(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102612773 B
(45)授权公告日 2016.07.13

(21)申请号 201080049401.6

(22)申请日 2010.10.27

(30)优先权数据
2009-251953 2009.11.02 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.05.02

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2010/069055 2010.10.27

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2011/052632 JA 2011.05.05

(73)专利权人 株式会社杰士汤浅国际
地址 日本国京都府

(72)发明人 藤野有希子 安永好伸 田渊彻
稻益德雄 温田敏之

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 蒋亭

(51)Int.Cl.
H01M 4/58(2006.01)
C01B 35/14(2006.01)

(56)对比文件
US 2008/0213674 A1,2008.09.04,

审查员 严薇

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

锂二次电池用正极活性物质、锂二次电池用电极和锂二次电池

(57)摘要

本发明的课题在于提供放电容量高并且保存性能、特别是高温保存性能优异的$Li_3V_2(PO_4)_3$系的锂二次电池用正极活性物质和使用了该正极活性物质的锂二次电池。本发明涉及锂二次电池用正极活性物质，其特征在于，通式为$Li_3V_2(PO_4)_{3-x}(BO_3)_x(0<x\leqslant 2^{-2})$。x优选为$2^{-7}\leqslant x\leqslant 2^{-3}$。此外，本发明还涉及含有上述正极活性物质的锂二次电池用正极，涉及具有上述正极的锂二次电池。

CN 102612773 B

1.一种锂二次电池用正极活性物质，其特征在于，通式为$Li_3V_2(PO_4)_{3-x}(BO_3)_x$，其中$2^{-7} \leq x \leq 2^{-2}$。

2.如权利要求1所述的锂二次电池用正极活性物质，其特征在于，所述x为$2^{-7} \leq x \leq 2^{-3}$。

3.一种锂二次电池用正极，其包含权利要求1或2所述的正极活性物质。

4.一种锂二次电池，其具有权利要求3所述的正极、负极和非水电解质。

锂二次电池用正极活性物质、锂二次电池用电极和锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及能够用作锂二次电池用正极活性物质的$Li_3V_2(PO_4)_3$系化合物和使用了其的锂二次电池。

背景技术

[0002] 近年来，作为移动电话、笔记本电脑等便携设备类用、电动汽车用等的电源，能量密度高并且自放电少、循环特性好的锂二次电池为代表的非水电解质二次电池已受到关注。现在的锂二次电池的主流是以2Ah以下的移动电话用为中心的小型民用电池。作为锂二次电池用的正极活性物质，提出了众多的正极活性物质，已知最普遍的是以工作电压在4V附近的锂钴氧化物($LiCoO_2$)、锂镍氧化物($LiNiO_2$)、或者具有尖晶石结构的锂锰氧化物($LiMn_2O_4$)等为基本构成的含有锂的过渡金属氧化物。其中，锂钴氧化物的充放电特性和能量密度优异，因此作为电池容量2Ah以下的小容量锂二次电池的正极活性物质已广泛地采用。

[0003] 但是，考虑到今后的中型·大型、特别是预期大的需要的产业用途中的非水电解质电池的发展的情况下，希望更高容量、具有稳定性，并且保存性能优异的正极活性物质。

[0004] 因此，最近，作为高容量且具有稳定性的正极活性物质，提出了由$Li_3V_2(PO_4)_3$代表的每单位式量中的锂含量高的含有锂的磷酸盐物质(参照专利文献1)。

[0005] 此外，“二次电池，其含有$M_aN_bX_c$(1)所示的物质作为活性物质。[式(1)中，M表示从H、Li、Na、Mg、Al、K和Ca中选择的任一种，N表示从过渡金属、Al和Cu中选择的至少一种，X表示多阴离子(polyanion)，a表示0～5，b表示1～2，c表示1～3。]”(参照专利文献2)的发明是公知的，专利文献2中，记载了“式(1)中，X优选为从SiO_4、PO_4、SO_4、MoO_4、WO_4、BO_4和BO_3中选择的至少一种的多阴离子。更优选地，为PO_4和或MoO_4。”(段落[0023])，作为说明书中例示的正极活性物质，为“$LiFePO_4$、$LiCoPO_4$、$LiNa_2PO_4$、$Li_3V_2(PO_4)_3$、$Na_3V_2(PO_4)_3$、$LiVPO_4F$、$NaVPO_4F$等”(段落[0024])，并且，作为实施例，只示出了“$Li_3V_2(PO_4)_3$、$Na_3V_2(PO_4)_3$、$LiVPO_4F$”(段落[0046]表1)，没有示出用BO_3将$Li_3V_2(PO_4)_3$的PO_4的一部分置换。

