



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107123787 A

(43)申请公布日 2017.09.01

(21)申请号 201710104731.4

(22)申请日 2017.02.24

(30)优先权数据

2016-034156 2016.02.25 JP

2016-250324 2016.12.26 JP

(71)申请人 TDK株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 东海林哲 关秀明 角田宏郁

藤田慎

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

代理人 杨琦

(51)Int.Cl.

H01M 4/13(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

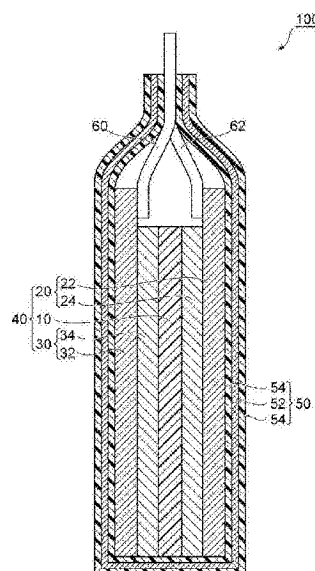
权利要求书1页 说明书17页 附图2页

(54)发明名称

正极以及锂离子二次电池

(57)摘要

本发明提供一种热稳定性优异、并且具有优异的速率特性的正极以及锂离子二次电池。本发明的正极在正极集电体上具有正极活性物质层，该正极活性物质层分散含有由下述组成式(1)表示的含锂过渡金属氧化物和由 LiVOPO_4 表示的化合物， $\text{Li}_t\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2 \cdots (1)$ 其中， $0.9 \leq t \leq 1.1$ ； $0.3 < x < 0.99$ ； $0.01 < y < 0.4$ ； $0.001 < z < 0.2$ ； $x + y + z = 1$ 。



1. 一种正极,其特征在于,

在正极集电体上具有正极活性物质层,该正极活性物质层分散含有由下述组成式(1)表示的含锂过渡金属氧化物和由 LiVOPo_4 表示的化合物,



其中, $0.9 \leq t \leq 1.1$;

$0.3 < x < 0.99$;

$0.01 < y < 0.4$;

$0.001 < z < 0.2$;

$x+y+z=1$ 。

2. 如权利要求1所述的正极,其特征在于,

所述含锂过渡金属氧化物的质量a和所述由 LiVOPo_4 表示的化合物的质量b的比率a/b在 $1.22 \leq a/b \leq 199$ 的范围内。

3. 如权利要求1或2所述的正极,其特征在于,

所述含锂过渡金属氧化物是二次颗粒。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的正极,其特征在于,

所述含锂过渡金属氧化物的二次颗粒是球状。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的正极,其特征在于,

所述含锂过渡金属氧化物的二次粒径r为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的正极,其特征在于,

所述由 LiVOPo_4 表示的化合物包覆所述含锂过渡金属氧化物的二次颗粒,并且填充于该二次颗粒的至少表面上的一次颗粒间。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的正极,其特征在于,

所述由 LiVOPo_4 表示的化合物的一次粒径s为 30nm 以上且 $2.3\mu\text{m}$ 以下。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的正极,其特征在于,

含有碳材料,并且所述含锂过渡金属氧化物与所述由 LiVOPo_4 表示的化合物的合计质量c与所述碳材料的质量d的比率c/d在 $4 \leq c/d \leq 99$ 的范围内。

9. 一种锂离子二次电池,其中,

具有权利要求1~8中任一项所述的正极、以及负极、隔膜和电解质溶液。

正极以及锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及正极以及锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 近些年来,面对环境和能源问题,期待各种电动汽车的普及。作为掌握这些电动汽车的实用化的关键的发动机驱动用电源等的车载电源,专门进行了锂离子二次电池的开发。为了将电池作为车载电源而广泛普及,具有高的热稳定性视为非常重要。

[0003] 现在,作为锂离子二次电池用的正极活性物质提出有大量的物质,但是最通常已知的是具有层状结构的钴酸锂 (LiCoO_2) 或镍酸锂 (LiNiO_2) 等含锂过渡金属氧化物。钴酸锂 (LiCoO_2) 或镍酸锂 (LiNiO_2) 为高容量,并且对锂放电电压也高至3.8V左右,但是在成为高温状态或者高电位状态的情况下,与电解质溶液反应从而容易释放晶体结构中的氧,因此特别是在高充电状态下的热稳定性不足。

[0004] 相对于此,在专利文献1中,记载了通过用包含 LiVPO_4 的包覆部覆盖含锂过渡金属氧化物核颗粒的表面的至少一部分,从而可以提高热稳定性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献1:日本特开2008-277152号公报

[0007] 然而,专利文献1中记载的正极活性物质中速率(rate)特性未必充分,期待速率特性的进一步提高。

发明内容

[0008] 在本发明中,其目的在于提供一种热稳定性优异、并且具有优异的速率特性的正极以及锂离子二次电池。

[0009] 为了解决上述技术问题,本发明的正极,其特征在于,在正极集电体上具有正极活性物质层,该正极活性物质层分散含有由下述组成式(1)表示的含锂过渡金属氧化物和由 LiVPO_4 表示的化合物。

[0010] $\text{Li}_t\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2 \cdots (1)$

[0011] ($0.9 \leq t \leq 1.1$; $0.3 < x < 0.99$; $0.01 < y < 0.4$; $0.001 < z < 0.2$; $x+y+z=1$ 。)

[0012] 通过上述构成,可以得到优异的速率特性。这推测为是因为通过由上述 LiVPO_4 表示的化合物的钒离子价数变动,从而辅助由上述 LiVPO_4 表示的化合物和上述含锂过渡金属氧化物界面的电荷补偿,并且顺利地进行锂的脱嵌。

[0013] 上述含锂过渡金属氧化物的质量a和由上述 LiVPO_4 表示的化合物的质量b的比率a/b优选为在 $1.22 \leq a/b \leq 199$ 的范围内。

[0014] 通过上述结构,可以得到更加优异的速率特性。这推测是因为能够对电荷补偿提供充分量的钒离子,并且能够抑制由于钒离子的过剩析出和价数变动的容易程度导致的电解质溶液分解物的生成。

[0015] 另外,上述含锂过渡金属氧化物的质量a和由上述 LiVPO_4 表示的化合物的质量b

的比率 a/b 优选为在 $1.5 \leq a/b \leq 99$ 的范围内,进一步优选为在 $4 \leq a/b \leq 19$ 的范围内。通过这样的结构,可以实现更加优异的速率特性。

[0016] 上述含锂过渡金属氧化物优选为二次颗粒。通过这样的结构,可以得到更加优异的速率特性。

[0017] 上述含锂过渡金属氧化物的二次颗粒优选为球状。通过这样的结构,可以得到更加优异的速率特性。

[0018] 上述含锂过渡金属氧化物的二次粒径 r 优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0019] 通过这样的结构,可以得到优异的速率特性以及热稳定性。这推测为是由于通过抑制上述含锂过渡金属氧化物和电解质溶液的过量接触,从而抑制反应,并且较短保持上述含锂过渡金属氧化物内的距离因此能够迅速进行锂的脱嵌的原因。

[0020] 优选上述含锂过渡金属氧化物的二次粒径 r 为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。通过这样的结构,从而可以实现更加优异的速率特性。

