



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101694877 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 21

(21) 申请号 200910232893. 1

CN 1685542 A, 2005. 10. 19, 全文.

(22) 申请日 2009. 10. 21

JP 特开 2004-47437 A, 2004. 02. 12, 全文.

(73) 专利权人 南通瑞翔新材料有限公司

审查员 钟毓

地址 226010 江苏省南通市经济技术开发区
和兴路 103 号

(72) 发明人 张新龙 池田一崇

(74) 专利代理机构 南京众联专利代理有限公司
32206

代理人 顾伯兴

(51) Int. Cl.

H01M 4/525 (2010. 01)

H01M 4/1391 (2010. 01)

(56) 对比文件

CN 1630128 A, 2005. 06. 22, 说明书第 3 页第
3-8 段, 第 11 页倒数第 1 段, 实施例 1.

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

锂离子二次电池正极活性物质及其制造方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子二次电池正极活性物质及其制造方法, 在锂离子二次电池上使用的正极活性物质具有以通式 $[\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Nb}$) 表示的六方晶系的钴酸锂, 该钴酸锂通过对作为钴源的钴化合物与作为锂源的锂化合物进行以摩尔比为 1 : 1 混合而得到, 在钴化合物中, 通过共沉淀添加了钛、锆、钒、铌, 其中钛的添加量相对于钴的量为 0. 01mol% ~ 1mol%, 锆、钒、铌的添加量相对于钴的量为 0. 01mol% ~ 3mol%; 并通过共沉淀工序、混合工序和烧结工序, 在空气中以 880 ~ 920°C 温度烧结 18 ~ 20 小时. 本发明具有不会降低电池容量及充放电效率, 并可提高热稳定性、倍率性能及充放电循环性能的优点。

1. 一种锂离子二次电池正极活性物质,其特征在于:所述正极活性物质是以通式 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 表示的六方晶系的钴酸锂化合物,其中 M 为 Ti、Zr,所述钴酸锂通过对作为钴源的钴化合物与作为锂源的锂化合物进行以摩尔比为 1 : 1 混合而得到,在所述钴化合物中,通过共沉淀添加了钛及锆,其中钛的添加量相对于钴的量为 0.5mol% , 锆的添加量相对于钴的量为 1.2mol% ~ 3mol% 。

2. 一种锂离子二次电池正极活性物质,其特征在于:所述正极活性物质是以通式 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 表示的六方晶系的钴酸锂化合物,其中 M 为 Ti、V、Nb,所述钴酸锂通过对作为钴源的钴化合物与作为锂源的锂化合物进行以摩尔比为 1 : 1 混合而得到,在所述钴化合物中,通过共沉淀添加了钛及钒、铌,其中钛的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1mol% , 钒的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1.5mol% , 铌的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1.5mol% 。

3. 一种锂离子二次电池正极活性物质,其特征在于:所述正极活性物质是以通式 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 表示的六方晶系的钴酸锂化合物,其中 M 为 Ti、Zr、V、Nb,所述钴酸锂通过对作为钴源的钴化合物与作为锂源的锂化合物进行摩尔比为 1 : 1 混合而得到,在所述钴化合物中,通过共沉淀添加了钛、锆、钒及铌,其中钛的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1mol% , 锆、钒及铌的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1.5mol% 。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任意一项所述锂离子二次电池正极活性物质,其特征在于:所述钴化合物为碳酸钴或氢氧化钴或羟基氧化钴。

5. 根据权利要求 1 至 3 中任意一项所述锂离子二次电池正极活性物质,其特征在于:所述钴酸锂化合物,在充电容量 125mAh/g 附近不相变。

6. 根据权利要求 1 所述锂离子二次电池正极活性物质的制造方法,其特征在于:包括共沉淀工序、混合工序和烧结工序,所述共沉淀工序,在用于热分解生成成为钴源的钴化合物的初期钴化合物中通过共沉淀来添加钛及锆,其中钛的添加量相对于钴的量为 0.5mol% , 锆的添加量相对于钴的量为 1.2mol% ~ 3mol% , 所述混合工序通过对作为钴源的钴化合物与作为锂源的锂化合物进行以摩尔比为 1 : 1 混合而得到,再将得到的混合物在空气中以 880 ~ 920°C 温度烧结 18 ~ 20 小时。

7. 根据权利要求 2 所述锂离子二次电池正极活性物质的制造方法,其特征在于:包括共沉淀工序、混合工序和烧结工序,所述共沉淀工序,在用于热分解生成成为钴源的钴化合物的初期钴化合物中通过共沉淀来添加钛及钒、铌,其中钛的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1mol% , 钒的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1.5mol% , 铌的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1.5mol% , 所述混合工序通过对作为钴源的钴化合物与作为锂源的锂化合物进行以摩尔比为 1 : 1 混合而得到,再将得到的混合物在空气中以 880 ~ 920°C 温度烧结 18 ~ 20 小时。

