

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4965068号
(P4965068)

(45) 発行日 平成24年7月4日 (2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月6日 (2012.4.6)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 2
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 O 3
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2

請求項の数 14 外国語出願 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-295689 (P2004-295689)	(73) 特許権者 390040707
(22) 出願日 平成16年10月8日 (2004.10.8)	サフト
(65) 公開番号 特開2005-150093 (P2005-150093A)	S A F T
(43) 公開日 平成17年6月9日 (2005.6.9)	フランス国、9 3 1 7 0 ・ バニヨレ、リュ
審査請求日 平成19年8月3日 (2007.8.3)	・ サジ・カルノー、1 2
(31) 優先権主張番号 0311866	(74) 代理人 100080056
(32) 優先日 平成15年10月10日 (2003.10.10)	弁理士 西郷 義美
(33) 優先権主張国 フランス (FR)	(72) 発明者 クリスチヤン・ジョルデイ
前置審査	フランス国、3 3 4 4 0 ・ サン・ルイ・ド
	ウ・モンフェラン、リュ・デ・ローリエ、
	2 2
	(72) 発明者 クローデット・オードリー
	フランス国、3 3 5 2 0 ・ ブリュージュ、
	リュ・ルイ・フルランソー、1 2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学的リチウム蓄電池の正極用電気化学的活物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次式、

$$Li (M ^ 1 \quad (1 - a - b - c) \quad Li _ a \quad M ^ 2 \quad _ b \quad M ^ 3 \quad _ c) O _ 2$$

(ただし、

$$0 . 0 2 < a \leq 0 . 2 5、$$

$$0 \leq b < 0 . 3 0、$$

$$0 \leq c < 0 . 3 0、$$

$$(a + b + c) < 0 . 5 0、$$

M ³ は Al、B、および Ga から選択された少なくとも 1 種の元素、

M ² は Mg および Zn から選択された少なくとも 1 種の元素、

$$M ^ 1 = Ni (1 - x - y - z) \quad Co _ x \quad Mn _ y \quad M ^ 4 \quad _ z、$$

上式で、M ⁴ は、Fe、Cu、Ti、Zr、V、Ga、および Si から選択された少なくとも 1 種の元素であって、

$$0 \leq x < 0 . 7 0、$$

$$0 . 1 0 \leq y < 0 . 5 5、$$

$$0 \leq z < 0 . 3 0、$$

$$0 . 2 0 < (1 - x - y - z)、$$

$$b + c + z > 0)$$

を満たす単相酸化物であり、

その上、いかなる充電状態であっても、次の相関値：R

$$0.48 \leq R \leq 0.61$$

(ただし、

$R = (1 - a - b - c) * [3 - \{(n_{Li} / n_{MA}) + d_{ox}\} / (4 - 2b - 3c)] * (2 - b - 2c)$ であって、

n_{Li} はモルで表したリチウム含有量、

n_{MA} はモルで表した、Ni、Mn、Co、および M^4 の含有量の和、

d_{ox} は M^1 の全酸化度)

を同時に満たし、 $LiNiO_2$ 型の、ニッケルおよびリチウムの単相複合酸化物におけるニッケルの一部を置換して得られることを特徴とする電気化学的活物質。

10

【請求項2】

a、b、c、x、y、およびzが、以下の条件、

$$[3 - (3x + 4y + 4z) * (1 - a - b - c) - (a + 2b + 3c)] / [(1 - x - y - z) * (1 - a - b - c)] > 2$$

を満たすことを特徴とする請求項1に記載の電気化学的活物質。

【請求項3】

$0 < c$ であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の電気化学的活物質。

【請求項4】

M^4 がTiであり、かつ $0 < z < 0.20$ であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の電気化学的活物質。

20

【請求項5】

M^4 がSiであり、かつ $0 < z < 0.20$ であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の電気化学的活物質。

【請求項6】

M^2 がMgであり、かつ $0 < b < 0.20$ であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の電気化学的活物質。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1項に記載の前記電気化学的活物質を含有する活性層に埋め込まれた導電性支持体を備えたことを特徴とする電気化学的リチウム蓄電池用の正極。

【請求項8】

前記活性層が、さらに結合剤を含むことを特徴とする請求項7に記載の電気化学的リチウム蓄電池用の正極。

30

【請求項9】

前記活性層が、さらに導電性物質を含むことを特徴とする請求項7又は請求項8に記載の電気化学的リチウム蓄電池用の正極。

【請求項10】

請求項1～6のいずれか1項に記載の前記電気化学的活物質を含有する、少なくとも1つの電極を含むことを特徴とする電気化学的リチウム蓄電池。

【請求項11】

請求項7～9のいずれか1項に記載の正極を含むことを特徴とする電気化学的リチウム蓄電池。

40

【請求項12】

金属リチウムおよびその構造内にリチウムを挿入するのに適した物質から選択された活物質の負極をさらに含むことを特徴とする請求項10又は請求項11に記載の電気化学的リチウム蓄電池。