[0021] 优选由上述 LiVPO_4 表示的化合物包覆上述含锂过渡金属氧化物的二次颗粒,并且填充于该二次颗粒的至少表面上的一次颗粒之间。

[0022] 通过上述结构,可以得到更加优异的速率特性以及热稳定性。这推测为是由于即便在高温下由与电解质溶液反应产生的氧释放也很少的由上述 LiVPO_4 表示的化合物抑制上述含锂过渡金属氧化物与电解质溶液的过量接触从而能够抑制反应,并且能够充分得到由于钒离子的价数变动所带来的界面的电荷补偿辅助效果,并且能够进行顺利的锂脱嵌。

[0023] 优选由上述 LiVPO_4 表示的化合物的一次粒径 s 为 30nm 以上且 $2.3\mu\text{m}$ 以下。

[0024] 根据上述结构,可以得到更加优异的速率特性。这推测为是由于能够较短保持由上述 LiVPO_4 表示的化合物内的距离因此锂的脱嵌能够迅速地进行的原因。

[0025] 优选由上述 LiVPO_4 表示的化合物的一次粒径 s 为 50nm 以上且 $2\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 300nm 以上且 $0.5\mu\text{m}$ 以下。根据这样的结构,可以实现更加优异的速率特性。

[0026] 优选相比于上述含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面,在一次颗粒之间,由上述 LiVPO_4 表示的化合物的小颗粒更多。

[0027] 通过上述结构,可以得到更加优异的速率特性。这推测为是由于通过由上述 LiVPO_4 表示的化合物的小颗粒之间的毛细管现象而提高电解液的扩散性的原因。

[0028] 优选含有碳材料,并且上述含锂过渡金属氧化物与由上述 LiVPO_4 表示的化合物的合计质量 c 与上述碳材料的质量 d 的比率 c/d 为 $4 \leq c/d \leq 99$ 的范围。

[0029] 通过上述结构,可以得到更加优异的速率特性。这推测为是由于在正极内部形成电子传导网络,并且输出性能提高的原因。

[0030] 根据本发明,可以提供热稳定性优异并且具有优异的速率特性的正极以及锂离子二次电池。

附图说明

[0031] 图1是锂离子二次电池的示意截面图。

[0032] 图2是构成本实施方式所涉及的正极的正极活性物质颗粒的表面附近的示意截面图。

[0033] 符号的说明

- [0034] 10 隔膜;20 正极;22 正极集电体;
[0035] 24 正极活性物质层;30 负极;32 负极集电体;
[0036] 34 负极活性物质层;40 发电元件;50 外装体;
[0037] 52 金属箔;54 高分子膜;60、62 引线;
[0038] 100 锂离子二次电池;110 含锂过渡金属氧化物一次颗粒;
[0039] 120 由 LiVOPo_4 表示的化合物。

具体实施方式

[0040] 以下,参照附图针对本发明的优选的实施方式进行说明。另外,本发明不限于以下的实施方式。另外,在以下记载的构成要素中,包括本领域技术人员能够容易地想到的要素、实质上相同的要素。再有,以下记载的构成要素可以适当组合。

[0041] <锂离子二次电池>

[0042] 以下,以锂离子二次电池为例针对各构成部件进行详细地说明。图1是表示本实施方式所涉及的锂离子二次电池的示意截面图。如图1所示,锂离子二次电池100是具备正极20、与正极20相对的负极30、介于正极20和负极30之间并且分别接触于正极20的主面以及负极30的主面的隔膜10和至少浸渍于隔膜的电解质溶液(未图示)的锂离子二次电池。

[0043] 锂离子二次电池100主要具备发电元件40、以密闭状态收纳发电元件40的外装体50、以及连接于发电元件40的一对引线60、62。

[0044] 发电元件40是一对正极20、负极30夹着电池用隔膜10而相对配置而成的。正极20是正极活性物质层24设置于板状(膜状)的正极集电体22上而成的。负极30是负极活性物质层34设置于板状(膜状)的负极集电体32上而成的。正极活性物质层24的主面以及负极活性物质层34的主面分别接触于电池用隔膜10的主面。在正极集电体22以及负极集电体32的端部,分别连接有引线62、60,并且引线60、62的端部延伸至外装体50的外部。

[0045] 发电元件40中,在正极20和负极30之间介有隔膜10,可以卷成旋涡状,也可以折叠,另外,也可以重叠。

[0046] 以下总称正极20和负极30为电极20、30,总称正极集电体22和负极集电体32为集电体22、32,总称正极活性物质层24以及负极活性物质层34为活性物质层24、34。

[0047] <正极>

[0048] 正极集电体22只要是导电性的板材即可,例如可以使用铝、铜、镍箔的金属薄板。

[0049] 正极活性物质层24主要由正极活性物质、粘结剂、以及根据需要的量的导电助剂构成。

[0050] 本实施方式中的正极,其特征在于,在正极集电体上具有作为正极活性物质的由下述组成式(1)表示的含锂过渡金属氧化物和由 LiVOPo_4 表示的化合物被分散而含有的正极活性物质层。

[0051] $\text{Li}_t\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2 \cdots (1)$

[0052] $(0.9 \leq t \leq 1.1; 0.3 < x < 0.99; 0.01 < y < 0.4; 0.001 < z < 0.2; x+y+z=1.)$

[0053] 通过该结构,可以得到优异的速率特性。这推测为是因为通过由上述 LiVOPo_4 表示的化合物的钒离子价数变动,从而辅助由上述 LiVOPo_4 表示的化合物和上述含锂过渡金属氧化物界面的电荷补偿,并且顺利地进行锂的脱嵌。

[0054] 另外,上述正极活性物质层中分散是指用电子探针显微分析仪 (EPMA) 对正极活性物质的截面的元素测绘中,在正极活性物质层内均匀地分布的状态。

[0055] 构成含锂过渡金属氧化物以及由 LiVPO_4 表示的化合物的元素各组成比不限于上述组成,例如在含有 3% 左右的不同的元素的情况下,或者各元素的组成比在一定程度内不同的情况下都能够得到同样优异的速率特性。

[0056] 元素的组成比可以从电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法求取并算出构成元素的含量。

[0057] 由 LiVPO_4 表示的化合物的晶体形态没有特别限定,可以一部分成为非晶质状态,特别优选为斜方晶系的 LiVPO_4 。

[0058] 晶体形态可以通过 X 射线衍射法等来鉴定。

[0059] 上述含锂过渡金属氧化物的质量 a 和由上述 LiVPO_4 表示的化合物的质量 b 的比率 a/b 优选为 $1.5 \leq a/b \leq 99$ 的范围内。

[0060] 根据这样的构成,可以得到更加优异的速率特性。这推测为是因为能够对电荷补偿提供充分量的钒离子,并且能够抑制由于钒离子的过剩析出和价数变动的容易程度导致的电解质溶液分解物的生成。

[0061] 上述含锂过渡金属氧化物的质量 a 和由上述 LiVPO_4 表示的化合物的质量 b 的比率 a/b 优选为 $4 \leq a/b \leq 19$ 的范围内。通过这样的构成,可以实现更加优异的速率特性。

