



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104067424 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201280067878. 6

(22) 申请日 2012. 09. 21

(30) 优先权数据

2012-014169 2012. 01. 26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 07. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/074266 2012. 09. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/111379 JA 2013. 08. 01

(73) 专利权人 JX 日矿日石金属株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 冈本健太郎

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理

有限责任公司 11290

代理人 周善来 李雪春

(51) Int. Cl.

H01M 4/525(2006. 01)

H01M 4/505(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开平 10-334919 A, 1998. 12. 18,

US 5759714 A, 1998. 06. 02,

CN 1510775 A, 2004. 07. 07,

JP 特开平 11-345615 A, 1999. 12. 14,

审查员 何璧

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

锂离子电池用正极活性物质、锂离子电池用
正极以及锂离子电池

(57) 摘要

本发明提供具有良好的电池特性的锂离子电池用正极活性物质。锂离子电池用正极活性物质由组成式 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{M}_y)\text{O}_{2+\alpha}$ 表示 (在前述组成式中, M 是从 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Al、Bi、Sn、Mg、Ca、B 和 Zr 中选择的一种以上, $0 \leq x \leq 0.1, 0 < y \leq 0.7, \alpha > 0$), 在 300°C 下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为 1100ppm 以下。

1. 一种锂离子电池用正极活性物质,其特征在于,

所述锂离子电池用正极活性物质由组成式: $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{M}_y)\text{O}_{2+\alpha}$ 表示,在所述组成式中,M是从Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Al、Bi、Sn、Mg、Ca、B和Zr中选择的一种以上, $0 \leq x \leq 0.1, 0 < y \leq 0.7, \alpha > 0$,

在300℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为1100ppm以下,

在300℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量与在150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量之差为100~500ppm。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池用正极活性物质,其特征在于,

在300℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量与在150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量之差为100~130ppm。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池用正极活性物质,其特征在于,

在300℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为800ppm以下。

4. 根据权利要求2所述的锂离子电池用正极活性物质,其特征在于,

在300℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为800ppm以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的锂离子电池用正极活性物质,其特征在于,

所述M是从Mn和Co中选择的一种以上。

6. 根据权利要求1~4中任一项所述的锂离子电池用正极活性物质,其特征在于,

在所述组成式中, $\alpha > 0.05$ 。

7. 根据权利要求6所述的锂离子电池用正极活性物质,其特征在于,

在所述组成式中, $\alpha > 0.1$ 。

8. 根据权利要求1~4中任一项所述的锂离子电池用正极活性物质,其特征在于,

在150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为300ppm以下。

9. 根据权利要求8所述的锂离子电池用正极活性物质,其特征在于,

在150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为200ppm以下。

10. 根据权利要求1~4中任一项所述的锂离子电池用正极活性物质,其特征在于,

在湿度50%且为25℃的大气中放置24小时后,在150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为1500ppm以下。

11. 根据权利要求10所述的锂离子电池用正极活性物质,其特征在于,

在湿度50%且为25℃的大气中放置24小时后,在150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为1200ppm以下。

12. 根据权利要求1~4中任一项所述的锂离子电池用正极活性物质,其特征在于,

在露点-80℃下放置24小时后,在150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为300ppm以下。

13. 根据权利要求12所述的锂离子电池用正极活性物质,其特征在于,

在露点-80℃下放置24小时后,在150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为200ppm以下。

14. 一种锂离子电池用正极,其特征在于,

所述锂离子电池用正极使用了权利要求1~13中任一项所述的锂离子电池用正极活性物质。

15. 一种锂离子电池, 其特征在于,
所述锂离子电池使用了权利要求14所述的锂离子电池用正极。

锂离子电池用正极活性物质、锂离子电池用正极以及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池用正极活性物质、锂离子电池用正极以及锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池的正极活性物质一般使用含锂的过渡金属氧化物。具体地说,有钴酸锂(LiCoO_2)、镍酸锂(LiNiO_2)、锰酸锂(LiMn_2O_4)等,为了改善特性(提高容量、循环特性、保存特性、降低内阻、倍率特性)和提高安全性,正在推进把它们进行复合化的技术。对于车载用和负载平衡用这样的大型用途的锂离子电池,要求其具有与至今为止的手机用及个人计算机用的锂离子电池不同的特性。

