

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6861401号
(P6861401)

(45) 発行日 令和3年4月21日(2021.4.21)

(24) 登録日 令和3年4月1日(2021.4.1)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M 4/505 (2010.01)
 HO 1 M 10/0566 (2010.01)
 HO 1 M 10/052 (2010.01)
 HO 1 M 4/525 (2010.01)

HO 1 M 4/505
 HO 1 M 10/0566
 HO 1 M 10/052
 HO 1 M 4/525

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2017-540475 (P2017-540475)
 (86) (22) 出願日 平成28年8月30日 (2016.8.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2016/003950
 (87) 国際公開番号 WO2017/047017
 (87) 国際公開日 平成29年3月23日 (2017.3.23)
 審査請求日 令和1年7月31日 (2019.7.31)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-182645 (P2015-182645)
 (32) 優先日 平成27年9月16日 (2015.9.16)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 314012076
 パナソニックIPマネジメント株式会社
 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
 (74) 代理人 100101683
 弁理士 奥田 誠司
 (74) 代理人 100155000
 弁理士 喜多 修市
 (74) 代理人 100180529
 弁理士 梶谷 美道
 (74) 代理人 100125922
 弁理士 三宅 章子
 (74) 代理人 100135703
 弁理士 岡部 英隆
 (74) 代理人 100188813
 弁理士 川喜田 徹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】正極活物質、および、電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

空間群 $F\bar{M}3 - M$ に属する結晶構造を有し、下記の組成式(1)により表される化合物を含む、

リチウムイオン二次電池用正極活物質。

$L_i_x A_y M_e_z O_F \dots$ 式(1)

ここで、前記 A は、Na または K であり、

かつ、前記 M e は、Mn と Co と Ni とから選ばれる一種の元素であり、

かつ、下記の条件、

1.7 $x + y$ 2.2、

$0 < y < 0.2$ 、

0.8 $z < 1.3$ 、

1 2.5 、

0.5 2 、

$x + y + z = 1 = 3$ 、

を満たす。

【請求項 2】

前記化合物を、90重量%以上の割合で、含む、

請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

10

20

前記 M_e は、 Mn と Co から選ばれる一種の元素である、
請求項 1 または 2 に記載の リチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

$0 < y < 0.1$ 、を満たす、

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の リチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

1.8×1.99 、

$0.01 \leq y \leq 0.2$ 、を満たす、

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の リチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項 6】

$z = 1$ 、かつ、 $= 2$ 、かつ、 $= 1$ 、を満たす、

請求項 1 から 5 のいずれかに記載の リチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれかに記載の リチウムイオン二次電池用正極活物質を含む正極と

、

負極と、

電解質と、

を備え、

前記負極は、リチウムを吸収および放出する特性を有する負極活物質を含み、

前記電解質は、非水電解液である、

リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、電池用の正極活物質、および、電池に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、 $NaFeO_2$ 構造を有するリチウムイオン遷移金属複合酸化物であり、かつリチウム / 遷移金属比が 1 より大きく、ナトリウム及びカリウムが含まれていることを特徴とする、リチウム二次電池用正極活物質が、開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2015-118892 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来技術においては、エネルギー密度の高い電池の実現が望まれる。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示の一様態における正極活物質は、空間群 $Fm\bar{3}-M$ に属する結晶構造を有し、下記の組成式 (1) により表される化合物を含む正極活物質。

$Li_x A_y Me_z O_F \cdots$ 式 (1)

【0006】

ここで、前記 A は、 Na または K であり、かつ、前記 Me は、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Fe 、 Al 、 B 、 Ce 、 Si 、 Zr 、 Nb 、 Pr 、 Ti 、 W 、 Ge 、 Mo 、 Sn 、 Bi 、 Cu 、 Mg 、 Ca 、 Ba 、 Sr 、 Y 、 Zn 、 Ga 、 Er 、 La 、 Sm 、 Yb 、 V 、 Cr からなる群より選択される一種または二種以上の元素であり、かつ、下記の条件、 $1.7 \leq x + y \leq 2.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0.8 \leq z \leq 1.3$ 、 $1 \leq 2.5 \leq 0.5$ 、 2 、を満たす。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0007】

本開示によれば、エネルギー密度の高い電池を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、実施の形態2における電池の一例である電池10の概略構成を示す断面図である。

【図2】図2は、実施例1の正極活物質の粉末X線回折チャートを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本開示の実施の形態が、説明される。

【0010】

(実施の形態1)

実施の形態1における正極活物質は、空間群FM3-Mに属する結晶構造を有し、下記の組成式(1)により表される化合物を含む正極活物質。



【0011】

ここで、前記Aは、NaまたはKである。

【0012】

かつ、前記Meは、Mn、Co、Ni、Fe、Al、B、Ce、Si、Zr、Nb、Pr、Ti、W、Ge、Mo、Sn、Bi、Cu、Mg、Ca、Ba、Sr、Y、Zn、Ga、Er、La、Sm、Yb、V、Cr、からなる群より選択される少なくとも一種(すなわち、当該群より選択される一種または二種以上の元素)である。