[0006] 专利文献2中记载的发明中“提供使用了保存特性优异的液体电解质的二次电池为一个目的”(段落[0007])，“发现了通过同时将作为活性物质的具有所谓NASICON结构的材料用作正极和负极的材料，能够提供以保存特性和稳定性优异的离子液体作为电解质的二次电池”(段落[0008])，但对于用BO_3将$Li_3V_2(PO_4)_3$的PO_4的一部分置换，保存特性提高并没有启示。

[0007] 此外，“一种方法，其为复合材料的调制方法，该复合材料含式$A_aD_dM_mZ_zO_oN_nF_f$(式中，A为碱金属，D选自碱土类金属和元素周期表的第3族元素(不包括B)，M为过渡金属或过渡金属的混合物，Z为从S、Se、P、As、Si、Ge、Sn和B中选择的非金属，O为氧，N为氮，和F为氟，a、d、m、z、o、n和f为0以上的实数，并且以保证电中性的方式进行选择)的电极活性化合物和碳这样的导电性化合物，将含有形成上述电极活性化合物的全部元素A、D、M、Z、O、N和F以及

1种以上的有机化合物和/或有机金属化合物的均质混合的前体在短时间内热分解，得到上述复合材料。”(参照专利文献3)的发明是公知的，专利文献3中也记载了“A从Li、Na和K以及它们的混合物中选择”(权利要求3)，“M从Fe、Ni、Co、Mn、V、Mo、Nb、W和Ti以及它们的混合物中选择”(权利要求5)，具体记载的电极活性化合物为“$LiFePO_4$、$LiFeBO_3$或$NaFeBO_3$这样的插入锂的化合物或插入钠的化合物”(权利要求6)，对于$Li_3V_2(PO_4)_3$或者用BO_3将$Li_3V_2(PO_4)_3$的PO_4的一部分置换的电极活性化合物，完全没有记载。

[0008] 专利文献3中，记载了“必须提供完全受控并且具有均质的形态(morphology)的高纯度的最终生成物的复合材料的调制方法。该复合材料能够显示电化学动态的优异的性质，并且以高充电/放电率使用。”(段落[0035])，对于保存性能也无任何启示。

[0009] 此外，以下发明也是公知的：“非水电解质二次电池，其特征在于，以组成式$Li_{1+a}FeP_{1-x}M_xO_{4-b}$(M：为从3价的元素中选择的一种以上的元素，$0<x<1$、$0\leq a\leq 2x$、$0\leq b\leq x$，其中，选择x、a、b以使组成式所示的化合物保持电中性)所示的化合物为正极活性物质，使能够可逆地插入·脱离或者吸藏·放出锂、其他的碱金属或其离子的物质作为负极活性物质，以对于正极活性物质和负极活性物质而言化学上稳定且其离子能够进行用于电化学反应的移动的物质作为电解质物质。”(参照专利文献4)，专利文献4中记载了“以上述M为B和Al的一种以上的化合物作为正极活性物质”(权利要求2)，也示出了通过用BO_3置换$LiFePO_4$的PO_4的一部分，从而放电容量增大(段落[0040]表1)，但对于用BO_3置换$Li_3V_2(PO_4)_3$的PO_4的一部分，没有任何启示，此外，对于保存性能也没有启示。

[0010] 专利文献5中记载了电极活性物质(权利要求4)，其含有“下述式(1)：

[0011] $LiMP_{1-x}A_xO_4$ 式(1)

[0012] (上述式中，M为过渡金属，A为氧化数是+4以下的元素，$0<X<1$。)所示的化合物”(权利要求1)，还记载了“上述式中，M为从Fe、Co、Mn、Ni、V、Cu和Ti中选择的至少一种过渡金属”(权利要求2)，“上述式中，A为从Ti(4+)、Al(3+)、B(3+)、Zr(4+)、Sn(4+)、V(4+)、Pb(4+)和Ge(4+)中选择的元素”(权利要求3)，但对于使M为V、使A为B(3+)，没有具体的记载，此外，对于保存性能也没有启示。

[0013] 专利文献6中记载了改善具有锂金属的多阴离子系粉末的电池的阴极材料的充电容量和循环寿命，记载了“锂金属的多阴离子系粉末具有含硼、磷、硅、铝、硫、氟、氯、或其组合的多阴离子”(权利要求2)，“多阴离子具有BO_3^{3-}、PO_4^{3-}、AlO_3^{3-}、$AsCl_4^-$、AsO_3^{3-}、SiO_3^{3-}、SO_4^{2-}、BO_3^-、AlO_2^-、SiO_3^{2-}、SO_4^{2-}、或其组合”(权利要求3)，具体地，只示出了锂钒磷酸盐粉末(例2)，对于用BO_3^{3-}将PO_4^{3-}的一部分置换，没有任何启示，此外，对于保存性能，也没有启示。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1：日本专利第4292317号公报

