



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107123791 A

(43)申请公布日 2017. 09. 01

(21)申请号 201710104677.3

H01M 4/485(2010.01)

(22)申请日 2017.02.24

H01M 4/58(2010.01)

(30)优先权数据

H01M 4/62(2006.01)

2016-034155 2016.02.25 JP

H01M 10/0525(2010.01)

2016-250326 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

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 杨琦 沈娟

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

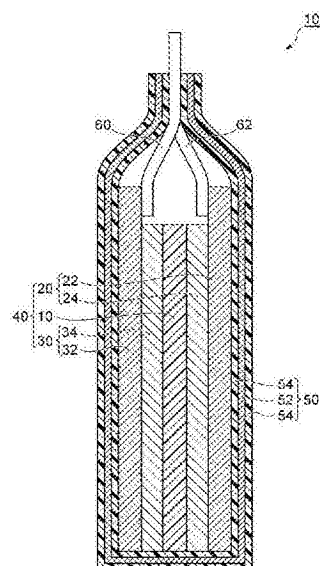
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

正极活性物质、使用其的正极以及锂离子二次电池

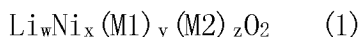
(57)摘要

本发明提供一种高放电容量并且热稳定性优异的锂离子二次电池用正极活性物质、包含其的锂离子二次电池的正极以及锂离子二次电池。在本发明中,使用一种锂离子二次电池用正极活性物质,其特征在于,含有:选自组成式(1)所表示的活性物质材料中的第一活性物质材料、和组成式(2)所表示的第二活性物质材料,所述第一活性物质材料的平均粒径a与所述第二活性物质材料的平均粒径b的比率a/b为 $1 \leq a/b \leq 60$ 。
 $Li_wNi_x(M1)_y(M2)_zO_2$ (1)[M1为选自Co、Mn中的至少1种,M2为选自Al、Fe、Cr、Ba、Mn以及Mg中的至少1种元素, $0.9 < w < 1.1, 2.0 < (x+y+z+w) \leq 2.1, 0.3 < x < 0.95, 0.01 < y < 0.4, 0.001 < z < 0.2$ 。]
 $Li_{\alpha}VOPO_4$ (2)[其中, α 为 $0 < \alpha \leq 1.2$]。



1. 一种锂离子二次电池用正极活性物质,其特征在于,

含有:选自组成式(1)所表示的活性物质材料中的第一活性物质材料、和组成式(2)所表示的第二活性物质材料,所述第一活性物质材料的平均粒径a与所述第二活性物质材料的平均粒径b的比率a/b为 $1 \leq a/b \leq 60$,



M1为选自Co、Mn中的至少1种,M2为选自Al、Fe、Cr、Ba、Mn以及Mg中的至少1种元素, $0.9 < w < 1.1$, $2.0 < (x+y+z+w) \leq 2.1$, $0.3 < x < 0.95$, $0.01 < y < 0.4$, $0.001 < z < 0.2$,



其中,a为 $0 < a \leq 1.2$ 。

2. 如权利要求1所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其特征在于,

所述第一活性物质材料的平均粒径a与所述第二活性物质材料的平均粒径b的比率a/b为 $1.3 \leq a/b \leq 5$ 。

3. 如权利要求1或2所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其特征在于,

所述第一活性物质材料的质量c与所述第二活性物质材料的质量d的比率c/d在 $1.5 \leq c/d \leq 199$ 的范围内。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其特征在于,

所述锂离子二次电池用正极活性物质进一步含有碳材料。

5. 如权利要求4所述的锂离子二次电池用正极活性物质,其特征在于,

所述碳材料中,所述第一活性物质材料和所述第二活性物质材料的合计质量e与所述碳材料的质量f的比率e/f在 $4 \leq e/f \leq 99$ 的范围内。

6. 一种锂离子二次电池用正极,其特征在于,

包含权利要求1~5中任一项所述的锂离子二次电池用正极活性物质。

7. 一种锂离子二次电池,其特征在于,

具有权利要求6所述的锂离子二次电池用正极、负极、隔离物以及电解质溶液。

正极活性物质、使用其的正极以及锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子二次电池用正极活性物质、使用其的锂离子二次电池用正极以及锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,为了解决环境和能源问题,各种电动汽车的普及受到期待。作为掌握这些电动汽车的实用化的关键的马达驱动用电源等的车载电源,人们专心进行了锂离子二次电池的开发。为了将电池作为车载电源广泛地普及,高充放电容量并且具有高的热稳定性被视为非常重要。

[0003] 目前,作为与通常作为锂离子二次电池的正极材料广泛使用的钴酸锂相比,可以得到更高的充放电容量的活性物质,已知有镍酸锂。镍酸锂可以达成高充放电容量,但是由于结晶结构中的氧原子容易从结晶中放出,因此,特别是高充电状态下的热稳定性不充分。