【0013】

かつ、下記の条件、

$$1.7 \leq x + y \leq 2.2,$$

$$0 < y \leq 0.2,$$

$$0.8 \leq z \leq 1.3,$$

$$1 \leq x \leq 2.5,$$

$$0.5 \leq y \leq 2,$$

を満たす。

【0014】

以上の構成によれば、高容量かつエネルギー密度の高い電池を実現できる。

【0015】

上述の化合物を含む正極活物質を用いて、例えばリチウムイオン電池を構成する場合、3.3V程度の酸化還元電位(Li/Li⁺基準)を有する。また、MeがMnの場合、概ね、1065mWh/g以上のエネルギー密度を有する。

【0016】

なお、上述の化合物は、組成式(1)においてx+yが1.7よりも小さい場合、利用できるLi量が少なくなる。このため、エネルギー密度が不十分となる。

【0017】

また、上述の化合物は、組成式(1)においてx+yが2.2よりも大きい場合(言い換えば、zが0.8よりも大きい場合)、利用できる遷移金属の酸化還元反応が少なくなる。この結果、酸素の酸化還元反応を多く利用することになる。これにより、結晶構造が不安定化する。このため、エネルギー密度が不十分となる。

【0018】

また、上述の化合物は、組成式(1)においてy=0の場合、充電時に結晶の歪みが不十分となり、Li挿入時の抵抗が大きくなる。このため、エネルギー密度が不十分となる。

【0019】

10

20

30

40

50

また、上述の化合物は、組成式(1)において y が0.2より大きい場合、Liの固相内拡散が阻害される。これにより、エネルギー密度が不十分となる。

【0020】

また、上述の化合物は、組成式(1)において x が1よりも小さい場合(言い換えれば、 x が2よりも大きい場合)、電気陰性度の高いFの影響が強くなる。この結果、電子伝導性が低下する。このため、容量が不十分となる。

【0021】

また、上述の化合物は、組成式(1)において x が2.5よりも大きい場合(言い換えれば、 x が0.5よりも小さい場合)、電気陰性度の高いFの影響が弱まる。この結果、カチオン-アニオンの相互作用が低下する。これにより、Liが脱離した際に構造が不安定化する。このため、容量が不十分となる。

10

【0022】

また、実施の形態1における正極活物質においては、組成式(1)で表される化合物は、空間群FM3-Mに属する結晶構造(岩塩型の結晶構造)を有する。

【0023】

組成式(1)において、LiとMeの比率は、 $\{Li_x / Me_z\}$ で示される。

【0024】

ここで、 $1.7 \leq x+y \leq 2.2$ である。また、 $0 < y \leq 0.2$ である。また、 $0.8 \leq z \leq 1.3$ である。

【0025】

20

したがって、LiとMeの比率は、理論的には、 $1.15 \leq \{Li_x / Me_z\} \leq 2.75$ であり、1よりも大きな値となる。

【0026】

すなわち、Me1原子あたりのLi原子数は、例えば、従来の正極活物質であるLiM_nO₂に比べて、大きい。

【0027】

組成式(1)で表される化合物は、LiとMeが同じサイトに位置していると考えられる。

【0028】

このため、組成式(1)で表される化合物は、例えば、従来の正極活物質であるLiM_nO₂よりも、Me1原子あたりに、より多くのLiを挿入および脱離させることが可能である。

30

【0029】

さらに、アニオンに電気陰性度の高いFを固溶させることで、作動電圧を向上させることができる。

【0030】

したがって、実施の形態1における正極活物質は、高容量かつエネルギー密度の高いリチウムイオン電池を実現するのに、適している。

【0031】

空間群R3-Mで規定される層状構造では、Liを多く引き抜いた際に、層状を維持できずに構造崩壊する。

40

【0032】

一方で、本開示の化合物のような空間群FM3-Mで規定される岩塩型の結晶構造であれば、Liを多く引き抜いても、構造崩壊せずに、構造を安定に維持できる。

【0033】

さらに、イオン半径の大きなNaまたはKを固溶させることにより、格子定数が大きくなり、Liイオンの拡散性が向上する。これにより、高容量かつエネルギー密度の高い電池を実現できる。

【0034】

また、実施の形態1における正極活物質は、上述の化合物を、主成分として、含んでも

50

よい。

【0035】

以上の構成によれば、より高容量かつエネルギー密度の高い電池を実現できる。

【0036】

ここで、「主成分」とは、実施の形態1の正極活物質が、例えば、90重量%以上の割合で、上述の化合物を含んでいる状態を意味する。

【0037】

なお、実施の形態1の正極活物質は、上述の化合物を主成分として含みながら、さらに、不可避的な不純物、または、上述の化合物を合成する際に用いられる出発原料および副生成物および分解生成物など、を含んでいてもよい。

10

【0038】

また、実施の形態1における正極活物質においては、上述の化合物は、組成式(1)において、 $x + y + z = + = 3$ 、を満たす化合物であってもよい。

【0039】

以上の構成によれば、より高容量かつエネルギー密度の高い電池を実現できる。

【0040】

また、実施の形態1における正極活物質においては、組成式(1)におけるMeは、MnとCoから選ばれる一種の元素であってもよい。

【0041】

以上の構成によれば、より高容量かつエネルギー密度の高い電池を実現できる。

20

【0042】

また、実施の形態1における正極活物質においては、上述の化合物は、組成式(1)において、 $0 < y < 0.1$ 、を満たす化合物であってもよい。

【0043】

以上の構成によれば、よりエネルギー密度の高い電池を実現できる。

【0044】

また、実施の形態1における正極活物質においては、上述の化合物は、組成式(1)において、 $1.8 < x < 1.99$ 、かつ、 $0.01 < y < 0.2$ 、を満たす化合物であってもよい。

