

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5891024号
(P5891024)

(45) 発行日 平成28年3月22日(2016.3.22)

(24) 登録日 平成28年2月26日(2016.2.26)

(51) Int.Cl.		F I	
H O 1 M	4/485	(2010.01)	H O 1 M 4/485
H O 1 M	4/36	(2006.01)	H O 1 M 4/36 E
C O 1 G	49/00	(2006.01)	C O 1 G 49/00 A

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2011-269521 (P2011-269521)	(73) 特許権者	000005108
(22) 出願日	平成23年12月9日 (2011.12.9)		株式会社日立製作所
(65) 公開番号	特開2013-120740 (P2013-120740A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(43) 公開日	平成25年6月17日 (2013.6.17)	(74) 代理人	100100310
審査請求日	平成26年8月19日 (2014.8.19)		弁理士 井上 学
		(74) 代理人	100098660
			弁理士 戸田 裕二
		(74) 代理人	100091720
			弁理士 岩崎 重美
		(72) 発明者	河野 一重
			茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
			株式会社 日立製作
			所 日立研究所内
		審査官	宮田 透
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と負極がセパレーターを介して対面させてなるリチウムイオン二次電池において、
前記負極は負極活物質を含み、

前記負極活物質は、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 の混合相であり、X線回折法により得られる LiFeO_2 (200)面に帰属するピーク高さと LiFe_5O_8 (311)面に帰属するピーク高さの比で算出される値が0.18から20.4であり、0.1~3V (vs. Li/Li^+)の範囲で充放電を行った際の初回充放電のクーロン効率が77%以上である材料からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】

LiFeO_2 と LiFe_5O_8 の混合相からなるリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法であって、 Fe_2O_3 を原料として用い、 Li と Fe のモル比 (Li/Fe) が1.5/1以上5/1以下となるように原料化合物を配合し、水熱合成により製造することを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エネルギー密度特性に優れたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

電子機器の電源として、小型化・軽量化が期待される二次電池としてリチウムイオン二次電池が期待されている。これらのリチウムイオン二次電池の負極活物質としては、黒鉛（人造黒鉛、天然黒鉛）や非晶質炭素に代表される炭素系材料や、珪素やスズなどを主成分とする合金材料など検討され、実用化が進められている。

【0003】

しかしながら、近年、電気自動車等の大型製品へ応用するために、電池の高エネルギー密度化への要求が高まるにつれ、単位重量辺りの容量が高い材料の技術開発が要求されている。また、電池が高エネルギー密度化することに伴い、高安全性の両立が求められている。

【0004】

10

リチウムイオン二次電池の充電時において、前述した従来の材料（炭素系材料や合金材料）は、 Li 金属に対する電位が $0V$ 近くとなるために、電池が劣化した場合や過充電状態に陥った際には、 Li 金属デンドライドが発生する危険性があった。そのために、新しい負極材料として、充電時における電位が $1V$ より高く、 Li 金属のデンドライドが発生しないチタン酸リチウムが注目されている。

【0005】

特許文献1には、充放電サイクルにおいて Li 金属デンドライドが発生する危険性を低減させるために、 Li 金属に対する電位を $1V$ 以上とする負極材料を用いる技術が開示されている。そして、その際に用いる負極材料としては、スピネル構造を有する $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ ($x = -1$ から 3) やラムズデナイト構造を有する $Li_{2+y}Ti_3O_7$ ($y = -1$ から 3) などチタン酸リチウム系の酸化物であることが示されている。特許文献2には、 $NaFeO_2$ と黒鉛の混合物を負極材料に適用することにより、黒鉛の理論容量 $372mAh/g$ を超える放電容量の技術が開示されている。 $NaFeO_2$ は、公知の正極材料である $LiCoO_2$ などと同様に層状岩塩構造を有しているために、 Li の挿入・脱離が容易であることが示されている。また、特許文献3では、 $FeOOH$ と $LiOH$ などの化合物を、 Li/Fe モル比が $10/1$ から $10/7$ の範囲で混合し、焼成して調製した $LiFe_5O_8$ に $LiN(CF_3SO_2)_2$ を Li 塩として用いることで、 40 サイクルほどの充放電が可能となる技術が公開されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0006】

