(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119948647 A
(43)申请公布日 2025.05.06

(21)申请号 202380068259.7
(22)申请日 2023.07.12
(30)优先权数据
2022-158261 2022.09.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.03.24
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/025770 2023.07.12
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/070137 JA 2024.04.04
(71)申请人 住友金属矿山株式会社
地址 日本
(72)发明人 山屋龙太 水沼昌平 忍足晓
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李恩华
(51)Int.Cl.
H01M 4/58(2006.01)
C01B 25/45(2006.01)
H01M 4/136(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/66(2006.01)

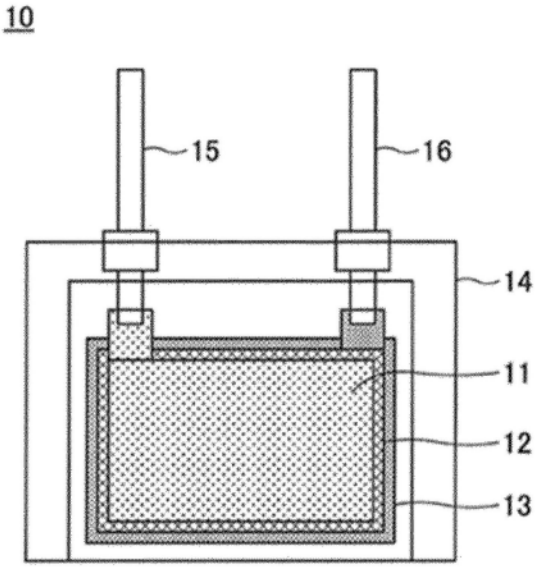
权利要求书1页 说明书19页 附图1页

(54)发明名称

锂离子二次电池用正极材料及其制造方法、锂离子二次电池用正极、以及锂离子二次电池

(57)摘要

提供一种锂离子二次电池用正极材料,其包含聚集颗粒,前述聚集颗粒是多个包含被碳质覆膜被覆的磷酸铁锂的正极活性物质的一次颗粒聚集而成的,前述正极活性物质为包含磷酸铁锂的规定组成,正极材料在充电前和充满电后的b轴-c轴面的晶格面积的变化率({(充电前的晶格面积-充满电后的晶格面积)/充电前的晶格面积}×100)为1.10%以上且1.33%以下。前述正极材料在作为锂离子二次电池的正极使用时,循环特性优异且具有高输入输出特性。



CN 119948647 A

1.一种锂离子二次电池用正极材料,其包含聚集颗粒,所述聚集颗粒是多个被碳质覆膜被覆的正极活性物质的一次颗粒聚集而成的,

所述正极活性物质包含磷酸铁锂,磷酸铁锂以物质量之比计为Li:Fe:Mg:A=x:y:z:1-y-z的比例含有锂(Li)、铁(Fe)、镁(Mg)和金属元素A(A),其中,x为0.9<x<1.1、y为0.2<y<1.0、z为0<z<0.1、且0.2<y+z≤1,金属元素A为选自由Zn、Co、Ni、Ti和V组成的组中的至少1种添加元素,

正极材料在充电前和充满电后的b轴-c轴面的晶格面积的变化率即{(充电前的晶格面积-充满电后的晶格面积)/充电前的晶格面积}×100为1.10%以上且1.33%以下。

2.根据权利要求1所述的锂离子二次电池用正极材料,其中,所述正极材料在充电前和充满电后的晶格体积的变化率即{(充电前的晶格体积-充满电后的晶格体积)/充电前的体积}×100为4.90%以上且6.06%以下。

3.根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用正极材料,其中,所述正极材料的微晶直径为80nm以上且150nm以下,比表面积为6.0m^2/g以上且14.0m^2/g以下。

4.根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用正极材料,其中,所述正极材料的振实密度为1.1g/cm^3以上且NMP吸收量为40mL/100g以下,对所述正极材料负载16kN的压力而压缩成直径20mm的圆形时的压粉体密度为2.4g/cm^3以上。

5.一种锂离子二次电池用正极材料的制造方法,其为制造权利要求1或2所述的锂离子二次电池用正极材料的方法,

所述方法具备如下工序:

析晶工序,使用具有2价、3价或这两种价态的金属源以及磷酸源,通过析晶反应得到析晶颗粒;

水洗工序,对所述析晶颗粒进行水洗、干燥,得到所述正极活性物质的前体;

混合工序,将所述正极活性物质的前体、锂源和碳源混合,得到原料混合物;以及

烧成工序,在非氧化性气氛中对所述原料混合物进行烧成,得到包含所述正极活性物质的正极材料,

所述正极活性物质的前体中,P相对于Fe、Mg和金属元素A的合计的物质量之比即P/(Fe+Mg+A)为0.95以上且1.03以下。

6.根据权利要求5所述的锂离子二次电池用正极材料的制造方法,其中,所述正极活性物质的前体的比表面积为7.0m^2/g以上且12.0m^2/g以下,累积粒径分布中累积百分率50%的粒径D50为0.5μm以上且5.0μm以下。

7.一种锂离子二次电池用正极,其具备:铝集电体、以及形成于该铝集电体上的正极复合材料层,

所述正极复合材料层含有权利要求1或2所述的锂离子二次电池用正极材料。

8.一种锂离子二次电池,其至少具有正极、负极和电解质,

所述正极为权利要求7所述的锂离子二次电池用正极。

锂离子二次电池用正极材料及其制造方法、锂离子二次电池用正极、以及锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池用正极材料及其制造方法、锂离子二次电池用正极、以及锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 与铅电池、镍氢电池相比,锂离子二次电池的能量密度、输出密度高,被用于以智能手机等小型电子设备为主的家用备用电源、电动工具等各种用途中。另外,作为电动汽车等车载用途;太阳能发电、风力发电等可再生能源的储存用途,正在推进大容量锂离子二次电池的实用化。

[0003] 锂离子二次电池至少具备正极、负极和电解质。作为构成正极的电极材料,可使用属于氧化物系正极材料的钴酸锂($LiCoO_2$)或锰酸锂($LiMn_2O_4$)、属于橄榄石系正极材料的磷酸铁锂($LiFePO_4$)等具有能够可逆地嵌入/脱出锂离子的性质的锂金属复合氧化物,从电池的高容量化、长寿命化、提高安全性、低成本化等各种观点出发进行了改进。

[0004] 前述磷酸铁锂($LiFePO_4$)使用了资源丰富且廉价的铁,因而是容易实现低成本化的材料。另外,磷酸铁锂具有以钴酸锂等为代表的氧化物系正极材料所欠缺的优异特性,例如由于磷与氧的牢固共价键,高温时没有氧释放,因而具有卓越的安全性等。

[0005] 另一方面,磷酸铁锂具有橄榄石结构,因而存在Li离子的扩散性、电子传导性等低、输入输出特性比氧化物系正极材料差的问题。电池的工作温度越低温则该特性差异越明显,因此以往认为,具有橄榄石结构的磷酸铁锂不适合于电动汽车、混合动力汽车等特别在低温区域也要求高输入输出特性的车载用途。

[0006] 为了改善低温下的充放电特性,进行了磷酸铁锂的一次颗粒的微细化、导电性碳质覆膜的优化、Li离子导体对正极活性物质表面的被覆等各种研究,但尚未弥补磷酸铁锂的本质缺点。

[0007] 为了改善磷酸铁锂的循环特性,提出了减少由晶体的体积变化导致的活性物质颗粒的裂纹、断裂等。

[0008] 例如,专利文献1中提出了一种组成式$LiFe_{1-x}M_xPO_4$(M为选自Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Zn、Al、Ga、In、Si和稀土元素中的1种以上元素,$0<x<0.5$)所示的电极材料。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2001-307726号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 磷酸铁锂存在如下问题:晶体伴随充放电反应的体积变化大,活性物质颗粒产生裂纹、断裂等结构上的缺陷,引起充放电容量、循环特性降低。对此,根据专利文献1,认为能

够提供一种放电容量大、循环稳定性优异的长寿命的锂二次电池。

[0014] 专利文献1提出的电极材料着眼于$Li_{1-y}FePO_4$与$FePO_4$的2相共存反应的相变速度，利用添加元素来加快相变速度且还减小体积变化，从而能够减小充放电时的极化，在高容量的前提下减少充放电循环导致的容量降低。