【0045】

以上の構成によれば、より高容量かつエネルギー密度の高い電池を実現できる。

30

【0046】

また、実施の形態1における正極活物質においては、上述の化合物は、組成式(1)において、 $z = 1$ 、かつ、 $= 2$ 、かつ、 $= 1$ 、を満たす化合物であってもよい。

【0047】

以上の構成によれば、より高容量かつエネルギー密度の高い電池を実現できる。

【0048】

また、実施の形態1における正極活物質においては、組成式(1)におけるMeは、MnとCoとNiとFeから選ばれる一種の元素、または、NiとCoとMnとからなる固溶体、または、NiとCoとAlとからなる固溶体、のうちのいずれかであってもよい。

40

【0049】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【0050】

また、実施の形態1における正極活物質においては、上述の化合物は、組成式(1)において、 $1.79 < x + y < 2.18$ 、を満たす化合物であってもよい。

【0051】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【0052】

また、実施の形態1における正極活物質においては、上述の化合物は、組成式(1)において、 $1.89 < x + y < 2$ 、を満たす化合物であってもよい。

50

【0053】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【0054】

また、実施の形態1における正極活物質においては、上述の化合物は、組成式(1)において、 $0.79 \quad 1$ 、を満たす化合物であってもよい。

【0055】

以上の構成によれば、より高容量の電池を実現できる。

【0056】

＜化合物の作製方法＞

以下に、実施の形態1の正極活物質に含まれる上述の化合物の製造方法の一例が、説明 10
される。

【0057】

組成式(1)で表される化合物は、例えば、次の方法により、作製されうる。

【0058】

Li を含む原料、 A を含む原料、 F を含む原料、および、 Me を含む原料を用意する。例えば、 Li を含む原料としては、 Li_2O 、 Li_2O_2 等の酸化物、 LiF 、 Li_2CO_3 、 $LiOH$ 等の塩類、 $LiMeO_2$ 、 $LiMe_2O_4$ 等のリチウム複合遷移金属酸化物、など、が挙げられる。また、 A を含む原料としては、 AF 、 A_2O などが挙げられる。また、 F を含む原料としては、 LiF 、遷移金属フッ化物、など、が挙げられる。 Me を含む原料としては、 Me_2O_3 等の各種の酸化状態の酸化物、 $MeCO_3$ 、 $MeNO_3$ 等の塩類、 $Me(OH)_2$ 、 $MeOOH$ 等の水酸化物、 $LiMeO_2$ 、 $LiMe_2O_4$ 等のリチウム複合遷移金属酸化物、など、が挙げられる。例えば、 Me が Mn の場合には、 Mn を含む原料としては、 Mn_2O_3 等の各種の酸化状態の酸化マンガン、 $MnCO_3$ 、 $MnNO_3$ 等の塩類、 $Mn(OH)_2$ 、 $MnOOH$ 等の水酸化物、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等のリチウム複合遷移金属酸化物、など、が挙げられる。 20

【0059】

これらの原料を、組成式(1)に示したモル比となるように、原料を秤量する。

【0060】

これにより、組成式(1)における「 x 、 y 、 z 、 \dots 、および、 \dots 」を、組成式(1) 30
で示す範囲において、変化させることができる。

【0061】

秤量した原料を、例えば、乾式法または湿式法で混合し、10時間以上メカノケミカルに反応させることで、組成式(1)で表される化合物を得ることができる。例えば、ボールミルなどの混合装置を使用することができる。

【0062】

用いる原料、および、原料混合物の混合条件を調整することにより、実質的に、組成式(1)で表される化合物を得ることができる。

【0063】

前駆体にリチウム遷移金属複合酸化物を用いることで、各種元素のミキシングのエネルギーを、より低下させることができる。これにより、より純度の高い、組成式(1)で表される化合物が、得られる。 40

【0064】

得られた組成式(1)で示される化合物の組成は、例えば、ICP発光分光分析法および不活性ガス溶融-赤外線吸収法により決定することができる。

【0065】

また、粉末X線分析によって結晶構造の空間群を決定することにより、組成式(1)で示される化合物を同定することができる。

【0066】

以上のように、実施の形態1のある一様態における正極活物質の製造方法は、原料を用意する工程(a)と、原料をメカノケミカルに反応させることにより正極活物質を得る工 50

程(b)と、を包含する。

【0067】

また、上述の工程(a)は、LiおよびFを含む原料とMeを含む原料とを、Meに対してLiが1.31以上2.33以下のモル比となる割合で混合し、混合原料を調整する工程を、包含してもよい。