8. 根据权利要求 3 所述锂离子二次电池正极活性物质的制造方法,其特征在于:包括共沉淀工序、混合工序和烧结工序,所述共沉淀工序,在用于热分解生成成为钴源的钴化合物的初期钴化合物中通过共沉淀来添加钛、锆、钒及铌,其中钛的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1mol% , 钒的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1.5mol% , 锆、钒及铌的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1.5mol% , 所述混合工序通过对作为钴源的钴化合物与作为锂源的锂化合物进行以摩尔比为 1 : 1 混合而得到,再将得到的混合物在空气中以

880 ~ 920°C温度烧结 18 ~ 20 小时。

锂离子二次电池正极活性物质及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子二次电池正极活性物质及其制造方法。

背景技术

[0002] 今年来,随着机器的便携化、无线化的发展,对小型、轻量且具有高能量密度的锂离子二次电池等非水电解液二次电池的要求越来越高。众所周知,这种非水电解液二次电池用正极活物质有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 等锂和过渡金属的复合氧化物或磷酸盐。

[0003] 其中,使用钴酸锂 (LiCoO_2) 作为正极活物质,使用锂合金、石墨、碳纤维等碳作为负极的锂离子二次电池可以得到 4V 级高电压,所以广泛用作具有高能量密度的电池。

[0004] 但是,存在使用钴酸锂的锂离子二次电池,因钴源子溶出等而引起的循环特性和安全特性变差的问题。

[0005] 由于钴酸锂处于相对于锂 4V 以上的电位,因此,在使用其作为非水电解液二次电池的正极活性物质时,每次反复充放电循环会有钴从正极溶出。所以,正极变差,产生充放电循环后的容量特性、负载特性降低的问题。为此,日本专利特开 2004-047437 号公报中公开了如下方案,即在合成钴酸锂时添加了 V、Cr、Fe、Mn、Ni、Al、Ti、Zr 等异种元素 M 而得到有通式 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 表示的钴酸锂。与普通的钴酸锂相比,由于可抑制钴向电解液中溶出,所以可使负载性能及充放电循环性能提高。

[0006] 但是,添加异种元素的钴酸锂中,由于异种元素无助于电池反应(充放电反应),所以会产生随着这些异种元素的添加量增大使电池容量降低、并且充放电效率也降低的问题。另外,由于添加异种元素会使结晶性降低,所以也会产生热稳定性降低、并且负载性能也降低的问题。并且,对于充放电效率性能也留有很多要改善的空间。

发明内容

[0007] 因此,本发明的目的在于提供一种不会降低电池容量及充放电效率,并可提高热稳定性、倍率性能及充放电循环性能的锂离子二次电池正极活性物质及其制造方法。

[0008] 本发明的目的通过以下技术方案来实现:一种锂离子二次电池正极活性物质,所述正极活性物质是以通式 $[\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2 (\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr})]$ 表示的六方晶系的钴酸锂化合物,所述钴酸锂通过对作为钴源的钴化合物与作为锂源的锂化合物进行以摩尔比为 1 : 1 混合而得到,在所述钴化合物中,通过共沉淀添加了钛及锆,其中钛的添加量相对于钴的量为 0.5mol%, 锆的添加量相对于钴的量为 1.2mol% ~ 3mol%。其制造方法,包括共沉淀工序、混合工序和烧结工序,所述共沉淀工序,在用于热分解生成成为钴源的钴化合物的初期钴化合物中通过共沉淀来添加钛及锆,其中钛的添加量相对于钴的量为 0.5mol%, 锆的添加量相对于钴的量为 1.2mol% ~ 3mol%, 所述混合工序通过对作为钴源的钴化合物与作为锂源的锂化合物进行以摩尔比为 1 : 1 混合而得到,再将得到的混合物在空气中以 880 ~ 920℃ 温度烧结 18 ~ 20 小时。

[0009] 一种锂离子二次电池正极活性物质,所述正极活性物质是以通式 $[\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}$)] 表示的六方晶系的钴酸锂化合物,所述钴酸锂通过对作为钴源的钴化合物与作为锂源的锂化合物进行以摩尔比为 1 : 1 混合而得到,在所述钴化合物中,通过共沉淀添加了钛及钒、铌,其中钛的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1mol%,钒的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1.5mol%,铌的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1.5mol%。其制造方法,包括共沉淀工序、混合工序和烧结工序,所述共沉淀工序,在用于热分解生成成为钴源的钴化合物的初期钴化合物中通过共沉淀来添加钛及钒、铌,其中钛的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1mol%,钒的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1.5mol%,铌的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1.5mol%,所述混合工序通过对作为钴源的钴化合物与作为锂源的锂化合物进行以摩尔比为 1 : 1 混合而得到,再将得到的混合物在空气中以 880 ~ 920°C 温度烧结 18 ~ 20 小时。