[0015] 但是，磷酸铁锂除了循环稳定性以外，还存在输入输出特性方面的问题，专利文献1并未针对该问题进行充分研究。

[0016] 鉴于上述现有技术所具有的课题，本发明的一方面的目的在于，提供一种包含作为锂离子二次电池的正极使用时循环特性优异且具有高输入输出特性的磷酸铁锂的正极材料及其制造方法、锂离子二次电池用正极、以及锂离子二次电池。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] ＜1＞一种锂离子二次电池用正极材料，其包含聚集颗粒，前述聚集颗粒是多个被碳质覆膜被覆的正极活性物质的一次颗粒聚集而成的，

[0019] 前述正极活性物质包含磷酸铁锂，磷酸铁锂以物质量之比计为Li:Fe:Mg:A＝x:y:z:1-y-z的比例含有锂(Li)、铁(Fe)、镁(Mg)和金属元素A(A)，其中，x为0.9＜x＜1.1、y为0.2＜y＜1.0、z为0＜z＜0.1、且0.2＜y+z≤1，金属元素A为选自由Zn、Co、Ni、Ti和V组成的组中的至少1种添加元素，

[0020] 正极材料在充电前和充满电后的b轴-c轴面的晶格面积的变化率((充电前的晶格面积-充满电后的晶格面积)/充电前的晶格面积)×100)为1.10％以上且1.33％以下。

[0021] ＜2＞根据＜1＞所述的锂离子二次电池用正极材料，其中，前述正极材料在充电前和充满电后的晶格体积的变化率((充电前的晶格体积-充满电后的晶格体积)/充电前的体积)×100)为4.90％以上且6.06％以下。

[0022] ＜3＞根据＜1＞或＜2＞所述的锂离子二次电池用正极材料，其中，前述正极材料的微晶直径为80nm以上且150nm以下，比表面积为6.0m^2/g以上且14.0m^2/g以下。

[0023] ＜4＞根据＜1＞或＜2＞所述的锂离子二次电池用正极材料，其中，前述正极材料的振实密度为1.1g/cm^3以上且NMP吸收量为40mL/100g以下，对前述正极材料负载16kN的压力而压缩成直径20mm的圆形时的压粉体密度为2.4g/cm^3以上。

[0024] ＜5＞一种锂离子二次电池用正极材料的制造方法，其为制造＜1＞或＜2＞所述的锂离子二次电池用正极材料的方法，

[0025] 前述方法具备如下工序：

[0026] 析晶工序，使用具有2价、3价或这两种价态的金属源以及磷酸源，通过析晶反应得到析晶颗粒；

[0027] 水洗工序，对前述析晶颗粒进行水洗、干燥，得到前述正极活性物质的前体；

[0028] 混合工序，将前述正极活性物质的前体、锂源和碳源混合，得到原料混合物；以及

[0029] 烧成工序，在非氧化性气氛中对前述原料混合物进行烧成，得到包含前述正极活性物质的正极材料，

[0030] 前述正极活性物质的前体中，P相对于Fe、Mg和金属元素A的合计的物质量之比(P/(Fe+Mg+A))为0.95以上且1.03以下。

[0031] ＜6＞根据＜5＞所述的锂离子二次电池用正极材料的制造方法，其中，前述正极活性物质的前体的比表面积为7.0m^2/g以上且12.0m^2/g以下，累积粒径分布中累积百分率

50％的粒径(D50)为0.5μm以上且5.0μm以下。

[0032] ＜7＞一种锂离子二次电池用正极,其具备:铝集电体、以及形成于该铝集电体上的正极复合材料层,

[0033] 前述正极复合材料层含有权利要求1或2所述的锂离子二次电池用正极材料。

[0034] ＜8＞一种锂离子二次电池,其至少具有正极、负极和电解质,

[0035] 前述正极为权利要求7所述的锂离子二次电池用正极。

[0036] 发明的效果

[0037] 根据本发明的一方式,可以提供一种包含在用作锂离子二次电池的正极时循环特性优异且具有高输入输出特性的磷酸铁锂的正极材料及其制造方法、锂离子二次电池用正极、以及锂离子二次电池。

附图说明

[0038] 图1是实施例和比较例中制作的层压型电池的截面构成的概略图。

具体实施方式

[0039] 以下,对用于实施本发明的方式进行说明,但本发明并不受下述实施方式的限制,在不脱离本发明的范围的前提下,能够对下述实施方式施加各种变形和置换。另外,在以下说明中,“A～B”这一记载表示“A以上且B以下”。

[0040] [锂离子二次电池用正极材料]

[0041] 本实施方式的锂离子二次电池用正极材料包含聚集颗粒,聚集颗粒是多个被碳质覆膜被覆的正极活性物质的一次颗粒聚集而成的,

[0042] 前述正极活性物质包含磷酸铁锂,磷酸铁锂以物质量之比计为Li:Fe:Mg:A＝x:y:z:1-y-z的比例含有锂(Li)、铁(Fe)、镁(Mg)和金属元素A(A),其中,x为0.9＜x＜1.1、y为0.2＜y＜1.0、z为0＜z＜0.1、且0.2＜y+z≤1,金属元素A为选自由Zn、Co、Ni、Ti、V组成的组中的至少1种添加元素,

[0043] 正极材料在充电前和充满电后的b轴-c轴面的晶格面积的变化率({(充电前的晶格面积-充满电后的晶格面积)/充电前的晶格面积}×100)为1.10％以上且1.33％以下。

[0044] 前述变化率由正极材料的晶格常数b和c算出。

[0045] 本实施方式的锂离子二次电池用正极材料为如下结构:包含磷酸铁锂作为正极活性物质,并具有用于改善正极材料的导电性的导电性碳质覆膜。

[0046] 以下,有时将锂离子二次电池用正极材料简记为“正极材料”。另外,有时将磷酸铁锂简记为“LFP”。

[0047] 在充放电反应时,LFP的Li离子在含Li层($LiFePO_4$)与脱Li层($FePO_4$)这2层界面处嵌入/脱出。该2层界面是指b轴-c轴面。本说明书中,将与b轴及c轴平行的面称为“b轴-c轴面”或“bc面”。这2层界面的晶格面积之差即含Li层与脱Li层的晶格面积之差变大时会对Li离子的嵌入/脱出反应造成障碍,前述晶格面积之差越大,则Li离子的嵌入/脱出反应越受阻,充放电特性越是降低。

[0048] 本发明人等得到了如下见解:锂离子二次电池的输入输出特性受到Li离子伴随充放电反应嵌入/脱出的bc面上所产生的前述晶格面积之差的影响,通过减少前述晶格面积

之差从而能够提高输入输出特性。

[0049] 以下,有时将锂离子二次电池简记为“电池”。

[0050] 在LFP的充放电反应中伴随有晶体的体积变化,而体积变化受晶体尺寸的影响。因此,晶体变大时,体积变化对颗粒形式的晶体造成的应力变大,晶体容易随着充放电反应而产生裂纹、断裂等结构上的缺陷。因此,反复充放电反应会导致无助于充放电反应的晶体增加,循环特性降低。

[0051] 另一方面,上述晶格面积之差是晶体结构本身的变化,不受晶体尺寸的较大影响,而是会影响Li离子的嵌入/脱出反应。因此,通过控制前述晶格面积之差,能够提高输入输出特性。而且,也能够降低晶体形式的体积变化,因此能够提高循环特性。

[0052] 本实施方式的正极材料中,由正极材料的晶格常数b和c算出的充电前和充满电后的b轴-c轴面的晶格面积的变化率即b轴-c轴面的失配率为1.10%以上且1.33%以下。通过使前述失配率为上述范围,能够降低Li离子嵌入/脱出反应的障碍,提高输入输出特性。当前述失配率小于1.10%时,LFP中无助于充放电的氧化还原反应的非活性元素增加,充放电容量有可能降低。

[0053] 从上述观点出发,正极材料在充电前和充满电后的b轴-c轴面的晶格面积的变化率({(充电前的晶格面积-充满电后的晶格面积)/充电前的晶格面积}×100)优选为1.11%以上且1.26%以下、更优选为1.12%以上且1.23%以下、进一步优选为1.13%以上且1.22%以下。

[0054] 在此,将充电前的晶格面积设为s,将充满电后的晶格面积设为s',利用下述数学公式(1)能够求出前述失配率。晶格面积可以使用根据X射线衍射装置测得的衍射图案计算出的晶格常数来求出。

[0055] 失配率(%)={(s-s')/s}×100(1)

[0056] 对于前述失配率,通过将LFP中的Fe置换成离子半径差小的2价和3价元素、相对于Fe具有中间离子半径的元素等,从而能够降低充放电时晶格尺寸的变化。特别是,不会从2价变价为3价的Mg等非活性元素的失配率降低效果大。