[0017] 专利文献2：日本特开2008-235260号公报

[0018] 专利文献3：日本特表2007-520038号公报

[0019] 专利文献4：日本特开2004-178835号公报

[0020] 专利文献5：日本特表2008-506243号公报

[0021] 专利文献6：日本特表2009-522749号公报

发明内容

[0022] 发明要解决的课题

[0023] 本发明的课题在于提供与上述现有技术中所示的正极活性物质比较，放电容量高并且保存性能、特别是高温保存性能优异的$Li_3V_2(PO_4)_3$系的锂二次电池用正极活性物质和使用了该正极活性物质的锂二次电池。

[0024] 用于解决课题的手段

[0025] 本发明的构成和作用效果如下所述。不过，本说明书中记载的作用机理中包含推定，其正确与否不对本发明具有任何限制。

[0026] 本发明涉及锂二次电池用正极活性物质，其特征在于，是通式$Li_3V_2(PO_4)_{3-x}(BO_3)_x$ ($0<x\leq 2^{-2}$)。该正极活性物质，其特征在于，通过用BO_3阴离子置换$Li_3V_2(PO_4)_3$的PO_4阴离子的一部分，从而保存性能优异。上述x优选为$2^{-7}\leq x\leq 2^{-3}$。

[0027] 此外，本发明涉及包含上述正极活性物质的锂二次电池用正极和具有上述正极、负极和非水电解质的锂二次电池。

[0028] 发明的效果

[0029] 根据本发明，通过用BO_3阴离子置换$Li_3V_2(PO_4)_3$系的锂二次电池用正极活性物质的PO_4阴离子的一部分，能够提供具有优异的保存性能、特别是高温保存性能的锂二次电池用正极活性物质。

具体实施方式

[0030] 本发明人对作为替代磷酸铁锂的具有高稳定性的4V级正极活性物质，通过采用磷酸钒锂$Li_3V_2(PO_4)_3$，将其阳离子或阴离子的一部分置换，电池特性如何变化进行了研究，发现用BO_3阴离子将$Li_3V_2(PO_4)_3$的PO_4阴离子的一部分置换的正极活性物质与$Li_3V_2(PO_4)_3$相比，高温保存性能显著提高，从而实现了本发明。

[0031] 本发明的锂二次电池用正极活性物质，以通式$Li_3V_2(PO_4)_{3-x}(BO_3)x$表示，使x为$0<x\leq 2^{-2}$。x为$2^{-2}$以下，高温保存性能显著提高。如果x超过$2^{-2}$，高温保存的情况下，如后述的比较例中那样，保存前放电容量变小，保存性能也降低，因此不优选。

[0032] 如果x为$2^{-7}\leq x\leq 2^{-3}$的范围，如实施例中那样，与$x=0$的$Li_3V_2(PO_4)_3$相比，虽然高温保存前放电容量略微变小，但高温保存性能显著提高，因此高温保存后放电容量显著增大。

[0033] 本发明的正极活性物质并不排除将上述通式中的V或Li的一部分用Fe、Mn、Ni等V以外的过渡金属元素置换。此外，多阴离子部分(PO_4)，在不损害BO_3置换产生的本发明的效果的范围内，微量的(WO_4)、(MoO_4)、(SiO_4)等其他的阴离子固溶，这样的情形也包括在本发明的权利范围内。

[0034] 对于本发明涉及的多阴离子型正极活性物质的合成方法，并无特别限定。具体地，可列举固相法、液相法、溶胶-凝胶法、水热法等。

[0035] 基本地，通过调整原料，该原料按目标的活性物质的组成含有含构成活性物质的金属元素(Li、V)的原料和成为磷酸源、硼酸源的原料，将其烧成而得到。此时，实际得到的化合物的组成与由原料的进料组成比计算的组成相比，有时略有变动。本发明能够在不脱离其技术思想或主要特征的情况下实施，当然制作的结果，即使得到的组成仅仅不与上述

组成式严格地一致，也不应解释为不属于本发明的范围。特别地，对于锂源，已知烧成中一部分容易挥发。因此，作为烧成前的原料，通常相对于V，多于等摩尔地将锂源进料。

[0036] 作为含Li的原料，使用碳酸锂(Li_2CO_3)、氢氧化锂(LiOH)、硝酸锂($LiNO_3$)、醋酸锂(CH_3COOLi)等。作为含V的原料，通常使用五氧化二钒(V_2O_5)，但也能使用例如V_2O_3等低氧化状态的钒氧化物，钒酸铵。作为磷酸源，能够使用磷酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵等，作为硼酸源，能够使用硼酸、无水硼酸(B_2O_3)等。此外，作为含Li的磷酸源、硼酸源，也能够使用磷酸锂(Li_3PO_4)、磷酸二氢锂(LiH_2PO_4)、硼酸锂。