[0004] 对此,在专利文献1中提出了用氧放出的可能性小并且热稳定性优异的橄榄石化合物包覆镍酸锂的表面,从而兼顾高温下的放电容量和稳定性的提高。

[0005] 然而,专利文献1所记载的方法中,提高了高温下的稳定性,但是由于用橄榄石化合物包覆而导致放电容量降低,从而放电容量的表现不充分。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2004-087299号公报

发明内容

[0009] 本发明是为了解决上述现有技术的问题而做出的,其目的在于提供一种高放电容量并且热稳定性优异的锂离子二次电池用正极活性物质、包含其的锂离子二次电池的正极以及锂离子二次电池。

[0010] 为了解决上述技术问题,本发明的锂离子二次电池用正极活性物质其特征在于,含有:选自组成式(1)所表示的活性物质材料中的第一活性物质材料以及组成式(2)所表示的第二活性物质材料,所述第一活性物质材料的平均粒径a与所述第二活性物质材料的平均粒径b的比率a/b为 $1 \leq a/b \leq 60$ 。

[0011] $\text{Li}_w\text{Ni}_x(\text{M1})_y(\text{M2})_z\text{O}_2$ (1)

[0012] [M1为选自Co、Mn中的至少1种,M2为选自Al、Fe、Cr、Ba、Mn以及Mg中的至少1种元素, $0.9 < w < 1.1$, $2.0 < (x+y+z+w) \leq 2.1$, $0.3 < x < 0.95$, $0.01 < y < 0.4$, $0.001 < z < 0.2$ 。]

[0013] Li_aVOPo_4 (2)

[0014] [其中, a 为 $0 < a \leq 1.2$ 。]

[0015] 含有多种活性物质材料时,由于各个活性物质材料中Li的脱离、插入的平均电位之差,从而伴随充放电而在Li离子的脱离插入的时机方面在活性物质材料间产生差异。

[0016] 本发明的锂离子二次电池用正极活性物质中所用的第一活性物质材料与第二活

性物质材料的组合中,由于第二活性物质材料相比第一活性物质材料,锂的脱离、插入的平均电位高,因此,第二活性物质材料在充电末期Li离子容易脱离,在放电初期Li离子容易插入。即,第二活性物质材料的Li离子脱离的时间短,因此,第二活性物质材料的Li位点难以被置换为异种阳离子。

[0017] 由于第二活性物质材料中Li离子移动路径为一维,因此,抑制由异种阳离子产生的Li位点的置换可以有助于第二活性物质材料的Li离子有效地充放电,可以改善放电容量。

[0018] 与此相反,在第一活性物质材料与第二活性物质材料相比锂的脱离、插入的平均电位更高的组合的情况下(例如,第二活性物质材料为 LiFePO_4),第二活性物质材料的Li位点容易被异种阳离子置换。由此,第二活性物质材料的Li离子移动路径被截断,产生不能有效地充放电的Li,从而引起大幅度的放电容量的降低。

[0019] 本发明的锂离子二次电池用正极活性物质中所用的第一活性物质材料与第二活性物质材料的组合中,第二活性物质材料的Li离子的脱离时间短也抑制了Li位点置换为异种阳离子位点。由此,可以防止Li离子置换为第一活性物质材料的异种阳离子位点(例如,Ni位点)所造成的氧约束力的降低,也可以改善热稳定性。

[0020] 另外,通过第一活性物质材料的平均粒径a与第二活性物质材料的平均粒径b的比率 a/b 为 $1 \leq a/b \leq 60$,从而可以抑制第一和第二活性物质材料表面的接触面积的增大,可以得到高的放电容量和优异的热稳定性。

[0021] 第一活性物质材料的质量c与所述第二活性物质材料的质量d的比率 c/d 优选在 $1.5 \leq c/d \leq 199$ 的范围内。

[0022] 在第一活性物质材料的质量c与第二活性物质材料的质量d的比率 c/d 在 $1.5 \leq c/d \leq 199$ 的范围内,可以更有效地得到第一活性物质材料所具有的高的放电容量,并且可以更有效地得到第二活性物质材料所具有的高的热稳定性。

[0023] 优选含有第一活性物质材料和第二活性物质材料,并且进一步含有碳材料。

[0024] 通过含有碳材料从而形成了正极活性物质内部的电子传导网络,由此输出性能提高,可以显示更高的容量。

[0025] 对于碳材料,优选为包括第一活性物质和第二活性物质的质量e与碳材料的质量f的比率 e/f 为 $4 \leq e/f \leq 99$ 的范围。

[0026] 在 e/f 为 $4 \leq e/f \leq 99$ 的范围内,能够维持电子传导性,并且使用其的锂离子二次电池用正极能够高密度化,因此,可以进一步显示高容量。

[0027] 发明的效果

[0028] 根据本发明,可以提供一种高放电容量并且热稳定性优异的锂离子二次电池用正极活性物质、和包含其的锂离子二次电池用正极以及锂离子二次电池。

附图说明

[0029] 图1是锂离子二次电池的截面示意图。

[0030] 符号的说明:

[0031] 10...隔离物,20...正极,22...正极集电体,24...正极活性物质层,30...负极,32...负极集电体,34...负极活性物质层,40...发电要件,50...外包装体,52...金属箔,54...高分子

