

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5217372号
(P5217372)

(45) 発行日 平成25年6月19日 (2013. 6. 19)

(24) 登録日 平成25年3月15日 (2013. 3. 15)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/525 (2010. 01)

H O 1 M 4/525

H O 1 M 4/505 (2010. 01)

H O 1 M 4/505

C O 1 G 53/00 (2006. 01)

C O 1 G 53/00

A

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2007-293777 (P2007-293777)
 (22) 出願日 平成19年11月12日 (2007. 11. 12)
 (65) 公開番号 特開2009-123400 (P2009-123400A)
 (43) 公開日 平成21年6月4日 (2009. 6. 4)
 審査請求日 平成22年10月20日 (2010. 10. 20)

(73) 特許権者 507151526
 株式会社 G S ユアサ
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1 番地
 (72) 発明者 遠藤 大輔
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1 番地 株式会社ジーエス・ユアサコーポ
 レーション 内
 (72) 発明者 安富 実希
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1 番地 株式会社ジーエス・ユアサコーポ
 レーション 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用活物質及びリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- NaFeO_2 型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物の固溶体を含むリチウム二次電池用活物質であって、前記固溶体が含有するリチウム元素及び遷移金属元素の組成比が、関係式 $\text{Li}_{1+x/3}\text{Co}_{1-x-y}\text{Ni}_y/2\text{Mn}_{2x/3+y/2}$ ($\frac{x+y}{2} < 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、且つ、 $1/3 < x$) を満たすことを特徴とするリチウム二次電池用活物質。

【請求項 2】

前記 x の値が $0.45 \leq x$ である請求項 1 記載のリチウム二次電池用活物質。

【請求項 3】

前記 x の値が $x \leq 0.6$ である請求項 1 又は 2 記載のリチウム二次電池用活物質。

【請求項 4】

正極が請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用活物質を含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用活物質及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、リチウム二次電池の正極材料としては、主に LiCoO_2 が用いられている。しかし、 LiCoO_2 は安定した可逆容量としては $120 - 130 \text{ mAh/g}$ 程度しかなく、充電状態における熱的安定性にも乏しいものであった。そこで、 LiCoO_2 を他の化合物と固溶体を形成させることで可逆容量や熱的安定性を向上させた正極材料が知られている。

【0003】

即ち、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMnO_2 をそれぞれ3つの成分として配置した三元系状態図上に示される NaFeO_2 型結晶構造を有する固溶体である $\text{Li}[\text{Co}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 < x < 1/2$) が2001年に発表された。このうち、例えば、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ や $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ は、 $150 \sim 180 \text{ mAh/g}$ 程度の可逆容量を示し、充電状態における電解液との熱的反応も LiCoO_2 に比べて穏やかなものである。しかし、可逆容量がさらに大きい正極活物質が求められていた。

10

【0004】

特許文献1～4においては $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ に Fe を添加した化合物が開示されている。特許文献5～8においては、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ に Fe 、 Ni を添加した化合物が開示されている。

【0005】

しかしながら、特許文献1～8においては、安価な鉄を原料として用いているものの、得られた活物質の電極特性は従来系と比較して分極も大きく、可逆容量にも優位性は認められないものであった。

20

【0006】

特許文献9～10においては、 $\text{LiNiO}_2 - \text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 系の固溶体が開示されている。

【0007】

しかしながら、特許文献9、10においては、活物質の Ni の電子状態は Ni^{3+} であることから、大気中で合成することが困難であり、酸素中で合成する必要があるという問題点がある。このように、工業上の取り扱い易さからも Ni は Ni^{2+} の状態で存在することが望まれるところであり、また、この活物質では、 $\text{Ni}^{3+} - \text{Ni}^{4+}$ の1電子反応しか利用できないので、可逆容量の向上は望めない。

30

【0008】

特許文献11～12においては、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2 - \text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 系の固溶体等が開示されている。

【0009】

しかしながら、特許文献11、12に記載の固溶体の可逆容量は、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 単独の場合に比べて向上するどころか、逆に劣るものであった。

【0010】

特許文献13～14においては、 LiMeO_2 ($\text{Me} : \text{Co}, \text{Ni}$) の粒子表面に $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ を存在させる技術が開示されている。

【0011】

しかしながら、上記した特許文献1～14に開示された技術や、次に述べる特許文献15～18に開示された技術は、いずれも、本発明の課題である高容量化に結びつくものではなかった。

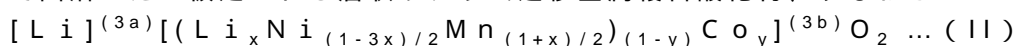
40

【0012】

特許文献15、16には、「本発明では層状構造を有する

- ・ $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ の割合が $(1 - 3x)(1 - y)$ 、
- ・ $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ の割合が $3x(1 - y)$ 、
- ・ LiCoO_2 の割合が y