[0003] 以往采用了各种方法以改善电池特性,例如在专利文献1中公开了一种锂二次电池用正极材料的制造方法,其特征在于:将用 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-\delta}$ ($0.8 \leq x \leq 1.3$, $0 < y \leq 0.5$, M表示从由Co、Mn、Fe、Cr、V、Ti、Cu、Al、Ga、Bi、Sn、Zn、Mg、Ge、Nb、Ta、Be、B、Ca、Sc以及Zr构成的组中选择的至少一种元素, δ 相当于氧缺陷量或氧过剩量,表示为 $-0.1 < \delta < 0.1$)的组成表示的锂镍复合氧化物通过分级机,按平衡分离粒径 $D_h = 1 \sim 10 \mu\text{m}$ 将所述锂镍复合氧化物分离成粒径大的和粒径小的,按重量比 $0:100 \sim 100:0$ 混合粒径大的锂镍复合氧化物和粒径小的锂镍复合氧化物。此外,专利文献1中记载了可以容易地制造倍率特性和容量具有各种平衡的锂二次电池用正极材料。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利公报第4175026号

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题

[0008] 专利文献1中记载的锂镍复合氧化物虽然是在其组成式中为氧量过剩的物质,但是尽管如此,作为高质量的锂离子电池用正极活性物质仍有改进的余地。

[0009] 因此,本发明的目的是提供具有良好电池特性的锂离子电池用正极活性物质。

[0010] 解决技术问题的技术方案

[0011] 本发明人经过专心研究的结果发现,正极活性物质的氧量与电池特性之间存在密切相关关系。即,本发明人发现了,当正极活性物质的氧量为某个值以上时,可以得到良好的电池特性。

[0012] 此外本发明人还发现了,正极活性物质的水分含量以及吸湿量与电池特性之间存在密切相关关系。即,本发明人发现了,当正极活性物质的水分含量为某个值以下时、以及当正极活性物质的吸湿量为某个值以下时,可以得到特别好的电池特性。

[0013] 在所述认识的基础上完成的本发明的一个方面提供一种锂离子电池用正极活性物质,其由组成式: $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{M}_y)\text{O}_{2+a}$ 表示,在所述组成式中,M是从Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、

Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Al、Bi、Sn、Mg、Ca、B和Zr中选择的一种以上， $0 \leq x \leq 0.1$ ， $0 < y \leq 0.7$ ， $\alpha > 0$ ，在300℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为1100ppm以下。

[0014] 本发明的锂离子电池用正极活性物质在一个实施方式中，在300℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为800ppm以下。

[0015] 本发明的锂离子电池用正极活性物质在另外的实施方式中，M为从Mn和Co中选择的一种以上。

[0016] 本发明的锂离子电池用正极活性物质在另外的实施方式中，在组成式中， $\alpha > 0.05$ 。

[0017] 本发明的锂离子电池用正极活性物质在另外的实施方式中，在组成式中， $\alpha > 0.1$ 。

[0018] 本发明的锂离子电池用正极活性物质在另外的实施方式中，在150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为300ppm以下。

[0019] 本发明的锂离子电池用正极活性物质在另外的实施方式中，在150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为200ppm以下。

[0020] 本发明的锂离子电池用正极活性物质在另外的实施方式中，在300℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量与在150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量之差为100~500ppm。

[0021] 本发明的锂离子电池用正极活性物质在另外的实施方式中，在300℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量与在150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量之差为100~130ppm。

[0022] 本发明的锂离子电池用正极活性物质在另外的实施方式中，在湿度50%且为25℃的大气中放置24小时后，在150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为1500ppm以下。

[0023] 本发明的锂离子电池用正极活性物质在另外的实施方式中，在湿度50%且为25℃的大气中放置24小时后，在150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为1200ppm以下。