[0010] 一种锂离子二次电池正极活性物质,所述正极活性物质是以通式 $[\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Nb}$)] 表示的六方晶系的钴酸锂化合物,所述钴酸锂通过对作为钴源的钴化合物与作为锂源的锂化合物进行摩尔比为 1 : 1 混合而得到,在所述钴化合物中,通过共沉淀添加了钛、锆、钒及铌,其中钛的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1mol%,锆、钒及铌的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1.5mol%。其制造方法,包括共沉淀工序、混合工序和烧结工序,所述共沉淀工序,在用于热分解生成成为钴源的钴化合物的初期钴化合物中通过共沉淀来添加钛、锆、钒及铌,其中钛的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1mol%,钒的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1.5mol%,锆、钒及铌的添加量相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1.5mol%,所述混合工序通过对作为钴源的钴化合物与作为锂源的锂化合物进行以摩尔比为 1 : 1 混合而得到,再将得到的混合物在空气中以 880 ~ 920°C 温度烧结 18 ~ 20 小时。

[0011] 以上每种所述钴化合物为碳酸钴或氢氧化钴或羟基氧化钴。且所述钴酸锂化合物,在充电容量 125mAh/g 附近不相变。

[0012] 作为正极活性物质具有以通式 $[\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Nb}$)] 表示的六方晶系的钴酸锂,该钴酸锂通过对作为钴源的钴化合物与作为锂源的锂化合物进行合成而得到,在钴化合物中,通过共沉淀添加了钛、锆、钒、铌,其中钛的添加量为 0.01mol% 以上、1.0mol% 以下,锆、钒及铌的添加量相对于钴的量为 0.01mol% 以上、1.5mol% 以下。

[0013] 这里,若在合成碳酸钴、氢氧化钴、羟基氧化钴等钴化合物时通过共沉淀来添加钛、锆、钒或铌,则与在烧结含有锂及钴的氧化物时添加钛、锆、钒或铌的情况相比,能够在钴酸锂的边面上均匀地添加少量的钛、锆、钒或铌。在此情况下,若在合成钴化合物时通过共沉淀而添加相对于钴的量为 0.01mol% ~ 1.0mol% 的钛,可知不会伴随产生容量的降低,可得到明显的性能改善效果。

[0014] 另外,通常情况下,在混合烧结钴源和锂源时添加了 1.50mol% 的钛、锆、钒或铌的钴酸锂,在充电容量 125mAh/g 附近产生相变,且不会提高安全性能、充放电循环性能等。但是,除了添加钛之外,还同时共沉淀添加了锆、钒或铌的钴酸锂,在充电容量 125mAh/g 附近不产生相变,且提高了热稳定性(安全性能)、充放电循环性能等。

[0015] 认为这是由于:在除了添加钛之外,还同时共沉淀添加了锆、钒或铌时,会兼顾产生由添加钛产生钴的溶出抑制效果、添加锆、钒或铌产生的相变抑制效果、促进晶体成长的

效果,通过这些协同效果可以明显地改善特性。

[0016] 而且,为了得到如上述那样的正极活性物质,具有共沉淀工序、混合工序以及烧结工序即可,上述共沉淀工序,在用于热分解生成成为钴源的钴化合物的初期钴化合物中通过过沉淀来添加钛、锆、钒或铌,其中,相对于钴的量,其中钛的添加量为 0.01mol%~1.0mol%,锆、钒及铌的添加量相对于钴的量为 0.01mol%~1.5mol%;上述混合工序,对由使钛、锆、钒及铌共沉淀得到的钴化合物后成的第一成分与由成为锂源的锂化合物构成的第二成分进行混合来形成混合物;所述烧结工序,对该混合物进行烧结。

[0017] 此外,在本发明中,为了提供一种热稳定性好、显示出较高的安全性,并且,充放电循环特性提高、抑制了充电保存时劣化的锂离子二次电池,其特征在于使用特定的正极活性物质。从而,对于负极材料、隔膜材料、非水电解质材料、粘结剂材料,能够使用以往公知的材料。

[0018] 在本发明中,作为正极活性物质使用以通式 $[\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2 (\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Nb})]$ 表示的六方晶系的钴酸锂,该钴酸锂通过对作为钴源的钴化合物与作为锂源的锂化合物进行合成而得到,在钴化合物中,通过共沉淀添加了钛、锆、钒、铌,其中钛的添加量为 0.01mol%~1.0mol%,锆、钒及铌的添加量相对于钴的量为 0.01mol%~1.5mol%。据此,通过添加少量的钛,可以得到不会使电池容量及充放电效率降低,热稳定性、倍率性能及充放电循环性能提高了的锂离子二次电池。