[0037] 此外，为了补充电子传导性，优选机械地或通过有机物的热分解等在正极活性物质粒子表面使碳附着和被覆。

[0038] 特别地，本发明涉及的磷酸过渡金属锂化合物系的正极活性物质中，为了使本发明的效果充分地显现，重要的是利用碳等充分地确保粒子之间的电子传导。

[0039] 本发明中，作为在正极活性物质粒子的表面使碳附着或被覆的方法，并无限定，例如，可通过对聚合物有机物和正极活性物质粒子进行热处理而得到。上述热处理温度必须为聚合物有机物热分解的温度以上，优选为上述正极活性物质粒子的发生粒子生长的温度以下。作为上述聚合物有机物，可列举蔗糖、聚乙烯醇等。或者，可采用在升温气氛中载置正极活性物质粒子，导入气体状有机物，从而在正极活性物质粒子表面使碳析出以及气相生长的方法。作为上述气体状有机物，可列举气化的甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇等1元醇。此外，用水热法合成的情况下，在水浴中，为了防止氧化，有时添加柠檬酸、抗坏血酸等有机物，这样的情况下，有时在作为最终生成物的正极活性物质表面，附着或被覆有来自上述有机物的碳，也可将其直接使用。当然，还可将使用上述的聚合物有机物或气体状有机物的方法并用。对于以上的任何方法，参考例如国际公开第2007/043665号公开文本的各实施例、比较例。

[0040] 本发明中，多阴离子型正极活性物质，优选以二次粒子的平均粒子尺寸为100μm以下的粉体的形式用于锂二次电池用正极。特别地，优选粒径小，二次粒子的平均粒径更优选0.5～20μm，构成上述二次粒子的一次粒子的粒径优选为1～500nm。此外，粉体粒子的比表面积，为了提高正极的高比率放电特性，较大为宜，优选1～100m^2/g。更优选为5～100m^2/g。为了以规定的形状得到粉体，可使用粉碎机、分级机。可使用例如乳钵、球磨机、砂磨机、振动球磨机、行星式球磨机、喷射磨机、逆向喷射磨机、回旋气流型喷射磨机、筛等。粉碎时，可采用使水、或醇、己烷等有机溶剂共存的湿式粉碎。作为分级方法，并无特别限定，可根据需要以干式或湿式的形式，使用筛、风力分级机等。

[0041] 对于导电剂、粘结剂，可按公知的配方使用公知的物质。

[0042] 优选含有本发明的正极活性物质的正极中所含的水分量少，具体地，优选为小于500ppm。

[0043] 此外，关于电极合材层的厚度，从与电池的能量密度的均衡出发，适用本发明的电极合材层的厚度优选20～500μm。

[0044] 对本发明电池的负极没有任何限定，除了锂金属、锂合金(锂-铝、锂-铅、锂-锡、锂-铝-锡、锂-镓、和伍德合金等含有锂金属的合金)以外，还可列举能够吸藏·放出锂的合金、碳材料(例如石墨、硬碳、低温烧成碳、非晶碳等)、金属氧化物、锂金属氧化物($Li_4Ti_5O_{12}$等)、多磷氧化合物等。这些中，石墨由于具有极其接近金属锂的工作电位，能够实现高工作

电压下的充放电，因此作为负极材料优选。例如，优选人造石墨、天然石墨。特别地，预先用不定形碳等对负极活性物质粒子表面进行了修饰而的石墨，由于充电中的气体产生少而优选。

[0045] 一般而言，作为锂二次电池的形态，由正极、负极、非水溶剂中含有电解质盐的非水电解质构成，一般地，在正极和负极之间设置有间隔件和将它们包装的外装体。

[0046] 作为非水溶剂，可列举碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯等环状碳酸酯类；γ-丁内酯、γ-戊内酯等环状酯类；碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲基酯等链状碳酸酯类；甲酸甲酯、醋酸甲酯、丁酸甲酯等链状酯类；四氢呋喃或其衍生物；1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、1,4-二丁氧基乙烷、甲基二甘醇二甲醚等醚类；乙腈、苯甲腈等腈类；二氧戊环或其衍生物；环硫乙烷、环丁砜、磺酸内酯或其衍生物等的单独使用或使用它们2种以上的混合物等，但并不限于这些。