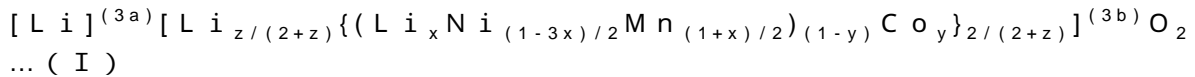
で固溶したと仮定される層状リチウム遷移金属複合酸化物、すなわち



50

を基本構造に持つ。

ここで、(3a)、(3b)はそれぞれ層状R(-3)m構造中の異なる金属サイトを表す。」「ただし、本発明の重要な点は、さらに(II)式の組成に対してLiをzモルだけ過剰に加え、固溶させたものであり、



(ただし、 $0 < x < 0.15$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0.02(1-y)(1-3x) < z < 0.15(1-y)(1-3x)$ 、また、(3a)、(3b)はそれぞれ層状R(-3)m構造中の異なる金属サイトを表す。)

で表されることを特徴とする。」「(段落0018~0019)等と記載されているように、基本構造として $Li[Ni_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ と $Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ と $LiCoO_2$ との固溶体を採用する考え方については記載があるものの、比較例を参照しても、該固溶体とすることで自然に導かれるLi量を超えて過剰に固溶させたものについて具体的に示されているにすぎず、該固溶体とすることで自然に導かれるLi量からLi量を意識的に過剰としない場合であって、3成分の比率を特定のものとすることで可逆容量を向上できることについては記載がない。

【0013】

特許文献17には、請求項1に、「 $Li[Ni_{(x-y)}Li_{(1/3-2x/3)}Mn_{(2/3-x/3-y)}Co_{2y}]O_2$ ($0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 1/6$ 、 $x > y$)」なる組成式が記載されている。

【0014】

特許文献17の請求項1に記載された組成式は、上位概念としては本発明が特徴とする組成範囲と一部重複する部分もあるものの、特許文献17には、 $Li[Ni_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ と $Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ と $LiCoO_2$ との固溶体を採用する後術思想を示唆する記載は皆無であり、上記組成式は、 $Li[Ni_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ と $Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ と $LiCoO_2$ との固溶体とした場合の組成以外の組成範囲を広く含むものである。

【0015】

特許文献18には、請求項2に、「 $Li[Ni_{(x-y)}Li_{(1/3-2x/3)}Mn_{(2/3-x/3-y)}Co_{2y}]O_2$ (ただし、 x は0より大きく0.5以下であり、 y は0以上1/6以下であり、 $x > y$ である。)」なる組成式が記載されている。

【0016】

特許文献18の請求項1に記載された組成式は、上位概念としては本発明が特徴とする組成範囲と一部重複する部分もあるものの、実施例の欄には、「組成式 $Li[Ni_{0.5}Mn_{0.5}]O_2$ により表わされる化合物」や「組成式 $Li[Ni_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}]O_2$ により表わされる化合物」が具体的に記載されているだけであり、これらは完全に本発明が特徴とする組成範囲外のものである。また、特許文献18には、 $Li[Ni_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ と $Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ と $LiCoO_2$ との固溶体を採用する考え方については記載がない。

【特許文献1】特開2002-068748号公報

【特許文献2】特開2002-121026号公報

【特許文献3】特許第03500424号公報

【特許文献4】特開2005-089279号公報

【特許文献5】特開2006-036620号公報

【特許文献6】特開2003-048718号公報

【特許文献7】特開2006-036621号公報

【特許文献8】特許第03940788号公報

【特許文献9】特開平09-055211号公報

【特許文献10】特許第03539518号公報

【特許文献11】特開2004-158443号公報

【特許文献12】特許第03946687号公報

【特許文献13】特開平08-171935号公報
【特許文献14】特許第03258841号公報
【特許文献15】特開2006-253119号公報
【特許文献16】特開2007-220475号公報
【特許文献17】特開2004-006267号公報
【特許文献18】特開2004-152753号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであって、容量の大きなリチウム二次電池とすることのできるリチウム二次電池用活物質を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0018】

そこで本発明者らは、上記課題を解決するため、新たな技術思想に基づく相図を検討し、新たな高容量正極活物質の開発を試みた。以下、本発明について、技術思想を交えて説明する。

【0019】

公知の LiMnO_2 を正極として用いた場合、充放電の過程で $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ の酸化還元反応に起因するヤーンテラー歪みが観察されることにより、安定した可逆性を得ることができない。

20

【0020】

また、先に述べた従来の LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMnO_2 をそれぞれ3つの成分として配置した三元系状態図上に示される $-\text{NaFeO}_2$ 型結晶構造を有する固溶体である $\text{Li}[\text{Co}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 < x < 1/2$) は、合成されたときの遷移金属元素の価数は、基本的に、Co, Ni, Mnとも3価であり、充放電に伴って、CoやNiのみならず、Mnの価数もまたやはり変動する。ただ、NiとMnが同比率に存在する場合に限り、 Ni^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Co^{3+} の電子状態を取ることが経験的に可能であり、この場合に限り、この材料に対して電気化学的な酸化還元（リチウムの挿入脱離）を行ってもMnの価数が4価に固定される（なお、このとき、電気化学的酸化に伴ってNiの価数は2価から3価、さらには4価まで変化し、Coの価数は3価から4価まで変化する。）ため、良好な可逆特性を得ることができるものであると考えられている。ここで、前記NiとMnが同比率に存在する場合とは、図2に示したように、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMnO_2 をそれぞれ3つの成分として配置した三元系状態図で示した直線上の点に相当する。しかし、この直線を外れると、 Ni^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Co^{3+} の電子状態を取ることができなくなり、可逆容量およびサイクル安定性が優れない結果となってしまう。