[0019] 本发明具有的优点:不会降低电池容量及充放电效率,并可提高热稳定性、倍率性能及充放电循环性能。

附图说明

[0020] 图 1 是表示正极的充放电曲线由相变产生拐点的示意图;

[0021] 图 2 是表示正极的充放电曲线没有产生拐点的示意图;

具体实施方式

[0022] 1. 正极的制作

[0023] (1) 添加了 Ti 和 Zr 的钴酸锂的制作

[0024] 首先,在硫酸钴 (CoSO_4) 溶液中添加规定量的硫酸氧钛 $[\text{TiOSO}_4]$ 与硫酸锆 $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_2]$ 之后,通过加入氢氧化钠和氨水,而在合成氢氧化钴 $[\text{Co}(\text{OH})_2]$ 时使钛 (Ti) 与锆 (Zr) 共沉淀。然后,通过使它们进行热分解反应而得到作为钴源的初始原料的添加了钛与锆的四氧化三钴 (Co_3O_4)。

[0025] 接着,在准备了作为锂源的初始原料碳酸锂 (Li_2CO_3) 后,用秤称量使锂与钴的摩尔比为 1:1。然后,将这些用研钵混合,再将得到的混合物在空气中以 900℃ 烧结 20 小时,而合成在表面添加了钛及锆的钴酸锂粉末的烧结物。之后,将合成的烧结物粉碎成平均粒径为 12 μm ,而用作正极活性物质。

[0026] 这里,将以相对于钴量,钛的添加量为 0.50mol%、锆的添加量为 0.01mol% 的方式合成的正极活性物质作为正极活性物质 a1,将以锆的添加量为 0.50mol% 的方式合成的正极活性物质作为正极活性物质 a2,将以锆的添加量为 1.00mol% 的方式合成的正极活性物质作为正极活性物质 a3,将以锆的添加量为 1.20mol% 的方式合成的正极活性物质作为

正极活性物质 a4, 将以锆的添加量为 1.50mol% 的方式合成的正极活性物质作为正极活性物质 a5。

[0027] 另外, 将以钛的添加量为 0.50mol%、锆的添加量为 3mol% 的方式合成的正极活性物质作为正极活性物质 a6, 将不添加锆合成的正极活性物质作为正极活性物质 x1。此外, 钛、锆的添加量是通过 ICP (Inductively Coupled Plasma; 等离子发射光谱) 分析得到的值。

[0028] (2) 添加了 Ti 和 V 及 Nb 的钴酸锂的制作

[0029] 首先, 在硫酸钴 (CoSO_4) 溶液中添加规定量的硫酸氧钛 [TiOSO_4] 与硫酸氧钒 [VOSO_4] 和铌酸钠 [Na_3NbO_4] 之后, 通过加入氢氧化钠和氨水, 而在合成氢氧化钴 [$\text{Co}(\text{OH})_2$] 时使钛 (Ti) 与钒 (V) 和铌 (Nb) 共沉淀。然后, 通过使它们进行热分解反应而得到作为钴源的初始原料的添加了钛、钒、铌的四氧化三钴 (Co_3O_4)。

[0030] 接着, 在准备了作为锂源的初始原料碳酸锂 (Li_2CO_3) 后, 用秤称量使锂与钴的摩尔比为 1 : 1。然后, 将这些用研钵混合, 再将得到的混合物在空气中以 900℃ 烧结 20 小时, 而合成在表面添加了钛、钒、铌的钴酸锂粉末的烧结物。之后, 将合成的烧结物粉碎成平均粒径为 12 μm , 而用作正极活性物质。

[0031] 这里, 将以相对于钴量, 钛的添加量为 0.50mol%、钒和铌的添加量各为 0.01mol% 的方式合成的正极活性物质作为正极活性物质 b1, 将以钒和铌的添加量各为 0.50mol% 的方式合成的正极活性物质作为正极活性物质 b2, 将以钒和铌的添加量各为 1.00mol% 的方式合成的正极活性物质作为正极活性物质 b3, 将以钒和铌的添加量各为 1.20mol% 的方式合成的正极活性物质作为正极活性物质 b4, 将以钒和铌的添加量为各为 1.50mol% 的方式合成的正极活性物质作为正极活性物质 b5。

[0032] 另外, 将以钛的添加量为 0.50mol%、钒和铌的添加量各为 3mol% 的方式合成的正极活性物质作为正极活性物质 b6。此外, 钛、钒和铌的添加量是通过 ICP (Inductively Coupled Plasma; 等离子发射光谱) 分析得到的值。