[0047] 作为电解质盐，可列举例如$LiBF_4$、$LiPF_6$等离子性化合物，可将这些离子性化合物单独或者2种以上混合使用。作为非水电解质中的电解质盐的浓度，为了确实地得到具有高电池特性的非水电解质电池，优选0.5mol/l～5mol/l，更优选为1mol/l～2.5mol/l。

[0048] 实施例

[0049] 以下例示实施例，对本发明进一步详细说明，但本发明并不限于以下的实施方式。

[0050] (实施例1)

[0051] 相当于通式$Li_3V_2(PO_4)_{3-x}(BO_3)_x$中的x＝1/4的$Li_3V_2(PO_4)_{11/4}(BO_3)_{1/4}$的合成

[0052] 称量氢氧化锂一水合物($LiOH\cdot H_2O$)、钒酸铵(NH_4VO_3)、柠檬酸一水合物、磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)和硼酸(H_3BO_3)，以使得按摩尔比计为$LiOH\cdot H_2O$:NH_4VO_3:柠檬酸一水合物:$NH_4H_2PO_4$:H_3BO_3＝3.03:2:1.5:11/4:1/4。将它们按记载的顺序加入精制水中搅拌，每次加入各个原料时确认已溶解。接下来，在80℃的热板上将溶剂除去，得到了前体。将其用自动乳钵充分粉碎。将该前体装入氧化铝制的匣钵(外形尺寸90×90×50mm)，使用气氛置换式烧成炉(DENKEN社制桌上真空气体置换炉KDF-75)，在氮气体的流通下(流速1.0l/分钟)进行烧成。预烧成的烧成温度为350℃，烧成时间(维持上述烧成温度的时间)为3小时，主烧成的烧成温度为850℃，烧成时间为6小时。此外，升温速度为5℃/分，降温为自然放冷。接下来，用自动乳钵粉碎1小时，使二次粒子径为50μm以下。在该状态下在$Li_3V_2(PO_4)_3$的一次粒子的表面配置了来自柠檬酸的碳材料。对于这点，在以下的实施例、比较例中也同样。将其作为本发明活性物质a1。

[0053] (实施例2)

[0054] 相当于通式$Li_3V_2(PO_4)_{3-x}(BO_3)_x$中的x＝1/8的$Li_3V_2(PO_4)_{23/8}(BO_3)_{1/8}$的合成

[0055] 除了称量氢氧化锂一水合物($LiOH\cdot H_2O$)、钒酸铵(NH_4VO_3)、柠檬酸一水合物、磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)和硼酸(H_3BO_3)以使按摩尔比计为$LiOH\cdot H_2O$:NH_4VO_3:柠檬酸一水合物:$NH_4H_2PO_4$:H_3BO_3＝3.03:2:1.5:23/8:1/8以外，与实施例1同样合成了锂二次电池用正极活性物质。将其作为本发明活性物质a2。

[0056] (实施例3)

[0057] 相当于通式$Li_3V_2(PO_4)_{3-x}(BO_3)_x$中的x＝1/16的$Li_3V_2(PO_4)_{47/16}(BO_3)_{1/16}$的合成

[0058] 除了称量氢氧化锂一水合物($LiOH\cdot H_2O$)、钒酸铵(NH_4VO_3)、柠檬酸一水合物、磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)和硼酸(H_3BO_3)以使按摩尔比计为$LiOH\cdot H_2O$:NH_4VO_3:柠檬酸一水合物:

$NH_4H_2PO_4$:H_3BO_3＝3.03:2:1.5:47/16:1/16以外，与实施例1同样地合成了锂二次电池用正极活性物质。将其作为本发明活性物质a3。

[0059] (实施例4)

[0060] 相当于通式$Li_3V_2(PO_4)_{3-x}(BO_3)_x$中的x＝1/32的$Li_3V_2(PO_4)_{95/32}(BO_3)_{1/32}$的合成

[0061] 除了称量氢氧化锂一水合物(LiOH·H_2O)、钒酸铵(NH_4VO_3)、柠檬酸一水合物、磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)和硼酸(H_3BO_3)以使按摩尔比计为LiOH·H_2O:NH_4VO_3:柠檬酸一水合物:$NH_4H_2PO_4$:H_3BO_3＝3.03:2:1.5:95/32:1/32以外，与实施例1同样地合成了锂二次电池用正极活性物质。将其作为本发明活物质a4。

[0062] (实施例5)

[0063] 相当于通式$Li_3V_2(PO_4)_{3-x}(BO_3)_x$中的x＝1/64的$Li_3V_2(PO_4)_{191/64}(BO_3)_{1/64}$的合成