[0062] 上述含锂过渡金属氧化物的质量 a 和由上述 LiVPO_4 表示的化合物的质量 b 的比率 a/b 可以通过 X 射线衍射 (XRD) 法、荧光 X 射线分析 (XRF) 法、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 法或者上述的 ICP-MS 法等求得。

[0063] 上述含锂过渡金属氧化物优选为二次颗粒。通过上述结构,可以得到更加优异的速率特性。

[0064] 优选上述含锂过渡金属氧化物的二次颗粒为球状。通过这样的结构,可以得到更加优异的速率特性。

[0065] 优选上述含锂过渡金属氧化物的二次粒径 r 为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0066] 通过这样的结构,可以得到优异的速率特性以及热稳定性。这推测为是由于通过抑制上述含锂过渡金属氧化物和电解质溶液的过量接触,从而抑制反应,并且较短保持上述含锂过渡金属氧化物内的距离因此能够迅速进行锂的脱嵌的原因。

[0067] 优选上述含锂过渡金属氧化物的二次粒径 r 为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。通过这样的结构,从而可以实现更加优异的速率特性。

[0068] 优选由上述 LiVPO_4 表示的化合物包覆上述含锂过渡金属氧化物的二次颗粒,并且填充于该二次颗粒的至少表面上的一次颗粒之间。

[0069] 通过上述结构,可以得到更加优异的速率特性以及热稳定性。这推测为是由于即便在高温下由与电解质溶液反应产生的氧释放也很少的由上述 LiVPO_4 表示的化合物抑制上述含锂过渡金属氧化物与电解质溶液的过量接触,从而能够抑制反应,并能够充分得到由于钒离子的价数变动所带来的界面的电荷补偿辅助效果,并且能够进行顺利的锂脱嵌。

[0070] 在观察由上述 LiVPO_4 表示的化合物对上述含锂过渡金属氧化物二次颗粒的包覆状态或对一次颗粒之间的填充状态时,能够切割正极,对用截面抛光仪或离子研磨装置等研磨截面后的面,使用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 等进行观察。

[0071] 图2中表示构成本实施方式所涉及的正极的正极活性物质颗粒的表面附近状态的一个例子。当然不会限定于该结构,优选如图2所示由上述 LiVPO_4 表示的化合物120包覆上述含锂过渡金属氧化物二次颗粒,并且填充于该二次颗粒的至少表面上的一次颗粒110之间。

[0072] 优选由上述 LiVPO_4 表示的化合物的一次粒径 s 为30nm以上且 $2.3\mu\text{m}$ 以下。

[0073] 根据上述结构,可以得到更加优异的速率特性。这推测为是由于能够较短保持由上述 LiVPO_4 表示的化合物内的距离因此锂的脱嵌能够迅速地进行的原因。

[0074] 优选由上述 LiVPO_4 表示的化合物的一次粒径 s 为50nm以上且 $2\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为300nm以上且 $0.5\mu\text{m}$ 以下。根据这样的结构,可以实现更加优异的速率特性。

[0075] 本实施方式中的二次粒径 r 以及一次粒径 s 是以SEM照片中的固定方向直径定义的粒径,测定SEM照片内的100~400个的二次颗粒、或者一次颗粒的固定方向直径,并求得其累计分布的平均值而得的粒径。

[0076] 优选相比于上述含锂过渡金属氧化物的二次颗粒表面,在一次颗粒之间,由上述 LiVPO_4 表示的化合物的小颗粒更多。

[0077] 通过上述结构,可以得到更加优异的速率特性。这推测为是由于通过由上述 LiVPO_4 表示的化合物的小颗粒之间的毛细管现象而提高电解液的扩散性的原因。

[0078] 本实施方式的正极优选含有碳材料,并且合计上述含锂过渡金属氧化物与由上述 LiVPO_4 表示的化合物的质量 c 与上述碳材料的质量 d 的比率 c/d 为 $4 \leq c/d \leq 99$ 的范围。

[0079] 通过上述结构,可以得到更加优异的速率特性。这推测为是由于在正极内部形成电子传导网络,并且输出性能提高的原因。

[0080] 作为碳材料,例如可以列举石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等。通过使用这些碳材料,可以使正极活性物质层24的导电性良好。

[0081] <导电助剂>

[0082] 作为导电助剂,只要是使正极活性物质层24的导电性良好的材料就没有特别限定,可以使用公知的导电助剂。例如可以列举乙炔黑、炉法炭黑(furnace black)、槽法炭黑(channel black)、热裂炭黑(thermal black)等炭黑、气相生长碳纤维(VGCF)、碳纳米管等碳纤维、以及石墨等碳材料,可以使用这些的1种或者2种以上。

[0083] 正极活性物质层24中的导电助剂的含量也不特别限定,在添加的情况下通常优选为以正极活性物质、导电助剂以及粘结剂的质量之和作为基准,为1~10质量%。

[0084] <粘结剂>

[0085] 粘结剂将活性物质彼此结合,并且结合活性物质和集电体22。粘结剂只要是能够进行上述结合的物质即可,例如,可以列举聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚聚合物(PFA)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)、乙烯-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)、聚氟乙烯(PVF)等氟树脂。

[0086] 另外,在上述之外,还可以使用例如偏氟乙烯-六氟丙烯系氟橡胶(VDF-HFP系氟橡胶)、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯系氟橡胶(VDF-HFP-TFE系氟橡胶)、偏氟乙烯-五氟丙烯氟橡胶(VDF-PFP系氟橡胶)、偏氟乙烯-五氟丙烯-四氟乙烯氟橡胶(VDF-PFP-TFE系氟橡胶)、偏氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯氟橡胶(VDF-PFMVE-TFE系氟橡胶)、偏氟乙烯-

氯代三氟乙烯氟橡胶 (VDF-CTFE系氟橡胶) 等的偏二氟乙烯系氟橡胶。

[0087] 再有,在上述之外,作为粘结剂例如可以使用聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、芳香族聚酰胺、纤维素、苯乙烯·丁二烯橡胶、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯·丙烯橡胶等。另外,也可以使用苯乙烯·丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物、其氢化物、苯乙烯·乙烯·丁二烯·苯乙烯共聚物、苯乙烯·异戊二烯·苯乙烯嵌段共聚物、其氢化物等热可塑性弹性体状高分子。再有,也可以使用间规1,2-聚丁二烯、乙烯·乙酸乙烯酯共聚物、丙烯· α -烯烃(碳原子数为2~12)共聚物等。

[0088] 另外,作为粘结剂可以使用电子传导性的导电性高分子或离子传导性的导电性高分子。作为电子传导性的导电性高分子,例如可以列举聚乙炔等。

[0089] 作为离子传导性的导电性高分子,例如可以使用锂离子等具有离子的传导性的物质,例如可以列举将高分子化合物(聚氧化乙烯、聚氧化丙烯等的聚醚类高分子化合物、聚醚化合物的交联体高分子、聚环氧氯丙烷、聚膦腈、聚有机硅氧烷、聚乙烯吡咯烷酮、聚偏二乙烯碳酸酯、聚丙烯腈等)的单体与以 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等的锂盐或者锂作为主体的碱金属盐复合得到的物质。作为在复合中使用的聚合引发剂,例如可以列举适合上述单体的光聚合引发剂或者热聚合引发剂。