【0068】

このとき、上述の工程(a)は、原料となるリチウム遷移金属複合酸化物を、公知の方法で作製する工程を、包含してもよい。

【0069】

また、上述の工程(a)においては、Meに対してLiが1.7以上2.0以下のモル比となる割合で混合し、混合原料を調整する工程を、包含してもよい。 10

【0070】

また、上述の工程(b)においては、ボールミルを用いてメカノケミカルに原料を反応させる工程を、包含してもよい。

【0071】

以上のように、組成式(1)で表される化合物は、前駆体(例えば、LiF、Li₂O、酸化遷移金属、リチウム複合遷移金属、など)を、遊星型ボールミルを用いて、メカノケミカルの反応をさせることによって、合成され得る。

【0072】

このとき、前駆体の混合比を調整することで、より多くのLi原子を含ませることができる。 20

【0073】

一方、上記の前駆体を固相法で反応させる場合は、より安定な化合物に分解される。

【0074】

すなわち、前駆体を固相法で反応させる作製方法などでは、空間群FM3-Mに属する結晶構造を有し、かつ、組成式(1)で表される化合物を、得ることはできない。

【0075】

(第2の実施形態)

以下、実施の形態2が説明される。なお、上述の実施の形態1と重複する説明は、適宜、省略される。 30

【0076】

実施の形態2における電池は、上述の実施の形態1における正極活物質を含む正極と、負極と、電解質と、を備える。

【0077】

以上の構成によれば、高容量かつエネルギー密度の高い電池を実現できる。

【0078】

すなわち、上述の実施の形態1で説明されたように、正極活物質が、Me1原子に対して、多くのLi原子を含む。したがって、高容量の電池を実現することが可能となる。

【0079】

また、上述の実施の形態1で説明されたように、正極活物質が、NaまたはKが固溶された化合物を含む。したがって、エネルギー密度の高い電池を実現することが可能となる。 40

【0080】

実施の形態2における電池は、例えば、リチウムイオン二次電池、非水電解質二次電池、など、として、構成されうる。

【0081】

すなわち、実施の形態2における電池において、例えば、負極は、リチウムを吸蔵および放出しうる(リチウムを吸蔵および放出する特性を有する)負極活物質またはリチウム金属を含んでもよい。

【0082】

また、実施の形態 2 における電池において、例えば、電解質は、非水電解質（例えば、非水電解液）であってもよい。

【0083】

図 1 は、実施の形態 2 における電池の一例である電池 10 の概略構成を示す断面図である。

【0084】

図 1 に示されるように、電池 10 は、正極 21 と、負極 22 と、セパレータ 14 と、ケース 11 と、封口板 15 と、ガスケット 18 と、を備えている。

【0085】

セパレータ 14 は、正極 21 と負極 22 との間に、配置されている。

10

【0086】

正極 21 と負極 22 とセパレータ 14 とには、非水電解質（例えば、非水電解液）が含浸されている。

【0087】

正極 21 と負極 22 とセパレータ 14 とによって、電極群が形成されている。

【0088】

電極群は、ケース 11 の中に収められている。

【0089】

ガスケット 18 と封口板 15 とにより、ケース 11 が閉じられている。

【0090】

正極 21 は、正極集電体 12 と、正極集電体 12 の上に配置された正極活物質層 13 と、を備えている。

20

【0091】

正極集電体 12 は、例えば、金属材料（アルミニウム、ステンレス、アルミニウム合金、など）で作られている。

【0092】

なお、正極集電体 12 を省略し、ケース 11 を正極集電体として使用することも可能である。

【0093】

正極活物質層 13 は、上述の実施の形態 1 における正極活物質を含む。

30

【0094】

正極活物質層 13 は、必要に応じて、例えば、添加剤（導電剤、イオン伝導補助剤、接着剤、など）を含んでいてもよい。

【0095】

負極 22 は、負極集電体 16 と、負極集電体 16 の上に配置された負極活物質層 17 と、を備えている。

【0096】

負極集電体 16 は、例えば、金属材料（銅、ニッケル、アルミニウム、ステンレス、アルミニウム合金、など）で作られている。

【0097】

なお、負極集電体 16 を省略し、封口板 15 を負極集電体として使用することも可能である。

40

【0098】

負極活物質層 17 は、負極活物質を含んでいる。

【0099】

負極活物質層 17 は、必要に応じて、例えば、添加剤（導電剤、イオン伝導補助剤、接着剤、など）を含んでいてもよい。

【0100】

負極活物質として、金属材料、炭素材料、酸化物、窒化物、錫化合物、珪素化合物、など、が使用されうる。

50

【0101】

金属材料は、単体の金属であってもよい。もしくは、金属材料は、合金であってもよい。金属材料の例として、リチウム金属、リチウム合金、など、が挙げられる。

【0102】

炭素材料の例として、天然黒鉛、コークス、黒鉛化途上炭素、炭素繊維、球状炭素、人造黒鉛、非晶質炭素、など、が挙げられる。

【0103】

容量密度の観点から、珪素(Si)、錫(Sn)、珪素化合物、錫化合物、を好適に使用できる。珪素化合物および錫化合物は、それぞれ、合金または固溶体であってもよい。

【0104】

珪素化合物の例として、 SiO_x (ここで、 $0.05 < x < 1.95$) が挙げられる。また、 SiO_x の一部の珪素を他の元素で置換することによって得られた化合物(合金又は固溶体)も使用できる。ここで、他の元素とは、ホウ素、マグネシウム、ニッケル、チタン、モリブデン、コバルト、カルシウム、クロム、銅、鉄、マンガン、ニオブ、タンタル、バナジウム、タングステン、亜鉛、炭素、窒素及び錫からなる群より選択される少なくとも1種である。