[0033] (3) 添加了 Ti、Zr、V 及 Nb 的钴酸锂的制作

[0034] 首先, 在硫酸钴 (CoSO_4) 溶液中添加规定量的硫酸氧钛 [TiOSO_4]、硫酸锆 [$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$]、硫酸氧钒 [VOSO_4] 和铌酸钠 [Na_3NbO_4] 之后, 通过加入氢氧化钠和氨水, 而在合成氢氧化钴 [$\text{Co}(\text{OH})_2$] 时使钛 (Ti)、锆 (Zr)、钒 (V) 和铌 (Nb) 共沉淀。然后, 通过使它们进行热分解反应而得到作为钴源的初始原料的添加了钛、锆、钒、铌的四氧化三钴 (Co_3O_4)。

[0035] 接着, 在准备了作为锂源的初始原料碳酸锂 (Li_2CO_3) 后, 用秤称量使锂与钴的摩尔比为 1 : 1。然后, 将这些用研钵混合, 再将得到的混合物在空气中以 900℃ 烧结 20 小时, 而合成在表面添加了钛、锆、钒、铌的钴酸锂粉末的烧结物。之后, 将合成的烧结物粉碎成平均粒径为 12 μm , 而用作正极活性物质。

[0036] 这里, 将以相对于钴量, 钛的添加量为 0.50mol%、锆的添加量为 1.00mol%、钒和铌的添加量各为 0.01mol% 的方式合成的正极活性物质作为正极活性物质 c1。另外, 在钛及锆的添加量与上述的 c1 相同的情况下, 将以钒和铌的添加量各为 0.50mol% 的方式合成的正极活性物质作为正极活性物质 c2, 将以钒和铌的添加量各为 1.00mol% 的方式合成的正极活性物质作为正极活性物质 c3, 将以钒和铌的添加量各为 1.20mol% 的方式合成的正极活性物质作为正极活性物质 c4, 将以钒和铌的添加量为各为 1.50mol% 的方式合成的正

极活性物质作为正极活性物质 c5。并且,在钛及锆的添加量与上述的 c1 相同的情况下,钒和铌的添加量各为 3mol% 的方式合成的正极活性物质作为正极活性物质 c6。

[0037] 此外,钛、锆、钒和铌的添加量是通过 ICP(Inductively Coupled Plasma;等离子发射光谱)分析得到的值。

[0038] 接着,使用如上那样制作的各正极活性物质 a1 ~ a6、x1、b1 ~ b6、c1 ~ c6,以这些个正极活性物质为 85 质量份、作为导电剂的碳粉末为 10 质量份、作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVdF)粉末为 5 质量份的方式混合,制作正极合剂。然后,将得到的正极合剂与 N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合形成正极浆料后,在厚度 20 μm 的正极集电体(铝箔)的两面上通过刮刀法涂布该正极浆料,而在正极集电体的两面上形成活性物质层。在使之干燥后,使用压缩辊将其压延到规定的厚度,再切断成规定的尺寸,分别制作正极。

[0039] 然后,使锂金属与如上制作的各正极相对向,将其浸在有机电解液中,该有机电解液是在由碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)等体积混合构成的混合溶剂中溶解 LiPF₆,并使 LiPF₆ 为 1mol/l 而调制的,而描绘出以 300mA 恒定电流充电时的电位变动来求得充电曲线。于是,在使用正极活性物质 x1 的正极中,如图 1 所示,在 125mAh/g 附近的充电曲线上发现由相变产生的拐点 H。另一方面,在使用正极活性物质 a1 ~ a6、b1 ~ b6 及 c1 ~ c6 的正极中,如图 2 所示,在 125mAh/g 附近的充电曲线上没有发现由相变产生的拐点。

[0040] 2. 负极的制作

[0041] 另外,将天然石墨粉末 95 质量份、作为粘结剂的聚偏氟乙烯(PVdF)粉末 5 质量份混合后,把其与 N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合作为负极浆料。之后,通过刮刀法将得到的负极浆料涂布在厚度为 18 μm 的负极集电体(铜箔)的两面上,而在负极集电体的两面上形成活性物质层。使其干燥后,利用压缩辊压延到规定的厚度,再切断成规定尺寸,制作负极。

[0042] 3. 锂离子二次电池的制作

[0043] 接着,使用如上所述的正极及负极,并在它们之间夹入由聚乙烯制多孔膜构成的隔膜重叠起来后,利用卷绕机将其卷绕成螺旋状,制成了螺旋状电极组。之后向包装外壳内注入调制成的有机电解液,其中,该有机电解液是通过在由碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)等体积混合构成的混合溶剂中溶解 LiPF₆,并使 LiPF₆ 为 1mol/l 而调制的,从而分别制作了直径为 18mm、高度为 65mm 并且设计容量为 1600mAh 的锂离子二次电池。[A1 ~ A6、B1 ~ B6、C1 ~ C6 及 X1]