30

【0021】

これまで、 Li^{+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{4+} からなると考えられる酸化物としては、これまでも、例えば上記した特許文献15～18において一部検討がなされている。

【0022】

40

しかし、上記したように、特許文献15～18の記載を参照しても、従来の正極活物質を上回る安定した可逆容量を得るまでには至っていない。なお、特許文献15～17においてはLi, Co, Ni, Mnのそれぞれの出発試料からの固相合成をとっており、特許文献18においてはホウ素酸化物を添加することによる固相合成をとっている。

【0023】

そこで、 Mn^{4+} を含む化合物を用いて、他の化合物と固溶させる状態図を描くことで、固溶させた化合物に含まれる遷移金属元素にレドックスを担わせることで安定した大きな可逆容量を得る手段が考えられる。

【0024】

Li⁺およびMn⁴⁺を含む代表的な層状構造として、単斜晶 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_2$

50

$_{/3}]O_2$ がある。しかし、この化合物は単体として用いるとほとんど充放電容量を得ることができないことが知られている。これは通常の有機電解液の安定領域において Mn^{4+} 、 Mn^{5+} の酸化還元反応が見られないためであると推察される。そこで、 $Li[Co_{1-2x}Ni_xMn_x]O_2$ ($0 < x < 1/2$)系と同様の発想で、この Mn が4価で形成される $Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ を他の化合物と固溶体を形成させることで新しい化合物の検討をおこなった。 $Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ をベースとした種々の化合物がこれまでに検討されていることについては、上記特許文献1～14に開示されるとおりである。

【0025】

本発明者らは、この二元系に $LiCoO_2$ を含めた $LiCoO_2 - LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2 - Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ の三元系固溶体を志向した。 $LiCoO_2$ は初期の充放電効率も高く、優れた高率充放電特性を有しているため、この特徴をいかすことを考えた。この三角相図は図1のように表され、このマトリックス上にある全ての化合物は Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{4+} として存在するものとなる。つまりは、さきほどの $LiCoO_2 - LiNiO_2 - LiMnO_2$ 系においては、 Ni と Mn が同比率で存在するライン上でのみ Ni^{2+} 、 Mn^{4+} を示す優れた電池活物質が得られるものであるのに対し、 $LiCoO_2 - LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2 - Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ の三元系では系内のすべての点においてその可能性を有しているものである。

【0026】

上記した技術思想に基づき、本発明に係る固溶体は、 $x\{Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2\} \cdot y\{LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2\} \cdot (1-x-y)\{LiCoO_2\}$ と表記することができる。これを变形して、 $Li_{1+x/3}Co_{1-x-y}Ni_{y/2}Mn_{2x/3+y/2}O_2$ なる式を導くことができる。ここで、定義から、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $x+y < 1$ である。

【0027】

本発明者らは、前記固溶体において、 $1/3 < x$ であるときに、特に、従来の正極活物質を大きく上回る可逆容量を示し、同時にサイクル安定性にも優れているものとできることを見出した。

【0028】

これらの組成式から解るように、本発明が特徴とする活物質組成は、従来の活物質に比べて Li の含有比率が高いことが特徴の一つであり、この点のみを取り上げて考えても、本発明の活物質組成は、従来技術を説明した図2の状態図上にプロットして表すことができないものである。

【0029】

ここで、一般に、 $LiCoO_2$ 型リチウム遷移金属複合酸化物における酸素原子の係数は、元素組成や合成条件によって2前後で変動しうるものである。組成式における酸素原子の係数は、本発明を特定するにおいて関連のある事項ではない。

【0030】

ここに、本発明は、 $-NaFeO_2$ 型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物の固溶体を含むリチウム二次電池用活物質であって、前記固溶体が含有するリチウム元素及び遷移金属元素の組成比が、関係式 $Li_{1+x/3}Co_{1-x-y}Ni_{y/2}Mn_{2x/3+y/2}$ ($x+y < 1$ 、 $0 < y < 0.4$ 、且つ、 $1/3 < x$)を満たすことを特徴とするリチウム二次電池用活物質である。

【0031】

また、本発明は、このリチウム二次電池用活物質を含むリチウム二次電池である。

【0032】

ここで、例えば $LiCoO_2$ 粉末と $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ 粉末と $Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ 粉末との単なる混合物は、本発明のリチウム二次電池用活物質が含有する前記「固溶体」には含まれないものであることについてはいうまでもない。このような単なる混合物であれば、エックス線回折測定を行った場合に観察される各粉末に対応す