【特許文献1】特開2010-153258号公報

【特許文献2】特開2010-218834号公報

【特許文献3】特開平11-025977号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、電気自動車用リチウムイオン二次電池に用いられる負極活物質は高い安全性と同時に、高容量化の両立が求められている。また、 Na は Li と比較して分子量が大きいので、重量あたりの容量を大きくするためには不利になる可能性がある。また、従来の Li イオン電池では、電解液の Li 塩として、 $LiPF_6$ や $LiBF_4$ が一般的に用いられており、製品として入手の容易さなどから、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ ではなく、 $LiPF_6$ を用いても充放電できる負極材料であることが望ましい。

40

【0008】

本発明の目的は、負極活物質に Li と Fe を含む酸化物材料を用いることで、初回の充放電効率を高くして、高容量化を実現したリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、正極と負極がセパレーターを介して対面させてなるリチウムイオン二次電池

50

において、負極活物質が、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 の混合相であり、X線回折法により得られる LiFeO_2 (200)面に帰属するピーク高さ LiFe_5O_8 (311)面に帰属するピーク高さの比で算出される値が、0.18から20.4である材料からなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明では、負極活物質は、 Li と Fe を含む酸化物材料であり、前記酸化物の主成分が LiFeO_2 あるいは LiFe_5O_8 で表される材料の混合物を用いることにより、負極材料の初回充放電効率が77%を超える値を達成でき、高い安全性と高容量化を両立したリチウムイオン二次電池を提供することが可能となる。

10

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】 発明を適用したモデル電池の断面模式図。

【図2】 実施例3に関するX線回折の結果。

【図3】 比較例1に関するX線回折の結果。

【発明を実施するための形態】

【0012】

(LiFeO_2 および LiFe_5O_8 酸化物の作製)

LiFeO_2 および LiFe_5O_8 酸化物混合物の作製は、以下の手順で行った。 Li 原料としては水酸化リチウム1水和物(和光純薬工業製)を、 Fe 原料としてはオキシ水酸化鉄(高純度化学製)又は3酸化2鉄(Fe_2O_3)を用いた。まず、原料化合物を Li と Fe のモル比所定の割合で配合し、密閉型試料反応容器(三愛科学製)に蒸留水(和光純薬製)と共にいれる。そして、その反応容器を電気炉中に設置し、200℃で所定の時間保持し水熱反応させた。処理した材料は、蒸留水で数回洗浄し、ろ過により溶液を分離し、80℃で5時間乾燥して作製した。

20

【0013】

上記示した本発明に関わる前記材料の合成条件は一例であり、記述した数値に限定されるものではない。たとえば、ろ過後の試料乾燥も真空乾燥機などによる減圧条件で実施しても構わない。

【0014】

(結晶相の同定)

調製した試料の結晶状態を広角X線回折装置(リガク製、RU200B)を使用して同定を行った。結晶の同定の測定条件は次の通りである。

30

【0015】

X線源はCuであり、その出力は50kV、150mAと設定した。モノクロメータ付の集中法光学系を使用し、ダイバージェンススリットは1.0deg、レシービングスリットは0.3mm、スキッターリングスリットは1.0degを選択した。X線回折の走査軸は2θ/θ連動式で、連続走査による30≤2θ≤50degの範囲を、走査速度2.0deg/min、サンプリング0.02degの条件で測定を行った。

【0016】

結晶の同定は、X線回折標準データ集であるICDDデータを用いて材料中に析出している結晶を同定した。

40

【0017】

以下に、本発明の実施例を示す。

【実施例1】

【0018】

Li 原料としては水酸化リチウム1水和物(和光純薬工業製)を、 Fe 原料としてはα-オキシ水酸化鉄(高純度化学製)を用いた。まず、原料化合物を Li と Fe のモル比3.0/1で配合し、密閉型試料反応容器(三愛科学製)に蒸留水(和光純薬製)と共にいれる。そして、その反応容器を電気炉中に設置し、200℃で20時間保持し水熱反応さ

50

せた。処理した材料は、蒸留水で数回洗浄し、ろ過により溶液を分離し、80℃で5時間乾燥し、得られた材料のX線回折測定を行った。X線回折標準データ集であるICDDデータを用いて材料中に析出している結晶を同定した結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

【実施例2】

【0019】

Li原料としては水酸化リチウム1水和物（和光純薬工業製）を、Fe原料としては γ -3酸化2鉄「 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 」（高純度化学製）を用いた。まず、原料化合物をLiとFeのモル比1.5/1で配合し、密閉型試料反応容器（三愛科学製）に蒸留水（和光純薬製）と共にいれる。そして、その反応容器を電気炉中に設置し、200℃で20時間保持し水熱反応させた。処理した材料は、蒸留水で数回洗浄し、ろ過により溶液を分離し、80℃で5時間乾燥した。調製した材料のX線回折を実施し、標準データ集であるICDDデータを用いて材料中に析出している結晶を同定した結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