[0044] 这里,将使用了正极活性物质 a1 的锂离子二次电池作为电池 A1,将使用了正极活性物质 a2 的锂离子二次电池作为电池 A2,将使用了正极活性物质 a3 的锂离子二次电池作为电池 A3,将使用了正极活性物质 a4 的锂离子二次电池作为电池 A4,将使用了正极活性物质 a5 的锂离子二次电池作为电池 A5,将使用了正极活性物质 a6 的锂离子二次电池作为电池 A6。另外,将使用了正极活性物质 b1 的锂离子二次电池作为电池 B1,将使用了正极活性物质 b2 的锂离子二次电池作为电池 B2,将使用了正极活性物质 b3 的锂离子二次电池作为电池 B3,将使用了正极活性物质 b4 的锂离子二次电池作为电池 B4,将使用了正极活性物质 b5 的锂离子二次电池作为电池 B5,将使用了正极活性物质 b6 的锂离子二次电池作为电池 B6。

[0045] 另外,将使用了正极活性物质 c1 的锂离子二次电池作为电池 C1,将使用了正极活性物质 c2 的锂离子二次电池作为电池 C2,将使用了正极活性物质 c3 的锂离子二次电池作

为电池 C3,将使用了正极活性物质 c4 的锂离子二次电池作为电池 C4,将使用了正极活性物质 c5 的锂离子二次电池作为电池 C5,将使用了正极活性物质 c6 的锂离子二次电池作为电池 C6。另外,将使用了正极活性物质 x1 的锂离子二次电池作为电池 X1。

[0046] 4. 电池特性的测定

[0047] (1) 充电正极的热分析 (DSC 发热开始温度的测定)

[0048] 接着,分别使用这些电池 A1 ~ A6、B1 ~ B6、C1 ~ C6 及 X1,在 25℃ 的温度环境下,以 100mA 的充电电流,恒定电流充电至电池电压达到 4.2V。然后,在干燥箱中分解这些电池,取出正极,用碳酸二甲酯清洗,再真空干燥得到试验片。对这些试验片 4mg 添加 1mg 的碳酸乙烯酯,之后,在氩气的气氛下封口在铝制的电池单元中。然后,将这些电池放入示差扫描量热计 (DSC),以 5℃ /min 的升温速度进行升温,测定各试验片自身开始发热的温度 (DSC 发热开始温度),得到了如下述的表 1 所示的结果。

[0049] (2) 初期容量

[0050] 另外,分别使用这些电池 A1 ~ A6、B1 ~ B6、C1 ~ C6 及 X1,在 25℃ 的温度环境下,以 1600mA 的充电电流,恒定电流充电至电压达到 4.2V 后,以 4.2V 的恒定电压进行恒压充电,直至终止电流达到 30mA。其后,以 1600mA 的放电电流,放电至电池电压达到 2.75V,根据放电时间求得第 1 次循环的放电容量,得到了如下述的表 1 所示的结果。

[0051] (3) 倍率性能

[0052] 同样,分别使用这些电池 A1 ~ A6、B1 ~ B6、C1 ~ C6 及 X1,在 25℃ 的温度环境下,以 1600mA 的充电电流,恒定电流充电至电压达到 4.2V 后,以 4.2V 的恒定电压进行恒压充电,直至终止电流达到 30mA。其后,以 1600mA 的放电电流,放电至电池电压达到 2.75V,将其作为第 1 次循环的充放电。接着,以 1600mA 的充电电流,恒定电流充电至电压达到 4.2V 后,以 4.2V 的恒定电压进行恒压充电,直至终止电流达到 30mA。其后,以 4800mA 的放电电流,放电至电池电压达到 2.75V,将其作为第 2 次循环的充放电。接着,作为倍率性能 (%) 求得第 2 次循环的放电容量相对于第 1 次循环的放电容量的比率 (%),得到了如下述的表 1 所示的结果。

[0053] (4) 25℃ 充放电循环容量维持率

[0054] 另外,分别使用这些电池 A1 ~ A6、B1 ~ B6、C1 ~ C6 及 X1,在 25℃ 的温度环境下,以 1600mA 的充电电流,恒定电流充电至电压达到 4.2V 后,以 4.2V 的恒定电压进行恒压充电,直至终止电流达到 30mA。其后,以 1600mA 的放电电流,放电至电池电压达到 2.75V,将其作为第 1 次循环的充放电。接着,反复进行 300 次这样的充放电循环,作为 25℃ 充放电循环容量维持率 (%) 求得第 300 次循环的放电容量相对于第 1 次循环的放电容量的比率 (%),得到了如下述的表 1 所示的结果。