[0057] 前述正极材料中,通过使Mg的添加量在上述组成中的z范围为0<z<0.1,从而与Fe进行置换,能够降低bc面的失配率。从降低失配率并进一步提高输出特性的观点出发,优选使z为0.01≤z<0.1、更优选为0.03≤z<0.1、进一步优选为0.06≤z<0.1。

[0058] 添加到前述正极材料中的添加元素A在上述组成中的1-y-z的范围可以设为0.2<y+z≤1,即0≤1-y-z<0.8。添加元素A可以出于提高输出特性、充放电特性等电池特性的目的而添加。

[0059] 另外,正极材料能够以物质量之比计为1+α的比例含有磷酸(PO_4)。即,正极材料优选以物质量之比计为Li:Fe:Mg:A:PO_4=x:y:z:1-y-z:1+α的比例含有锂(Li)、铁(Fe)、镁(Mg)、金属元素A(A)和磷酸(PO_4),其中,满足x为0.9<x<1.1、y为0.2<y<1.0、z为0<z<0.1、且0.2<y+z≤1。α可以优选设为-0.05≤α≤0.03、更优选设为-0.01≤α≤0.03。通过使磷酸为上述范围,能够使镁固溶于橄榄石结构的晶体中,使其容易与铁进行置换。

[0060] 在本实施方式的正极材料中,能够使正极材料在充电前和充满电后的晶格体积的变化率为4.90%以上且6.06%以下。通过使晶格体积的变化率为上述范围,能够抑制晶体的体积变化,减少晶体裂纹、破坏等而提高循环特性。

[0061] 从上述观点出发,正极材料在充电前和充满电后的晶格体积的变化率({(充电前的晶格体积-充满电后的晶格体积)/充电前的体积}×100)优选为4.95%以上且6.00%以下、更优选为5.00%以上且5.60%以下、进一步优选为5.00%以上且5.30%以下。

[0062] 在此,可以将充电前的晶格体积设为v,将充满电后的晶格面积设为v',并利用下述数学公式(2)求出充电前与充满电后的晶格体积的变化率。可以使用根据X射线衍射装置测得的衍射图案计算出的晶格常数来求出晶格体积。

[0063] 晶格体积的变化率(%)={(v-v')/v}×100(2)

[0064] 对于本实施方式的正极材料,能够使微晶直径为80nm以上且150nm以下。通过使微晶直径为上述范围,能够提高结晶性,使充放电特性、循环特性等电池特性变得充分。微晶直径可以基于X射线衍射图形的峰并使用谢乐公式来求出。从上述观点出发,微晶直径更优选设为110nm以上且134nm以下、进一步优选设为110nm以上且133nm以下。

[0065] 能够使上述正极材料的比表面积为6.0m^2/g以上且14.0m^2/g以下。由此,电解质与正极材料充分接触,能够具有高的充放电特性,并能够抑制微细颗粒的产生从而提高在电池内的填充密度。

[0066] 从上述观点出发,正极材料的比表面积优选为6.8m^2/g以上且13.5m^2/g以下、更优选为8.0m^2/g以上且13.0m^2/g以下、进一步优选为8.7m^2/g以上且12.5m^2/g以下。

[0067] 此外,能够使上述正极材料的振实密度为1.1g/cm^3以上。振实密度是电池内填充密度的指标,通过设为1.1g/cm^3以上,能够充分提高每单位体积的充放电容量。振实密度的上限没有特别限定,例如可以设为3.0g/cm^3以下。

[0068] 并且,能够使上述正极材料的NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)吸收量为40mL/100g以下。NMP吸收量为表示正极材料中的孔隙量的指标,通过使NMP吸收量为40mL/100g以下,能够限制孔隙量而提高在电池内的填充密度。NMP吸收量的下限没有特别限定,从与电解质接触良好的观点出发,可以设为20mL/100g以上。

[0069] 从上述观点出发,NMP吸收量优选为28mL/100g以上且40mL/100g以下、更优选为30mL/100g以上且39mL/100g以下、进一步优选为32mL/100g以上且38mL/100g以下。

[0070] 可以使用NMP代替DBP(邻苯二甲酸二丁酯)并依照JISK6217-4:2017来测定NMP吸收量。

[0071] 另外,对于前述正极材料,能够使以16kN的压力进行压缩时的压粉体密度为2.4g/cm^3以上。由此,能够形成高密度的正极,能够充分地提高电池的每单位体积的充放电容量。压粉体密度没有特别限定,可以设为3.0g/cm^3以下。压粉体密度优选为2.5g/cm^3以上。

[0072] 前述压粉体密度的测定方法没有特别限定,例如,在内径为直径20mm的模具中加入一定量的样品,施加16kN的载荷。基于样品在施加载荷状态下的高度测定值算出样品的体积,用样品的质量除以体积,从而求出压粉体密度。

[0073] [锂离子二次电池用正极材料的制造方法]

[0074] 本实施方式的锂离子二次电池用正极材料的制造方法是制造上述本实施方式的锂离子二次电池用正极材料的方法,该方法具备:析晶工序、水洗工序、混合工序和烧成工序。以下,有时将本实施方式的锂离子二次电池用正极材料的制造方法简记为"本制造方法"。

[0075] 以下,对本制造方法的各工序进行说明,有时省略已叙述部分的说明。

[0076] (析晶工序)

[0077] 在析晶工序中,使用具有2价、3价或这两种价态的金属源以及磷酸源,通过析晶反应得到析晶颗粒。

[0078] 作为析晶颗粒,通常可得到磷酸金属复合化合物。而且,在析晶工序中控制磷酸源的添加量,以使得前述析晶颗粒中P相对于铁(Fe)、镁(Mg)和金属元素(A)的合计的物质量之比(P/(Fe+Mg+A))达到0.95以上且1.03以下,优选达到0.96以上且1.02以下。

[0079] 将前述金属源和磷酸源溶解并以离子形式共存的原料溶液添加到调整至液温25℃基准下pH7～10的范围的反应水溶液中,使其共沉淀。原料溶液显酸性,因此向反应水溶液中滴加碱,再在将pH维持在上述范围的基础上滴加原料溶液,从而可以得到作为共沉淀物的析晶颗粒。

[0080] 溶解有金属源和磷酸源的原料溶液中形成均匀的组成,将其滴加到控制至液温25℃基准下pH7～10、优选7～9的反应水溶液中,由此金属与磷酸之比得到控制,可以得到均匀组成的析晶颗粒。

[0081] 在析晶工序中,析晶颗粒的金属与磷的物质量之比与原料溶液大致相同。因此,通过控制原料溶液的组成,能够控制前体的组成。能够使P相对于Fe、Mg和金属元素A的合计的物质量之比(P/(Fe+Mg+A))与目标前体的组成同样。(P/(Fe+Mg+A))可以设为0.95～1.03,也可以设为0.96～1.02,通过设为这样的范围,能够减少反应水溶液中残留的金属元素以及磷酸根,能够使所得前体的组成稳定。

[0082] 金属源可以使用水溶性的2价或3价金属盐,优选硫酸盐。例如,能够使用硫酸铁、硫酸镁、硫酸锌、硫酸钴、硫酸镍、硫酸钛、硫酸钒等作为金属源。另外,也可以使用可溶于酸的氢氧化物。

[0083] 金属源可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上,优选仅使用1种。

[0084] 磷酸源只要是水溶性即可,可以使用磷酸化合物,可以优选使用杂质混入风险少的正磷酸(H_3PO_4)、磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)、磷酸氢二铵($(NH_4)_2HPO_4$)等。

[0085] 磷酸源可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上,优选仅使用1种。

[0086] 在制备原料溶液时,为了调整原料溶液中的金属源的价态,可以向反应水溶液中加入过氧化氢(H_2O_2)水溶液等氧化剂。氧化剂的添加量没有特别限定,可以设为相对于金属源的物质量为0.3倍量～3.0倍量的范围。

[0087] 氧化剂可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0088] 调整反应水溶液的pH时,作为碱源,可以使用选自由氢氧化钠和氢氧化锂组成的组中的一种以上。

[0089] 碱源可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0090] 可以将络合剂与碱源一起添加至反应水溶液中。络合剂没有特别限定,只要是在水溶液中可与铁离子、其他金属离子等键合并形成络合物的物质即可,例如可举出铵离子供体。

[0091] 络合剂可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0092] 作为铵离子供体,没有特别限定,例如可以使用氨、硫酸铵、氯化铵、碳酸铵、氟化铵等。反应水溶液中的铵离子浓度可以设为3g/L～25g/L的范围。