10

20

30

40

50

るピーク位置がそれぞれ異なるため、1本のピークが2本又は3本にスプリットすることとなるので、1本のピークがスプリットしていないことをもって固溶体であることを確認できる。

【0033】

本発明の活物質を製造するには、焼成前の前駆体が含有する金属元素の比率が関係式 $Li_{1+x/3}Co_{1-x-y}Ni_yMn_{2x/3+y/2}$ ($x+y < 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、且つ、 $1/3 < x$) を満たすように調整することで達成できる。

【発明の効果】

【0034】

本発明の活物質を正極活物質として用いることで、高容量のリチウム二次電池用活物質を提供することができる。また、それを用いた高容量のリチウム二次電池を提供することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

本発明の活物質を製造する方法については、限定されるものではないが、基本的に、活物質を構成する金属元素(Li, Mn, Co, Ni)を目的とする活物質の組成通りに含有する原料を調整し、これを焼成することによって得ることができる。但し、Li原料の量については、焼成中にLi原料の一部が消失することを見込んで、2%程度過剰に仕込むことが好ましい。

【0036】

20

本発明の正極活物質を合成するにあたっては、製造方法は特に限定されるものではない。現実的には、Li化合物、Mn化合物、Ni化合物及びCo化合物を粉碎・混合し、熱的に分解混合させる方法、沈殿反応させる方法、または加水分解させる方法によって好適に作製することが可能である。なかでも、MnとNiとCoとの複合沈殿化合物(以下「共沈水酸化物前駆体」ともいう)とLi化合物とを原料とし、それらを混合・熱処理する方法が均一な複合酸化物を作製する上で好ましい。

【0037】

前記共沈水酸化物前駆体の作製は、MnとNiとCoとが均一に混合された化合物であることが好ましい。この条件を満たす製法であれば特に限定されないが、本発明に係る元素の構成範囲では、Liの脱離・挿入による結晶構造の安定性が高いことが要求されるため、「Mn、NiおよびCoの酸性水溶液を水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液で沈澱させる共沈製法」を採用してもよく、この方法によりとりわけ高い電池性能を示す正極活物質を作製することができる。

30

【0038】

前記共沈水酸化物前駆体の原料は、Mn化合物としては酸化マンガン、炭酸マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン等を、Ni化合物としては、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル等を、Co化合物としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト等を一例として挙げるができる。

【0039】

前記共沈水酸化物前駆体の作製に用いる原料としては、アルカリ水溶液と沈殿反応を形成するものであればどのような形態のものでも使用することができるが、好ましくは溶解度の高い金属塩を用いるとよい。

40

【0040】

本発明における活物質は前記共沈水酸化物前駆体とLi化合物とを混合した後、熱処理することで好適に作製することができる。Li化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウムを用いることで好適に製造することができる。

【0041】

前記熱処理は、700 以上1200 以下の範囲において好適に製造することができる。前記熱処理温度が700 を下回ると、固相反応が進行せず、また1200 より高いと固相反応が過度に進行する結果、極度に焼結化が進行するので好ましくない。従って

50

、好ましくは700から1200、より好ましくは900から1100であれば高い特性を発揮することができる。

【0042】

本発明に係るリチウム二次電池（以下、単に“電池”ともいう）は、本発明の正極活物質を含有する正極と、負極と、非水電解質とを有し、一般的には、正極と負極との間に、セパレータが設けられる。

【0043】

非水電解質は、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。非水電解質に用いる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフランまたはその誘導体；1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,4-ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソランまたはその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトンまたはその誘導体等の単独またはそれら2種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0044】

非水電解質に用いる電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 KClO_4 、 KSCN 等のリチウム（Li）、ナトリウム（Na）またはカリウム（K）の1種を含む無機イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。

【0045】

さらに、 LiBF_4 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のようなパーフルオロアルキル基を有するリチウム塩とを混合して用いることにより、さらに電解質の粘度を下げるできるので、低温特性をさらに高めることができ、また、自己放電を抑制することができ、より望ましい。

【0046】

また、常温溶融塩を用いてもよい。

【0047】

非水電解質における電解質塩の濃度としては、高い電池特性を有する非水電解質電池を確実に得るために、 $0.1\text{mol/l} \sim 5\text{mol/l}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $0.5\text{mol/l} \sim 2.5\text{mol/l}$ である。

【0048】

負極材料としては、リチウムイオンを析出あるいは吸蔵することのできる形態のものであればどれを選択してもよい。例えば、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ に代表されるスピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウム等のチタン系材料、SiやSb、Sn系などの合金系材料リチウム金属、リチウム合金（リチウム-シリコン、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金）、リチウム複合酸化物（リチウム-チタン）、酸化珪素の他、リチウムを吸蔵・放出可能な合金、炭素材料（例えばグラファイト）

10

20

30

40

50

ト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等)等が挙げられる。

【0049】

正極活物質の粉体および負極材料の粉体は、平均粒子サイズ100 μm以下であることが望ましい。特に、正極活物質の粉体は、非水電解質電池の高出力特性を向上する目的で10 μm以下であることが望ましい。粉体を所定の形状で得るためには粉碎機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉碎時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉碎を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