[0090] 正极活性物质层24中的粘结剂的含量不特别限定,优选以活性物质、导电助剂以及粘结剂的质量之和作为基准为1质量%~15质量%,进一步优选为3质量%~10质量%。通过使活性物质和粘结剂的含量在上述范围内,从而在所得到的电极活性物质层24中,能够抑制粘结剂的量过少而导致不能形成坚固的活性物质层的倾向。另外,也能够抑制无助于电容量的粘结剂的量变多并且难以得到充分的体积能量密度的倾向。

[0091] <负极>

[0092] 负极集电体32为导电性的板材即可,例如可以使用铝、铜、镍箔的金属薄板。

[0093] 负极活性物质层34主要由负极活性物质、粘结剂以及根据需要的量的导电助剂构成。

[0094] 负极活性物质只要是能够可逆地进行锂离子的吸附和释放、锂离子的脱嵌和插嵌、或者锂离子与该锂离子的反离子(例如, ClO_4^-)的掺杂和脱掺杂的物质就没有特别限定,可以使用公知的锂离子二次电池中使用的负极活性物质。例如,可以列举天然石墨、人造石墨、中间相碳微球、中间相碳纤维(MCF)、焦炭类、有机化合物烧成体等的碳材料、Al、Si、Sn等能够与锂化合的金属、以 SiO_2 、 SnO_2 等氧化物作为主体的非晶质的化合物、钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)等。

[0095] 作为粘结剂以及导电助剂,可以使用和上述正极20中使用的材料相同的材料。另外,粘结剂的含量也可以采用和上述正极20中的含量相同的含量。

[0096] <隔膜>

[0097] 隔膜10也可以由电绝缘性的多孔质结构形成,例如可以列举由聚乙烯、聚丙烯或聚烯烃构成的薄膜的单层体、层叠体或上述树脂的混合物的拉伸膜、或者由选自纤维素、聚酯以及聚丙烯中的至少1种的构成材料构成的纤维无纺布。

[0098] <电解质溶液>

[0099] 电解质溶液被含有于正极活性物质层24、负极活性物质层34、以及电池用隔膜10的内部。作为电解质溶液,不特别限定,例如,在本实施方式中,可以使用含锂的电解质溶液

(电解质水溶液或者使用有机溶剂的电解质溶液)。但是,由于电解质水溶液电化学的分解电压低,从而能够较低地限制充电时的耐用电压,因此优选为使用有机溶剂的电解质溶液(非水电解质溶液)。作为电解质溶液,可以适当使用将锂盐溶解于非水溶剂(有机溶剂)中得到的电解质溶液。作为锂盐,例如可以使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 、 LiBOB 等盐。另外,这些盐可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0100] 另外,作为有机溶剂,例如,优选可以列举碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、以及碳酸二乙酯等。这些可以单独使用,也可以以任意的比例混合2种以上来使用。

[0101] <外装体>

[0102] 外装体50在其内部密封发电元件40和电解质溶液。外装体50只要是能够防止电解质溶液向外部漏出或水分等从外部侵入锂离子二次电池100内部的物体就没有特别地限定。例如,作为外装体50,如图1所示,可以利用用高分子膜54从两侧涂覆金属箔52而成的金属层压膜。作为金属箔52例如可以利用铝箔,作为高分子膜54可以利用聚丙烯等的膜。例如,作为外侧的高分子膜54的材料优选熔点高的高分子,例如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚酰胺等,作为内侧的高分子膜54的材料优选为聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等。

[0103] <引线>

[0104] 引线60、62由铝或镍等导电材料形成。

[0105] <锂离子二次电池的制造方法>

[0106] 锂离子二次电池100可以通过公知的方法,将引线62、60分别熔接于正极集电体22、负极集电体32,并且以将电池用隔膜10夹在正极20的正极活性物质层24和负极30的负极活性物质层34之间的状态,与电解质溶液一起插入外装体50,并将外装体50的进口密封来制造。

[0107] <锂离子二次电池用电极的制造方法>

[0108] 电极20、30可以通过通常使用的方法来制作。例如,将含有活性物质、粘结剂、溶剂以及导电助剂的涂料涂布于集电体上,并且除去涂布于集电体上的涂料中的溶剂来制造。

[0109] 作为溶剂,例如可以使用N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺等。

[0110] 作为涂布方法,不特别限制,可以使用在制作通常电极的情况下采用的方法。例如可以列举狭缝式(slot die)涂布法、刮刀法。

[0111] 除去涂布于集电体22、32上的涂料中的溶剂的方法不特别限定,可以将涂布了涂料的集电体22、32例如在 $80^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 的气氛下干燥。

[0112] 然后将这样形成有活性物质层24、34的电极在之后例如根据需要通过辊压装置进行压制处理。辊压的线压例如可以做到 $100\sim 1500\text{kgf/cm}$ 。

[0113] 经过以上的工序,可以制作电极20、30。

[0114] <正极活性物质的制造方法>

[0115] 接下来,针对正极活性物质的制造方法进行说明。

[0116] 由组成式(1)所表示的含锂过渡金属氧化物的制造方法不特别限定,至少具备原料调制工序和烧成工序。可以通过配合规定的锂源和金属源以满足组成式(1)所示的摩尔比,通过粉碎·混合、热分解混合、沉淀反应或者水解等的方法来制造。

[0117] 由 LiVOPo_4 表示的化合物的制造方法不特别限定,至少具备原料调制工序和烧成

工序。在原料调制工序中,将锂源、钒源、磷源以及水搅拌混合,从而调制混合物(混合液)。可以在烧成工序之前实施将通过原料调制工序得到的混合物干燥的干燥工序。可以根据需要在干燥工序以及烧成工序之前实施水热合成工序。

[0118] 锂源、钒源和磷源的配合比例如可以将混合物中的Li、V以及P的摩尔比调整至 LiVOPO_4 的化学计量比(1:1:1),并且通过干燥和烧成混合物来制造。另外,可以通过从所得到的 LiVOPO_4 中以电化学方式使Li脱离来调整 LiVOPO_4 的锂量。

[0119] 或者可以通过将磷源、钒源以及蒸馏水搅拌来调整这些的混合物,并将混合物干燥,从而制造作为水合物的 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,并进一步通过热处理制造 VOPO_4 。将所得到的 VOPO_4 与锂源混合、热处理从而制造由 LiVOPO_4 表示的化合物。

[0120] 另外,上述金属源或锂源、钒源、磷源的化合物形态不论,可以选择各原料的氧化物或盐等,配合工艺选择公知的材料。

[0121] 为了得到具有所期望的粒径的活性物质材料的粉体,可以使用粉碎机或分级机。例如,可以使用研钵、球磨机、珠磨机、砂磨机、振动球磨机、行星球磨机、气流粉碎机(jet mill)、反式气流粉碎机(counter jet mill)、旋转气流式气流粉碎机或筛等。在粉碎时,可以使用使水或者己烷等的有机溶剂共存的湿式粉碎。作为分级方法,不特别限定,干式、湿式都可以根据需要使用筛子或者风力分级机。

[0122] 以规定的比例称量由组成式(1)所表示的含锂过渡金属氧化物和由 LiVOPO_4 表示的化合物并根据需要混合。它们的混合方法不特别限定,可以使用公知的装置。作为其具体例子,可以在干式或湿式下使用研钵、V型混合机、S型混合机、擂溃机、球磨机、行星球磨机等粉体混合机进行混合。