膜,60,62…导线,100…锂离子二次电池。

具体实施方式

[0032] 以下,一边参照附图一边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,以下所记载的构成要件中包含本领域的技术人员能够容易地想到的要件、实质上相同的要求。进一步,以下所记载的构成要件可以适当地组合。

[0033] <锂离子二次电池>

[0034] 以下,以锂离子二次电池为例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的主面和负极30的主面的隔离物10、以及至少渗透于隔离物内的电解质溶液(没有图示)的锂离子二次电池。

[0035] 锂离子二次电池100主要具备发电要件40、以密闭的状态收纳发电要件40的外包装体50、以及连接于发电要件40的一对导线60、62。

[0036] 发电要件40是一对正极20、负极30夹持电池用隔离物10而相对配置而成的。正极20是在板状(膜状)的正极集电体22上设置有正极活性物质层24而成的。负极30是在板状(膜状)的负极集电体32上设置有负极活性物质层34而成的。正极活性物质层24的主面和负极活性物质层34的主面分别接触于电池用隔离物10的主面。正极集电体22和负极集电体32的端部分别连接有导线62、60,导线62、60的端部延伸至外包装体50的外部。

[0037] 发电要件40可以是使隔离物10介于正极20与负极30之间卷绕成旋涡状而成的,也可以是折叠而成的,另外,也可以是重叠而成的。

[0038] 以下,有时将正极20和负极30总称为电极20、30,将正极集电体22和负极集电体32总称为集电体22、32,将正极活性物质层24和负极活性物质层34总称为活性物质层24、34。

[0039] <正极>

[0040] 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。

[0041] 正极活性物质层24主要由正极活性物质、粘合剂、以及根据需要的量的导电助剂构成。

[0042] 本实施方式中的正极活性物质其特征在于,含有:选自组成式(1)所表示的活性物质材料中的第一活性物质材料、和组成式(2)所表示的第二活性物质材料,所述第一活性物质材料的平均粒径a与所述第二活性物质材料的平均粒径b的比率a/b为 $1 \leq a/b \leq 60$ 。

[0043] $\text{Li}_w\text{Ni}_x(\text{M1})_y(\text{M2})_z\text{O}_2$ (1)

[0044] [M1为选自Co、Mn中的至少1种,M2为选自Al、Fe、Cr、Ba、Mn以及Mg中的至少1种元素, $0.9 < w < 1.1$, $2.0 < (x+y+z+w) \leq 2.1$, $0.3 < x < 0.95$, $0.01 < y < 0.4$, $0.001 < z < 0.2$]

[0045] Li_aVOPo_4 (2)

[0046] [其中,a为 $0 < a \leq 1.2$ 。]

[0047] 通过含有第一活性物质材料和第二活性物质材料,并且将上述比率设定为 $1 \leq a/b \leq 60$,从而可以控制第一活性物质材料与第二活性物质材料的接触面积,第二活性物质材料可以高效地进行充放电。另外,由于降低了第一活性物质材料与电解质溶液的接触面积,并且抑制了氧的放出,因此,可以提高热稳定性。

[0048] 进一步,所述第一活性物质材料的平均粒径a与所述第二活性物质材料的平均粒径b的比率a/b更优选为 $1.3 \leq a/b \leq 5$ 。由此,特别地可以实现高放电容量与优异的热稳定性的兼顾。

[0049] 作为本实施方式中的第一活性物质材料,具体来说,可以列举 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 等。其中,优选使用 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。由此,可以得到高容量。

[0050] 另外,构成所述第一活性物质材料的元素的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各元素的组成比某种程度不同的情况下,也同样可以得到高容量。

[0051] 本实施方式的第一活性物质材料的一次粒径优选为 $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ 。

[0052] 第一活性物质材料也可以形成二次粒子,二次粒径优选为 $7 \mu\text{m}$ 以上且 $30 \mu\text{m}$ 以下。

[0053] 作为第二活性物质材料,具体来说,可以列举 LiVPO_4 。

[0054] 作为第二活性物质材料的 Li_aVPO_4 的结晶形态不特别限定,也可以成为一部分非晶状态,特别优选斜方晶系的 Li_aVPO_4 。

[0055] 第二活性物质材料中,也可以用选自Ti、Ni、Co、Mn、Fe、Zr、Cu、Zn以及Yb中的一种以上的元素置换一部分V元素。

[0056] 第二活性物质材料的一次粒径优选为 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ 。

[0057] 第二活性物质材料也可以形成二次粒子,二次粒径优选为 $1 \mu\text{m}$ 以上且 $5 \mu\text{m}$ 以下。

[0058] 第一活性物质材料和第二活性物质材料优选在正极活性物质层内被均匀地混合。

[0059] 本实施方式中的一次粒径和二次粒径是以扫描型电子显微镜(SEM)照片中的规定方向直径来定义的粒径,平均粒径是测量SEM照片内的一次粒子或者二次粒子50~200个的规定方向直径,求得其累积分布的平均值而得到的。