10

【0050】

以上、正極及び負極の主要構成成分である正極活物質及び負極材料について詳述したが、前記正極及び負極には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。

【0051】

導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等)、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属(銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等)粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種またはそれらの混合物として含ませることができる。

20

【0052】

これらの中で、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して0.1重量%~50重量%が好ましく、特に0.5重量%~30重量%が好ましい。特にアセチレンブラックを0.1~0.5 μmの超微粒子に粉碎して用いると必要炭素量を削減できるため望ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、撹かい機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

【0053】

前記結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム(SBR)、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを1種または2種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1~50重量%が好ましく、特に2~30重量%が好ましい。

30

【0054】

前記増粘剤としては、通常、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の多糖類等を1種または2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する増粘剤は、例えばメチル化する等してその官能基を失活させておくことが望ましい。増粘剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して0.5~10重量%が好ましく、特に1~2重量%が好ましい。

40

【0055】

フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極または負極の総重量に対して添加量は30重量%以下が好ましい。

【0056】

正極及び負極は、前記主要構成成分(正極においては正極活物質、負極においては負極材料)、およびその他の材料を混練し合剤とし、N-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒に混合させた後、得られた混合液を下記に詳述する集電体の上に塗布し、または

50

圧着して50 ～ 250 程度の温度で、2時間程度加熱処理することにより好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリケーターロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータ等の手段を用いて任意の厚さ及び任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

【0057】

非水電解質電池用セパレータとしては、優れた高率放電性能を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

10

【0058】

非水電解質電池用セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。

20

【0059】

また、非水電解質電池用セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。

【0060】

本発明の非水電解質を上記のようにゲル状態で用いると、漏液を防止する効果がある点で好ましい。

【0061】

さらに、非水電解質電池用セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、電解質の保液性が向上するため望ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 μm 以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に電解質を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

30

【0062】

前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。該モノマーは、ラジカル開始剤を併用して加熱や紫外線(UV)を用いたり、電子線(EB)等の活性光線等を用いて架橋反応を行わせることが可能である。

40

【0063】

非水電解質電池(例えばリチウム二次電池等)の構成については特に限定されるものではなく、正極、負極及びロール状のセパレータを有する円筒型電池、角型電池、扁平型電池等が一例として挙げられる。

【実施例】

【0064】

表1に、実施例及び比較例に係るリチウム二次電池の正極に用いた活物質の組成を示す。ここで、実施例1～8の組成は、請求項1又は2に記載した関係式を満たすものであり、比較例1～11は、請求項1又は2に記載した関係式を満たさないものである。また、

50

これらの実施例及び比較例の組成について、図1上にプロットして示した。ここで、黒丸印は実施例に対応し、三角印は比較例に対応する。但し、比較例5～8については、図1上にプロットすることが不可能な組成であるため、示していない。

【0065】

(実施例1)

反応槽に水を0.5リットル入れた。さらに $\text{pH} = 11.5 \pm 0.1$ となるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。パドルタイプの攪拌羽根を備えた攪拌機を用いて300rpmの回転速度で攪拌し、外部ヒーターにより反応槽内溶液温度を50に保った。別途、Co、Ni及びMnの各元素が0.17:0.25:0.45の比率で含有するように、硫酸マンガン・5水和物と硫酸ニッケル6水和物と硫酸コバルト7水和物が溶解している原料溶液を調整した。前記原料溶液を約3ml/分の流量で前記反応槽に連続的に滴下した。また、上記pHを維持するよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を断続的に投入した。また、前記反応槽内の溶液温度が50と一定になるよう断続的にヒーターで制御した。原料溶液全量の滴下後、攪拌及びヒーター加熱を停止して一晩静置した。次いで、沈殿物のスラリーを採取した。採取したスラリーを水洗、ろ過し、110で一晩乾燥させ、共沈水酸化物前駆体の乾燥粉末を得た。

【0066】

この共沈水酸化物のキャラクタリゼーションを行ったところ、エックス線回折測定により、 -Ni(OH)_2 型の単相をとるものであることがわかった。また、EPMA測定により、Co、Ni、Mnは均一に分布するものであることを確認した。

【0067】

水酸化リチウム一水塩粉末を、遷移金属(Ni + Mn + Co)に対するLi量が表1の実施例1の組成式を満たすように秤量し、混合した。これを圧粉成型してペレットを作製し、電気炉を用いて、エアポンプによる空気流通下、200/時間の昇温速度で1000まで昇温し、1000の温度を10時間保持した後、自然冷却した。次いで、乳鉢を用いて粒径を揃える程度に粉碎した。

【0068】

得られた活物質の結晶構造は、Cu(K α)管球を用いた粉末エックス線回折測定の結果、 LiCoO_2 型の六方晶構造が主相として確認されると共に、一部 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 型の単斜晶のみに特有の回折ピークが20～30°付近に観察された。また、遷移金属元素の価数評価としてEXAFS測定をおこなった。XANES領域のスペクトルを解析したところ、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{4+} の電子状態をとることを確認した。XANES測定結果を図4に示す。