【0105】

錫化合物の例として、 Ni_2Sn_4 、 Mg_2Sn 、 SnO_x (ここで、 $0 < x < 2$)、 SnO_2 、 $SnSiO_3$ 、など、が挙げられる。これらから選択される1種の錫化合物が、単独で使用されてもよい。もしくは、これらから選択される2種以上の錫化合物の組み合わせが、使用されてもよい。

【0106】

また、負極活物質の形状は特に限定されない。負極活物質としては、公知の形状(粒子状、繊維状、など)を有する負極活物質が使用されうる。

【0107】

また、リチウムを負極活物質層17に補填する(吸蔵させる)ための方法は、特に限定されない。この方法としては、具体的には、(a)真空蒸着法などの気相法によってリチウムを負極活物質層17に堆積させる方法、(b)リチウム金属箔と負極活物質層17とを接触させて両者を加熱する方法がある。いずれの方法においても、熱によってリチウムを負極活物質層17に拡散させることができる。また、リチウムを電気化学的に負極活物質層17に吸蔵させる方法もある。具体的には、リチウムを有さない負極22およびリチウム金属箔(正極)を用いて電池を組み立てる。その後、負極22にリチウムが吸蔵されるように、その電池を充電する。

【0108】

正極21および負極22の結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルビロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルファン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、など、が使用されうる。または、結着剤として、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエン、からなる群より選択される2種以上の材料の共重合体が、使用されてもよい。さらに、上述の材料から選択される2種以上の材料の混合物が、結着剤として、使用されてもよい。

【0109】

正極21および負極22の導電剤としては、グラファイト、カーボンブラック、導電性

10

20

30

40

50

繊維、フッ化黒鉛、金属粉末、導電性ウィスカ、導電性金属酸化物、有機導電性材料、など、が使用されうる。グラファイトの例としては、天然黒鉛および人造黒鉛が挙げられる。カーボンブラックの例としては、アセチレンブラック、ケッテンブラック（登録商標）、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックが挙げられる。金属粉末の例としては、アルミニウム粉末が挙げられる。導電性ウィスカの例としては、酸化亜鉛ウィスカおよびチタン酸カリウムウィスカが挙げられる。導電性金属酸化物の例としては、酸化チタンが挙げられる。有機導電性材料の例としては、フェニレン誘導体が挙げられる。

【0110】

セパレータ14としては、大きいイオン透過度および十分な機械的強度を有する材料が使用されうる。このような材料の例としては、微多孔性薄膜、織布、不織布、など、が挙げられる。具体的に、セパレータ14は、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンで作られていることが望ましい。ポリオレフィンで作られたセパレータ14は、優れた耐久性を有するだけでなく、過度に加熱されたときにシャットダウン機能を発揮できる。セパレータ14の厚さは、例えば、10～300μm（又は10～40μm）の範囲にある。セパレータ14は、1種の材料で構成された単層膜であってもよい。もしくは、セパレータ14は、2種以上の材料で構成された複合膜（または、多層膜）であってもよい。セパレータ14の空孔率は、例えば、30～70%（又は35～60%）の範囲にある。「空孔率」とは、セパレータ14の全体の体積に占める空孔の体積の割合を意味する。「空孔率」は、例えば、水銀圧入法によって測定される。

10

【0111】

非水電解液は、非水溶媒と、非水溶媒に溶けたリチウム塩と、を含む。

【0112】

非水溶媒としては、環状炭酸エステル溶媒、鎖状炭酸エステル溶媒、環状エーテル溶媒、鎖状エーテル溶媒、環状エステル溶媒、鎖状エステル溶媒、フッ素溶媒、など、が使用されうる。

【0113】

環状炭酸エステル溶媒の例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、など、が挙げられる。

【0114】

鎖状炭酸エステル溶媒の例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、など、が挙げられる。

30

【0115】

環状エーテル溶媒の例としては、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、など、が挙げられる。

【0116】

鎖状エーテル溶媒としては、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、など、が挙げられる。

【0117】

環状エステル溶媒の例としては、-ブチロラクトン、など、が挙げられる。

40

【0118】

鎖状エステル溶媒の例としては、酢酸メチル、など、が挙げられる。

【0119】

フッ素溶媒の例としては、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、フルオロジメチレンカーボネート、など、が挙げられる。

【0120】

非水溶媒として、これらから選択される1種の非水溶媒が、単独で、使用されうる。もしくは、非水溶媒として、これらから選択される2種以上の非水溶媒の組み合わせが、使用されうる。

50

【0121】

非水電解液には、フルオロエチレンカーボネート、フルオロプロピオン酸メチル、フルオロベンゼン、フルオロエチルメチルカーボネート、フルオロジメチレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1種のフッ素溶媒が含まれていてもよい。