[0060] 本实施方式中的第一活性物质材料的平均粒径a和第二活性物质材料的平均粒径b可以分别是一次粒子、二次粒子的任一者,计算a/b时,只要第一活性物质材料和第二活性物质材料都使用一次粒子或二次粒子的任意相同的粒径算出即可。

[0061] 本实施方式中的a/b的计算中,优选为第一活性物质材料和第二活性物质材料都使用一次粒子的平均粒径计算的值。

[0062] 第一活性物质材料的质量c与第二活性物质材料的质量d的比率c/d优选在 $1.5 \leq c/d \leq 199$ 的范围内。由此,可以更有效地得到第一活性物质材料所具有的高的放电容量,并且可以更有效地得到第二活性物质材料所具有的高的热稳定性。

[0063] 本实施方式中的锂离子二次电池用正极材料优选含有第一活性物质材料和第二活性物质材料,并且进一步含有碳材料。

[0064] 通过含有碳材料从而形成了正极活性物质内部的电子传导网络,由此输出性能提高,可以显示更高的容量。

[0065] 作为碳材料,例如可以列举石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑(ketjen black)、碳纤维等。通过使用这些碳材料,可以使正极活性物质层24的导电性变得良好。

[0066] 对于本实施方式中的碳材料,包括第一活性物质材料和第二活性物质材料的合计质量e与碳材料的质量f的比率e/f优选为 $4 \leq e/f \leq 99$ 的范围内。

[0067] 在 e/f 为 $4 \leq e/f \leq 99$ 的范围内,由于可以维持电子传导性并且使用其的锂离子二次电池用正极可以高密度化,因此,可以进一步显示高容量。

[0068] <导电助剂>

[0069] 作为导电助剂,只要是使正极活性物质层24的导电性良好的就没有特别地限定,可以使用公知的导电助剂。例如可以列举乙炔黑、炉黑、槽法炭黑、热裂法炭黑等的碳黑;气相生长碳纤维(VGCF)、碳纳米管等的碳纤维;以及石墨等的碳材料,可以使用这些的1种或2种以上。

[0070] 正极活性物质层24中的导电助剂的含量也没有特别地限定,在添加的情况下,通常以正极活性物质、导电助剂以及粘合剂的质量的和作为基准,优选为1~10质量%。

[0071] <粘合剂>

[0072] 粘合剂结合活性物质彼此,并且结合活性物质和集电体22。粘合剂只要是能够进行上述结合的即可,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-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)、聚氟乙烯(PVF)等的氟树脂。

[0073] 另外,除了上述以外,作为粘合剂,也可以使用例如偏二氟乙烯-六氟丙烯类氟橡胶(VDF-HFP类氟橡胶)、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯类氟橡胶(VDF-HFPTFE类氟橡胶)、偏二氟乙烯-五氟丙烯类氟橡胶(VDF-PFP类氟橡胶)、偏二氟乙烯-五氟丙烯-四氟乙烯类氟橡胶(VDF-PFP-TFE类氟橡胶)、偏二氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯类氟橡胶(VDF-PFMVE-TFE类氟橡胶)、偏二氟乙烯-氯三氟乙烯类氟橡胶(VDF-CTFE类氟橡胶)等的偏二氟乙烯类氟橡胶。

[0074] 进一步,除了上述以外,作为粘合剂,也可以使用例如聚乙烯、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、其氢化物等的热塑性弹性体状高分子。进一步,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。

[0075] 另外,作为粘合剂,也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。

[0076] 作为离子传导性的导电性高分子,例如可以使用具有锂离子等离子的传导性的导电性高分子,例如可以列举将高分子化合物(聚氧乙烯、聚氧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、聚表氯醇、聚磷腈、聚硅氧烷、聚乙烯基吡咯烷酮、聚亚乙烯基碳酸酯(polyvinylidene carbonate)、聚丙烯腈等)的单体、和 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等的锂盐或以锂为主体的碱金属盐复合化而成的高分子等。作为复合化中使用的聚合引发剂,例如可以列举适合于上述的单体的光聚合引发剂或热聚合引发剂。

[0077] 正极活性物质层24中的粘合剂的含量没有特别限定,以活性物质、导电助剂以及粘合剂的质量的和为基准,优选为1质量%~15质量%,进一步优选为3质量%~10质量%。通过将活性物质和粘合剂的含量设定在上述范围,从而可以抑制在得到的电极活性物质层

24中粘合剂的量过少而无法形成牢固的活性物质层的倾向。另外,对电容量没有帮助的粘合剂的量变多,也可以抑制难以得到充分的体积能量密度的倾向。

[0078] <负极>

[0079] 负极集电体32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。

[0080] 负极活性物质层34主要由负极活性物质、粘合剂、以及根据需要的量的导电助剂构成。

[0081] 负极活性物质只要可以可逆地进行锂离子的吸入和释放、锂离子的脱离和插入、或者锂离子与该锂离子的平衡阴离子(例如, ClO_4^-)的掺杂和脱掺杂,就没有特别限定,可以使用公知的锂离子二次电池中所用的负极活性物质。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,mesocarbon fiber)、焦炭类、玻璃碳、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。