[0123] 可以具备在由组成式(1)表示的含锂过渡金属氧化物的表面上附着或者包覆由 LiVOPO_4 表示的化合物的工序。作为形成包覆层的方法,不特别限定,可以使用利用了摩擦或者压缩等的机械能量的机械化学法、对颗粒吹包覆液的喷雾干燥法等,在颗粒表面上形成包覆层的现有方法。

[0124] 再有,在本实施方式中,可以将通过上述混合方法得到的锂离子二次电池用正极活性物质在氩气氛中、空气气氛中、氧气气氛中、氮气气氛中或者它们的混合气氛中进行烧成。

[0125] 烧成温度只要是由组成式(1)表示的含锂过渡金属氧化物以及由 LiVOPO_4 表示的化合物不会变质、分解的程度的温度都不特别限制,可以为 $100\sim 650^\circ\text{C}$ 的温度范围。

[0126] 以上,针对本实施方式所涉及的正极以及锂离子二次电池的优选的一个实施方式进行详细地说明,不过本发明不限于上述实施方式。

[0127] 实施例

[0128] 以下,基于实施例和比较例进一步具体地说明本发明,但本发明不限于以下的实施例。

[0129] (实施例1)

[0130] (1) 正极的制作

[0131] 在正极活性物质中,以80:20的质量比率称量了作为由组成式(1)所表示的含锂过渡金属氧化物的 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ (球状的二次颗粒并且二次粒径为 $20\mu\text{m}$)、作为由 LiVOPO_4 表示的化合物的斜方晶系的 LiVOPO_4 ,并且用研钵混合,将混合后的混合物用作正极活性物质。然后,将90质量份的上述正极活性物质粉末、5质量份的乙炔黑、5质量份的聚偏

氟乙烯 (PVDF) 分散于N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 中,并调制了浆料。将得到的浆料涂布于厚度为20 μ m的铝箔上,在温度140℃下干燥30分钟之后,使用辊压装置以线压1000kgf/cm进行压制处理,从而得到了正极。

[0132] (2) 负极的制作

[0133] 将90质量份的作为负极活性物质的天然石墨粉末、10质量份的PVDF分散于NMP中,调制了浆料。将得到的浆料涂布于厚度为15 μ m的铜箔上,在温度为140℃下进行30分钟时间的减压干燥之后,使用辊压装置进行压制处理,从而得到了负极。

[0134] (3) 非水电解质溶液

[0135] 准备了在碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 的混合溶剂中,以成为1.0mol/L的方式溶解了LiPF₆的非水电解质溶液。在混合溶剂中EC和DEC的体积比设为EC:DEC=30:70。

[0136] (4) 隔膜

[0137] 准备了膜厚为20 μ m的聚乙烯微多孔膜(空孔率(void content):40%,关机温度:134℃)。

[0138] (5) 电池的制作

[0139] 将上述制作的4片负极和3片正极以负极和正极交替地层叠的方式,经由6片隔膜层叠而构成发电元件。再有,通过超声波熔接机在上述发电元件的负极中,在没有设置负极活性物质层的铜箔的突起端部安装镍制的负极引线,另一方面,在上述发电元件的正极中,在没有设置正极活性物质层的铝箔的突起端部上安装铝制的正极引线。然后将该发电元件插入到铝层压膜的外装体内并除了周围的一处而进行热封,从而形成闭口部,并且向上述外装体内注入上述非水电解质溶液之后,将剩下的一处通过真空封装机一边减压一边用热封进行密封,从而制作了作为实施例1所涉及的锂离子二次电池的电池单电池。

[0140] (速率特性的测定)

[0141] 接下来,使用如上所述制作的实施例1的电池单电池,以0.5C的恒电流密度进行充电至充电终止电压成为4.2V(vs.Li/Li⁺),再有在4.2V(vs.Li/Li⁺)的恒电压下进行恒电压充电至电流值降低至0.05C的电流密度。然后停止10分钟之后,以0.5C的恒电流密度进行放电至放电终止电压为2.8V(vs.Li/Li⁺),从而测定了电池中的0.5C下的放电容量。

[0142] 同样地以0.5C的恒电流密度进行充电至充电终止电压为4.2V(vs.Li/Li⁺),再有以4.2V(vs.Li/Li⁺)的恒电压进行恒电压充电至电流值降低为0.05C的电流密度,停止10分钟之后,以3C的恒电流密度放电至放电终止电压成为2.8V(vs.Li/Li⁺),从而测定了电池中的3C下的放电容量。

[0143] 将通过如上所述测定的3C下的放电容量相对于0.5C下的放电容量之比作为速率特性。速率特性用以下的数学式(1)表示。另外,电流密度是将每单位重量正极活性物质1C设为180mAh/g来进行测定的。

[0144] 【数1】

$$[0145] \quad \text{速率特性 (\%)} = \frac{0.5\text{C}/3\text{C放电容量}}{0.5\text{C}/0.5\text{C放电容量}} \times 100 \quad \cdots (1)$$

[0146] 电流密度通过将每单位重量含锂过渡金属氧化物1C设为190mAh/g,并将每单位重量由LiVOPo₄表示的化合物1C设为140mAh/g,从而由正极活性物质中的上述含锂过渡金属

氧化物以及由上述 LiVPO_4 表示的化合物的重量比率来确定。

[0147] 该速率特性越高,表示特性越好。对于实施例和比较例中制作的锂离子二次电池,通过上述的条件评价了速率特性并且示于表1。

[0148] (粒径的测定)

[0149] 作为实施例和比较例示出的含锂过渡金属氧化物的二次粒径和由 LiVPO_4 表示的化合物的一次粒径 s 为由SEM照片中的固定方向直径所定义的粒径,测定100个SEM照片内的二次颗粒、或者一次颗粒的固定方向直径,并且求得其累计分布的平均值。将该结果示于表1中。

[0150] (质量测定)

[0151] 另外,含锂过渡金属氧化物的质量、由 LiVPO_4 表示的化合物的质量使用作为实施例和比较例制作的正极并由XRD法来定量。另外,将其结果示于表1。另外,各实施例和各比较例中,称量时的质量比率(即,(含锂过渡金属氧化物的质量 a)/(由 LiVPO_4 表示的化合物的质量 b)的值)和由XRD得到的定量值一致。

[0152] (比较例1)

[0153] 除了在正极的制作中,作为含锂过渡金属氧化物替代 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 而使用了 LiCoO_2 ,并将速率测定时的电流密度设定为每单位重量正极活性物质1C为156mAh/g以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0154] (比较例2)

[0155] 除了在正极的制作中,替代由 LiVPO_4 表示的化合物而使用了 LiFePO_4 以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0156] (比较例3)

[0157] 除了在正极的制作中,替代由 LiVPO_4 表示的化合物而使用了 LiCoPO_4 以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0158] (比较例4)

[0159] 除了在正极的制作中,替代由 LiVPO_4 表示的化合物而使用了 LiMnPO_4 以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0160] (比较例5)

[0161] 除了在正极的制作中,替代由 LiVPO_4 表示的化合物而使用了 LiNiPO_4 以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0162] (实施例2)