[0055] (5) 60℃ 充放电循环容量维持率

[0056] 另外,分别使用这些电池 A1 ~ A6、B1 ~ B6、C1 ~ C6 及 X1,在 60℃ 的温度环境下,以 1600mA 的充电电流,恒定电流充电至电压达到 4.2V 后,以 4.2V 的恒定电压进行恒压充电,直至终止电流达到 30mA。其后,以 1600mA 的放电电流,放电至电池电压达到 2.75V,将其作为第 1 次循环的充放电。接着,反复进行 300 次这样的充放电循环,作为 60℃ 充放电循环容量维持率 (%) 求得第 300 次循环的放电容量相对于第 1 次循环的放电容量的比率 (%),得到了如下述的表 1 所示的结果。

[0057] (6) 相变的有无

[0058] 另外,在对这些电池 A1 ~ A6、B1 ~ B6、C1 ~ C6 及 X1 进行充放电时,进行试验将在充电容量为 125mAh/g 附近的充放电曲线上发现了由相变产生的拐点的情况判定为有相变、将没有发现拐点的情况判定为无相变,其结果表示在下述的表 1 中。

[0059]

电池种类	Ti 添加量 (mol%)	Zr 添加量 (mol%)	V 添加量 (mol%)	Nb 添加量 (mol%)	DSC 发热开始温度 (°C)	初始容量 (mAh)	倍率性能 (%)	25 °C 充放电循环容量维持率 (%)	60 °C 充放电循环容量维持率 (%)	相变有无
X1	0.50	无	无	无	179	1630	95	93	78	有
A1	0.50	0.01	无	无	184	1633	95	96	81	无
A2	0.50	0.50	无	无	186	1634	96	96	82	无
A3	0.50	1.00	无	无	189	1629	96	97	82	无
A4	0.50	1.20	无	无	189	1627	96	97	83	无
A5	0.50	1.50	无	无	191	1630	95	97	82	无
A6	0.50	3.00	无	无	190	1600	92	97	81	无
B1	0.50	无	0.01	0.01	188	1630	98	94	82	无
B2	0.50	无	0.50	0.50	192	1628	98	94	85	无
B3	0.50	无	1.00	1.00	193	1629	98	93	85	无
B4	0.50	无	1.20	1.20	193	1628	98	94	84	无
B5	0.50	无	1.50	1.50	194	1626	98	94	83	无
B6	0.50	无	3.00	3.00	195	1597	98	94	82	无
C1	0.50	1.00	0.01	0.01	196	1634	95	98	84	无
C2	0.50	1.00	0.50	0.50	196	1630	95	98	85	无
C3	0.50	1.00	1.00	1.00	198	1632	96	97	85	无
C4	0.50	1.00	1.20	1.20	199	1627	96	98	85	无
C5	0.50	1.00	1.50	1.50	198	1625	96	98	85	无
C6	0.50	1.00	3.00	3.00	199	1606	96	97	85	无

[0060] 从上述表 1 的结果可清楚的看到:在锆 (Zr) 的添加量相对于钴的量为 0.01mol% 以上时,DSC 发热开始温度上升 25°C、60°C 的循环 300 次后的容量维持率明显提高。估计这是因为:在锆的添加量相对于钴的量为 0.01mol% 以上时,充电容量为 125mAh/g 附近的相变被抑制,晶体结构变得稳定。而且,经过在充电容量为 125mAh/g 附近进行 X 射线衍射评价,能够确认电池 X1 上使用的正极活性物质 x1 从六方晶系经单斜晶系再相变至六方晶系。

[0061] 但是,在电池 A1 ~ A6 中使用的正极活性物质 a1 ~ a6 中,如图 2 所示,可知:无相变,仍为六方晶系。此外,在锆的添加量相对于钴的量为 3.00mol% 时,初期容量降低,并且倍率特性也降低。出于这些考虑,能够认定最好将锆的添加量相对于钴的量限制在 0.01mol% 以上、1.5mol% 以下。

[0062] 同样地,发现:在钒和铌的添加量为 0.01mol% 以上时,DSC 的发热开始温度上升。另外,还发现:60°C 的循环 300 次后的容量维持率明显提高。估计这是因为:在钒与铌的添加量相对于钴的量为 0.01mol% 以上时,充电容量为 125mAh/g 附近的相变被抑制,晶体结构变得稳定。而且,经过在充电容量为 125mAh/g 附近进行 X 射线衍射评价,能够确认无相变,仍为六方晶系。此外,在钒与铌的添加量相对于钴的量为 3.00mol% 时,初期容量降低,并且倍率特性也降低。出于这些考虑,能够认定最好将钒与铌的添加量相对于钴的量限制在 0.01mol% ~ 1.5mol%。