【0069】

(実施例2～6、参考例1、2)

共沈水酸化物前駆体が含有する遷移金属元素の組成及び水酸化リチウムの混合量について、表1に実施例2～6及び参考例1、2に示す組成式に沿って変更した他は、実施例1と同様にして、本発明に係る活物質を合成した。

【0070】

エックス線回折測定の結果、実施例1と同様に、 LiCoO_2 型の六方晶構造が主相として確認されると共に、一部 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 型の単斜晶の回折ピークが20～30°付近に観察された。実施例1～6及び参考例1、2のエックス線回折図は同様であったので、代表して実施例1の場合について図3(a)に示す。

【0071】

(比較例1～6、比較例8～15)

共沈水酸化物前駆体が含有する遷移金属元素の組成及び水酸化リチウムの混合量について、表1に比較例1～6、比較例8～15に示す組成式に沿って変更した他は、実施例1と同様にして、本発明に係る活物質を合成した。ここで、比較例5と比較例6は、後述する試験条件が異なるだけであり、活物質としては同一である。

【0072】

エックス線回折測定の結果、 LiCoO_2 型の六方晶構造のみが確認され、エックス線回折図上において最大強度のピーク高さをフルスケールとした限りでは、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 型の単斜晶の回折ピークは観察されなかった。これらのエックス線回折図は同様であったので、代表して比較例3の場合について図3(b)に示す。

【0073】

(比較例7)

共沈水酸化物前駆体粉末に代えて、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 及び MnOOH のそれぞれの粉末を元素比が $\text{Li}:\text{Co}:\text{Ni}:\text{Co}=1:0.33:0.33:0.33$ となるように混合して得た粉末を用いたことを除いては、実施例1と同様に、比較例7に係る活物質を合成した。得られたエックス線回折図は、比較例1、6と区別が付かないものであった。しかしながら、EPM A観察の結果、 Co 、 Ni 、 Mn は均一に分布しているものではなかった。

【0074】

(リチウム二次電池の作製及び評価)

実施例1～6と参考例1、2及び比較例1～15のそれぞれの活物質をリチウム二次電池用正極活物質として用いて以下の手順でリチウム二次電池を作製し、電池特性を評価した。

【0075】

活物質、アセチレンブラック(AB)及びポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量比90:5:5の割合で混合し、分散媒としてN-メチルピロリドンを加えて混練分散し、塗布液を調製した。なお、PVdFは固形分が溶解分散された液を用い、固形重量換算した。該塗布液を厚さ20 μm のアルミニウム箔集電体に塗布し、正極板を作製した。なお、全ての電池において同様の試験条件となるよう電極重量、厚みは統一した。

【0076】

対極には、正極の単独挙動を観察する目的のため、リチウム金属を負極とした。リチウム金属はニッケル箔集電体に密着させた。ただし、リチウム二次電池の容量が十分正極規制となるよう調製した。

【0077】

電解液には LiPF_6 をEC/EMC/DMCが体積比6:7:7である混合溶媒に濃度が1mol/lとなるよう溶解させたものを用いた。セパレータにはポリアクリレートで表面改質して電解質の保持性を向上させたポリプロピレン製の微孔膜を用いた。また、ニッケル板にリチウム金属箔をはりつけたものを参照極として用いた。外装体には、ポリエチレンテレフタレート(15 μm)/アルミニウム箔(50 μm)/金属接着性ポリプロピレンフィルム(50 μm)からなる金属樹脂複合フィルムを用い、正極端子、負極端子および参照極端子の開放端部が外部露出するように電極を収納し、前記金属樹脂複合フィルムの内面同士が向かい合った融着代を注液孔となる部分を除いて気密封止した。

【0078】

上記のようにして作製されたリチウム二次電池は、20の下、5サイクルの初期充放電工程に供した。初期充放電条件は、負極に対する正極電位をモニターし、0.1ItAの電流値で4.5Vまで充電(酸化)し、続いて同電流値で2.0Vまで放電(還元)させた。全てのサイクルにおいて充電、放電の間には30分間の休止時間を設定した。

【0079】

続いてサイクル安定性を見極めるため、充放電サイクル試験を行った。充電電圧をそれぞれ表1に記載した通りに設定し、その他は初期充放電工程と同様の条件で、試験は負極に対する正極電位をモニターした。充放電時の電流は0.1ItAに統一した。ただし、充電もしくは放電が終わった後には30分間休止し、開回路電位に回復した後に0.1ItAの電流値で充電し、さらに30分間休止した後放電する、という繰り返し過程を経た。