[0064] 除了称量氢氧化锂一水合物(LiOH·H_2O)、钒酸铵(NH_4VO_3)、柠檬酸一水合物、磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)和硼酸(H_3BO_3)以使按摩尔比计为LiOH·H_2O:NH_4VO_3:柠檬酸一水合物:$NH_4H_2PO_4$:H_3BO_3＝3.03:2:1.5:191/64:1/64以外，与实施例1同样地合成了锂二次电池用正极活性物质。将其作为本发明活性物质a5。

[0065] (实施例6)

[0066] 相当于通式$Li_3V_2(PO_4)_{3-x}(BO_3)_x$中的x＝1/128的$Li_3V_2(PO_4)_{383/128}(BO_3)_{1/128}$的合成

[0067] 除了称量氢氧化锂一水合物(LiOH·H_2O)、钒酸铵(NH_4VO_3)、柠檬酸一水合物、磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)和硼酸(H_3BO_3)以使按摩尔比计为LiOH·H_2O:NH_4VO_3:柠檬酸一水合物:$NH_4H_2PO_4$:H_3BO_3＝3.03:2:1.5:383/128:1/128以外，与实施例1同样地合成了锂二次电池用正极活性物质。将其作为本发明活性物质a6。

[0068] (比较例1)

[0069] 相当于通式$Li_3V_2(PO_4)_{3-x}(BO_3)_x$中的x＝0的$Li_3V_2(PO_4)_3$的合成

[0070] 除了称量氢氧化锂一水合物(LiOH·H_2O)、钒酸铵(NH_4VO_3)、柠檬酸一水合物、磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)和硼酸(H_3BO_3)以使按摩尔比计为LiOH·H_2O:NH_4VO_3:柠檬酸一水合物:$NH_4H_2PO_4$:H_3BO_3＝3.03:2:1.5:3:0以外，与实施例1同样地合成了锂二次电池用正极活性物质。将其作为比较活性物质b1。

[0071] (比较例2)

[0072] 相当于通式$Li_3V_2(PO_4)_{3-x}(BO_3)_x$中的x＝1/2的$Li_3V_2(PO_4)_{5/2}(BO_3)_{1/2}$的合成

[0073] 除了称量氢氧化锂一水合物(LiOH·H_2O)、钒酸铵(NH_4VO_3)、柠檬酸一水合物、磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)和硼酸(H_3BO_3)以使按摩尔比计为LiOH·H_2O:NH_4VO_3:柠檬酸一水合物:$NH_4H_2PO_4$:H_3BO_3＝3.03:2:1.5:5/2:1/2以外，与实施例1同样地合成了锂二次电池用正极活性物质。将其作为比较活性物质b2。

[0074] (比较例3)

[0075] 相当于通式$Li_3V_2(PO_4)_{3-x}(BO_3)_x$中的x＝1的$Li_3V_2(PO_4)_2(BO_3)_1$的合成

[0076] 除了称量氢氧化锂一水合物(LiOH·H_2O)、钒酸铵(NH_4VO_3)、柠檬酸一水合物、磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)和硼酸(H_3BO_3)以使按摩尔比计为LiOH·H_2O:NH_4VO_3:柠檬酸一水合物:$NH_4H_2PO_4$:H_3BO_3＝3.03:2:1.5:2:1以外，与实施例1同样地合成了锂二次电池用正极活性物质。将其作为比较活性物质b3。

[0077] (比较例4)

[0078] 相当于通式$Li_3V_2(PO_4)_{3-x}(WO_4)_x$中的x＝1/4的$Li_3V_2(PO_4)_{11/4}(WO_4)_{1/4}$的合成

[0079] 除了称量氢氧化锂一水合物($LiOH \cdot H_2O$)、钒酸铵(NH_4VO_3)、柠檬酸一水合物、磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)和替代硼酸的钨酸(H_2WO_4)以使按摩尔比计为$LiOH \cdot H_2O$:NH_4VO_3:柠檬酸一水合物:$NH_4H_2PO_4$:H_2WO_4＝3.03:2:1.5:11/4:1/4以外，与实施例1同样地合成了锂二次电池用正极活性物质。将其作为比较活性物质b4。

[0080] (比较例5)

[0081] 相当于通式$Li_3V_2(PO_4)_{3-x}(WO_4)_x$中的x＝1/16的$Li_3V_2(PO_4)_{47/16}(WO_4)_{1/16}$的合成

[0082] 除了称量氢氧化锂一水合物($LiOH \cdot H_2O$)、钒酸铵(NH_4VO_3)、柠檬酸一水合物、磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)和替代硼酸的钨酸(H_2WO_4)以使按摩尔比计为$LiOH \cdot H_2O$:NH_4VO_3:柠檬酸一水合物:$NH_4H_2PO_4$:H_2WO_4＝3.03:2:1.5:47/16:1/16以外，与实施例1同样地合成了锂二次电池用正极活性物质。将其作为比较活性物质b5。