[0082] 在粘合剂和导电助剂中,可以使用与上述的正极20中所用的材料相同的材料。另外,粘合剂的含量也可以采用与上述的正极20中的含量相同的含量。

[0083] <隔离物>

[0084] 隔离物10只要由电绝缘性的多孔结构形成即可,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延伸膜、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。

[0085] <电解质溶液>

[0086] 电解质溶液包含于正极活性物质层24、负极活性物质层34以及电池用隔离物10的内部。作为电解质溶液,没有特别限定,例如,在本实施方式中,可以使用包含锂盐的电解质溶液(电解质水溶液、使用有机溶剂的电解质溶液)。但是,电解质水溶液电化学分解电压低而造成充电时的耐用电压被限制得较低,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,优选使用将锂盐溶解于非水溶剂(有机溶剂)中的溶液。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 等的盐。另外,这些盐可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0087] 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。

[0088] <外包装体>

[0089] 外包装体50在其内部密封有发电要件40和电解质溶液。外包装体50只要是能够抑制电解质溶液向外部漏出或来自外部的水分等侵入锂离子二次电池100内部等的物体,就没有特别地限定。例如,作为外包装体50,如图1所示,可以利用以高分子膜54自两侧包覆金属箔52而成的金属复合薄膜。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,优选为熔点高的高分子,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。

[0090] <导线>

[0091] 导线60、62由铝或镍等导电材料形成。

[0092] 锂离子二次电池100可以利用公知的方法,通过将导线62、60分别焊接于正极集电体22、负极集电体32,以在正极20的正极活性物质层24与负极30的负极活性物质层34之间夹持电池用隔离物10的状态与电解质溶液一起插入至外包装体50内,将外包装体50的入口密封来进行制造。

[0093] 电极20、30可以通过通常所用的方法进行制作。例如,可以通过将含有活性物质、粘合剂、溶剂以及导电助剂的涂料涂布于集电体上,除去集电体上涂布的涂料中的溶剂来进行制造。

[0094] 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。

[0095] 作为涂布方法,没有特别限制,可以使用通常制作电极的情况下所采用的方法。例如,可以列举狭缝式模具涂布法、刮刀法。

[0096] 除去集电体22、32上所涂布的涂料中的溶剂的方法没有特别限定,只要在例如80℃~150℃的气氛下使涂布有涂料的集电体22、32干燥即可。

[0097] 然后,只要其后根据需要通过例如辊压装置等对由此形成了活性物质层24、34的电极进行压制处理即可。辊压的线压可以设定为例如100~1500kgf/cm。

[0098] 经过以上的工序,可以制作电极20、30。

[0099] 接着,对正极活性物质的制造方法进行说明。

[0100] 第一活性物质材料的制造方法没有特别限定,但至少具备原料调制工序和烧成工序。可以以能满足组成式(1)所示的摩尔比的方式配合规定的锂源和金属源,利用粉碎·混合、热分解混合、沉淀反应或者水解等的方法来进行制造。

[0101] 第二活性物质材料的制造方法没有特别限定,但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,调制混合物(混合液)。也可以在烧成工序前实施将由原料调制工序得到的混合物干燥的干燥工序。根据需要也可以在干燥工序和烧成工序前实施水热合成工序。

[0102] 对于锂源、钒源和磷源的配合比,将例如混合物中的Li、V和P的摩尔比调整成 LiVOPO_4 的化学计量比(1:1:1),对混合物进行干燥和烧成,由此可以制造第二活性物质材料。另外,通过从得到的 LiVOPO_4 中使Li电化学地脱离,由此可以调整 Li_xVOPO_4 的锂量。

[0103] 或者,也可以通过将磷源、钒源以及蒸馏水搅拌调制它们的混合物,对混合物进行干燥,由此制造水合物即 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,进一步进行热处理来制造 VOPO_4 。通过对得到的 VOPO_4 和锂源进行混合、热处理,可以制造第二活性物质材料。

[0104] 另外,上述的金属源或者锂源、钒源、磷源的化合物形态不特别限制,可以根据工艺选择各原料的氧化物或盐等公知的材料。

[0105] 为了得到具有所希望的粒径的活性物质材料的粉体,也可以使用粉碎机或分级机。例如,可以使用球磨机、珠磨机、砂磨机、振动球磨机、行星球磨机、气流磨、反喷研磨机(Counter jet mill)、回旋气流型气流磨或筛子等。在粉碎时,也可以使用共存有水或己烷等有机溶剂的湿式粉碎。作为分级方法,没有特别限定,可以使用筛子或风力分级机等,根据需要使用时干式、湿式。

[0106] 以规定的比例称量第一活性物质材料和第二活性物质材料,根据需要进行混合。这些的混合方法没有特别限定,可以使用公知的装置。作为其具体例子,可以使用乳钵、V型混合机、S型混合机、石磨、球磨机、行星球磨机这样的粉体混合机以干式或湿式混合。

[0107] 进一步,在本实施方式中,可以在氩气氛中、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烧成。