【請求項13】

前記構造内にリチウムを挿入することができる炭素含有物質を活物質とする、負極を含むことを特徴とする請求項12に記載の電気化学的電池。

【請求項14】

前記炭素含有物質が、黒鉛、コークス、カーボンブラックおよびガラス状炭素から選択

50

されることを特徴とする請求項 13 に記載の電気化学的電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学的リチウム蓄電池の正極用の電気化学的活物質に関する。当然、本発明は、かかる活物質を含有する正極およびかかる正極を含むリチウム電池にも関する。

【0002】

リチウムを含有する遷移金属酸化物は、リチウム電池に使用するのに適した負極活物質として知られており、特に LiNiO_2 は、許容しうるコストで、寿命が長く容量が大きいので、非常に有望に見える。高度に熱不安定性であり、使用者の安全性に対して大きな危険をもたらす負極活物質である LiNiO_2 の特性を改良するために、多くの研究が行われてきた。リチウムの挿入/脱離 (insertion/deinsertion) が行われる間、 LiNiO_2 の構造を安定化するために考えられた解決策の中では、ニッケルの一部をより反応性の低い他の元素で置換する方法が、最も頻繁に使用されてきた解決策である。

【0003】

たとえば、 LiNiO_2 を Al 、およびことによると、 Co および/または Mn で置換することに基づいた正極活物質が、欧州特許第 0,782,206 号で提案されている。しかし、この方法で得られる正極活物質は、非常に大きいとは云えない容量を有し、しかもその容量は Mn 含有量の上昇につれて大幅に減少する。

【0004】

欧州特許第 0,918,041 号には、高温サイクル中の安定性が改善された、正極活物質が記載されている。その活物質は、リチウム/ニッケル/コバルトの複合酸化物であり、式、

$\text{Li}_y\text{Ni}_{1-(x_1+x_2)}\text{Co}_{x_1}\text{M}_{x_2}\text{O}_2$ 、を有し、上式で、 $x_1+x_2=x$ 、 $0.9-y \leq 1.3$ 、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 < x_1 < 0.5$ であり、 x_2 は M によって決まり、 M は Al 、 Fe 、 Mn 、および B から選択された少なくとも 1 種の元素である。

【0005】

金属、 Ni 、 Co 、および M の、全初期酸化度は、 $(4-y)$ である。したがって、初期状態と過充電状態の間で、金属は y 個の電子を交換することができる。過充電状態では、最早リチウムは全く存在せず、したがって、万一過充電の場合は、活物質の構造は非常に不安定になる。

【0006】

米国特許第 6,040,096 号には、改善された充電/放電サイクル特性および初期容量を有する正極活物質が記載されている。その活物質は、次式、

$\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c(\text{M})_d\text{Ni}_{1-(b+c+d)}\text{O}_2$ を有し、上式で、 $0 < a < 1.2$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq d \leq 0.4$ および $0.15 \leq (b+c) \leq 0.5$ であり、 M は、 B 、 Al 、 Si 、 Fe 、 V 、 Cr 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、および W から選択された少なくとも 1 種の元素である。

【0007】

この特許には、 Ni 、 Co 、および Mn の少なくとも 1 種を含み、 0.22° 未満またはそれに等しい半値幅を有する X 線回折ピークが $18.71^\circ \pm 0.25^\circ$ にあり、 $[003]$ および $[104]$ 面の回折線強度の比が、 $I_{[003]}/I_{[104]} \geq 0.8$ である活物質が記載されている。これらの物質の欠点は、これらの物質が、過充電中に、激しく充電される状態になるのにお咄え向きのことである。したがって、過充電された物質中に残留するリチウムの量が非常に少なく、過充電物質を熱的に不安定にする。

【0008】

欧州特許第 1,189,296 号には、次式の単一相の正極活物質が記載されており、

10

20

30

40

50

$$\text{Li} [\text{Li}_x \text{Co}_y (\text{Ni}_{1-z} \text{Mn}_z)_{1-x-y}] \text{O}_2$$

 上式で、 $0 < x \leq 0.16$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、および $0.40 \leq z \leq 0.65$ である。

【0009】

これらの物質の大部分は、非常に高い過充電状態の全容量を示し、その全容量はグラム当たり251ミリアンペア時 (mAh/g) を超える。その結果、過充電状態の残留リチウムの量は、 $0.1 \text{ Li} / \text{式}$ より少ない。したがって、これら物質は、過充電状態では非常に不安定である。

【0010】

国際公開WO02/073718には、高速充電する際の充電/放電サイクル特性を改善した正極活物質が記載されている。その活物質は、次式、

$$\text{Li}_{1-z} [\text{Mn}_{0.5-x-y} \text{Ni}_{0.5-x'-y'} \text{M}_{x+x'} \text{Li}_{y+y'}] \text{O}_2$$

 を有し、上式で、 $0.001 < x \leq 0.10$ 、 $0.001 < x' \leq 0.10$ 、 $0 \leq y \leq 0.10$ 、 $0 < y' \leq 0.10$ 、 $x+x'+y+y' \leq 0.40$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、および、 $M = \text{B}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ である。

【0011】

その特許に記載された実施例は、非常に少ない残留リチウム ($0.1 \text{ Li} / \text{式}$ 、未満) に対応する、 249 mAh/g を超える過充電状態の全容量を示す。したがって、これらの物質は、過充電状態では同様に非常に不安定である。