[0093] 铵离子供体可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0094] 也可以将碱源与络合剂混合,以缓冲剂溶液的形式添加到反应水溶液中。

[0095] 在析晶工序中,向反应水溶液中添加Mg源。由此,能够使磷酸镁($Mg_3(PO_4)_2$)颗粒存在于所得析晶颗粒的一次颗粒的表面、一次颗粒间的晶界、或前述表面及前述晶界这两者上。其结果,添加的Mg源不仅固溶于析晶颗粒,还存在于一次颗粒的表面及晶界中的任一者或两者上,可以准确地控制组成比。

[0096] Mg源可以以水溶液的形式单独添加于反应水溶液中,也可以添加于原料溶液中。在这种情况下,Mg源可以使用硫酸镁、氢氧化镁等。在磷酸源或金属源中以杂质等形式包含Mg的情况下,也可以利用磷酸源或金属源中所含的Mg。即,Mg源的添加方法不受限制,可以设为期望的量,例如可以设为上述组成中表示目标LFP中的Mg添加量的z范围即$0<z<0.1$。

[0097] Mg源可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0098] (水洗工序)

[0099] 在水洗工序中,对析晶工序中得到的析晶颗粒进行水洗、干燥,得到前述正极活性物质的前体。

[0100] 以下,有时将正极活性物质的前体简记为“前体”。

[0101] 对于水洗,只要能够减少杂质即可,可以通过常规方法来实施。例如,可以将无混入杂质风险的纯水、蒸馏水和离子交换水中的任意种与析晶颗粒混合并搅拌,然后进行固液分离而对析晶颗粒进行水洗。

[0102] 对于干燥,没有特别限定,从防止析晶颗粒氧化的观点出发,可以在真空气氛、非活性气体气氛等非氧化性气氛中对析晶颗粒进行干燥。

[0103] 目标正极活性物质的组成继承了水洗工序中得到的前体的金属元素与磷酸的组成比,因此,能够以达到目标组成的方式来确定析晶工序中所使用的金属源与磷酸源的混合比。具体而言,例如优选以物质量之比计为$Fe:Mg:A:PO_4=y:z:1-y-z:1+\beta$的比例含有铁(Fe)、镁(Mg)、金属元素A(A)和磷酸(PO_4),其中,y为$0.2<y<1.0$、z为$0<z<0.1$、且$0.2<y+z\leq1.0$,金属元素A为选自由Zn、Co、Ni、Ti和V组成的组中的至少1种添加元素。β优选为$-0.05\leq\beta\leq0.03$、更优选为$-0.04\leq\beta\leq0.02$。

[0104] 前述前体例如也可以表述为通式$Fe_yMg_zA_{1-y-z}(PO_4)_{1+\beta}$。在此,表示了包括存在于析晶颗粒的一次颗粒的表面、晶界或这两者上的磷酸镁($Mg_3(PO_4)_2$)颗粒在内的前体整体的组成的通式。即,Mg也可以以($Mg_3(PO_4)_2$)颗粒的形态存在于前体的一次颗粒的表面、一次颗粒间的晶界、或前述表面及前述晶界这两者上,且一部分固溶于前体中。已经对式中的y、z、β以及元素M进行了说明,因此,在此省略说明。

[0105] 前述前体的比表面积可以设为$7.0m^2/g$以上且$12.0m^2/g$以下。由此,能够在烧成时提高锂源与前体的反应性,并进一步抑制LFP的一次颗粒的过度烧结。前体的比表面积优选为$8.8m^2/g$以上且$11.5m^2/g$以下、更优选为$9.5m^2/g$以上且$11.0m^2/g$以下。

[0106] 另外,对于前体,能够使累积粒径分布中累积百分率50%的粒径(D50)为0.5μm以上且5.0μm以下。由此,能够提高所得正极材料制成电池时的填充密度,并确保与电解质的接触从而进一步提高输入输出特性。前体的D50优选为1.9μm以上且5.0μm以下、更优选为2.5μm以上且4.5μm以下。

[0107] 前述前体的比表面积和D50可以通过析晶条件来控制,通过调整pH、搅拌条件等,可以得到具有上述范围的比表面积和D50的前体。

[0108] (混合工序)

[0109] 在混合工序中,将水洗工序中得到的正极活性物质的前体、锂源和碳源混合,得到原料混合物。也可以根据需要进一步混合磷源。

[0110] 将前体与锂源混合,以使得所得LFP中的锂(Li)与除锂以外的金属(Me)的物质量之比x(Li/Me)优选达到大于0.9且小于1.1、更优选达到0.95以上且1.05以下。另外,在前体的金属与磷的物质量之比(P/(Fe+Mg+A))小于1的情况下,优选混合磷源,并使金属与磷之比达到0.99以上且1.03以下。通过使正极材料的P/(Fe+Mg+A)为0.99以上,能够抑制未固溶于橄榄石结构的晶体中的金属元素因充放电反应而溶出,能够进一步提高作为锂离子二次电池的耐久性和安全性。因此,优选在混合工序中将P/(Fe+Mg+A)设为0.99以上且1.03以下。

[0111] x在后述烧成工序前后几乎不变,因此供于烧成工序的原料混合物中的x与所得LFP中的Li/Me大致相同。因此,混合工序中优选以所得LFP达到目标x的方式进行混合。

[0112] 在烧成工序中,由于锂的挥发等,x可能会略微降低。因此,优选使混合工序中的x比目标LFP的x高出x的降低量。x的降低量由于烧成条件而大致恒定,因此能够利用预备试验等容易地求出。

[0113] 锂源没有特别限定,可以使用碳酸锂、氢氧化锂、硫酸锂等,可以优选使用无杂质混入的碳酸锂和氢氧化锂。

[0114] 锂源可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上,优选仅使用1种。

[0115] 对于碳源,例如可举出:天然石墨、人工石墨等石墨;乙炔黑、科琴黑等炭黑类;碳纤维、蔗糖、抗坏血酸以及其他分解并产生碳质的有机化合物等,它们可以使用1种或2种以上。

[0116] 碳源可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0117] 碳源的混合量没有特别限定,只要是LFP可被导电性碳质覆膜被覆的量即可,作为碳量,相对于LFP可以混合1质量~5质量%。

[0118] 磷源没有特别限定,可以使用磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)、磷酸氢二铵($(NH_4)_2HPO_4$)等。

[0119] 磷源可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0120] 作为混合工序中将前体与锂化合物混合时的混合手段,可以使用一般的混合机,例如可以使用摆动式混合机、Loedige混合机、Julia混合机、V型搅拌机等。

[0121] (烧成工序)

[0122] 烧成工序中,在非氧化性气氛中对混合工序中得到的原料混合物进行烧成,得到包含正极活性物质的正极材料。

[0123] 在烧成工序中,对原料混合物进行烧成的烧成温度即烧成炉所设定的最高温度没有特别限定,例如优选为600℃~850℃、更优选为600℃~750℃。

[0124] 通过使烧成温度为600℃以上,能够使锂充分地扩散至前体中,能够使所得LFP的晶体结构特别均匀,在作为正极活性物质使用的情况下能够充分地提高电池特性。另外,由于能够充分地进行锂源与前体的反应,因此能够进一步抑制剩余的锂残留或未反应的前体颗粒残留。

[0125] 本制造方法中,磷酸镁颗粒存在于前体的一次颗粒的表面及晶界中的任一者或两者上。在烧成中,磷酸镁颗粒与锂源中的Li一起扩散至前体中,形成部分铁与镁置换而成的

橄榄石结构的LFP,如上所述失配率得以缓和。本制造方法中,使用上述磷酸化合物作为前体,并且在微细的磷酸镁颗粒存在于前体的一次颗粒的表面及晶界中的任一者或两者上的状态下,与锂源进行混合、烧成。因此可认为,与磷酸源和锂源作为单独原料与铁源、镁源等混合并烧成的制造方法相比,镁、添加元素更均匀地分散于LFP的晶体中,前述失配率的缓和效果大。