[0024] 本发明的锂离子电池用正极活性物质在另外的实施方式中，在露点-80℃下放置24小时后，在150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为300ppm以下。

[0025] 本发明的锂离子电池用正极活性物质在另外的实施方式中，在露点-80℃下放置24小时后，在150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为200ppm以下。

[0026] 本发明的另一个方面提供一种锂离子电池用正极，其使用了本发明的锂离子电池用正极活性物质。

[0027] 本发明的另一个方面提供一种锂离子电池，其使用了本发明的锂离子电池用正极。

[0028] 发明效果

[0029] 按照本发明，能够提供具有良好电池特性的锂离子电池用正极活性物质。

具体实施方式

[0030] (锂离子电池用正极活性物质的构成)

[0031] 作为本发明的锂离子电池用正极活性物质的材料，可以广泛使用作为通常的锂离子

子电池的正极用的正极活性物质有用的化合物,特别优选的是使用钴酸锂(LiCoO_2)、镍酸锂(LiNiO_2)、锰酸锂(LiMn_2O_4)等含锂的过渡金属氧化物。使用这样的材料制作的本发明的锂离子电池用正极活性物质由组成式: $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{M}_y)\text{O}_{2+\alpha}$ 表示(在前述组成式中,M是从Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Al、Bi、Sn、Mg、Ca、B以及Zr中选择的一种以上, $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.7$ 、 $\alpha > 0$)。

[0032] 本发明的锂离子电池用正极活性物质的氧在组成式中,如所述那样表示成 $\text{O}_{2+\alpha}$ ($\alpha > 0$),本发明的锂离子电池用正极活性物质含过剩的氧,在锂离子电池中使用的环境下,容量、倍率特性以及容量保持率等电池特性良好。在此,关于 α ,优选的是 $\alpha > 0.05$,更优选的是 $\alpha > 0.1$ 。

[0033] 本发明的锂离子电池用正极活性物质,在 300°C 下通过卡尔费歇尔滴定法(JIS K0113电位差·电流·电量·卡尔费歇尔滴定法的方法规则)测量到的水分含量为1100ppm以下。所谓的卡尔费歇尔法是如下述反应式所示,使用与水选择性地且定量地反应的卡尔费歇尔试剂(由碘、二氧化硫、碱、以及醇等溶剂构成)来测量水分的方法。

[0034] $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 3\text{Base} + \text{ROH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Base} + \text{HI} + \text{Base} + \text{HSO}_4\text{R}$

[0035] 如果在将碘离子、二氧化硫、碱、以及醇等溶剂作为主要成分的电解液中加入试样进行电解氧化,则如下述反应式所示,生成碘,立即发生卡尔费歇尔反应。

[0036] $2\text{I}^{2-} - 2\text{e} \rightarrow \text{I}_2$

[0037] 由于按照“法拉第定律”,与电量成比例地生成碘,所以根据电解氧化所需要的电量立刻可以求出水分量(水 $1\text{mg} = 10.71$ 库伦)。

[0038] 锂离子电池用正极活性物质如果含有超过了规定量的水分,则使用了它的锂离子电池的电池特性会变差。如果如本发明的锂离子电池用正极活性物质那样,在 300°C 下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为1100ppm以下,则使用了它的锂离子电池的循环特性、高温动作以及保管特性等电池特性变得良好。此外,在 300°C 下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量,优选的是800ppm以下,更优选的是300ppm以下。

[0039] 此外,优选的是,本发明的锂离子电池用正极活性物质在 150°C 下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为300ppm以下。如果在 150°C 下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为300ppm以下,则使用了该锂离子电池用正极活性物质的锂离子电池的循环特性、高温动作以及保管特性等电池特性变得更好。此外,在 150°C 下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量,优选的是200ppm以下,更优选的是120ppm以下。