【0012】

このように、現在知られている活物質はすべて、使用者の安全を保証するには依然として不十分な熱安定性を示す。過酷な条件で実施される大抵の試験 (外部短絡試験、ネイルテスト (nail test) など) に合格するが、そのような活物質を含有する電池は、過充電による過熱に耐えることができない。過充電の間に、電極の活物質と電解質との間の発熱反応により、大きな、かつ急激な温度上昇が起こる。この物質のほとんどが高度に不安定な構造であることを考慮すると、過充電により、これらの活物質は劣化する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の一目的は、知られている電池と比較して、事故による過充電が生じた場合の使用者の安全性が向上し、一方でそれにも拘わらず、特にサイクル時の大可逆容量および長寿命という点から、使用者が期待する性能を有する、電気化学的蓄電池を提供することである。特に、本発明では、特に高速過充電中の熱安定性を改善した電気化学的活物質を提案することにより、活物質と電解質との反応を最小限にし、生じる熱暴走を制限しようと努めている。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、電極の電気化学的活物質として使用される挿入 (insertion) 化合物を提供するものであり、その化合物は、 LiNiO_2 型のニッケルおよびリチウムの複合酸化物のニッケルの一部を置換することによって生じる。本発明の活物質は、次に述べる2つの特性を、一緒に示す。

【0015】

第1に、この活物質は、次の LiMO_2 型の一般式、

$$\text{Li} (\text{M}^1_{(1-a-b-c)} \text{Li}_a \text{M}^2_b \text{M}^3_c) \text{O}_2$$

 (ただし、

$0.02 < a \leq 0.25$ 、

$0 \leq b < 0.30$ 、

$0 \leq c < 0.30$ 、

$(a+b+c) < 0.50$ 、

10

20

30

40

50

M^3 は Al、B、および Ga から選択された少なくとも 1 種の元素、

M^2 は Mg および Zn から選択された少なくとも 1 種の元素、

$M^1 = Ni_{(1-x-y-z)}Co_xMn_yM^4_z$ 、

上式で、 M^4 は、Fe、Cu、Ti、Zr、V、Ga、および Si から選択された少なくとも 1 種の元素であって、

$0 < x < 0.70$ 、

$0.10 < y < 0.55$ 、

$0 < z < 0.30$ 、

$0.20 < (1 - x - y - z)$ 、

$b + c + z > 0$)

10

を満たす、単相酸化物である。

【0016】

加えて、この活物質は、いかなる充電状態であっても、次の相関値：R、

$0.40 < R < 0.90$

(ただし、

$R = (1 - a - b - c) * [3 - \{(\frac{n_{Li}}{n_{MA}}) + d_{ox}\} / (4 - 2b - 3c)] * (2 - b - 2c)$] であって、

n_{Li} はモルで表したリチウム含有量、

n_{MA} はモルで表した、Ni、Mn、Co、および M^4 の含有量の和、

d_{ox} は M^1 の全酸化度)

20

を同時に満たす。

【0017】

次のように洗浄した正極について、 n_{Li} 、 n_{MA} 、および d_{ox} の大きさを測定する。電気化学的電池を分解した後、電解質塩から生じるリチウムを除去するために、グローブボックス中で不活性雰囲気下で、炭酸ジメチル(DMC)の溶液中で、12時間かけて非常に過度に洗浄する。したがって、洗浄後に依然として存在するリチウムは、活物質中に含まれていたりチウムである。

【0018】

Ni、Mn、Co、およびMの量は、次のように、誘導結合プラズマ(ICP)分析によって得られる。活物質の粉末100ミリグラム(mg)~200mgを約10立方センチメートル(cc)の容積の、漏れのないテフロン容器に入れ、その中に、ヨウ化カリウムKIを400mg含む、リットル当たり6モル(モル/L)の濃度の塩酸(HCl)溶液を注ぐ。次いで、この容器を漏れないように密封するが、この操作はすべて不活性雰囲気(アルゴン)中で行う。次いで、この容器を、40のオープン中に12時間置く。酸化状態の金属はすべて還元され、 I^- イオンを消費する。チオ硫酸塩溶液の滴定を用いた分析により、反応した I^- イオンの量を測定することができ、活物質の酸化度が計算できる。

30

【0019】

本発明の原理は、全充電容量を抑制し、過度な熱不安定化を避けるのに十分な量のリチウムを構造中に保存することを可能にすることである。与えられた式については、相関値：Rは、充電中に解放することができる電子の数に対応する。電子のこの数は、 M^1 によって表された金属の酸化度の、最終状態と初期状態との差によって調整される。

40

【0020】

$LiNiO_2$ 型の知られている活物質では、初期酸化度は3であり、過充電状態(すなわち、活物質が、理論容量、たとえば、320mAh/gの充電、より大きな容量にまで充電されてしまったとき)の酸化度は4である。これら2つの状態の間で、1つの電子がやり取りされるが、これは構造から脱離されてしまったりチウムの1原子に対応する。したがって、過充電状態では、この活物質は NiO_2 組成を有する。この状態は、結晶構造のシート間平面内に原子が全く存在しないので、極めて不安定である。したがって、活物質は過充電状態では、満足できる熱挙動を示さない。