[0163] 除了在正极的制作中,将含锂过渡金属氧化物的质量 a 与由 LiVPO_4 表示的化合物的质量 b 的比率 a/b 设为1,并将速率测定时的电流密度设定为每单位重量正极活性物质1C为165mAh/g以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0164] (实施例3)

[0165] 除了在正极的制作中,将含锂过渡金属氧化物的质量 a 与由 LiVPO_4 表示的化合物的质量 b 的比率 a/b 设为1.22,并将速率测定时的电流密度设定为每单位重量正极活性物质1C为168mAh/g以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0166] (实施例4)

[0167] 除了在正极的制作中,将含锂过渡金属氧化物的质量 a 与由 LiVPO_4 表示的化合物

的质量b的比率a/b设为1.5,并将速率测定时的电流密度设定为每单位重量正极活性物质1C为170mAh/g以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0168] (实施例5)

[0169] 除了在正极的制作中,将含锂过渡金属氧化物的质量a与由LiVOP₄O₄表示的化合物的质量b的比率a/b设为2.33,并将速率测定时的电流密度设定为每单位重量正极活性物质1C为175mAh/g以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0170] (实施例6)

[0171] 除了在正极的制作中,将含锂过渡金属氧化物的质量a与由LiVOP₄O₄表示的化合物的质量b的比率a/b设为9,并将速率测定时的电流密度设定为每单位重量正极活性物质1C为185mAh/g以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0172] (实施例7)

[0173] 除了在正极的制作中,将含锂过渡金属氧化物的质量a与由LiVOP₄O₄表示的化合物的质量b的比率a/b设为19,并将速率测定时的电流密度设定为每单位重量正极活性物质1C为188mAh/g以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0174] (实施例8)

[0175] 除了在正极的制作中,将含锂过渡金属氧化物的质量a与由LiVOP₄O₄表示的化合物的质量b的比率a/b设为49,并将速率测定时的电流密度设定为每单位重量正极活性物质1C为189mAh/g以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0176] (实施例9)

[0177] 除了在正极的制作中,将含锂过渡金属氧化物的质量a与由LiVOP₄O₄表示的化合物的质量b的比率a/b设为99,并将速率测定时的电流密度设定为每单位重量正极活性物质1C为190mAh/g以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0178] (实施例10)

[0179] 除了在正极的制作中,将含锂过渡金属氧化物的质量a与由LiVOP₄O₄表示的化合物的质量b的比率a/b设为199,并将速率测定时的电流密度设定为每单位重量正极活性物质1C为190mAh/g以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0180] (实施例11)

[0181] 除了在正极的制作中,替代二次粒径为20 μ m的含锂过渡金属氧化物而使用了二次粒径为3 μ m的含锂过渡金属氧化物以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0182] (实施例12)

[0183] 除了在正极的制作中,替代二次粒径为20 μ m的含锂过渡金属氧化物而使用了二次粒径为5 μ m的含锂过渡金属氧化物以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0184] (实施例13)

[0185] 除了在正极的制作中,替代二次粒径为20 μ m的含锂过渡金属氧化物而使用了二次粒径为10 μ m的含锂过渡金属氧化物以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0186] (实施例14)

[0187] 除了在正极的制作中,替代二次粒径为20 μ m的含锂过渡金属氧化物而使用了二次粒径为30 μ m的含锂过渡金属氧化物以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评

价。

[0188] (实施例15)

[0189] 除了在正极的制作中,替代二次粒径为20 μm 的含锂过渡金属氧化物而使用了二次粒径为40 μm 的含锂过渡金属氧化物以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0190] (实施例16)

[0191] 除了在正极的制作中,替代二次粒径为20 μm 的含锂过渡金属氧化物而使用了二次粒径为50 μm 的含锂过渡金属氧化物以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0192] (实施例17)

[0193] 除了在正极的制作中,替代二次粒径为20 μm 的含锂过渡金属氧化物而使用了二次粒径为60 μm 的含锂过渡金属氧化物以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0194] (实施例18)

[0195] 除了在正极的制作中,替代二次粒径为20 μm 的含锂过渡金属氧化物而使用了二次粒径为100 μm 的含锂过渡金属氧化物以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0196] (实施例19)

[0197] 除了在正极的制作中,替代一次粒径为500nm的由 LiVPO_4 表示的化合物而使用了一次粒径为30nm的由 LiVPO_4 表示的化合物以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0198] (实施例20)

[0199] 除了在正极的制作中,替代一次粒径为500nm的由 LiVPO_4 表示的化合物而使用了一次粒径为50nm的由 LiVPO_4 表示的化合物以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0200] (实施例21)

[0201] 除了在正极的制作中,替代一次粒径为500nm的由 LiVPO_4 表示的化合物而使用了一次粒径为100nm的由 LiVPO_4 表示的化合物以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0202] (实施例22)

[0203] 除了在正极的制作中,替代一次粒径为500nm的由 LiVPO_4 表示的化合物而使用了一次粒径为300nm的由 LiVPO_4 表示的化合物以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0204] (实施例23)

[0205] 除了在正极的制作中,替代一次粒径为500nm的由 LiVPO_4 表示的化合物而使用了一次粒径为1000nm的由 LiVPO_4 表示的化合物以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0206] (实施例24)

[0207] 除了在正极的制作中,替代一次粒径为500nm的由 LiVPO_4 表示的化合物而使用了

一次粒径为1700nm的由LiVOP₄表示的化合物以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0208] (实施例25)

[0209] 除了在正极的制作中,替代一次粒径为500nm的由LiVOP₄表示的化合物而使用了一次粒径为2000nm的由LiVOP₄表示的化合物以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0210] (实施例26)

[0211] 除了在正极的制作中,替代一次粒径为500nm的由LiVOP₄表示的化合物而使用了一次粒径为2300nm的由LiVOP₄表示的化合物以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0212] (实施例27)

[0213] 除了在正极的制作中,使用了用机械化学法,在二次粒径为20 μ m的含锂过渡金属氧化物表面上包覆了由LiVOP₄表示的化合物得到的正极活性物质以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。另外,包覆状态的观察是将正极切割,用截面抛光仪或离子研磨装置研磨切割面,并用SEM、TEM等来观察研磨后的试样。由此,确认了由LiVOP₄表示的化合物在含锂过渡金属氧化物二次颗粒表面上形成包覆层,并且还填充于该二次颗粒表面附近的一次颗粒之间。

[0214] (实施例28)

[0215] 除了在正极的制作中,替代二次粒径为20 μ m的含锂过渡金属氧化物而使用了二次粒径为5 μ m的含锂过渡金属氧化物,并用机械化学法,在含锂过渡金属氧化物表面上包覆了由LiVOP₄表示的化合物而得到正极活性物质,并使用了该正极活性物质以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。另外,包覆状态的观察是将正极切割,用截面抛光仪或离子研磨装置研磨切割面,并用SEM、TEM等来观察研磨后的试样。由此,确认了由LiVOP₄表示的化合物在含锂过渡金属氧化物二次颗粒表面上形成包覆层,并且还填充于该二次颗粒表面附近的一次颗粒之间。

[0216] (实施例29)