[0040] 优选的是,本发明的锂离子电池用正极活性物质在 300°C 下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量与在 150°C 下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量的差为100~500ppm。如果它们的水分含量的差为100~500ppm,则使用了该正极活性物质的锂离子电池的循环特性变得良好。此外,在 300°C 下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量与在 150°C 下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量的差,更优选的是100~170ppm,进一步优选的是100~130ppm。

[0041] 优选的是,本发明的锂离子电池用正极活性物质在湿度50%且为 25°C 的大气中放置24小时后,在 150°C 下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为1500ppm以下。通过使正极活性物质成为具有这种性质的物质,即使在湿度高的空间中保管也不容易吸湿,可以将水分含量抑制为良好的水分含量。此外,在湿度50%且为 25°C 的大气中放置24小时后,在

150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量,更优选的是1200ppm以下,进一步优选的是700ppm以下。

[0042] 优选的是,本发明的锂离子电池用正极活性物质在露点-80℃下放置24小时后,在150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为300ppm以下。在露点-80℃下测量是为了使测量不受测量环境的水分量的影响。通过使正极活性物质成为具有该性质的物质,即使在比露点低80℃的空间中保管也不容易吸湿,可以将水分含量抑制为良好的水分含量。此外,在露点-80℃下放置24小时后,在150℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量,更优选的是200ppm以下,进一步优选的是120ppm以下。

[0043] 锂离子电池用正极活性物质由一次颗粒、一次颗粒凝集而成的二次颗粒、或一次颗粒和二次颗粒的混合物构成。优选的是,锂离子电池用正极活性物质的一次颗粒或二次颗粒的平均粒径为2~15μm。

[0044] 如果平均粒径小于2μm,则向集电体涂布变得困难。如果平均粒径超过15μm,则在填充时容易产生空隙,填充性降低。此外,平均粒径更优选的是3~10μm。

[0045] (锂离子电池用正极和使用了它的锂离子电池的构成)

[0046] 本发明的实施方式的锂离子电池用正极例如具有下述结构:通过将所述构成的锂离子电池用正极活性物质、导电助剂和粘合剂混合配制得到的正极合剂,设置在由铝箔等构成的集电体的单面或两面上。此外,本发明的实施方式的锂离子电池具备所述构成的锂离子电池用正极。

[0047] (锂离子电池用正极活性物质的制造方法)

[0048] 下面对本发明实施方式的锂离子电池用正极活性物质的制造方法进行详细说明。

[0049] 首先,制备金属盐溶液。所述金属是Ni以及从Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Al、Bi、Sn、Mg、Ca、B和Zr中选择的一种以上。此外,金属盐是硫酸盐、氯化物、硝酸盐、醋酸盐等,特别优选的是硝酸盐。特别优选硝酸盐是由于下述原因:即使在烧成原料中作为杂质混入也可以直接烧成,可以省略清洗工序,并且硝酸盐作为氧化剂发挥作用,具有促进烧成原料中金属氧化的作用。把金属盐中含有的各金属调整成所希望的摩尔比。由此决定正极活性物质中各金属的摩尔比。

[0050] 接着,使碳酸锂悬浮在纯水中,此后,放入所述金属的金属盐溶液,制备成金属碳酸盐溶液浆料。此时,在浆料中析出微小颗粒的含锂碳酸盐。此外,在作为金属盐的硫酸盐和氯化物等在热处理时其锂化合物不反应的情况下,用饱和碳酸锂溶液清洗后进行过滤。在如硝酸盐或醋酸盐这样,其锂化合物在热处理中作为锂原料反应的情况下,可以不进行清洗,通过直接过滤、干燥,作为烧成前驱体使用。

[0051] 接着,通过把过滤得到的含锂碳酸盐干燥,得到锂盐的复合物(锂离子电池正极材料用前驱体)的粉末。

[0052] 接着,准备具有规定大小容量的烧成容器,在所述烧成容器中填充锂离子电池正极材料用前驱体的粉末。接着,把填充了锂离子电池正极材料用前驱体的粉末的烧成容器移到烧成炉中,进行烧成。通过在氧气氛下加热保持规定时间来进行烧成。此外,由于可以进一步增加组成中的氧量,所以优选的是在101~202KPa的加压下进行烧成。