50

【0021】

驚いたことに、本発明の電気化学的活物質がRの関係を満たす場合は、従来知られていた活物質より、遙かに大きな、過充電状態における安定性を示すことを、本発明者は発見した。リチウム含有量は、過充電状態でも高いままであり、その結果、結晶構造の熱不安定化を回避するのに役立つ。したがって、本発明は、正極活物質が非常に小さな過充電容量を示すような、層状酸化物組成物を提案する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明の第一実施形態では、 $0.60 < R < 0.85$ である。

【0023】

本発明の第2実施例では、a、b、c、x、y、およびzは次の条件、

$$[3 - (3x + 4y + 4z) * (1 - a - b - c) - (a + 2b + 3c)] / [(1 - x - y - z) * (1 - a - b - c)] > 2$$

を満たす。

【0024】

この式は、ニッケルの酸化度に対応し、単相物質が存在するためには、酸化度は2より大きくなければならない。

【0025】

本発明の第3実施形態では、cはゼロではなく、条件、 $0 < c$ を満たす。

【0026】

本発明の第4実施形態では、 M^4 はチタンTiであり、zはゼロではなく、条件、 $0 < z < 0.20$ を満たす。

【0027】

本発明の第5実施形態では、 M^4 はSiであり、zはゼロではなく、条件、 $0 < z < 0.20$ を満たす。

【0028】

本発明の第6実施例では、 M^2 はMgであり、bはゼロではなく、条件： $0 < b < 0.20$ を満たす。

【0029】

本発明はまた、電気化学的リチウム蓄電池の正極を提供するものであり、その電極は、上述の活物質を含有している活性層内に埋め込まれた導電性の支持体を備えている。活性層は、結合剤および/または導電性物質を含有してもよい。

【0030】

本発明はまた、上述の活性物質を含有する少なくとも1つの電極を含む、電気化学的リチウム蓄電池を提供する。

【0031】

本発明の特別な実施形態では、電気化学的電池は、上述の正極を含む。

【0032】

本発明の他の実施形態では、さらに、電気化学的電池は、活物質を金属リチウムおよびリチウムをその構造中に挿入するのに適した物質から選択した、負極を含む。

【0033】

有利には、負極の活物質は、その構造中にリチウムを挿入することができる炭素を含む物質である。好ましくは、炭素含有物質を、黒鉛、コークス、カーボンブラック、およびガラス状炭素から選択する。

【0034】

上で説明したように、Rに関する関係を満たしていない、従来技術の電気化学的活物質は、過充電されると直ちに、ほとんど完全に脱リチウムされる。不幸にも、脱リチウム状態では、活物質は熱的に高度に不安定となり、熱放出開始温度の低下、およびより多くのエネルギーを発生する発熱反応を引き起こす。その結果、そのような活物質を含有する電池は、満足できない過充電特性を示す。

10

20

30

40

50

【0035】

過充電試験は、いくつかの点で他の試験とは異なる。

【0036】

過充電が行われている間に、活物質中のリチウムの量が激しく減少するが、これは、熱不安定性を増大させる効果がある。

【0037】

正極が充電できる限り、負極も同様に、金属リチウムを析出する限界まで充電し続け、このようにして析出したリチウムは、極めて反応性に富む。

【0038】

対照的に、R に関する関係を満たしている本発明の電気化学的に活性な物質は、過充電時の脱リチウム容量が遙かに小さく、したがって、活物質の不安定化を最小限に抑え、リチウムの形成を最小限にすることが可能である。したがって、かかる活物質を使用した電池の熱的挙動は、特に高速過充電試験（すなわち、1 時間で電池を放電するのに理論的に必要とされる電流 I_c より大きな速度で充電すること）中は、改善される。

【0039】

本発明の他の特性および利点は、当然ながら非制限的な実例として与えた以下の実施例、および添付の図面から、明らかになる。

【0040】

電気化学的活物質の合成

これらの物質を、たとえば、炭酸水素塩などの炭酸塩促進剤を添加した、化学量論の割合の金属塩混合物から、合成した。反応の後で、得られた沈殿を濾過し、乾燥した。その後、炭酸リチウムをリチウム化剤として用い、そのリチウム化剤を、化学量論の割合で炭酸塩促進剤と機械的に、強力に混合した。次いで、オープン中で酸素を流しながら 900、24 時間の熱処理をした。

【0041】

（実施例 1 から 12）

実施例 1 ~ 12 で用いた $LiMO_2$ 型の活物質中の M の項、すなわち、表式 $(M^{1(a)} M^{2(b)} M^{3(c)}) Li_a M^{2(b)} M^{3(c)}$ 中の M の組成に含まれる元素を、原子分率で表して、下記の表 1 に示す。

【0042】

【表 1】

表 1

実施例	Ni	Mn	Co	Li	$M^2=Mg$	$M^3=Al$	$M^3=B$	$M^4=Ti$	$M^4=Si$
1	0.50	0.28	0.14	0.07	0	0	0.01	0	0
2	0.39	0.39	0.14	0.07	0	0.01	0	0	0
3	0.39	0.38	0.13	0.09	0	0.01	0	0	0
4	0.36	0.37	0.13	0.13	0	0	0.01	0	0
5	0.35	0.35	0.12	0.17	0	0	0.01	0	0
6	0.38	0.35	0.12	0.13	0	0.02	0	0	0
7	0.36	0.33	0.13	0.13	0	0.05	0	0	0
8	0.39	0.34	0.12	0.13	0	0	0.02	0	0
9	0.36	0.33	0.13	0.13	0	0	0.05	0	0
10	0.37	0.32	0.13	0.13	0.05	0	0	0	0
11	0.42	0.23	0.12	0.07	0	0	0	0.16	0
12	0.37	0.33	0.12	0.13	0	0	0	0	0.05