[0083] (比较例6)

[0084] 相当于通式$Li_3V_2(PO_4)_{3-x}(MoO_4)_x$中的x＝1/4的$Li_3V_2(PO_4)_{11/4}(MoO_4)_{1/4}$的合成

[0085] 除了称量氢氧化锂一水合物($LiOH \cdot H_2O$)、钒酸铵(NH_4VO_3)、柠檬酸一水合物、磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)和替代硼酸的钼酸(H_2MoO_4)以使按摩尔比计为$LiOH \cdot H_2O$:NH_4VO_3:柠檬酸一水合物:$NH_4H_2PO_4$:H_2MoO_4＝3.03:2:1.5:11/4:1/4以外，与实施例1同样地合成了锂二次电池用正极活性物质。将其作为比较活性物质b6。

[0086] (比较例7)

[0087] 相当于通式$Li_3V_2(PO_4)_{3-x}(MoO_4)_x$中的x＝1/16的$Li_3V_2(PO_4)_{47/16}(MoO_4)_{1/16}$的合成

[0088] 除了称量氢氧化锂一水合物($LiOH \cdot H_2O$)、钒酸铵(NH_4VO_3)、柠檬酸一水合物、磷酸二氢铵($NH_4H_2PO_4$)和替代硼酸的钼酸(H_2MoO_4)以使按摩尔比计为$LiOH \cdot H_2O$:NH_4VO_3:柠檬酸一水合物:$NH_4H_2PO_4$:H_2MoO_4＝3.03:2:1.5:47/16:1/16以外，与实施例1同样地合成了锂二次电池用正极活性物质。将其作为比较活性物质b7。

[0089] 以上的实施例和比较例中合成的全部活性物质，通过使用CuKα线的X射线衍射测定确认得到了以$Li_3V_2(PO_4)_3$为主相的目标结晶结构体。此外，测定了BET比表面积和粒度分布。上述粒度分布是将试样和表面活性剂充分混炼后，加入离子交换水，用超声波分散，使用激光衍射·散射式的粒度分布测定装置(SALD-2000J、岛津制作所社制)在20℃下测定的。将分析结果的一部分示于表1。

[0090] [表1]

[0091]

活性物质	BO_3置换量 x		比表面积 / $m^2 g^{-1}$	粒度分布 / μm	
				众数径	D_{50}
b3	1	1	32.5	20.7	16.9
b2	1/2	2^{-1}	21.9	20.7	13.2
a1	1/4	2^{-2}	28.9	13.9	7.9
a2	1/8	2^{-3}	43.7	13.9	8.7
a3	1/16	2^{-4}	38.1	13.9	7.9
a4	1/32	2^{-5}	36.7	20.7	7.7
a5	1/64	2^{-6}	51.3	20.7	12.2
a6	1/128	2^{-7}	52.2	20.7	10.6
b1	0	0	29.0	16.9	4.6

[0092] （正极的制作）

[0093] 调制以82:10:8的重量比含有上述正极活性物质、作为导电剂的乙炔黑和作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVDF)，以N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为溶剂的正极糊剂。将该正极糊剂涂布到安装有铝端子的铝网集电体上的两面，在80℃下将NMP除去后，将涂布部分之间重叠为二重而涂布部分的投影面积变为一半的方式折曲，以折曲后的厚度为400μm的方式进行压制加工，制成正极。活性物质的涂布面积为2,25cm^2，涂布重量为0.071g。将正极在150℃下进行5小时以上的真空干燥，将极板中的水分除去而使用。

[0094] （负极的制作）

[0095] 将厚300μm的锂金属箔粘贴到安装有SUS316端子的SUS316筛网集电体的两面，进行压制加工而制成负极。

[0096] （参照极的制作）

[0097] 将厚300μm的锂金属箔粘贴于SUS316集电棒而制成参照极。

[0098] （电解液的调制）

[0099] 在以体积比1:1:1的比例将碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯混合的混合溶剂中以1.0mol/l的浓度溶解作为含氟系电解质盐的$LiPF_6$，制作非水电解质。该非水电解质中的水分量小于50ppm。

[0100] （电池的组装）

[0101] 在露点-40℃以下的Ar箱中组装玻璃制的锂离子二次电池。在预先在容器的盖部分固定有导线部的镀金夹子中夹持正极、负极和参照极各1片后，以正·负极对置的方式固定。将参照极固定在从负极发现看为正极的里侧的位置。接下来，将装有一定量的电解液的聚丙烯制杯设置在玻璃容器内，以使正极、负极和参照极浸入其中的方式加盖，组装得到电池。