[0053] 此后,从烧成容器中取出粉末,通过使用市场上销售的粉碎装置等进行粉碎,由此得到正极活性物质的粉体。此时的粉碎要调整合适的粉碎强度和粉碎时间来进行,使得尽

量不产生微粉,具体地说,使粒径为 $4\mu\text{m}$ 以下的微粉按体积百分率计成为10%以下,或使粉体的比表面积成为 $0.40\sim 0.70\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0054] 由于通过如上所述地控制粉碎时的微粉的产生,可以使单位体积的粉末的表面积减少,所以可以抑制粉末暴露在空气中的面积。因此可以很好地抑制前驱体的粉末在保管期间等的吸湿。

[0055] 实施例

[0056] 下面提供实施例,用于更好地理解本发明和它的优点,但是本发明不受这些实施例的限定。

[0057] (实施例1~17)

[0058] 首先,使表1中记载的放入量的碳酸锂悬浮在3.2升的纯水中后,放入了4.8升的金属盐溶液。在此,以下述方式调整了金属盐溶液:调整了各金属的硝酸盐水和物,使得各金属成为表1中记载的组成比,并且使全部金属的摩尔数成为14摩尔。

[0059] 此外,碳酸锂的悬浮量是以 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{M}_y)\text{O}_{2+\alpha}$ 表示产品(锂离子二次电池正极材料亦即正极活性物质)且 x 成为表1的值的量,并且是分别通过下述计算式计算出的量。

[0060]
$$W(\text{g}) = 73.9 \times 14 \times (1 + 0.5 \{ (1+X)/(1-X) \}) \times A$$

[0061] 在上述计算式中,“A”是用于预先从悬浮量减去除作为析出反应所必需的量以外残留在过滤后原料中的碳酸锂以外的锂化合物的锂量而乘上的数值。在如硝酸盐或醋酸盐这样,锂盐作为烧成原料反应的情况下,“A”为0.9;在如硫酸盐或氯化物这样,锂盐作为烧成原料不反应的情况下,“A”为1.0。

[0062] 通过所述处理在溶液中析出了微小颗粒的含锂碳酸盐,使用压滤机将所述析出物过滤分离。

[0063] 接着,使析出物干燥,得到了含锂碳酸盐(锂离子电池正极材料用前驱体)。

[0064] 接着,准备烧成容器,把含锂碳酸盐填充到所述烧成容器内。接着,把烧成容器在大气压下放入氧气氛炉中,在表1中记载的烧成温度下加热保持10小时后进行冷却,得到了氧化物。

[0065] 接着,使用パルベライザー粉碎机把得到的氧化物粉碎,使得粉碎后的粒径为 $3\mu\text{m}$ 以下的微粉成为规定的体积百分率,由此得到了锂离子二次电池正极材料的粉末。

[0066] (实施例18)

[0067] 作为实施例18,使原料的各金属成为表1所示的组成,使金属盐为氯化物,在使含锂碳酸盐析出后,用饱和碳酸锂溶液进行了清洗并进行了过滤,除此以外进行了与实施例1~17相同的处理。

[0068] (实施例19)

[0069] 作为实施例19,使原料的各金属成为表1所示的组成,使金属盐为硫酸盐,在使含锂碳酸盐析出后,用饱和碳酸锂溶液进行了清洗并进行了过滤,除此以外进行了与实施例1~17相同的处理。

[0070] (实施例20)

[0071] 作为实施例20,使原料的各金属成为表1所示的组成,烧成不是在大气压下,而是在120KPa的加压下进行了烧成,除此以外,进行了与实施例1~17相同的处理。

[0072] (实施例21)

[0073] 作为实施例21,使原料的各金属成为表1所示的组成,使粉碎工序在湿度为60%以下的气氛下进行,除此以外进行了与实施例1~17相同的处理。

[0074] (比较例1~3)

[0075] 作为比较例1~3,使原料的各金属成为表1所示的组成,对于最后的氧化物的粉碎未进行如实施例1~17那样的调整,除此以外进行了与实施例1~17相同的处理。