[0126] 烧成温度下的保持时间没有特别限定,可以设为LFP烧成的一般条件,例如可以设为0.5小时～12小时,优选设为2小时～6小时。

[0127] 烧成时的气氛只要是在非氧化性气氛中即可,没有特别限定,例如可以设为氮气等非活性气氛、或还原气氛。

[0128] 在此,烧成时的气氛是排除了烧成时的反应所生成的气体以外的气氛,例如可以设为供给至烧成炉的气氛气体。

[0129] 烧成工序中能够以比烧成温度低的预烧温度进行预烧。预烧温度可以设为例如350℃～550℃,优选设为400℃～500℃。

[0130] 预烧温度下的保持时间例如可以设为0.5小时～12小时,优选设为2小时～6小时。

[0131] 预烧后,可以先冷却后再供于烧成,也可以从预烧温度升温至烧成温度而连续实施烧成工序。

[0132] 实施预烧成时的气氛没有特别限定,例如可以设为与烧成工序同样的气氛。

[0133] 烧成炉没有特别限定,例如可以在非活性气氛或还原气氛中对原料混合物进行烧成。从保持炉内气氛均匀的观点出发,优选无气体产生的电炉,可以任选使用间歇式或连续式的炉。另外,可以任选使用将原料混合物填充至烧成容器中并进行烧成的炉、或者使其流动并进行烧成的炉。不过,从特别提高生产率的观点出发,优选在烧成工序中使用连续式烧成炉。

[0134] (破碎工序)

[0135] 经烧成工序得到的正极材料的粉体有时会发生聚集或轻度烧结。在这一情况下,本制造方法也可以在烧成工序之后任选具有对前述粉体进行破碎的破碎工序。

[0136] 在此,破碎是指如下操作:对由烧成时因二次颗粒间的烧结颈缩等产生的多个二次颗粒构成的聚集体施加机械能,在几乎不破坏二次颗粒本身的情况下分离出二次颗粒,从而将聚集体解开。破碎工序中,优选对破碎的条件进行选择以使得破碎后的正极材料的平均粒径、粒径分布等达到期望范围,并进行实施。破碎后也可以根据需要进行网筛等。

[0137] (关于正极材料的组成)

[0138] 利用以上说明的本制造方法制造的正极材料的组成没有特别限定。正极材料包含正极活性物质,该正极活性物质包含聚集颗粒,该聚集颗粒是多个被碳质覆膜被覆的一次颗粒聚集而成的,

[0139] 对于前述正极活性物质所含的LFP的组成,例如可以以物质量之比计为Li:Fe:Mg:A＝x:y:z:1-y-z的比例含有锂(Li)、铁(Fe)、镁(Mg)和金属元素A(A)。关于上述x、y、z,优选满足x为0.9＜x＜1.1、y为0.2＜y＜1.0、z为0＜z＜0.1、且0.2＜y+z≤1.0。金属元素A可以设为选自由Zn、Co、Ni、Ti、V组成的组中的至少1种添加元素。x也可以设为0.95≤x≤1.05。

[0140] 另外,能够以上述物质量之比计为1+α的比例含有磷酸(PO_4),α优选满足-0.05≤α≤0.03,优选为-0.01≤α≤0.03。

[0141] 正极活性物质例如也可以表述为通式$Li_xFe_yMg_zA_{1-y-z}(PO_4)_{1+\alpha}$。已经对式中的x、y、α以及元素A进行了说明,因此,在此省略说明。

[0142] 根据以上说明的本制造方法,能够提供一种包含在作为锂离子二次电池的正极使用时具有高输入输出特性的磷酸铁锂的正极材料。

[0143] [锂离子二次电池用正极]

[0144] 本实施方式的锂离子二次电池用正极具备:铝集电体、以及形成于该铝集电体上的正极复合材料层,

[0145] 前述正极复合材料层含有上述本实施方式的锂离子二次电池用正极材料。

[0146] 正极为片状构件,例如以如下方式形成:将含有已叙述的正极材料作为正极活性物质的正极复合材料糊剂涂布于铝箔制集电体(铝集电体)的表面并进行干燥而形成。

[0147] 需要说明的是,根据所使用的电池而对正极进行适宜处理。例如,进行根据目标二次电池而形成为适当尺寸的裁剪处理、为了提高电极密度而利用辊压等进行的加压压缩处理等。

[0148] 向正极复合材料中添加溶剂并进行混炼,从而形成正极复合材料糊剂。正极复合材料是将形成为粉末状的已叙述的正极材料、导电材料以及粘结剂混合而形成的。

[0149] 添加导电材料用于对电极赋予适当的导电性。该导电材料没有特别限定,例如可以使用:石墨(天然石墨、人造石墨和膨胀石墨等);乙炔黑、科琴黑(注册商标)等炭黑系材料等。

[0150] 导电材料可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0151] 粘结剂起到了束缚正极活性物质颗粒的作用。该正极复合材料中使用的粘结剂没有特别限定,例如可以使用聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、氟橡胶、三元乙丙橡胶、苯乙烯-丁二烯、纤维素系树脂、聚丙烯酸等。

[0152] 粘结剂可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0153] 需要说明的是,正极复合材料中也可以添加活性炭等。通过在正极复合材料中添加活性炭等,可以增加正极的双电层容量。

[0154] 溶剂是溶解粘结剂并使正极活性物质、导电材料和活性炭等分散于粘结剂中的物质。该溶剂没有特别限定,例如可以使用N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂。

[0155] 溶剂可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0156] 另外,正极复合材料糊剂中各物质的混合比没有特别限定。例如,将除溶剂以外的正极复合材料的固体成分设为100质量份的情况下,可以与一般的锂离子二次电池的正极同样地,使正极活性物质的含量为60质量份~98质量份、导电材料的含量为1质量份~20质量份、粘结剂的含量为1质量份~20质量份。

[0157] [锂离子二次电池]

[0158] 在本实施方式的锂离子二次电池中,正极可以包含上述本实施方式的正极材料。以下,针对本实施方式的电池的一个结构例,按各个构成要素分别进行说明。

[0159] 本实施方式的电池除了使用正极的正极材料、更具体而言利用已叙述的锂离子二次电池用正极材料的制造方法而得到的作为正极活性物质的正极材料以外,具备与一般的锂离子二次电池实质上同样的结构。

[0160] 具体而言,本实施方式的电池具有如下结构:具备壳体、收纳于该壳体内的正极、

负极、非水系电解质,并根据需要具备分隔件。更具体而言,例如在使用非水系电解液的情况下,隔着分隔件层叠正极和负极而制成电极体,将所得电极体浸渍于非水系电解液中,使用集电用引线等分别连接正极的正极集电体与连通至外部的正极端子之间、以及负极的负极集电体与连通至外部的负极端子之间,并密闭于壳体中,由此形成本实施方式的二次电池。

[0161] 需要说明的是,本实施方式的二次电池的构造显然不限定于上述例子,另外,其外形也可以采用筒形、层叠形等各种形状。对于正极,已进行了叙述,因此省略说明。

[0162] (负极)

[0163] 负极是将负极复合材料糊剂涂布于铜等金属箔集电体的表面并干燥而形成的片状构件。对于该负极,虽然构成负极复合材料糊剂的成分或其配伍、集电体的原材料等不同,但实质上是通过与上述正极同样的方法而形成,与正极同样地可根据需要进行各种处理。

[0164] 负极复合材料糊剂是向负极活性物质与粘结剂混合而成的负极复合材料中添加适当溶剂而制成糊剂状的材料。

[0165] 负极活性物质例如可以采用:金属锂、锂合金等含锂的物质;可吸藏和脱除锂离子的吸藏物质。

[0166] 吸藏物质没有特别限定,例如可以使用:天然石墨、人造石墨、酚醛树脂等有机化合物烧成体、以及焦炭等碳物质的粉状体。在负极活性物质采用该吸藏物质的情况下,与正极同样地,可以使用PVDF等含氟树脂作为粘结剂,可以使用N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂作为将负极活性物质分散于粘结剂中的溶剂。

[0167] (分隔件)

[0168] 在使用非水系电解液的情况下,分隔件以夹在正极与负极之间的方式配置,其具有将正极与负极分离并保持电解质的功能。分隔件例如可以使用聚乙烯、聚丙烯等较薄且具有多个微孔的膜,只要具有上述功能则没有特别限定。

[0169] (非水系电解质)

[0170] 作为非水系电解质,例如可以使用非水系电解液。

[0171] 作为非水系电解液,例如可以使用将作为支持盐的锂盐溶解于有机溶剂中而得到的物质。另外,作为非水系电解液,也可以使用离子液体中溶解有锂盐的物质。需要说明的是,离子液体是指,由除锂离子以外的阳离子和阴离子构成且常温(25℃)下也为液体状的盐。

[0172] 作为有机溶剂,可以使用:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯和三氟碳酸亚丙酯等环状碳酸酯;碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二丙酯等链状碳酸酯;四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃和二甲氧基乙烷等醚化合物;乙基甲基砜、丁磺酸内酯等硫化合物;磷酸三乙酯、磷酸三辛酯等磷化合物等。