【0122】

これらのフッ素溶媒が非水電解液に含まれていると、非水電解液の耐酸化性が向上する。

【0123】

その結果、高い電圧で電池10を充電する場合にも、電池10を安定して動作させることが可能となる。

10

【0124】

リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、など、が使用されうる。リチウム塩として、これらから選択される1種のリチウム塩が、単独で、使用されうる。もしくは、リチウム塩として、これらから選択される2種以上のリチウム塩の混合物が、使用されうる。リチウム塩の濃度は、例えば、0.5~2 mol/lリットルの範囲にある。

【0125】

なお、実施の形態2における電池は、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、積層型、など、種々の形状の電池として、構成されうる。

20

【実施例】

【0126】

<実施例1>

[正極活物質の作製]

LiF と NaF と Li_2O と Mn_2O_3 を $\text{LiF}/\text{NaF}/\text{Li}_2\text{O}/\text{Mn}_2\text{O}_3 = 0.95/0.05/0.5/0.5$ モル比でそれぞれ秤量した。

【0127】

得られた原料を、適量の3mmのジルコニア製ボールと共に、45ccジルコニア製容器に入れ、アルゴングローブボックス内で密閉した。

30

【0128】

アルゴングローブボックスから取り出し、遊星型ボールミルで、600rpmで30時間処理した。

【0129】

得られた化合物に対して、粉末X線回折測定を実施した。

【0130】

測定の結果が、図2に示される。

【0131】

得られた化合物の空間群は、 $\text{Fm}\bar{3}-\text{M}$ であった。

【0132】

また、得られた化合物の組成を、ICP発光分光分析法および不活性ガス溶融 赤外線吸収法により求めた。

40

【0133】

その結果、得られた化合物の組成は、 $\text{Li}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_2\text{F}$ であった。

【0134】

[電池の作製]

次に、70質量部の上述の化合物と、20質量部の導電剤と、10質量部のポリフッ化ビニリデン(PVDF)と、適量の2-メチルピロリドン(NMP)とを、混合した。これにより、正極合剤スラリーを得た。

【0135】

20μmの厚さのアルミニウム箔で形成された正極集電体の片面に、正極合剤スラリー

50

を塗布した。

【0136】

正極合剤スラリーを乾燥および圧延することによって、正極活性物質層を備えた厚さ 60 μm の正極板を得た。

【0137】

得られた正極板を、直径 12.5 mm の円形状に打ち抜くことによって、正極を得た。

【0138】

また、厚さ 300 μm のリチウム金属箔を、直径 14.0 mm の円形状に打ち抜くことによって、負極を得た。

【0139】

また、フルオロエチレンカーボネート (FEC) とエチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) とを、1:1:6 の体積比で混合して、非水溶媒を得た。

【0140】

この非水溶媒に、LiPF₆ を、1.0 mol / リットルの濃度で、溶解させることによって、非水電解液を得た。

【0141】

得られた非水電解液を、セパレータ (セルガード社製、品番 2320、厚さ 25 μm) に、染み込ませた。

【0142】

セルガード (登録商標) 2320 は、ポリプロピレン層とポリエチレン層とポリプロピレン層とで形成された、3 層セパレータである。

【0143】

上述の正極と負極とセパレータとを用いて、露点が -50 に管理されたドライボックスの中で、CR2032 規格のコイン型電池を、作製した。

【0144】

< 実施例 2 ~ 5 >

上述の実施例 1 から、Li / Al / Me の比率および、O / F の比率を、それぞれ、変えた。

【0145】

表 1 に、実施例 2 ~ 5 の正極活性物質を製造する際の前駆体と、合成した正極活性物質の組成比と、が示される。

【0146】

これ以外は、上述の実施例 1 と同様にして、実施例 2 ~ 5 の正極活性物質を合成した。なお、実施例 2 ~ 5 の各前駆体は、実施例 1 と同様に、化学量論比で秤量して混合した。