[0063] 与此相对,发现 :在使用在Ti (0.5mol%) 中添加了Zr (1mol%) 与钒与铌 (0.01 ~ 3mol%) 两者的正极活性物质 c1 ~ c6 的电池 C1 ~ C6 中,DSC 发热开始温度变高,正极的热稳定性提高。但是,钒与铌的量提高的化,初始容量降低。

[0064] 另外,从上述表 1 的结果清楚地发现 :在使用只添加 Ti (0.5mol%) 与 Zr (1mol%)、不添加钒与铌的正极活性物质 a3 的电池 A3 中, DSC 发热开始温度变低,正极的热稳定性降低。能够认定最好将钒与铌的添加量相对于钴的量限制在 0.01mol% ~ 1.5mol%。

[0065] 此外,在上述的实施方式中,对在合成氢氧化钴时使钛、锆、钒与铌共沉淀后,通过使它们进行热分解反应而得到作为钴源的初始原料的添加了钛、锆、钒与铌的四氧化三钴的例子进行了说明,但也可以 :在合成羟基氧化钴或碳酸钴或草酸钴时使钛、锆、钒与铌共沉淀后,通过使它们进行热分解反应而得到作为钴源的初始原料的添加了钛、锆、钒与铌的四氧化三钴。

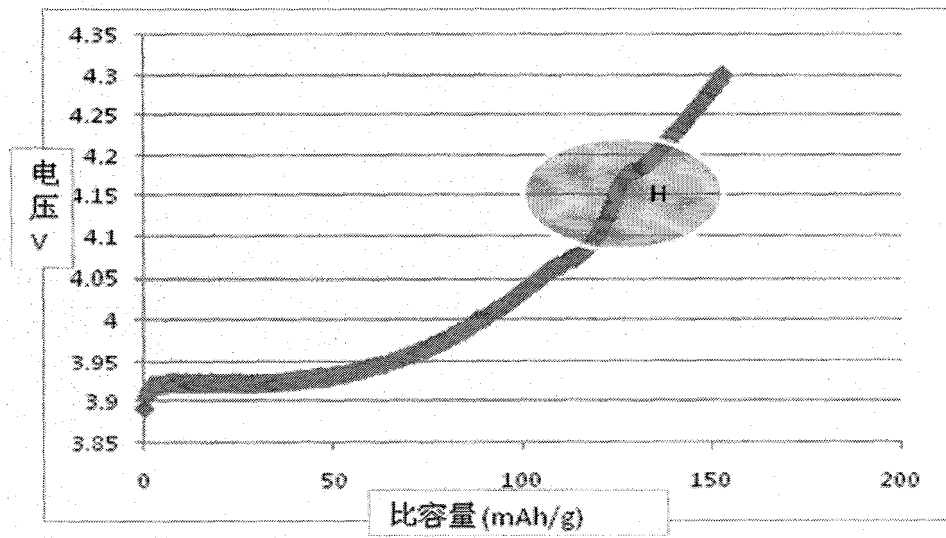


图 1

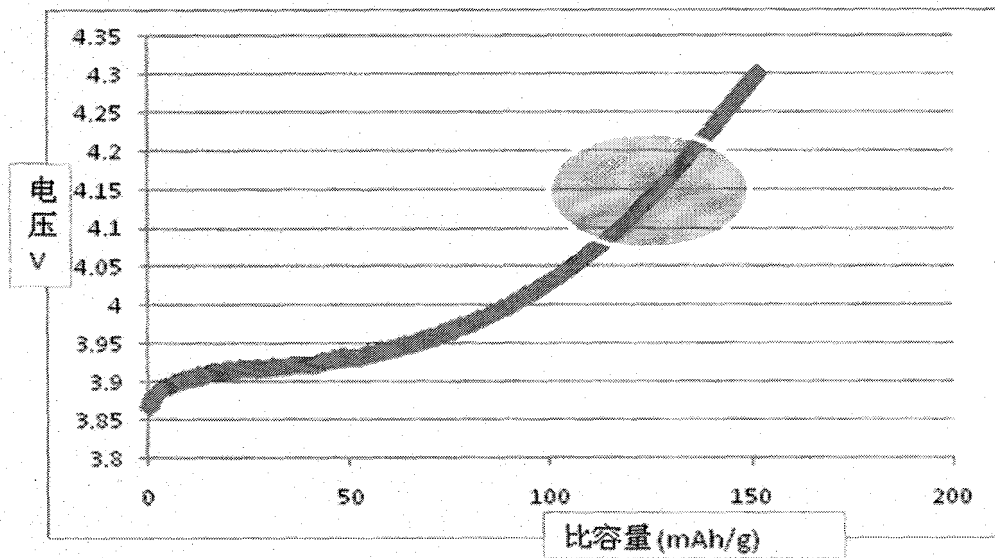


图 2