[0076] (比较例4~6)

[0077] 作为比较例4~6,使原料的各金属成为表1所示的组成,不是通过氧气氛炉进行烧成工序,而是通过空气气氛炉进行了烧成工序,除此以外进行了与比较例1相同的处理。

[0078] (评价)

[0079] —正极材料组成的评价—

[0080] 用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测量了各正极材料中的金属含量,计算出了各金属的组成比(摩尔比)。此外,用LECO法测量了氧含量,计算出 α 。计算出的上述数值成为表1记载的数值。

[0081] —平均粒径的评价—

[0082] 采集各正极材料的粉末,用粒度分布测量仪测量了平均粒径。

[0083] —水分含量的评价(1)—

[0084] 把各正极材料的粉末在密闭状态下保存在处于室温下的干燥器内,取出适量,通过卡尔费歇尔滴定,边看着气化装置的流量计边把滴定速度调整为0.15mL/分钟,在300℃下和150℃下分别测量了水分含量。在充满氮气的手套箱中进行了所述测量。向电解池中注入了50mL的脱水乙醇、100mL的アクアライトRSA(关东化学株式会社制造)。此外,向对电极池中注入了15mL的アクアライトCN(关东化学株式会社制造)。—水分含量的评价(2)—

[0085] 把各正极材料的粉末在湿度50%且为25℃的大气中放置24小时,立即通过卡尔费歇尔滴定,边看气化装置的流量计边把滴定速度调整为0.15mL/分钟,在150℃下测量了水分含量。在充满氮气的手套箱中进行了所述测量。向电解池中注入了50mL的脱水乙醇、100mL的アクアライトRSA(关东化学株式会社制造)。此外,向对电极池中注入了15mL的アクアライトCN(关东化学株式会社制造)。

[0086] —水分含量的评价(3)—

[0087] 把各正极材料的粉末在露点-80℃下放置24小时,立即通过卡尔费歇尔滴定,边看气化装置的流量计边把滴定速度调整到0.15mL/分钟,在150℃下测量了水分含量。在充满氮气的手套箱中进行了所述测量。向电解池中注入了50mL的脱水乙醇、100mL的アクアライトRSA(关东化学株式会社制造)。此外,向对电极池中注入了15mL的アクアライトCN(关东化学株式会社制造)。

[0088] —电池特性的评价—

[0089] 按85:8:7的比例称量了各正极材料、导电材料、粘合剂,把粘合剂溶解到有机溶剂(N-甲基吡咯烷酮)中得到溶液,把正极材料和导电材料混合到得到的所述溶液中成为浆料,把该浆料涂布在Al箔上,干燥后压制成正极。接着,制作了把Li作为对电极的评价用的2032型纽扣电池,电解液使用了把1M-LiPF₆溶解在EC-DMC(1:1)中得到的电解液,测量了在电流密度为0.2C时的放电容量。此外,计算出电流密度为2C时的放电容量与电流密度为0.2C时的电池容量的、放电容量的比,由此得到倍率特性。此外,通过对在室温下以1C的放

电电流得到的初始放电容量与100循环后的放电容量进行比较,测量了容量保持率。

[0090] 所述的结果表示在表1和表2中。

[0091]