10

20

30

40

50

表 1 の組成物のそれぞれについて、表 2 で、相関値 R と共に、a、b、c、x、y、z、 n_{Li} 、 n_{MA} 、および d_{ox} の値、および過充電状態における残留リチウムの量を与える。

【 0 0 4 3 】

【表 2】

表 2

実施例	a	b	c	x	y	z	b+c+z	d_{ox}^{M1}	R	残留 Li
1	0.07	0	0.01	0.15	0.30	0.00	0.01	3.15	0.78	0.29
2	0.07	0	0.01	0.15	0.42	0.00	0.01	3.15	0.78	0.29
3	0.09	0	0.01	0.14	0.42	0.00	0.01	3.20	0.72	0.37
4	0.13	0	0.01	0.15	0.43	0.00	0.01	3.30	0.60	0.53
5	0.17	0	0.01	0.15	0.43	0.00	0.01	3.41	0.48	0.69
6	0.13	0	0.02	0.14	0.41	0.00	0.02	3.31	0.59	0.54
7	0.13	0	0.05	0.16	0.40	0.00	0.05	3.32	0.56	0.57
8	0.13	0	0.02	0.14	0.40	0.00	0.02	3.31	0.59	0.54
9	0.13	0	0.05	0.16	0.40	0.00	0.05	3.32	0.56	0.57
10	0.13	0.05	0	0.16	0.39	0.00	0.05	3.38	0.51	0.62
11	0.07	0	0	0.13	0.25	0.16	0.16	3.15	0.79	0.28
12	0.13	0	0	0.14	0.38	0.05	0.05	3.30	0.61	0.52

銅の K 線を用いた X 線回折により、表 1 および 2 の活物質を分析した。表 3 は、回折線の半値幅の値、並びに [0 0 3] および [1 0 4] 面からの回折線の強度比を与える。実施例 1 ~ 12 の活物質は、実質的に単相物質である。得られたスペクトルの一例を図 1 に示すが、曲線 10 は実施例 8 の活物質の X 線回折スペクトルである。

【 0 0 4 4 】

【表 3】

表 3

実施例	$2\theta = 18.71^\circ \pm 0.25^\circ$ における回折線の半値幅	強度比 $I[003]/I[104]$
1	0.11	1.01
2	0.12	1.04
3	0.10	1.13
4	0.09	1.02
5	0.10	1.08
6	0.09	1.00
7	0.09	1.05
8	0.10	1.00
9	0.10	0.98
10	0.12	1.02
11	0.12	1.06
12	0.10	1.03

10

20

【0045】

(比較例1から17)

実施例1～17で用いた LiMO_2 型の活物質中のM、すなわち、表式 $(\text{M}^{1-(1-a-b-c)}\text{Li}_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c)$ 中のMの組成に含まれる元素を、原子分率で表して、下記の表4に示す。

【0046】

【表 4】

表 4

比較例	Ni	Mn	Co	Li	M ² =Mg	M ² =2n	M ³ =Al	M ³ =B	M ⁴ =Ti	M ⁴ =Fe
C1	0.54	0.30	0.15	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
C2	0.48	0.40	0.10	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.40	0.28	0.30	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C4	0.50	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C5	0.475	0.475	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C6	0.475	0.475	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
C7	0.475	0.475	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C8	0.475	0.475	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C9	0.475	0.475	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00
C10	0.475	0.475	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50
C11	0.475	.475	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00
C12	0.425	0.45	0.10	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
C13	0.33	0.34	0.12	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C14	0.28	0.28	0.12	0.02	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C15	0.34	0.34	0.18	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C16	0.84	0.05	0.10	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
C17	0.50	0.39	0.10	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00

表 4 の組成物のそれぞれについて、表 5 で、相関値 R と共に、a、b、c、x、y、z、 n_{Li} 、 n_{MA} 、および d_{ox} の値、および過充電状態における残留リチウムの量を示す。