【0147】

また、実施例 2 ~ 5 の正極活性物質を用いて、上述の実施例 1 と同様にして、コイン型電池を作製した。

【0148】

< 実施例 6 >

公知の手法を用いて、コバルト酸リチウム (LiCoO₂) を得た。

【0149】

得られたコバルト酸リチウムと LiF と NaF を LiCoO₂ / LiF / NaF = 1.0 / 0.9 / 0.1 モル比でそれぞれ秤量した。

【0150】

得られた原料を、適量の 3 mm のジルコニア製ボールと共に、45 cc ジルコニア製容器に入れ、アルゴングローブボックス内で密閉した。

【0151】

アルゴングローブボックスから取り出し、遊星型ボールミルで、600 rpm で 30 時間処理した。

10

20

30

40

50

【0152】

得られた化合物に対して、粉末X線回折測定を実施した。

【0153】

得られた化合物の空間群は、 $F\bar{M}3-M$ であった。

【0154】

また、得られた化合物の組成を、ICP発光分光分析法および不活性ガス溶融 赤外線吸収法により求めた。

【0155】

その結果、得られた化合物の組成は、 $Li_{1.9}Na_{0.1}CoO_2F$ であった。

【0156】

また、得られた実施例6の正極活物質を用いて、上述の実施例1と同様にして、コイン型電池を作製した。

【0157】

<比較例1>

LiF と Li_2O と Mn_2O_3 を $LiF/Li_2O/Mn_2O_3 = 1.0/0.5/0.5$ モル比でそれぞれ秤量した。

【0158】

得られた原料を、適量の3mmのジルコニア製ボールと共に、45ccジルコニア製容器に入れ、アルゴングローブボックス内で密閉した。

【0159】

アルゴングローブボックスから取り出し、遊星型ボールミルで、600rpmで30時間処理した。

【0160】

得られた化合物に対して、粉末X線回折測定を実施した。

【0161】

得られた化合物の空間群は、 $F\bar{M}3-M$ であった。

【0162】

また、得られた化合物の組成を、ICP発光分光分析法および不活性ガス溶融 赤外線吸収法により求めた。

【0163】

その結果、得られた化合物の組成は、 Li_2MnO_2F であった。

【0164】

また、得られた比較例1の正極活物質を用いて、上述の実施例1と同様にして、コイン型電池を作製した。

【0165】

<比較例2>

公知の手法を用いてコバルト酸リチウム($LiCoO_2$)を得た。

【0166】

得られたコバルト酸リチウムの空間群は、 $R\bar{3}-M$ であった。

【0167】

LiF と $LiCoO_2$ を $LiF/LiCoO_2 = 1.0/1.0$ モル比でそれぞれ秤量した。

【0168】

得られた原料を、適量の3mmのジルコニア製ボールと共に、45ccジルコニア製容器に入れ、アルゴングローブボックス内で密閉した。

【0169】

アルゴングローブボックスから取り出し、遊星型ボールミルで、600rpmで30時間処理した。

【0170】

得られた化合物に対して、粉末X線回折測定を実施した。

10

20

30

40

50

【0171】

得られた化合物の空間群は、 $F\bar{M}3-M$ であった。

【0172】

また、得られた化合物の組成を、ICP発光分光分析法および不活性ガス溶融 赤外線吸収法により求めた。

【0173】

その結果、得られた化合物の組成は、 Li_2CoO_2F であった。

【0174】

また、得られた比較例2の正極活物質を用いて、上述の実施例1と同様にして、コイン型電池を作製した。

10

【0175】

<電池の評価>

正極に対する電流密度を 0.05 mA/cm^2 に設定し、 5.2 V の電圧に達するまで、実施例1の電池を充電した。

【0176】

その後、放電終止電圧を 1.5 V に設定し、 0.05 mA/cm^2 の電流密度で、実施例1の電池を放電させた。

【0177】

初回放電エネルギー密度は、 1080 mWh/g であった。

【0178】

また、実施例1と同様にして、比較例1のコイン型電池の初回放電エネルギー密度を測定した。

20

【0179】

比較例1の電池の初回放電エネルギー密度は、 1060 mWh/g であった。

【0180】

正極に対する電流密度を 0.05 mA/cm^2 に設定し、 5.2 V の電圧に達するまで、比較例2の電池を充電した。

【0181】

その後、放電終止電圧を 2.5 V に設定し、 0.05 mA/cm^2 の電流密度で、比較例2の電池を放電させた。

30

【0182】

比較例2の電池の初回放電エネルギー密度は、 990 mWh/g であった。

【0183】

また、実施例1と同様にして、実施例2～5のコイン型電池のエネルギー密度を測定した。

【0184】

以上の結果が、表1に示される。

【0185】

【表1】

サンプル	前駆体	組成	空間群	エネルギー密度 mWh/g
実施例1	$\text{LiF-NaF-Li}_2\text{O-Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_2\text{F}$	FM3-M	1080
実施例2	$\text{LiF-NaF-Li}_2\text{O-Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_{1.95}\text{Na}_{0.05}\text{MnO}_2\text{F}$	FM3-M	1075
実施例3	$\text{LiF-NaF-Li}_2\text{O-Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_{1.99}\text{Na}_{0.01}\text{MnO}_2\text{F}$	FM3-M	1066
実施例4	$\text{LiF-NaF-Li}_2\text{O-Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_2\text{F}$	FM3-M	1065
実施例5	$\text{LiF-KF-Li}_2\text{O-Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_{1.85}\text{K}_{0.05}\text{MnO}_2\text{F}$	FM3-M	1066
実施例6	LiF-NaF-LiCoO_2	$\text{Li}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{CoO}_2\text{F}$	FM3-M	1004
比較例1	$\text{LiF-Li}_2\text{O-Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	FM3-M	1060
比較例2	LiF-LiCoO_2	$\text{Li}_2\text{CoO}_2\text{F}$	FM3-M	990

【0186】

表1に示されるように、実施例1～5の電池は、1065～1080mWh/gの初回放電容量を有する。

【0187】

すなわち、実施例1～5の電池のエネルギー密度は、比較例1の電池のエネルギー密度よりも、大きい。

【0188】

この理由としては、実施例1～5では、イオン半径の大きいアルカリ金属を結晶構造内に含むことによって、格子が歪み、Li拡散性が向上したため、エネルギー密度が大きくなつたことが考えられる。