[0108] 烧成温度只要是第一活性物质材料和第二活性物质材料不发生变质、分解的程度的温度,就没有特别限制,只要为100~650℃的温度范围即可。

[0109] 以上,对本实施方式所涉及的锂离子二次电池用正极活性物质、使用其的锂离子二次电池用正极以及锂离子二次电池的优选的一个实施方式进行了详细地说明,但是本发明不限于上述实施方式。

[0110] 实施例

[0111] 以下,基于实施例以及比较例来更具体地说明本发明,但是本发明不限于以下的实施例。

[0112] (实施例1)

[0113] (1) 正极的制作

[0114] 对于正极活性物质,将作为所述组成式(1)所示的第一活性物质材料的锂镍复合氧化物($\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)和作为第二活性物质材料的斜方晶系的 LiVPO_4 以80:20的质量比率称量,用乳钵进行混合,将混合后的混合物作为正极活性物质使用。实施例1中,分别使用第一活性物质材料的平均粒径a为5 μm 、第二活性物质材料的平均粒径b为0.05 μm 的物质。实施例1中的平均粒径a和b分别使用平均一次粒径的值。然后,使上述正极活性物质粉末90质量份、乙炔黑5质量份、聚偏氟乙烯(PVDF)5质量份分散于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,调制浆料。将得到的浆料涂布于厚度为20 μm 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,由此得到了正极。

[0115] 使用SEM观察得到的正极的截面,结果第一活性物质材料的平均粒径a和第二活性物质材料的平均粒径b与混合时相同。

[0116] (2) 负极的制作

[0117] 使作为负极活性物质的天然石墨粉末90质量份、PVDF 10质量份分散于NMP中,调制浆料。将得到的浆料涂布于厚度为15 μm 的铜箔上,在温度140℃下减压干燥30分钟,然后,使用辊压装置进行压制处理,由此得到了负极。

[0118] (3) 非水电解质溶液

[0119] 准备在碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶剂中溶解有 LiPF_6 并使其成为1.0mol/L的非水电解质溶液。混合溶剂中EC与DEC的体积比为EC:DEC=30:70。

[0120] (4) 隔离物

[0121] 准备膜厚为20 μm 的聚乙烯微多孔膜(孔隙率:40%,闭孔温度:134℃)。

[0122] (5) 电池的制作

[0123] 使上述正极、负极以及隔离物层叠构成发电要件,使用其和上述非水电解质溶液,制作实施例1的电池单元。

[0124] (放电容量的测定)

[0125] 接着,使用如上所述制作的实施例1的电池单元,以0.1C的恒电流密度进行充电直至充电终止电压成为4.2V(vs. Li/Li^+),进一步以4.2V(vs. Li/Li^+)的恒电压进行恒电压充电直至电流值降低至0.05C的电流密度,测定初次充电容量。另外,将电流密度1C设定为190mAh/g进行测定。

[0126] 然后,休止10分钟之后,以0.1C的恒电流密度使之放电直至放电终止电压成为2.8V(vs.Li/Li⁺),测定电池的初次放电容量,将该结果示于后述的表中。

[0127] (放热峰的测定)

[0128] 通过着眼于放热峰,可以评价锂离子二次电池用正极活性物质的热稳定性。放热峰的测定通过下述的方法进行。

[0129] 以0.1C的恒电流密度进行充电直至充电终止电压成为4.2V(vs.Li/Li⁺),进一步以4.2V(vs.Li/Li⁺)的恒电压进行恒电压充电直至电流值降低至0.05C的电流密度,休止10分钟之后,以0.1C的恒电流密度使之放电直至放电终止电压成为2.8V(vs.Li/Li⁺),进行2次该充放电循环,然后,以0.1C的恒电流密度进行充电直至充电终止电压成为4.2V(vs.Li/Li⁺),进一步以4.2V(vs.Li/Li⁺)的恒电压进行恒电压充电直至电流值降低至0.05C的电流密度,作为充满电状态。

[0130] 在成为了充满电的状态下,将层压材料拆开取出电极,用碳酸二乙酯(DEC)将电极洗净,其后,干燥15分钟。

[0131] 干燥后,从电极上将活性物质层剥离,使用陶瓷镊子以由活性物质层得到的粉末重量成为5mg的方式放入到热量测定用的容器中之后,用微量吸管注入非水电解质溶液3μL。

[0132] 将由此准备的容器置于热量计中,以升温速度5.0℃/min由30℃升温至500℃,调查主放热峰的峰高(放热峰强度)。

[0133] 将实施例1的电池单元的放热峰强度作为100,后述的实施例1以外的电池单元的放热峰强度以将实施例1的电池单元的放热峰强度作为100时的指数表示,示于后述的表中。

[0134] 在放热峰强度小的情况下,由于抑制了放热反应,因此,可以说热稳定性高。因此,在以将实施例1的电池单元的放热峰强度作为100时的指数表示的情况下,也意味着该值越小则热稳定性越高。

[0135] 将放电容量为180mAh/g以上并且放热峰强度为125%以下的电池评价为“A”,另外,将放电容量小于180mAh/g的电池、或者放热峰强度大于125%的电池评价为“F”,示于后述的表中。