[0217] 除了在正极的制作中,替代二次粒径为20 μ m的含锂过渡金属氧化物而使用了二次粒径为10 μ m的含锂过渡金属氧化物,并用机械化学法,在含锂过渡金属氧化物表面上包覆了由LiVOP₄表示的化合物而得到正极活性物质,并使用了该正极活性物质以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。另外,包覆状态的观察是将正极切割,用截面抛光仪或离子研磨装置研磨切割面,并用SEM、TEM等来观察研磨后的试样。由此,确认了由LiVOP₄表示的化合物在含锂过渡金属氧化物二次颗粒表面上形成包覆层,并且还填充于该二次颗粒表面附近的一次颗粒之间。

[0218] (实施例30)

[0219] 除了在正极的制作中,替代二次粒径为20 μ m的含锂过渡金属氧化物而使用了二次粒径为30 μ m的含锂过渡金属氧化物,并用机械化学法,在含锂过渡金属氧化物表面上包覆了由LiVOP₄表示的化合物而得到正极活性物质,并使用了该正极活性物质以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。另外,包覆状态的观察是将正极切割,用截面抛光仪或离子研磨装置研磨切割面,并用SEM、TEM等来观察研磨后的试样。由此,确认了由

LiVOP₄表示的化合物在含锂过渡金属氧化物二次颗粒表面上形成包覆层,并且还填充于该二次颗粒表面附近的一次颗粒之间。

[0220] (比较例6)

[0221] 除了在正极的制作中,作为含锂过渡金属氧化物替代Li_{1.01}Ni_{0.83}Co_{0.13}Al_{0.03}O₂而使用了LiCoO₂,并用机械化学法,进行了在含锂过渡金属氧化物表面上包覆由LiVOP₄表示的化合物的工序,并将速率测定时的电流密度设定为每单位重量正极活性物质1C为156mAh/g以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。另外,和上述方法同样观察包覆状态,确认了由LiVOP₄表示的化合物在含锂过渡金属氧化物二次颗粒表面上形成了包覆层,并且还填充于该二次颗粒表面附近的一次颗粒之间。

[0222] (比较例7)

[0223] 除了在正极的制作中,替代由LiVOP₄表示的化合物而使用了LiFePO₄,并用机械化学法,进行了在含锂过渡金属氧化物表面上包覆LiFePO₄的工序以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。另外,和上述方法同样观察包覆状态,确认了由LiFePO₄表示的化合物在含锂过渡金属氧化物二次颗粒表面上形成了包覆层,并且还填充于该二次颗粒表面附近的一次颗粒之间。

[0224] 将实施例1~30、比较例1~7的评价结果综合示于表1中。

[0225] 【表1】

[0226]

	含锂过渡金属氧化物	由 LiVOPO ₄ 表示的化合物或者橄榄 石型化合物	a/b	r [μm]	s [nm]	包覆工序	速率特性
实施例 1	Li _{1.01} Ni _{0.83} Co _{0.13} Al _{0.03} O ₂	LiVOPO ₄	4	20	500	无	83.2%
比较例 1	LiCoO ₂	LiVOPO ₄	4	20	500	无	33.2%
比较例 2	Li _{1.01} Ni _{0.83} Co _{0.13} Al _{0.03} O ₂	LiFePO ₄	4	20	500	无	24.7%
比较例 3	Li _{1.01} Ni _{0.83} Co _{0.13} Al _{0.03} O ₂	LiCoPO ₄	4	20	500	无	21.3%
比较例 4	Li _{1.01} Ni _{0.83} Co _{0.13} Al _{0.03} O ₂	LiMnPO ₄	4	20	500	无	24.1%
比较例 5	Li _{1.01} Ni _{0.83} Co _{0.13} Al _{0.03} O ₂	LiNiPO ₄	4	20	500	无	25.4%
实施例 2	Li _{1.01} Ni _{0.83} Co _{0.13} Al _{0.03} O ₂	LiVOPO ₄	1	20	500	无	49.6%
实施例 3	Li _{1.01} Ni _{0.83} Co _{0.13} Al _{0.03} O ₂	LiVOPO ₄	1.22	20	500	无	53.0%
实施例 4	Li _{1.01} Ni _{0.83} Co _{0.13} Al _{0.03} O ₂	LiVOPO ₄	1.5	20	500	无	71.0%
实施例 5	Li _{1.01} Ni _{0.83} Co _{0.13} Al _{0.03} O ₂	LiVOPO ₄	2.33	20	500	无	72.8%
实施例 6	Li _{1.01} Ni _{0.83} Co _{0.13} Al _{0.03} O ₂	LiVOPO ₄	9	20	500	无	83.0%
实施例 7	Li _{1.01} Ni _{0.83} Co _{0.13} Al _{0.03} O ₂	LiVOPO ₄	19	20	500	无	83.7%
实施例 8	Li _{1.01} Ni _{0.83} Co _{0.13} Al _{0.03} O ₂	LiVOPO ₄	49	20	500	无	80.9%
实施例 9	Li _{1.01} Ni _{0.83} Co _{0.13} Al _{0.03} O ₂	LiVOPO ₄	99	20	500	无	78.1%
实施例 10	Li _{1.01} Ni _{0.83} Co _{0.13} Al _{0.03} O ₂	LiVOPO ₄	199	20	500	无	56.8%
实施例 11	Li _{1.01} Ni _{0.83} Co _{0.13} Al _{0.03} O ₂	LiVOPO ₄	4	3	500	无	57.6%

[0227]

实施例 12	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	5	500	无	73.0%
实施例 13	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	10	500	无	77.5%
实施例 14	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	30	500	无	80.1%
实施例 15	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	40	500	无	71.9%
实施例 16	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	50	500	无	71.4%
实施例 17	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	60	500	无	57.2%
实施例 18	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	100	500	无	49.7%
实施例 19	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	20	30	无	61.0%
实施例 20	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	20	50	无	72.8%
实施例 21	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	20	100	无	76.1%
实施例 22	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	20	300	无	84.0%
实施例 23	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	20	1000	无	77.2%
实施例 24	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	20	1700	无	74.1%
实施例 25	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	20	2000	无	75.4%
实施例 26	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	20	2300	无	58.0%
实施例 27	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	20	500	有	89.5%
实施例 28	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	5	500	有	86.4%
实施例 29	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	10	500	有	88.9%
实施例 30	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	30	500	有	88.0%
比较例 6	LiCoO_2	LiVOPO_4	4	20	500	有	39.4%
比较例 7	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiFePO_4	4	20	500	有	23.9%

[0228] 由表1可知,不仅是由组成式(1)所表示的含锂过渡金属氧化物和由 LiVOPO_4 表示的化合物混合的情况下,而且在含锂过渡金属氧化物上包覆了由 LiVOPO_4 表示的化合物的正极活性物质中,都能够得到优异的速率特性。当然的,如表1的实施例中所示,可知,用Li-Ni-Co-Al系氧化物、所谓NCA系材料,效果是明确的,因此,用Li-Ni-Co-Mn系氧化物、所谓NCM系材料,也能得到相同的效果。

[0229] (实施例31)

[0230] 除了在正极的制作中,将合计含锂过渡金属氧化物和由 LiVOPO_4 表示的化合物的质量c与上述碳材料的质量d的比率c/d设为3以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0231] (实施例32)