【 0 0 4 7 】

【表 5】

表 5

比較例	a	b	c	x	y	z	b+c+z	$d_{\text{Ox}}M^1$	R	残留 Li
C1	0.00	0.00	0.01	0.15	0.30	0.00	0.01	3.00	1.00	0.00
C2	0.02	0.00	0.00	0.10	0.41	0.00	0.00	3.04	0.95	0.08
C3	0.02	0.00	0.00	0.31	0.29	0.00	0.00	3.05	0.95	0.10
C4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	3.00	1.00	0.00
C5	0.00	0.00	0.05	0.00	0.50	0.00	0.05	3.00	0.95	0.05
C6	0.00	0.00	0.05	0.00	0.50	0.00	0.50	3.00	0.95	0.05
C7	0.00	0.05	0.00	0.00	0.50	0.00	0.05	3.05	0.90	0.10
C8	0.00	0.00	0.00	0.05	0.48	0.00	0.00	3.00	1.00	0.00
C9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48	0.05	0.05	3.00	1.00	0.00
C10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48	0.05	0.05	3.00	1.00	0.00
C11	0.00	0.05	0.00	0.00	0.50	0.00	0.05	3.05	0.95	0.10
C12	0.00	0.05	0.00	0.11	0.45	0.00	0.05	3.05	0.95	0.10
C13	0.20	0.00	0.00	0.15	0.43	0.00	0.00	3.50	0.40	0.80
C14	0.02	0.30	0.00	0.18	0.41	0.00	0.30	3.50	0.34	0.68
C15	0.13	0.00	0.00	0.21	0.39	0.00	0.00	3.30	0.61	0.52
C16	0.00	0.00	0.01	0.10	0.05	0.00	0.01	3.00	0.99	0.01
C17	0.00	0.00	0.01	0.10	0.39	0.00	0.01	3.00	0.99	0.01

銅の K 線を用いた X 線回折により、表 4 および 5 の活物質を分析した。表 6 は、回折線の半値幅の値、並びに [0 0 3] および [1 0 4] 面からの回折線の強度比を示す。比較例 1 ~ 17 の活物質のほとんどは、比較例 13 および 14 を除いて実質的に単相物質である。

【 0 0 4 8 】

10

20

30

【表 6】

表 6

比較例	$2\theta = 18.71^\circ \pm 0.25^\circ$ における回折線の半値幅	強度比 $I[003]/I[104]$
C1	0.11	0.97
C2	0.10	0.99
C3	0.12	1.00
C4	0.14	0.92
C5	0.12	0.97
C6	0.13	0.96
C7	0.11	1.02
C8	0.10	0.96
C9	0.13	0.95
C10	0.12	0.96
C11	0.11	0.98
C12	0.11	0.99
C13	0.10	1.05
C14	0.12	1.03
C15	0.15	0.95
C16	0.11	1.02
C17	0.12	0.95

【0049】

電池の作製

リチウム蓄電池の正極を以下のようにして作製した。電気化学的活物質を重量で86%、フッ化ポリビニリデン(PVDF)を重量で6%、および好ましくは、4%の煤と4%の黒鉛とからなる混合物である、炭素を含有する導電性物質を重量で8%を、N-メチルピロリジン(NMP)中で混合することにより、ペーストを調製した。電極の導電性支持体として役立つアルミニウム箔の上に、得られたペーストを置いた。次いで、電極を140℃で1時間乾燥し、カレンダー(calendared)にかけた。

【0050】

次に、前もって調製した正極を用いて、ボタン型の電気化学的蓄電池を作製した。負極は、金属リチウムのシートを含んでいた。使用したセパレータは、供給業者「Celgard」から発売されているポリエチレン(PE)の膜であった。ポリプロピレンカーボネート、炭酸エチレン、および炭酸ジメチル(PC/EC/DMC)が容積で1/1/3の割合である混合物を含み、1Mの濃度のヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆)を含有する電解質を、蓄電池にしみ込ませた。電池を組み立て、グローブボックス内の、湿気のない、アルゴン雰囲気下で電解質を充満させた。

【0051】

電気化学的評価

実施例1~12の活物質を含有する前もって調製した電池、および比較例1~17の活物質を含有する電池を、電気化学的に評価した。1回目の充電を、4.3Vの電圧になるまで、 $I_c/20$ で(I_c は、電池の公称容量 C_n を1時間で放電するのに必要とされる理論電流)実施し、次いで、 $I_c/20$ で、3Vになるまで放電した。2回目の充電は、

二段階で行った。その第 1 段階では、 $I_c / 20$ で 4.3 V になるまで充電した。第 2 段階では、 $I_c / 5$ で 5 時間充電した。

【 0 0 5 2 】

それぞれの物質の過充電容量を評価するために、第 2 段階を通じて、充電された容量 C_2 の関数として、電池の電圧を時間微分した導関数 dU / dt をプロットした。図 2 に、得られた曲線 20 の例を示し、また過充電容量 C_s も示した。

【 0 0 5 3 】

第 2 段階を通じて、物質が最早充電を受け付けなくなると、その電圧は、電解質の酸化に対応する一定値で安定する。したがって、曲線 20 は、電解質の分解に対応する平坦部を示す。その結果、電圧が安定すると、導関数は 0 に近づく。過充電容量 C_s は、第 2 段階の始めから平坦部の始めまでの間に充電された容量に対応する。

【 0 0 5 4 】

第 1 段階の間に充電された容量 C_1 に、この方法で求めた過充電容量 C_s を加えることによって、活物質による充電可能な全容量を評価する。

【 0 0 5 5 】

それぞれ実施例 1 ~ 12 および比較例 1 ~ 17 に対応する、下記の表 7 および 8 には、活物質の mAh / g で表した、第 1 段階の間に充電された容量 C_1 、過充電容量 C_s 、および全容量 C_t (容量 C_1 と C_s の和) を示す。

【 0 0 5 6 】

【表 7】

表 7

実施例	R	C_1	C_s	C_t
1	0.78	185	41	226
2	0.78	171	56	227
3	0.72	167	44	211
4	0.60	146	34	180
5	0.48	134	16	150
6	0.59	148	30	178
7	0.56	135	35	170
8	0.59	142	36	178
9	0.56	158	14	172
10	0.51	148	7	155
11	0.79	165	55	220
12	0.61	145	33	178