[0173] 有机溶剂可以单独使用选自上述化合物组中的1种,也可以混合使用2种以上。

[0174] 作为支持盐,可以使用:$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、以及它们的复合盐等。并且,非水系电解液也可以包含自由基捕捉剂、表面活性剂和阻燃剂等。

[0175] 支持盐可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0176] 另外,作为非水系电解质,也可以使用固体电解质。固体电解质具有能够可耐受高

电压的性质。作为固体电解质,可举出:无机固体电解质和有机固体电解质。

[0177] 作为无机固体电解质,可举出:氧化物系固体电解质、硫化物系固体电解质等。

[0178] 作为氧化物系固体电解质,没有特别限定,例如可以优选使用含氧(O)且具有锂离子传导性和电子绝缘性的物质。具体而言,作为氧化物系固体电解质,例如可举出:磷酸锂(Li_3PO_4)、$Li_3PO_4N_X$、$LiBO_2N_X$、$LiNbO_3$、$LiTaO_3$、Li_2SiO_3、Li_4SiO_4-Li_3PO_4、Li_4SiO_4-Li_3VO_4、Li_2O-B_2O_3-P_2O_5、Li_2O-SiO_2、Li_2O-B_2O_3-ZnO、$Li_{1+X}Al_XTi_{2-X}(PO_4)_3$(0≤X≤1)、$Li_{1+X}Al_XGe_{2-X}(PO_4)_3$(0≤X≤1)、$LiTi_2(PO_4)_3$、$Li_{3X}La_{2/3-X}TiO_3$(0≤X≤2/3)、$Li_5La_3Ta_2O_{12}$、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$、$Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$、$Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O_4$等。氧化物系固体电解质可以使用选自这些中的1种以上。

[0179] 作为硫化物系固体电解质,没有特别限定,例如可以优选使用含硫(S)且具有锂离子传导性和电子绝缘性的物质。具体而言,作为硫化物系固体电解质,例如可举出:Li_2S-P_2S_5、Li_2S-SiS_2、LiI-Li_2S-SiS_2、LiI-Li_2S-P_2S_5、LiI-Li_2S-B_2S_3、Li_3PO_4-Li_2S-Si_2S、Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2、$LiPO_4$-Li_2S-SiS、LiI-Li_2S-P_2O_5、LiI-Li_3PO_4-P_2S_5等。硫化物系固体电解质可以使用选自这些中的1种以上。

[0180] 需要说明的是,作为无机固体电解质,可以使用上述以外的物质,例如可以使用Li_3N、LiI、Li_3N-LiI-LiOH等。

[0181] 作为有机固体电解质,只要是显示离子电导性的高分子化合物即可,没有特别限定,例如可以使用:聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、它们的共聚物等。另外,有机固体电解质也可以包含支持盐(锂盐)。

[0182] 有机固体电解质可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0183] (二次电池的形状、构成)

[0184] 如上所述,本实施方式的电池可以制成圆筒形、层叠形等各种形状。无论采用何种形状,在本实施方式的二次电池使用非水系电解液作为非水系电解质的情况下,都是隔着分隔件层叠正极和负极而制成电极体。能够制成如下结构:将所得电极体浸渍于非水系电解液中,使用集电用引线等连接正极集电体与连通至外部的正极端子之间、以及负极集电体与连通至外部的负极端子之间,并密闭于电池壳体中。

[0185] 需要说明的是,本实施方式的电池不限定于使用非水系电解液作为非水系电解质的方式,例如还可以制成使用固体非水系电解质的二次电池、即全固态电池。在制成全固态电池的情况下,除正极材料以外的构成可以根据需要进行适宜变更。

[0186] 如上所述,本实施方式的电池使用了本实施方式的正极材料作为正极的材料,因此,电池容量和输入输出特性优异。因此,本实施方式的电池可以优选作为便携式电话、智能手机、平板电脑、笔记本型个人电脑等便携信息终端、便携音乐播放器、数码相机、医疗设备、HEV(Hybrid Electric Vehicle)、EV(Electric Vehicle)、PHEV(Plug-in Hybrid Electric Vehicle)等清洁能源汽车等的可充放电的电池来使用。

[0187] 实施例

[0188] 以下,边参照实施例边对本实施方式进行更具体的说明。不过,本实施方式并不限定于以下实施例。

[0189] 1.关于评价方法

[0190] 在以下实施例和比较例中,通过下述方法进行评价。

[0191] (1)组成的分析:正极活性物质的前体以及正极材料的组成通过ICP发光分析法来

测定。

[0192] (2)正极材料的bc面的晶格面积和晶格体积:从利用后述方法制作的锂离子二次电池(评价用电池)用正极剥离出活性物质的复合材料层,使用X射线衍射装置进行测定,基于所得复合材料层的衍射图案,算出充电前的晶格常数以及晶格体积。

[0193] 接着,在室温(25℃)下,以上限电压3.7V和0.1C的恒定电流将利用后述方法制作的评价用电池充满电,然后将评价用电池解体并取出正极。用碳酸二乙酯(DEC)充分清洗所取出的正极,在室温减压下干燥12小时后,再在50℃下真空干燥12小时。从干燥的正极剥离出活性物质的复合材料层,使用X射线衍射装置进行测定,基于所得复合材料层的衍射图案求出充电后的晶格常数,并算出晶格面积和晶格体积。

[0194] (3)正极材料的微晶直径:使用X射线衍射装置在以下的测定条件下测定衍射图案。

[0195] 射线源:Cu-Kα

[0196] 步长:0.01°/step

[0197] 扫描速度:3秒/step

[0198] 在测定的衍射图案中,使用2θ在28.8~30.8°的范围内的峰的半值宽度(B),根据下述式(i)和(ii)算出微晶直径。

[0199] 微晶直径(nm)=｛0.9×1.5418×0.1｝/｛β×COS(〔29.78/2〕×π/2)｝(i)

[0200] β=(B-b) (ii)

[0201] 式中,B为对正极活性物质颗粒测定的衍射图案中2θ在28.8~30.8°的范围内的峰的半值宽度,b为基准试样Si的半值宽度(2θ=47.3°)。

[0202] (4)比表面积:前体以及正极材料的比表面积利用基于氮气吸附的BET单点法而求出。

[0203] (5)前体的平均粒径:使用激光衍射散射粒径分布测定装置,求出体积基准下的累积百分率50%的粒径(D50)。

[0204] (6)振实密度:正极材料的振实密度是利用攻丝机(tapping machine)(株式会社藏持科学器械制作所制、KRS-409)对包含正极材料的试样容器进行500次振荡而测定的。

[0205] (7)正极材料的NMP吸收量:使用NMP,依照JIS K 6217-4:2017进行测定。

[0206] (8)正极材料的压粉体密度:

[0207] 将3g样品放入内径为直径20mm的模具中,振动模具数次以使样品表面平坦。进行3次对模具施加10kN的预载荷再释放的动作,然后进一步对模具施加16kN的载荷。基于样品在施加载荷状态以及解除载荷状态下的高度测定值,算出样品的体积,并分别求出加压时和泄压时的压缩密度。

[0208] (9)评价用电池的制造和电池特性的评价

[0209] 作为评价用锂离子二次电池,制作层压型二次电池10(参照图1),对电池特性(负荷特性、直流电阻以及循环特性)进行评价。层压型二次电池10的制作方法以及电池特性的评价方法如下。

[0210] (正极的制作)

[0211] 将正极材料、作为粘结剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)以及作为导电助剂的乙炔黑(AB)混合,以使质量比达到正极材料:PVdF:AB=90:5:5,得到混合物。接着,在混合物中加入作

为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)以赋予流动性,从而制作浆料。

[0212] 接着,将该浆料涂布于厚度30μm的铝(Al)箔(集电体)上,在120℃下真空干燥12小时。随后,裁切成涂布宽度35mm的条状,用辊压机以辊隙:5μm、辊进给速度:0.5m/分钟反复加压2次,制作各实施例和比较例的正极11。

[0213] (锂离子二次电池的制作)

[0214] 如图1所示,层压型二次电池(评价用电池)10具有如下结构:将正极11、分隔件12与负极13的层叠物浸渍于电解液中,并利用层压体(铝层压膜)14将其密封而成的结构。需要说明的是,分别在正极11上连接有正极极耳15,在负极13上连接有负极极耳16,正极极耳15、负极极耳16露出层压体14外。