表1

	碳酸锂 悬浮量 (g)	除了Li以外的全部金属中各金属的组成比										保持温度 (°C)	x	α	粉碎后粒径 3μm以下的 微粉(体积%)
		Ni	Co	Mn	Ti	Cr	Fe	Cu	Al	Sn	Mg				
实施例1	1393	33	33	33								1000	0	0.15	6.2
实施例2	1393	33	33	33								1000	0	0.12	5.2
实施例3	1393	33	33	33								1000	0	0.15	4.9
实施例4	1393	33	33	33								1000	0	0.14	4.3
实施例5	1442	33	33	33								970	0.025	0.17	6.3
实施例6	1393	33	33	33								950	0.05	0.19	5.3
实施例7	1393	33	33	33						1		1000	0	0.04	4.9
实施例8	1393	60	15	25								920	0	0.17	6.1
实施例9	1393	60	15	25								900	0	0.15	6.8
实施例10	1393	80	10	10								900	0.01	0.12	6
实施例11	1393	80	10	10								900	0	0.10	6
实施例12	1393	80	10	10								800	0	0.11	4.9
实施例13	1393	80	15		2.5						2.5	800	0	0.13	6.7
实施例14	1393	80	15			5						800	0	0.11	6.2
实施例15	1393	80	15				5					800	0	0.21	6.6
实施例16	1393	80	15					5				800	0	0.09	6.2
实施例17	1393	80	15						5			750	0.01	0.13	6.1
实施例18	1393	33	33	33								1000	0	0.07	6.8
实施例19	1393	33	33	33								1000	0	0.10	6.9
实施例20	1393	33	33	33								950	0	0.23	4.1
实施例21	1393	80	10	10								900	0.09	0.12	4
比较例1	1393	33	33	33								1000	0	0.18	8.1
比较例2	1393	60	15	25								920	0	0.09	8.3
比较例3	1393	80	10	10								800	0	0.12	9
比较例4	1393	80	10	10								800	0	-0.01	8
比较例5	1393	80	15						5			800	0	-0.01	8.6
比较例6	1393	80	15		2.5						2.5	800	0.01	0.00	7.8

[0092]

表2

	平均 粒径 (μm)	在300℃ 下的水分 含量(a) (ppm)	在150℃下 的水分含 量(b) (ppm)	a~b (ppm)	在湿度50%、25℃ 下放置24小时后， 在150℃下的水分 含量(ppm)	在露点-80℃下 放置24小时后， 在150℃下的水 分含量(ppm)	放电容量 (mAh/g)	倍率特性 (%)	容量 保持率 (%)
实施例1	6.2	260	130	130	650	150	153	92	92
实施例2	8.1	230	90	140	800	150	154	92	91
实施例3	10.2	240	100	140	700	200	157	95	92
实施例4	9.7	240	90	150	700	200	155	95	93
实施例5	5.1	250	110	140	700	150	155	93	92
实施例6	9	290	160	130	800	150	160	92	89
实施例7	10.1	290	120	170	800	200	158	92	88
实施例8	10	280	150	120	650	200	175	88	87
实施例9	7.9	250	130	120	700	200	172	89	88
实施例10	7.9	750	400	350	950	350	185	87	84
实施例11	8.3	1050	550	500	1000	300	185	86	82
实施例12	10	250	150	130	800	250	195	87	85
实施例13	9.5	290	160	130	900	200	185	87	85
实施例14	10	270	140	130	800	200	186	88	84
实施例15	8.7	290	160	130	700	200	187	87	84
实施例16	7.8	270	130	140	700	200	180	88	83
实施例17	10.7	260	130	130	800	150	190	89	85
实施例18	9	260	120	130	700	150	153	90	87
实施例19	9	280	140	140	800	150	151	90	86
实施例20	9.4	280	140	140	800	150	156	95	93
实施例21	8	240	130	110	600	120	190	92	92
比较例1	7	1200	500	700	2500	450	153	88	85
比较例2	10	1200	600	600	3000	400	165	83	78
比较例3	11	1400	600	700	2000	400	180	83	82
比较例4	9	1500	700	800	1300	400	170	80	78
比较例5	10	1300	500	800	1200	400	165	75	75
比较例6	8.9	1200	550	650	1700	500	171	79	74

[0093] 实施例1~21都得到了本发明规定的组成,在300℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量为1100ppm以下,放电容量、倍率特性以及容量保持率都良好。

[0094] 比较例1和比较例3在300℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量超过

1100ppm,倍率特性和容量保持率都不好。

[0095] 比较例2、比较例4、比较例5以及比较例6没有得到本发明规定的组成,在300℃下通过卡尔费歇尔滴定法测量到的水分含量超过1100ppm,倍率特性和容量保持率都不好。