[0136] (实施例2~9、比较例1~3)

[0137] 在实施例2~9、比较例1~3中,除了变更第一活性物质材料的平均粒径a和第二活性物质材料的平均粒径b的比率以外,与实施例1同样地制作电池单元,并进行评价。第一活性物质材料和第二活性物质材料的平均粒径的测定为从SEM照片中分别随机地抽取100个颗粒计量粒径,计算其平均值。结果示于表1中。

[0138] [表1]

[0139]

	第一活性物质材料	第二活性物质材料	a/b	a [μm]	b [μm]	放电容量 [mAh/g]	放热峰强度	判定
比较例 1	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	100	5	0.05	160	158	F
比较例 2	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	80	4	0.05	170	150	F
实施例 2	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	60	3	0.05	184	117	A
实施例 3	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	30	1.8	0.06	185	119	A
实施例 4	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	10	1	0.1	185	116	A
实施例 5	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	5	1	0.2	191	99	A
实施例 1	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	3	0.9	0.3	192	100	A
实施例 6	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	2	0.8	0.4	192	100	A
实施例 7	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	1.3	0.65	0.5	193	99	A
实施例 8	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	1.1	0.55	0.5	184	119	A
实施例 9	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	1	0.6	0.6	183	125	A
比较例 3	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	0.75	0.45	0.6	175	200	F

[0140] 根据表1可知,如果第一活性物质材料的平均粒径a与第二活性物质材料的平均粒径b的比率a/b在 $1 \leq a/b \leq 60$ 的范围,则可以得到高的放电容量,并且放热峰强度也小。另外,如果在 $1 \leq a/b \leq 60$ 的范围外,则放电容量降低,并且放热峰强度也增大。

[0141] (实施例10~13、实施例30~33、比较例9~11)

[0142] 在实施例10~13、实施例30~33、比较例9~11中,除了变更第一活性物质材料的质量c与第二活性物质材料的质量d的比率以外,与实施例1同样地制作电池单元,并进行评价。结果示于表2中。

[0143] [表2]

[0144]

	第一活性物质材料	第二活性物质材料	c/d	第一活性物质材料相对于全部正极活性物质的质量比率 [wt%]	第二活性物质材料相对于全部正极活性物质的质量比率 [wt%]	放电容量 [mAh/g]	放热峰强度	判定
比较例 9	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	1	50	50	165	126	F
比较例 10	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	1.22	55	45	173	125	F
实施例 10	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	1.5	60	40	188	100	A
实施例 11	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	2.33	70	30	189	98	A
实施例 12	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	9	90	10	196	107	A
实施例 13	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	19	95	5	194	110	A
实施例 30	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	32.33	97	3	194	111	A
实施例 31	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	99	99	1	193	111	A
实施例 32	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	142	99.3	0.7	191	112	A
实施例 33	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	199	99.5	0.5	187	122	A
比较例 11	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	499	99.8	0.2	180	187	F

[0145] 根据表2可知,如果第一活性物质材料的质量c与第二活性物质材料的质量d的比率在 $1.5 \leq c/d \leq 199$ 的范围内,则可以得到高的放电容量,并且放热峰强度也小。

[0146] (比较例4~6)

[0147] 在比较例4~比较例6中,除了变更正极活性物质的第二活性物质材料以外,与实施例1同样地制作电池单元,并进行评价。结果示于表3中。

[0148] [表3]

[0149]

	第一活性物质材料	第二活性物质材料	a/b	c/d	放电容量 [mAh/g]	放热峰强度	判定
比较例 4	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiFePO_4	3	4	173	151	F
比较例 5	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiCoPO_4	3	4	163	135	F
比较例 6	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiNiPO_4	3	4	160	142	F

[0150] 根据表3可知,在使用了 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 作为第二活性物质材料的情况下,不能得到充分的放电容量,并且放热峰强度增大。

[0151] (实施例14~21)

[0152] 实施例14~实施例17中,除了变更第一活性物质材料以外,与实施例1同样地制作电池单元,并进行评价。另外,在实施例18~实施例21中,除了变更第一活性物质材料,并且适当变更第一活性物质材料的平均粒径a和第二活性物质材料的平均粒径b的比率或第一活性物质材料的质量c与第二活性物质材料的质量d的比率以外,与实施例1同样地制作电池单元,并进行评价。结果示于表4中。

[0153] [表4]

[0154]

	第一活性物质材料	第二活性物质材料	a/b	a [μm]	c/d	放电容量 [mAh/g]	放热峰强度	判定
实施例 14	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$	LiVOPO_4	3	0.9	4	192	105	A
实施例 15	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$	LiVOPO_4	3	0.9	4	196	119	A
实施例 16	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$	LiVOPO_4	3	0.9	4	188	101	A
实施例 17	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	LiVOPO_4	3	0.9	4	190	104	A
实施例 18	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$	LiVOPO_4	5	1	4	186	101	A
实施例 19	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$	LiVOPO_4	1.3	0.65	4	187	119	A
实施例 20	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$	LiVOPO_4	3	0.9	2.33	187	97	A
实施例 21	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$	LiVOPO_4	3	0.9	1.9	195	114	A

