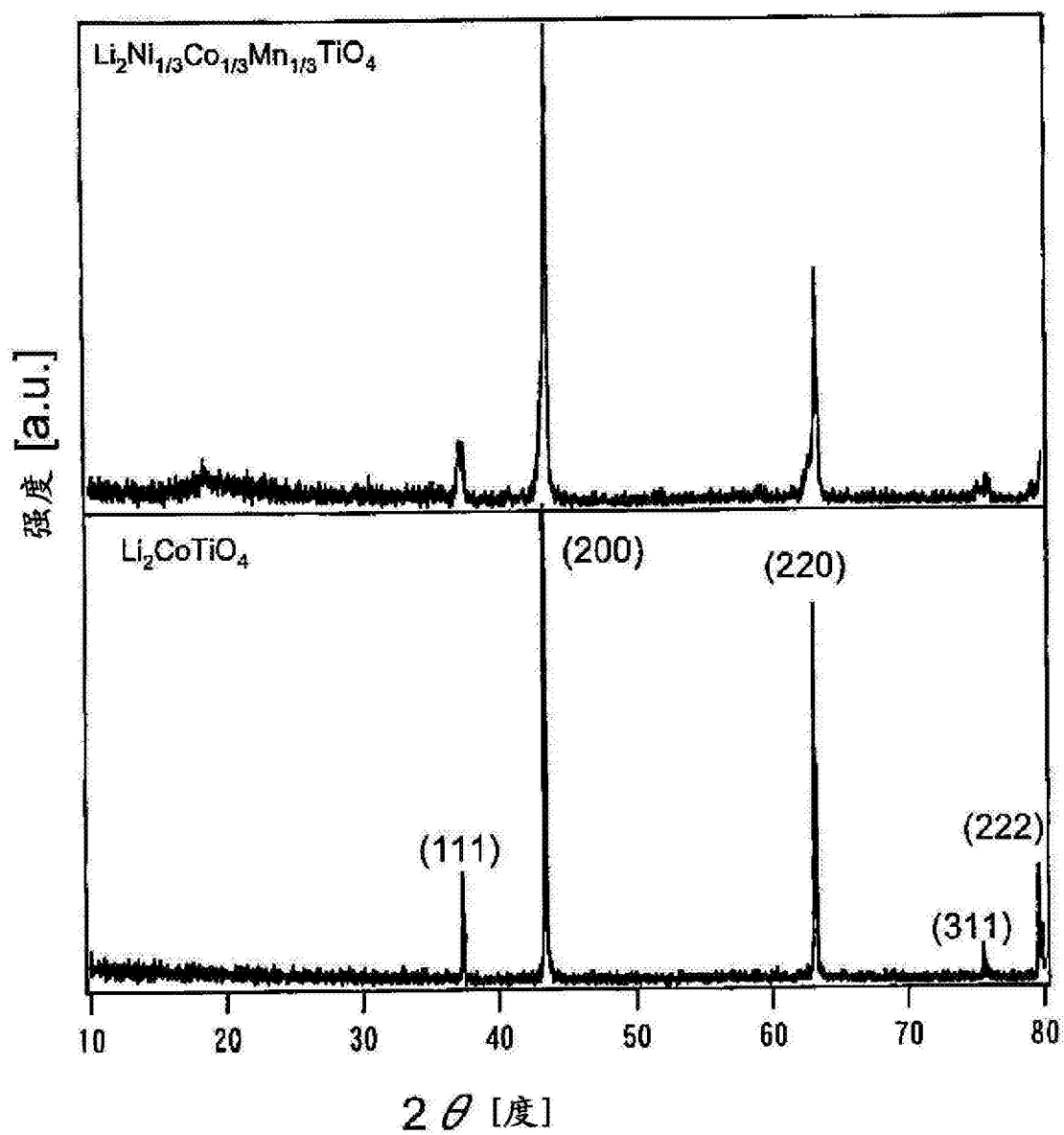


图2

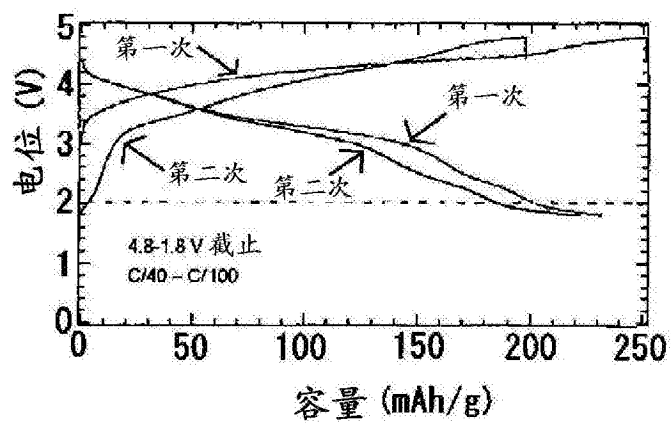


图3

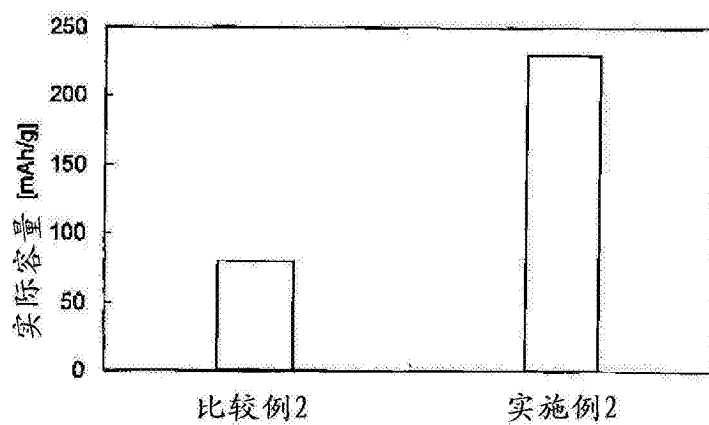


图4

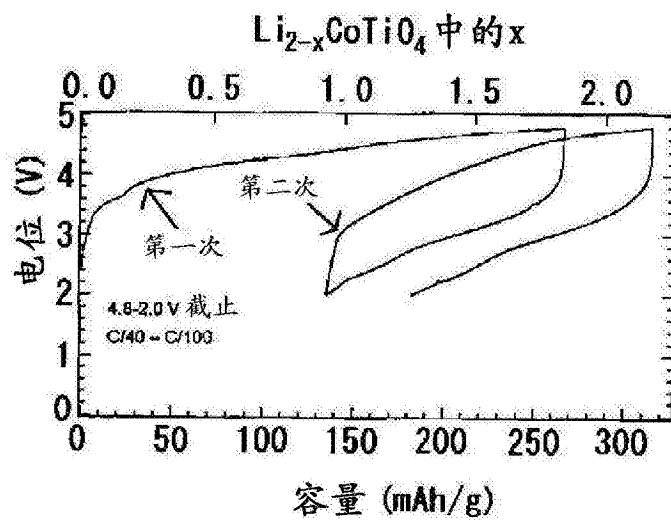


图5