[0215] 将负极复合材料糊剂涂布于铜箔上涂布,从而准备负极13,该糊剂为平均粒径20μm左右的天然石墨粉末和聚偏二氟乙烯的混合物。将所得正极11和负极13切断成规定尺寸,将正极极耳15焊接在正极11上,将负极极耳16焊接在负极13上。将正极11和负极13隔着多孔质聚丙烯膜形成的分隔件12而配置在层压体14内。

[0216] 接着,在露点管理为-80℃的Ar气体气氛的手套箱中,将碳酸亚乙酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)以EC:DEC=50:50(容量%)进行混合,得到混合溶液。将$LiPF_6$加入混合溶液中并使其溶解,以使其浓度达到1摩尔/dm^3,进一步加入碳酸亚乙烯酯(VC)2质量%,得到电解液。将所得电解液注入层压体14内并密封,制作层压型二次电池10。

[0217] (锂离子二次电池的评价)

[0218] 利用以下方法,对所得层压型二次电池10进行评价。

[0219] (负荷特性(放电容量比))

[0220] 对于层压型二次电池的充放电试验,在室温(25℃)下,以截止电压2.5V~3.7V和0.1C的恒定电流反复进行充放电3次。接着,在环境温度0℃下,以截止电压2.5V~3.7V和0.1C的恒定电流对该锂离子二次电池进行充放电,并测定放电容量。进一步,在环境温度0℃下,以截止电压2.5V~3.7V和0.1C进行充电,以3C进行放电,并测定放电容量。

[0221] 将测得的3C的放电容量与0.1C的放电容量之比作为负荷特性,通过下述式(A)而算出。

[0222] 负荷特性(%)=(3C放电容量/0.1C放电容量)×100(A)

[0223] (直流电阻(DCR;Direct Current Resistance))

[0224] 在室温(25℃)下将层压型电池10的充电深度(SOC)以充电倍率0.1C调整至50%,在环境温度0℃下以1C、3C、5C和10C倍率向充电侧、放电侧交替通电各10秒钟,在横轴绘制各倍率在10秒后的电流值,在纵轴绘制电压值,将基于最小二乘法得到的近似直线的斜率作为“充电侧=输入DCR”、“放电侧=输出DCR”。各电流下改变通电方向时与改变通电电流时分别设置10分钟的停止时间。

[0225] (循环特性(容量维持率))

[0226] 在环境温度60℃下,在截止电压2.5V~3.7V、充放电倍率1C的恒定电流下反复充放电300次,将第300次放电容量与第1次放电容量之比作为循环特性,通过下述式(B)而算出。

[0227] 循环特性(%)=(第300次放电容量/第1次放电容量)×100(B)

[0228] [实施例1]

[0229] (正极活性物质的前体的制作)

[0230] 将279g作为Fe源的$FeSO_4 \cdot 7H_2O$溶解在纯水中。向其中混合并溶解130g作为P源的H_3PO_4(75质量%水溶液)和3.08g的$Mg(OH)_2$。接着,向前述混合水溶液中加入170g作为氧化剂的H_2O_2(30W/V%水溶液)和用于浓度调整的纯水,制成原料溶液。另外,将氢氧化钠(30质量%水溶液)与氨水(28质量%水溶液)以摩尔比1:1进行混合,制成缓冲剂溶液。

[0231] 接着,向具备搅拌机和pH传感器的反应容器中加入纯水,边搅拌边分别添加缓冲剂溶液和原料溶液,以使得容器内的反应水溶液在25℃基准下的pH达到8.0~8.5的范围。将所准备的原料溶液全部添加后,继续搅拌30分钟,使反应完全进行。

[0232] 反应结束后,过滤前述反应水溶液,用蒸馏水多次脱水清洗,得到滤饼状的析晶颗粒。将该析晶颗粒在50℃下真空干燥24小时,得到正极活性物质的前体($FePO_4$)。

[0233] 用扫描型电子显微镜观察所得前体,结果确认到,其是由$FePO_4$的一次颗粒聚集而成的二次颗粒构成的,一次颗粒的颗粒表面存在10nm~300nm的微细$Mg_3(PO_4)_2$颗粒。

[0234] P相对于Fe、Mg和金属元素A的合计的物质量之比(P/(Fe+Mg+A))为0.98。另外,比表面积为9.7m^2/g,D50为2.3μm。将所得前体的评价结果示于表1。

[0235] (正极材料的制作和评价)

[0236] 将所得前体与作为Li源的氢氧化锂(LiOH)混合,以使得Li相对于除Li以外的金属元素的合计的物质量之比达到Li/(Fe+Mg)=1.02。进而,在前体与Li源的混合粉中混合磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$),以使得P相对于Fe、Mg和金属元素A的合计的物质量之比(P/(Fe+Mg+A))达到1.00。进而,混合相对于所合成的正极活性物质以碳量换算为2.5质量%的蔗糖粉体,得到原料混合物。

[0237] 接着,在氮气气氛中以700℃对所得原料混合物进行5小时热处理,从而进行正极活性物质的合成以及碳对正极活性物质的颗粒表面的负载,制作实施例1的锂离子二次电池用正极材料。

[0238] 通过X射线衍射分析确认到,所得正极材料生成了作为正极活性物质的LFP。另外,用扫描型电子显微镜观察所得正极材料,确认到其是由正极活性物质构成的,该正极活性物质包含LFP的一次颗粒聚集而成的二次颗粒。

[0239] 另外,确认到所得正极材料的组成以物质量之比计为$Li:Fe:Mg:PO_4=1.02:0.95:0.05:1$。将所得正极材料和使用该正极材料的锂离子二次电池的评价结果汇总示于表2。

[0240] [实施例2]

[0241] 使制作正极活性物质的前体时混合的$Mg(OH)_2$为6.12g、H_3PO_4(75%水溶液)为129g,除此之外,与实施例1同样地制作实施例2的锂离子二次电池用正极材料并进行评价。

[0242] 用扫描型电子显微镜观察所得前体,结果确认到,其是由$FePO_4$的一次颗粒聚集而成的二次颗粒构成的,一次颗粒的颗粒表面存在10nm~300nm的微细$Mg_3(PO_4)_2$颗粒。

[0243] P相对于Fe、Mg和金属元素A的合计的物质量之比(P/(Fe+Mg+A))为0.96。另外,比表面积为10.6m^2/g,D50为4.1μm。将所得前体的评价结果示于表1。

[0244] 通过X射线衍射分析确认到,所得正极材料生成了作为正极活性物质的LFP。另外,用扫描型电子显微镜观察所得正极材料,确认到其是由正极活性物质构成的,该正极活性物质包含LFP的一次颗粒聚集而成的二次颗粒。

[0245] 另外,确认到所得正极材料的组成以物质量之比计为$Li:Fe:Mg:PO_4=1.02:$

0.905:0.095:1。将所得前体的评价结果汇总示于表1,将所得正极材料和使用该正极材料的锂离子二次电池的评价结果汇总示于表2。

[0246] [实施例3]

[0247] 使制作正极活性物质的前体时混合的$Mg(OH)_2$为1.19g,除此之外,与实施例1同样地制作实施例3的锂离子二次电池用正极材料并进行评价。

[0248] 用扫描型电子显微镜观察所得前体,结果确认到,其是由$FePO_4$的一次颗粒聚集而成的二次颗粒构成的,一次颗粒的颗粒表面存在10nm～300nm的微细$Mg_3(PO_4)_2$颗粒。

[0249] P相对于Fe、Mg和金属元素A的合计的物质量之比(P/(Fe+Mg+A))为0.99。另外,比表面积为8.4m^2/g,D50为1.2μm。将所得前体的评价结果示于表1。

[0250] 通过X射线衍射分析确认到,所得正极材料生成了作为正极活性物质的LFP。另外,用扫描型电子显微镜观察所得正极材料,确认到其是由正极活性物质构成的,该正极活性物质包含LFP的一次颗粒聚集而成的二次颗粒。

[0251] 另外,确认到所得正极材料的组成以物质量之比计为$Li:Fe:Mg:PO_4$=1.02:0.98:0.02:1。将所得正极材料和使用该正极材料的锂离子二次电池的评价结果汇总示于表2。

[0252] [实施例4]

[0253] 将正极材料的前体与作为Li源的氢氧化锂(LiOH)混合,以使Li、Fe和Mg的物质量之比达到Li/(Fe+Mg)=1.00,除此之外,与实施例1同样地制作实施例4的锂离子二次电池用正极材料并进行评价。