[0155] 根据表4可知,即使在使用了组成不同的 LiNiCoAlO_2 或 LiNiCoMnO_2 作为第一活性物质材料的情况下,也可以得到高放电容量,并且放热峰强度也小。另外,即使在使用了 LiNiCoMnO_2 的情况下,如果a/b在 $1 \leq a/b \leq 60$ 的范围内、c/d在 $1.5 \leq c/d \leq 199$ 的范围,则也可以得到高放电容量,并且放热峰强度也小。

[0156] (实施例22、实施例34~35、比较例7~8)

[0157] 在实施例22、实施例34~35、比较例7~8中,除了变更第二活性物质材料的组成以外,与实施例1同样地制作电池单元,并进行评价。结果示于表5中。

[0158] [表5]

[0159]

	第一活性物质材料	第二活性物质材料	a/b	b [μm]	放电容量 [mAh/g]	放热峰强度	判定
比较例 7	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	VOPO_4	3	0.3	175	138	F
实施例 34	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.1}\text{VOPO}_4$	3	0.3	182	112	A
实施例 22	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0.5}\text{VOPO}_4$	3	0.3	185	101	A
实施例 35	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.2}\text{VOPO}_4$	3	0.3	187	117	A
比较例 8	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.3}\text{VOPO}_4$	3	0.3	179	140	F

[0160] 根据表5可知,在第二活性物质材料为组成式(2)的范围外的情况下,可以看到放电容量的减少,并且放热峰强度增大。

[0161] Li_aVOPO_4 (2)

[0162] [其中,a为 $0 < a \leq 1.2$ 。]

[0163] (实施例23~实施例29)

[0164] 在实施例23~实施例29中,除了变更第一活性物质材料和第二活性物质材料的合计质量e与碳材料的质量f的比率以外,与实施例1同样地制作电池单元,并进行评价。结果示于表6中。

[0165] [表6]

[0166]

	第一活性物质材料	第二活性物质材料	e/f	放电容量 [mAh/g]	放热峰强度	判定
实施例 23	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	3	180	116	A
实施例 24	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	4	188	99	A
实施例 25	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	5.67	189	101	A
实施例 26	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	9	189	100	A
实施例 27	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	49	190	104	A
实施例 28	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	99	189	103	A
实施例 29	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	LiVOPO_4	199	180	117	A

[0167] 根据表6可知,在含有第一活性物质材料和第二活性物质材料,并且进一步含有碳材料的情况下,可以得到高放电容量,并且放热峰强度也小。另外,可知如果包括第一活性物质材料和第二活性物质材料的质量e与碳材料的质量f的比率e/f为 $4 \leq e/f \leq 99$ 的范围,则特别地可以得到高放电容量,并且放热峰强度也小。

[0168] (实施例36~39)

[0169] 在实施例36~实施例39中,除了变更第一活性物质材料以外,与实施例1同样地制作电池单元,并进行评价。结果示于表7中。

[0170] [表7]

[0171]

	第一活性物质材料	第二活性物质材料	a/b	a [μm]	c/d	放电容量 [mAh/g]	放热峰强度	判定
实施例 36	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LiVOPO_4	3	0.9	4	199	117	A
实施例 37	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	LiVOPO_4	3	0.9	4	186	99	A
实施例 38	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	LiVOPO_4	3	0.9	4	188	105	A
实施例 39	$\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	LiVOPO_4	3	0.9	4	184	95	A

[0172] 根据表7可知,即使在使用了组成不同的 LiNiCoAlO_2 或 LiNiCoMnO_2 作为第一活性物质材料的情况下,也可以得到高放电容量,并且放热峰强度也小。

[0173] 以上,由至此的评价的结果可以确认,实施例与比较例相比较,可以得到高放电容量,并且放热峰强度小的结果。

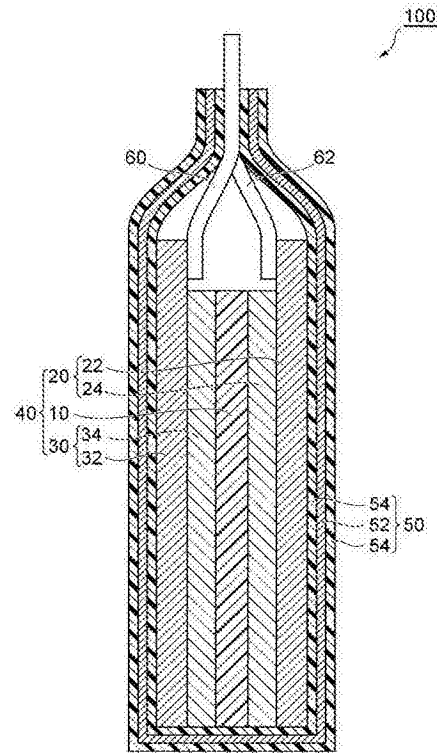


图1