【0189】

また、表1に示されるように、実施例2の電池のエネルギー密度は、実施例1の電池のエネルギー密度よりも、小さい。

【0190】

この理由としては、実施例2では、Na固溶量が少ないため、格子の歪みが少なくなり、Liの拡散性が低下し、初回エネルギー密度が小さくなつたことが考えられる。

【0191】

また、表1に示されるように、実施例3の電池のエネルギー密度は、実施例1の電池の初回放電容量よりも、小さい。

【0192】

この理由としては、実施例3では、Na固溶量が少ないため、Na固溶による格子歪み形成の影響が少なくなり、エネルギー密度が小さくなつたことが考えられる。

【0193】

また、表1に示されるように、実施例4の電池のエネルギー密度は、実施例1の電池の初回放電容量よりも、小さい。

【0194】

この理由としては、実施例4では、Na固溶量が多いため、Li拡散が阻害され、また、反応に関与するLi量が減少したため、エネルギー密度が小さくなつたことが考えられる。

【0195】

また、表1に示されるように、実施例5の電池のエネルギー密度は、実施例1の電池のエネルギー密度よりも、小さい。

【0196】

この理由としては、実施例5では、イオン半径の大きなKを固溶させたことにより、Kの第一近傍の酸素-酸素間距離が長くなり、歪みを緩和するために、第二近傍の酸素-酸

素間距離が短くなることで、Liの拡散性が低下し、エネルギー密度が小さくなつたことが考えられる。

【0197】

また、表1に示されるように、実施例6のエネルギー密度は、比較例2の電池のエネルギー密度よりも、大きい。

【0198】

この理由としては、実施例1の場合と同様で、イオン半径の大きなアルカリ金属を固溶させることにより、格子に歪みを形成し、Li拡散性が向上し、エネルギー密度が大きくなつたと考えられる。

【0199】

このように、Meがいずれの上述の元素または上述の元素を含む固溶体からなる場合においても、アルカリ金属を添加することにより、高エネルギー密度化することができると考えられる。

【0200】

なお、表1に示されるように、組成式(1)におけるyが0の場合(例えば、y=0である比較例1)には、Na固溶による歪み形成の効果がない。この結果、エネルギー密度は減少した。

【0201】

また、表1に示されるように、yの値が0.1よりも大きい場合(例えば、y=0.2である実施例4)、NaがLiの拡散を阻害すること、および反応に関与するLi量が少なくなったことで、エネルギー密度が減少した。

【0202】

以上の結果から、 $0 < y < 0.1$ を満たすことで、エネルギー密度をより高めることができることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0203】

本開示の正極活物質は、二次電池などの電池の正極活物質として、好適に利用されうる。

【符号の説明】

【0204】

10 電池

11 ケース

12 正極集電体

13 正極活物質層

14 セパレータ

15 封口板

16 負極集電体

17 負極活物質層

18 ガスケット

21 正極

22 負極

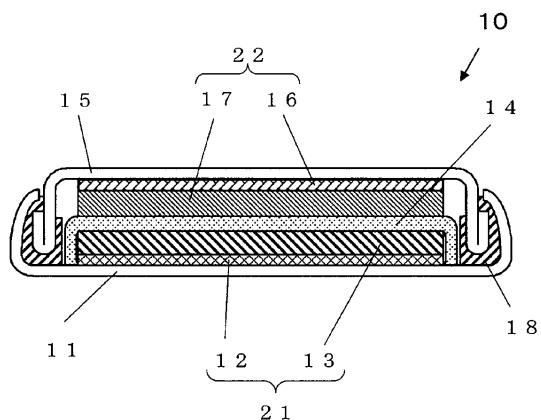
10

20

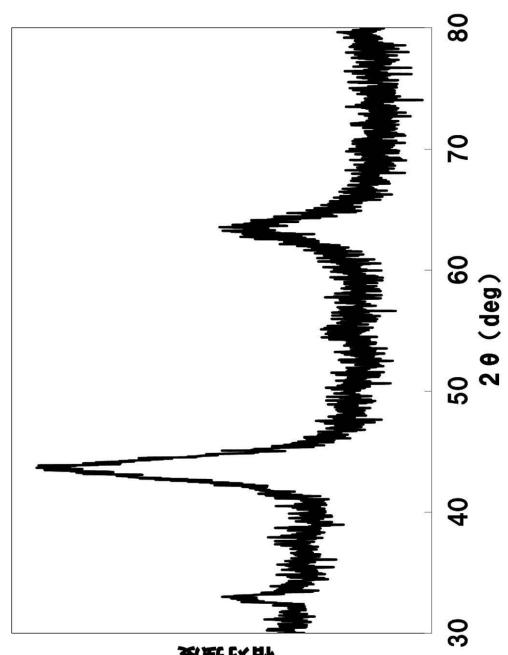
30

40

【図1】



【図2】



相対強度

フロントページの続き

(74)代理人 100184985
弁理士 田中 悠
(74)代理人 100202197
弁理士 村瀬 成康
(72)発明者 夏井 竜一
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(72)発明者 名倉 健祐
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 増山 淳子

(56)参考文献 特開2015-128023 (JP, A)
特開2001-291518 (JP, A)
特開2009-064707 (JP, A)
特開2013-037950 (JP, A)
国際公開第2014/156153 (WO, A1)
欧州特許出願公開第02921455 (EP, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/505
H01M 4/525
H01M 10/052
H01M 10/0566
JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)