【 0 0 5 7 】

【表 8】

表 8

比較例	R	C1	Cs	Ct
C1	1.00	185	82	267
C2	0.94	190	65	255
C3	0.93	187	64	251
C4	1.00	170	85	255
C5	1.00	172	83	255
C6	1.00	173	85	258
C7	0.90	167	82	249
C8	1.00	165	85	250
C9	1.00	172	87	259
C10	1.00	171	89	260
C11	0.90	166	87	253
C12	0.90	165	92	257
C13	0.40	110	7	117
C14	0.34	85	10	95
C15	0.61	115	45	160
C16	0.99	215	50	265
C17	0.99	185	65	250

相関値 R が 0.90 を超える比較例のほとんど (C1 ~ C12、C16、および C17) で、全充電容量 Ct が、本発明による活物質の実施例 1 ~ 12 の場合 (227 mAh / g) よりも、はるかに大きい (249 mAh / g) ことが分かる。

【0058】

さらに、相関値 R が 0.40 未満の比較例 C13 ~ C15 の場合は、第 1 段階の充電の間に充電された容量 C1 は、115 mAh / g 未満であるかまたはそれに等しい。ところが、本発明の活物質の実施例 1 ~ 12 では、容量 C1 は 134 mAh / g を超えるかまたはそれに等しい。

【0059】

したがって、本発明の活物質を含有する電気化学的電池は、第 1 段階の間の大きな充電容量 C1、並びに、第 2 に、本発明の一部を構成しない活物質の場合より、遙かに小さい過充電可能容量 Cs および過充電状態における全容量 Ct を同時に示す。したがって、本発明の活物質は、知られている活物質と比較して改善された過充電特性を電池に付与する。

【0060】

熱的評価

環境温度で 2 回の充電 / 放電サイクルの後、プログラムされた温度に曝された試料中の熱流の変動を求める技法である DSC により、前もって調製した活物質の熱安定性を評価した。物質は過熱または冷却されている間に、構造が変化し、熱交換を伴う状態変化が起こる。この状況下では、正物質 (positive material) から放出された酸素と電解質との間で、発熱反応が観測された。DSC 分析は、状態変化温度 (吸熱または発熱ピーク) および状態変化に必要な熱エネルギー (ピーク面積) についての情報をもたらす。

【0061】

1 / 1 / 3 の P C / E C / D M C 容積組成を有し、1 M の LiPF_6 を含有する電解質に、用いた電極を浸漬した。グローブボックス内の不活性雰囲気（アルゴン）下で、電解質がしみ込んだ正極から充電状態の活物質 3 ミリグラム（mg）を採取した。活物質の試料をルツボに入れ、アルゴンの下でルツボの端を折り曲げて閉じた。アルゴン下で、1 分間に 10 の速度で 20 から 500 まで、活物質の試料を加熱した。D S C 分析により、充電状態の活物質の熱安定性、したがって、電解質に対する電極の挙動に関する情報が得られた。

【0062】

D S C 分析では、以下のパラメータが物質の熱安定性の特徴を示す。

【0063】

W は、活物質 1 g 当たりの W（W / g）に換算して表された、放出された熱エネルギーである。W で表した変動の振幅が 5 W / g を超えると、生じる反応は激しくなる。

【0064】

T_p は、過充電活物質と電解質との間で、激しい反応が起こる温度（ ）である。

【0065】

E は、温度の関数としてプロットした、活物質 1 g 当たりの J（J / g）で表した、累積熱エネルギーである。

【0066】

図 3 では、熱エネルギー W の曲線 30、全熱エネルギー E の曲線 31、および、本発明の実施例 6 の挿入化合物 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.38}, \text{Co}_{0.12}, \text{Mn}_{0.35}, \text{Li}_{0.13}, \text{Al}_{0.02}] \text{O}_2$ を活物質として有する電極について、D S C 試験によって得られたエネルギー E を計算するのに用いるベースラインを示す曲線 32 を、温度 T の関数としてプロットしてある。

【0067】

図 4 では、熱エネルギー W の曲線 40、全熱エネルギー E の曲線 41、および、比較例 C1 の挿入化合物 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.54}, \text{Co}_{0.15}, \text{Mn}_{0.30}, \text{Al}_{0.02}] \text{O}_2$ を活物質として有する電極について、D S C 試験から得られたエネルギー E を計算するのに用いるベースラインを示す曲線 32 を、温度 T の関数としてプロットしてある。

【0068】

D S C 試験の結果から、実施例 6 の活物質は、本発明の一部を構成しない比較例 C1 の活物質よりも、熱安定性が高いことが分かる。比較例 C1 の活物質は、1200 J / g の累積熱エネルギーを持つ、約 15 W / g の熱エネルギー振幅を示すが、一方、実施例 6 の活物質は 5 W / g 未満の熱エネルギーおよび 800 J / g 未満の累積熱エネルギーを示す。したがって、実施例 6 の本発明の活物質は、比較例 C1 の活物質と比較して、著しく改善された熱安定性特性を示す。