【0080】

10

20

30

40

【 表 1 】

	$\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ (x)	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (y)	LiCoO_2 (1-x-y)	組成	充電電圧 (V vs. Li/Li+)	放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
実施例1	0.5	0.25	0.25	$\text{Li}[\text{Li}_{0.17}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.45}]\text{O}_2$	4.3	209	~100
実施例2	0.45	0.2	0.35	$\text{Li}[\text{Li}_{0.15}\text{Co}_{0.55}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$	4.3	203	~100
実施例3	0.45	0.4	0.15	$\text{Li}[\text{Li}_{0.15}\text{Co}_{0.35}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$	4.3	205	~100
参考例1	0.45	0.5	0.05	$\text{Li}[\text{Li}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$	4.3	205	~100
実施例4	0.6	0.1	0.3	$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.45}]\text{O}_2$	4.3	220	~100
実施例5	0.6	0.2	0.2	$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$	4.3	225	~100
実施例6	0.6	0.3	0.1	$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$	4.3	224	~100
参考例2	0.6	0.4	0	$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$	4.3	219	~100
比較例1	0.33	0.33	0.33	$\text{Li}[\text{Li}_{0.11}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.39}]\text{O}_2$	4.3	148	~100
比較例2	0.25	0.5	0.25	$\text{Li}[\text{Li}_{0.08}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.42}]\text{O}_2$	4.3	149	~100
比較例3	0.15	0.6	0.25	$\text{Li}[\text{Li}_{0.05}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$	4.3	148	~100
比較例4	0.3	0.4	0.3	$\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$	4.3	152	~100
比較例5				$\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (共沈法使用)	4.6	181	89
比較例6				$\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (共沈法使用)	4.3	149	98
比較例7				$\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (固相法使用)	4.5	120	80
比較例8				$\text{LiCo}_{3/10}\text{Ni}_{3/20}\text{Mn}_{11/20}\text{O}_2$	4.5	95	75
比較例9	0.15	0.2	0.65	$\text{Li}[\text{Li}_{0.05}\text{Co}_{0.65}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$	4.3	143	~100
比較例10	0.15	0.4	0.45	$\text{Li}[\text{Li}_{0.05}\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$	4.3	145	~100
比較例11	0.15	0.8	0.05	$\text{Li}[\text{Li}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$	4.3	145	~100
比較例12	0.3	0.2	0.5	$\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$	4.3	152	~100
比較例13	0.3	0.6	0.1	$\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$	4.3	154	~100
比較例14	0.3	0.7	0	$\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$	4.3	154	~100
比較例15	0.25	0.25	0.5	$\text{Li}[\text{Li}_{0.08}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.29}]\text{O}_2$	4.3	145	99

【 0 0 8 1 】

10

20

30

40

50

その結果、 $\text{Li}[\text{Co}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 < x < 1/2$) 系や高容量系の代表である LiNiO_2 系をも上回る可逆容量が得られた。

【0082】

実施例及び比較例の活物質を正極に用いた電池の充放電サイクル試験における5サイクル目の充放電曲線を代表して図5に示す。

【0083】

以上の結果より、 LiCoO_2 - $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ - $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ の三元系固溶体を志向して $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 比率が1/3以上となるような組成をとり、かつ金属イオンの分布が均一となるような試料作製を行うことで高容量かつ長寿命な正極活物質を作製することができた。

10

【図面の簡単な説明】

【0084】

【図1】本発明の技術思想及び技術範囲を示す図である。

【図2】従来技術の技術思想を示す図である。

【図3(a)】実施例に係る活物質のエクス線回折図である。

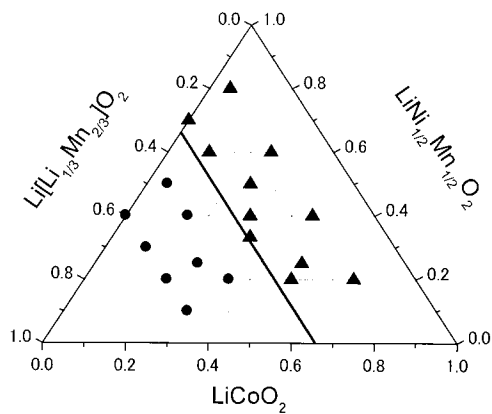
【図3(b)】比較例に係る活物質のエクス線回折図である。

【図4】実施例及び比較例に係る活物質のE X A F S測定結果を示す図である。

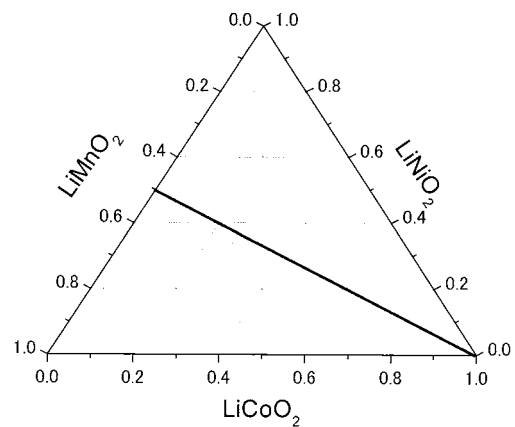
【図5】実施例及び比較例に係る活物質を正極に用いたリチウム二次電池の充放電挙動を示す図である。