[0232] 除了在正极的制作中,将合计含锂过渡金属氧化物和由 LiVOPO_4 表示的化合物的质量c与上述碳材料的质量d的比率c/d设为4以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0233] (实施例33)

[0234] 除了在正极的制作中,将合计含锂过渡金属氧化物和由 LiVOPO_4 表示的化合物的质量c与上述碳材料的质量d的比率c/d设为5.67以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0235] (实施例34)

[0236] 除了在正极的制作中,将合计含锂过渡金属氧化物和由 LiVOPO_4 表示的化合物的质量 c 与上述碳材料的质量 d 的比率 c/d 设为9以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0237] (实施例35)

[0238] 除了在正极的制作中,将合计含锂过渡金属氧化物和由 LiVOPO_4 表示的化合物的质量 c 与上述碳材料的质量 d 的比率 c/d 设为49以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0239] (实施例36)

[0240] 除了在正极的制作中,将合计含锂过渡金属氧化物和由 LiVOPO_4 表示的化合物的质量 c 与上述碳材料的质量 d 的比率 c/d 设为99以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0241] (实施例37)

[0242] 除了在正极的制作中,将合计含锂过渡金属氧化物和由 LiVOPO_4 表示的化合物的质量 c 与上述碳材料的质量 d 的比率 c/d 设为199以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0243] 将实施例31~37的评价结果综合示于表2。

[0244] [表2]

[0245]

	含锂过渡金属氧化物	由 LiVOPO_4 表示的化合物或者橄榄石型化合物	c/d	速率特性
实施例 31	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	3	61.0%
实施例 32	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	77.5%
实施例 33	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	5.67	81.9%
实施例 34	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	9	81.9%
实施例 35	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	49	82.3%
实施例 36	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	99	81.9%
实施例 37	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	199	66.0%

[0246] 根据表2可知,如果将合计含锂过渡金属氧化物和由 LiVOPO_4 表示的化合物的质量 c 与上述碳材料的质量 d 的比率 c/d 设为 $4 \leq c/d \leq 99$ 的范围内,则可以得到特别优异的速率特性。

[0247] (实施例38)

[0248] 除了在正极的制作中,作为含锂过渡金属氧化物替代 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 而使用了 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0249] (实施例39)

[0250] 除了在正极的制作中,作为含锂过渡金属氧化物替代 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 而使用了 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ 以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0251] (实施例40)

[0252] 除了在正极的制作中,作为含锂过渡金属氧化物替代 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 而使用了 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ 以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0253] 将实施例38~40的评价结果综合示于表3。

[0254] [表3]

[0255]

	含锂过渡金属氧化物	由 LiVOPO_4 表示的化合物或者橄榄石型化合物	a/b	r [μm]	s [nm]	包覆工序	速率特性
实施例 38	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	20	500	无	85.7%
实施例 39	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	20	500	无	85.0%
实施例 40	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	20	500	无	81.5%

[0256] 根据表3可知,作为由组成式(1)表示的含锂过渡金属氧化物的组成不同的 LiNiCoAlO_2 与由 LiVOPO_4 表示的化合物混合后的正极活性物质都能够得到优异的速率特性。

[0257] (比较例8)

[0258] 作为正极活性物质,分别以80:20的质量比率称量并准备了含锂过渡金属氧化物和由 LiVOPO_4 表示的化合物。然后,将90质量份的上述含锂过渡金属氧化物粉末、5质量份的乙炔黑和5质量份的聚偏氟乙烯(PVDF)分散于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,调制了浆料。将其作为第一正极浆料。同样的,将90质量份的由上述 LiVOPO_4 表示的化合物粉末、5质量份的乙炔黑和5质量份的聚偏氟乙烯(PVDF)分散于N-甲基-2吡咯烷酮(NMP)中,调制了浆料。将其作为第二正极浆料。接下来,在厚度为20 μm 的铝箔上涂布第一正极浆料,并在温度为140 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥了30分钟之后,进一步涂布第二正极浆料,在温度为140 $^{\circ}\text{C}$ 下再次干燥30分钟。通过将其用辊压装置以线压为1000kgf/cm进行压制处理,从而得到了正极。除了使用这样制作的正极以外,其它都和实施例1同样制作了电池,并进行了评价。

[0259] (比较例9)

[0260] 除了在正极的制作中,更换涂布第一正极浆料和第二正极浆料的顺序以外,其它都和比较例9同样制作了电池,并进行了评价。

[0261] 将比较例8、9的评价结果综合示于表4。

[0262] [表4]

[0263]

	含锂过渡金属氧化物	由 LiVOPO_4 表示的化合物或者橄榄石型化合物	a/b	r [μm]	s [nm]	速率特性
比较例 8	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	20	500	38.7%
比较例 9	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	20	500	38.5%

[0264] 由表4可知,在使用了含锂过渡金属氧化物和由 LiVOPO_4 表示的化合物没有被分散,形成双层结构的正极的情况下,不能得到充分的速率特性。

[0265] 综合以上,正如在此之前评价的结果所示,可以确认实施例1~40比较例1~9具有更加优异的速率特性。

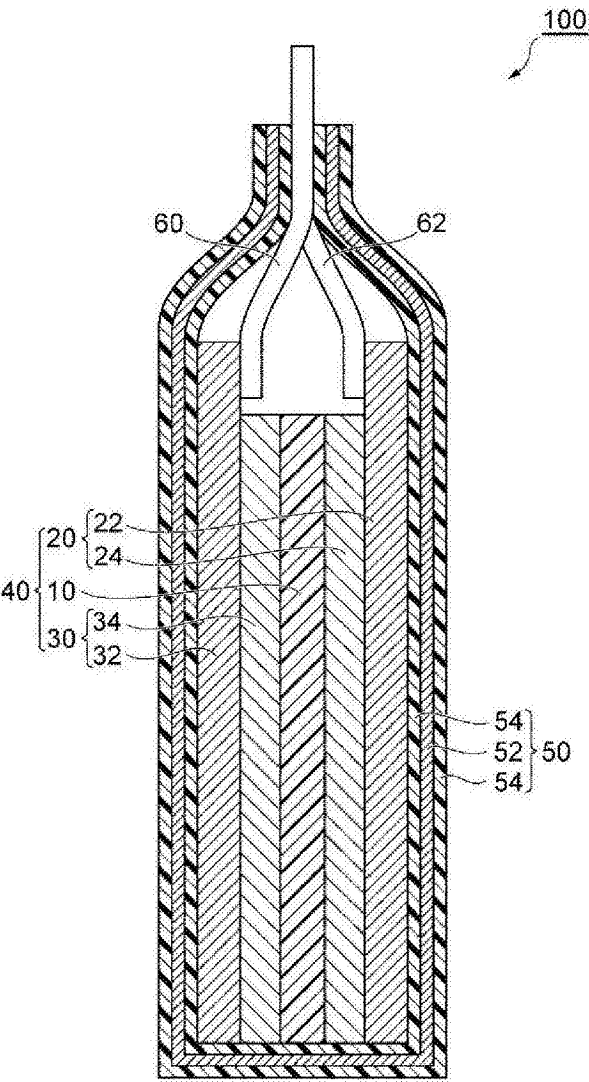


图1



图2