[0102] 使用实施例1～6、比较例1～7的各个正极活性物质制作正极，按上述的顺序组装

锂二次电池。

[0103] (高温保存试验)

[0104] 首先,对于上述锂二次电池,在温度25℃下,实施进行2个循环的充放电的充放电工序。充电条件为电流0.9mA、电压4.5V、15小时的恒电流恒电压充电,放电条件为电流0.9mA、终止电压2.7V的恒电流放电。此时,将第2循环得到的放电容量记录为“高温保存前放电容量(mAh)”。

[0105] 接下来,在温度25℃下,在与上述充放电工序相同的条件下进行了1个循环的充电后,在露点-40℃以下的Ar箱中只将正极取出,在铝层叠袋中装入该正极和电解液1ml,进行密封,在60℃的恒温槽中保存25天。

[0106] 从恒温槽中取出,在露点-40℃以下的Ar箱中通过空冷而达到温度25℃后,将袋开封,为了评价高温保存的自放电的程度,再次按上述的顺序组装锂二次电池,在温度25℃下确认残存的放电容量。放电条件为电流0.9mA、终止电压2.0V的恒电流放电。将该放电容量记录为“高温保存后容量(mAh)”,将相对于上述“高温保存前放电容量(mAh)”的百分率作为“高温保存性能(%)”。

[0107] 将上述高温保存试验的结果示于表2和表3。

[0108] [表2]

[0109] [表2]

[0110]

	BO_3置换量 x	高温保存前放电容量 /mAh g^{-1}	高温保存性能 /%
实施例 1	1/4	141.5	71.6
实施例 2	1/8	145.3	73.6
实施例 3	1/16	153.4	76.5
实施例 4	1/32	151.9	77.8
实施例 5	1/64	151.0	75.7
实施例 6	1/128	147.1	73.3
比较例 1	0	161.7	52.7
比较例 2	1/2	125.7	65.8
比较例 3	1	95.8	41.4

[0111] [表3]

[0112]

	放电容量 /mAh g^{-1}					
置换阴离子	BO_3		WO_4		MoO_4	
实施例	实施例 1	实施例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
置换量（摩尔比率）	8.3%	2.1%	8.3%	2.1%	8.3%	2.1%
高温保存前容量	141.5	153.4	127.4	148.5	107.8	147.2
高温保存后容量	101.3	117.4	80.4	111.0	29.0	111.2
高温保存性能	71.6%	76.5%	63.1%	74.7%	26.9%	75.5%

[0113] 由表2可知，为$Li_3V_2(PO_4)_3$(BO_3置换量x＝0)的比较例1中，高温保存前放电容量最大，为161.7mAh/g，但高温保存性能为52.7％(高温保存后放电容量为85.2mAh/g)，通过将$Li_3V_2(PO_4)_3$的PO_4阴离子的一部分用BO_3阴离子置换而成为$Li_3V_2(PO_4)_{3-x}(BO_3)_x$，与$Li_3V_2(PO_4)_3$相比，高温保存前放电容量降低，x为$1/4(2^{-2})$以下的实施例1～6中，高温保存性能超过70％，高温保存后放电容量也超过100mAh/g，因此高温保存性能提高，放电容量也大。特别是，在$1/128(2^{-7}) \le x \le 1/8(2^{-3})$的范围(实施例2～6)中，高温保存性能为73～78％，高温保存后放电容量也为107mAh/g以上，高温保存性能显著提高。

[0114] 但是，如果x超过$1/4(2^{-2})$，如比较例2和3中所示，高温保存前放电容量降低，高温保存性能也降低，因此优选为$0 < x \le 2^{-2}$。

[0115] 由表3可知，将$Li_3V_2(PO_4)_3$的PO_4的一部分用BO_3置换的锂二次电池中，置换量为2.1摩尔％($x=2^{-4}$)、8.3摩尔％($x=2^{-2}$)的任一种情况下，高温保存性能都超过了70％，而将$Li_3V_2(PO_4)_3$的PO_4的一部分用WO_4、MoO_4置换的锂二次电池中，置换量为2.1摩尔％的情况下，高温保存性能超过了70％，但置换量为8.3摩尔％的情况下，高温保存性能大幅度地低于70％，因此只有将$Li_3V_2(PO_4)_3$的PO_4的一部分用BO_3置换的锂二次电池，可以说在特定的置换量的范围内发挥效果。

[0116] 产业上的利用可能性

[0117] 使用了本发明的正极活性物质的锂二次电池适合在期待今后的发展的电动汽车等产业用电池中，特别是要求高容量化的领域中应用，产业上的利用可能性极大。