20

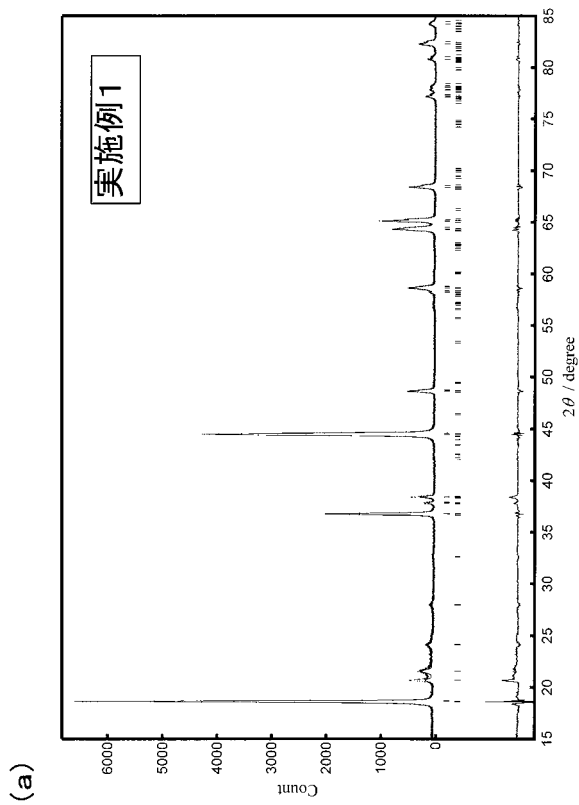
【図1】



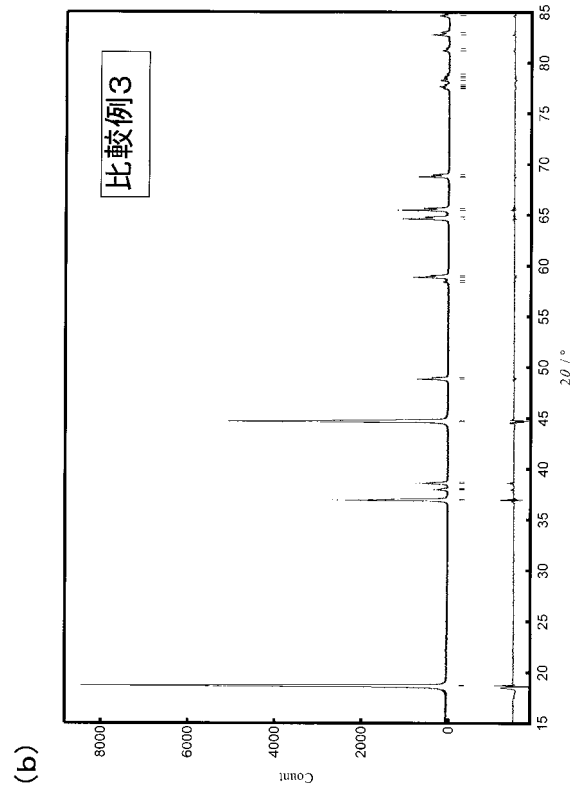
【図2】



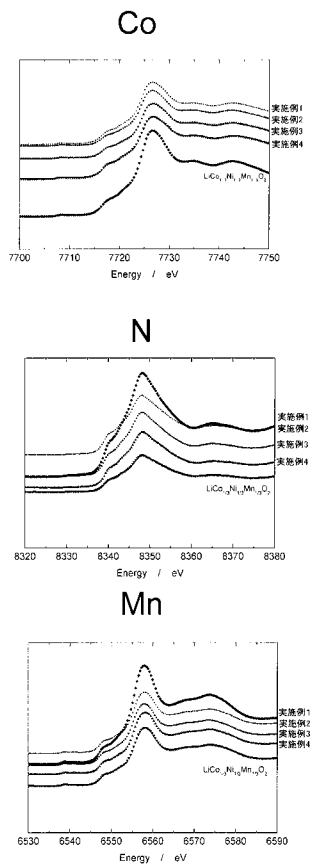
【図 3 (a)】



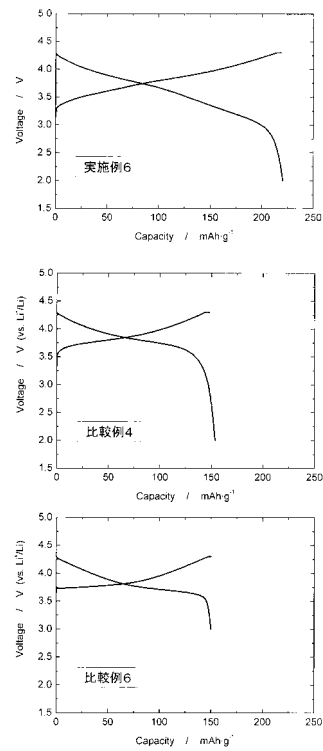
【図 3 (b)】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 片山 禎弘
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション
内
- (72)発明者 温田 敏之
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション
内

審査官 佐武 紀子

- (56)参考文献 特開2005-100947(JP,A)
特開2004-158443(JP,A)
特開2007-220630(JP,A)
特開2007-242581(JP,A)
特開2007-184145(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-62
H01M 10/05-0587