[0254] 通过X射线衍射分析确认到,所得正极材料生成了作为正极活性物质的LFP。另外,用扫描型电子显微镜观察所得正极材料,确认到其是由正极活性物质构成的,该正极活性物质包含LFP的一次颗粒聚集而成的二次颗粒。

[0255] 另外,确认到所得正极材料的组成以物质量之比计为Li:Fe:Mg+PO4=1:0.95:0.05:1。将前体的评价结果汇总示于表1,将所得正极材料和使用该正极材料的锂离子二次电池的评价结果汇总示于表2。

[0256] [实施例5]

[0257] 将正极材料的前体与作为Li源的氢氧化锂(LiOH)混合,以使Li、Fe和Mg的物质量之比达到Li/(Fe+Mg)=0.98,除此之外,与实施例1同样地制作实施例5的锂离子二次电池用正极材料并进行评价。

[0258] 通过X射线衍射分析确认到,所得正极材料生成了作为正极活性物质的LFP。另外,用扫描型电子显微镜观察所得正极材料,确认到其是由正极活性物质构成的,该正极活性物质包含LFP的一次颗粒聚集而成的二次颗粒。

[0259] 另外,确认到所得正极材料的组成以物质量之比计为Li:Fe:Mg+PO4=0.98:0.95:0.05:1。将前体的评价结果汇总示于表1,将所得正极材料和使用该正极材料的锂离子二次电池的评价结果汇总示于表1。

[0260] [比较例1]

[0261] 制作正极活性物质的前体时不混合$Mg(OH)_2$而是混合H_3PO_4(75％水溶液)131g,并且混合前体与Li源时不混合磷酸二氢铵,除此之外,与实施例1同样地制作比较例1的锂离子二次电池用正极材料并进行评价。

[0262] 用扫描型电子显微镜观察所得前体,结果确认到,其是由$FePO_4$的一次颗粒聚集而

成的二次颗粒构成的。

[0263] P相对于Fe、Mg和金属元素A的合计的物质量之比(P/(Fe+Mg+A))为1.04。另外,比表面积为10.4m^2/g,D50为1.8μm。将所得前体的评价结果示于表1。

[0264] 通过X射线衍射分析确认到,所得正极材料生成了作为正极活性物质的LFP。另外,用扫描型电子显微镜观察所得正极材料,其是由正极活性物质构成的,该正极活性物质包含LFP的一次颗粒聚集而成的二次颗粒。

[0265] 另外,确认到所得正极材料的组成以物质量之比计为Li:Fe:PO_4=1.02:1:1.04。将所得前体的评价结果汇总示于表1,将所得正极材料和使用该正极材料的锂离子二次电池的评价结果汇总示于表2。

[0266] [比较例2]

[0267] 使制作正极活性物质的前体时混合的$Mg(OH)_2$为8.36g、H_3PO_4(75%水溶液)为128g,除此之外,与实施例1同样地制作比较例2的锂离子二次电池用正极材料并进行评价。

[0268] 用扫描型电子显微镜观察所得前体,结果确认到,其是由$FePO_4$的一次颗粒聚集而成的二次颗粒构成的,一次颗粒的颗粒表面存在10nm~300nm的微细$Mg_3(PO_4)_2$颗粒。

[0269] P相对于Fe、Mg、金属元素A的合计的物质量之比(P/(Fe+Mg+A))为0.94。另外,比表面积为8.7m^2/g,D50为2.7μm。将所得前体的评价结果示于表1。

[0270] 通过X射线衍射分析确认到,所得正极材料生成了作为正极活性物质的LFP。另外,用扫描型电子显微镜观察所得正极材料,确认到其是由正极活性物质构成的,该正极活性物质包含LFP的一次颗粒聚集而成的二次颗粒。

[0271] 另外,确认到所得正极材料的组成以物质量之比计为Li:Fe:Mg+PO_4=1.02:0.875:0.125:1。将所得前体的评价结果汇总示于表1,将所得正极材料和使用该正极材料的锂离子二次电池的评价结果汇总示于表2。

[0272] [表1]

[0273] 表1

[0274]

	前体			
	P/(Fe+Mg+A) [mol比]	Fe：Mg [mol比]	比表面积 [m^2/g]	D50 [μm]
实施例1	0.98	95：5	9.7	2.3
实施例2	0.96	90.5：9.5	10.6	4.1
实施例3	0.99	98：2	8.4	1.2
实施例4	0.98	95：5	9.7	2.3
实施例5	0.98	95：5	9.7	2.3
比较例1	1.04	100：0	10.4	1.8
比较例2	0.94	87.5：12.5	8.7	2.7

[0275] [表2]

[0276]

表2

	正极材料						锂离子二次电池			
	b-c轴面面积变化率 [%]	晶格体积变化率 [%]	微晶直径 [nm]	比表面积 [m^2/g]	振实密度 [g/cm^3]	NMP吸收量 [mL/100g]	压粉体密度 [g/cm^3]	负荷特性 [%]	输入DCR [Ω]	输出DCR [Ω]	循环特性 [%]
实施例1	1.24	5.43	119	8.4	1.2	32	2.4	87	5.5	4.8	87
实施例2	1.16	5.08	112	10.6	1.2	34	2.5	90	5.1	4.3	90
实施例3	1.30	6.02	132	7.1	1.3	28	2.4	86	5.7	5.1	85
实施例4	1.21	5.39	115	8.6	1.2	33	2.4	88	5.4	4.6	88
实施例5	1.18	5.31	118	8.2	1.2	32	2.4	89	5.2	4.5	88
比较例1	1.34	6.08	135	6.4	1.2	26	2.4	80	6.6	6.1	81
比较例2	1.09	4.88	108	11.2	1.2	25	2.4	77	7.5	6.9	80

[0277] 如表1所示,确认到在实施例1～实施例5中负荷特性、直流电阻以及循环特性优于比较例1、2。可认为,比较例1由于未进行Mg置换,因此伴随Li离子嵌入/脱出反应的晶格应变和体积变化大,负荷特性和输入输出特性降低。可认为,比较例2由于Mg的置换量过多,因此各反应电阻增大,负荷特性和输入输出特性降低。

[0278] 如上所述,确认到,利用本实施方式的正极材料和制造方法,能够提供一种包含在用作锂离子二次电池的正极时具有高输入输出特性、循环特性的磷酸铁锂的正极材料。

[0279] 附图标记说明

[0280] 10 层压型二次电池

[0281] 11 正极

[0282] 12 分隔件

[0283] 13 负极

[0284] 14 层压体

[0285] 15 正极极耳

[0286] 16 负极极耳

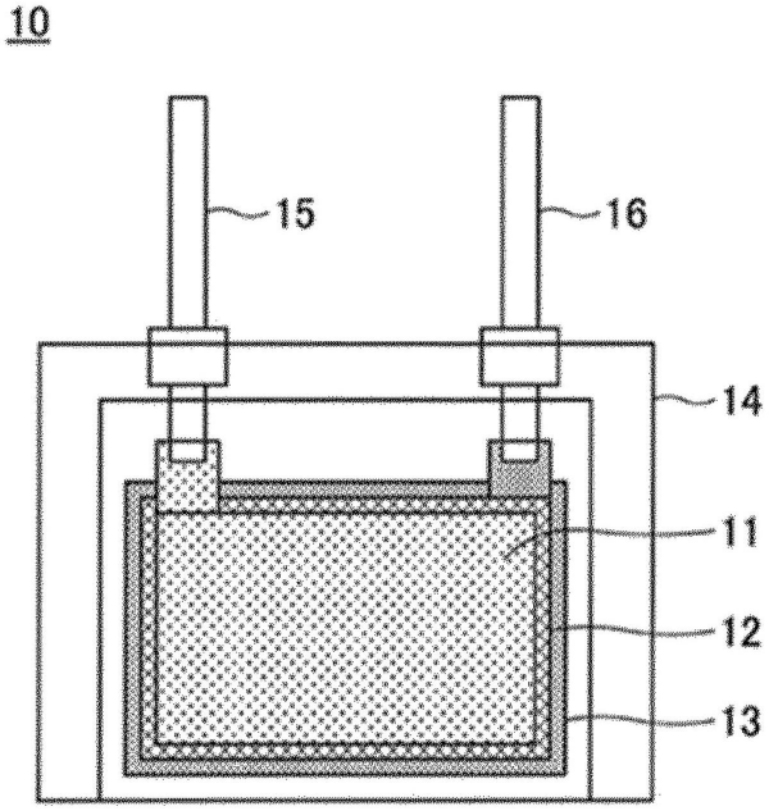


图1