【0069】

当然のことではあるが、本発明は、説明した実施形態に限定されるものではなく、本発明の精神から逸脱することなく、当業者が利用できる多数の変形を受けることができる。特に、本発明の範囲から逸脱することなしに、異なった種類と構造の電極用導電性支持体を使用することを思い浮かべることができる。最後に、ペーストを作製するのに使用するさまざまな成分、および成分の相対的な割合を変えることができる。特に、組織安定剤または増粘剤などの、電極の成形を容易にする添加剤を、微量、その中に取り込むことができる。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図 1】本発明の電気化学的活物質について得られた X 線回折スペクトルの例を示す図である。

【図 2】本発明の電気化学的リチウム蓄電池の、第二段階の充電（活物質 1 グラム当たりの mA h で表した）中の充電容量 C2 の関数として、電圧（時間当たりのボルトで表した）を時間微分した導関数 dU / dt を示す図である。

10

20

30

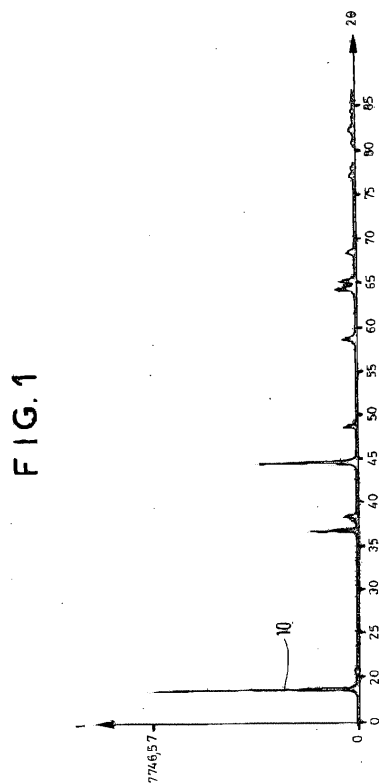
40

50

【図 3】本発明の電気化学的活物質を含む電極に適用した示差走査熱量測定（DSC）により得られた曲線を示すグラフである。

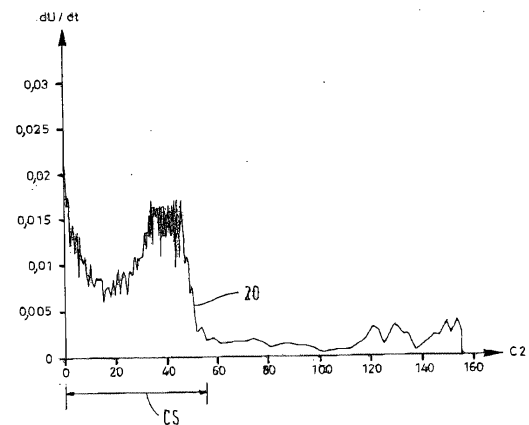
【図 4】図 3 に類似したグラフであり、本発明の一部を構成しない活物質を含む電極の DSC 法により得られた曲線を示すグラフである。 図 3 および 4 では、左の縦座標は、グラム当たりのワット（ W/g ）で表した、活物質の熱エネルギー W を示し、右の縦座標は、グラム当たりのジュール（ J/g ）で表した、活物質の累積熱エネルギー E を示し、横座標は、で表した温度 T を示す。

【図 1】



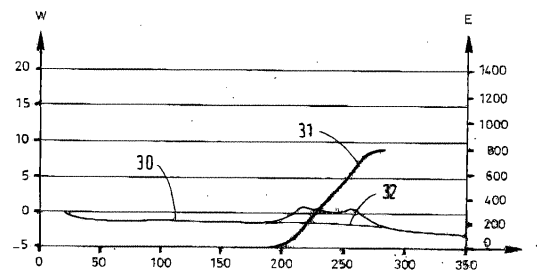
【図 2】

FIG. 2



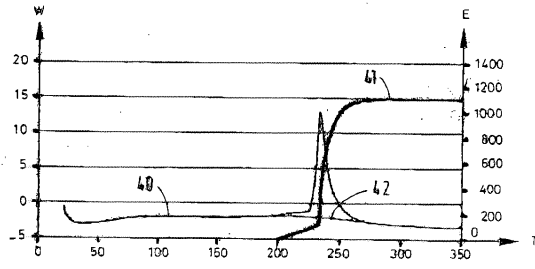
【図 3】

FIG. 3



【図 4】

FIG. 4



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0525 (2010.01) H 0 1 M 10/00 1 0 3
C 0 1 G 53/00 (2006.01) C 0 1 G 53/00 A

(72)発明者 ジャン - ピエール・ブーブ
フランス国、3 3 4 5 0・モンテユサン、リュ・ドウ・ラ・ガロス、1 2
(72)発明者 フィリップ・ビヤンサン
フランス国、3 3 3 6 0・カリニャン・ドウ・ボルドー、シュマン・ドウ・ゲラン・ラ・マルメツ
ト、3 4
(72)発明者 アンドレ・ルセル
フランス国、3 5 0 4 3・レンヌ、アブニユ・デ・ピュット・ドウ・コエスム、2 0

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開平 0 8 - 0 7 8 0 0 9 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 3 4 1 0 2 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 1 0 1 6 7 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 2 4 2 6 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2