10

【実施例3】

【0020】

原料化合物をLiとFeのモル比2.5/1で配合した以外は、実施例2に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、標準データ集であるICDDデータを用いて材料中に析出している結晶を同定した結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

20

【実施例4】

【0021】

Fe原料として γ -オキシ水酸化鉄（高純度化学製）を用いた以外は、実施例1に準じて水熱合成を行った。調製した材料のX線回折を実施し、標準データ集であるICDDデータを用いて材料中に析出している結晶を同定した結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

【実施例5】

【0022】

原料化合物をLiとFeのモル比5.0/1で配合した以外は、実施例4に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、標準データ集であるICDDデータを用いて材料中に析出している結晶を同定した結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

30

【実施例6】

【0023】

Li原料としては水酸化リチウム1水和物（和光純薬工業製）を、Fe原料としては γ -3酸化2鉄「 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 」（高純度化学製）を用いた。まず、原料化合物をLiとFeのモル比3.0/1で配合し、密閉型試料反応容器（三愛科学製）に蒸留水（和光純薬製）と共にいれる。そして、その反応容器を電気炉中に設置し、200℃で10時間保持し水熱反応させた。処理した材料は、蒸留水で数回洗浄し、ろ過により溶液を分離し、80℃で5時間乾燥した。調製した材料のX線回折を実施し、標準データ集であるICDDデータを用いて材料中に析出している結晶を同定した結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

40

【実施例7】

【0024】

Fe原料として γ -オキシ水酸化鉄（高純度化学製）を用いた以外は実施例6に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、標準データ集であるICDDデータを用いて材料中に析出している結晶を同定した結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

【実施例8】

【0025】

50

原料化合物をLiとFeのモル比5.0/1で配合した以外は、実施例2に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、標準データ集であるICDDデータを用いて材料中に析出している結晶を同定した結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

【実施例9】

【0026】

原料化合物をLiとFeのモル比3.0/1で配合した以外は、実施例2に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、標準データ集であるICDDデータを用いて材料中に析出している結晶を同定した結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

10

【実施例10】

【0027】

原料化合物をLiとFeのモル比1.5/1で配合した以外は、実施例7に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、標準データ集であるICDDデータを用いて材料中に析出している結晶を同定した結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

【実施例11】

【0028】

原料化合物をLiとFeのモル比2.5/1で配合した以外は、実施例10に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、標準データ集であるICDDデータを用いて材料中に析出している結晶を同定した結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

20

【実施例12】

【0029】

水熱合成時間を5時間とした以外は、実施例8に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、標準データ集であるICDDデータを用いて材料中に析出している結晶を同定した結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

【実施例13】

【0030】

熱合成時間を10時間とした以外は、実施例8に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、標準データ集であるICDDデータを用いて材料中に析出している結晶を同定した結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

30

【実施例14】

【0031】

Fe原料としてγ-オキシ水酸化鉄（高純度化学製）とγ-3酸化2鉄「 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 」（高純度化学製）をモル比で2/1となるように混合し、その混合物をLiとFeのモル比3.0/1で配合した以外は実施例7に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、標準データ集であるICDDデータを用いて材料中に析出している結晶を同定した結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

【実施例15】

【0032】

Fe原料としてγ-オキシ水酸化鉄（高純度化学製）とγ-3酸化2鉄「 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 」（高純度化学製）をモル比で2/1となるように混合し、その混合物をLiとFeのモル比5.0/1で配合した以外は実施例7に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、標準データ集であるICDDデータを用いて材料中に析出している結晶を同定した結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

40

【0033】

〔比較例1〕

原料化合物をLiとFeのモル比1/1で配合した以外は、実施例13に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、標準データ集であるICDDデータを

50

用いて材料中に析出している結晶を同定した結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

【0034】

〔比較例2〕

原料化合物を Li と Fe のモル比 $0.75/1$ で配合した以外は、実施例8に準じて水熱合成を実施した。調製した材料のX線回折を実施し、標準データ集であるICDDデータを用いて材料中に析出している結晶を同定した結果、 LiFeO_2 と LiFe_5O_8 が存在していることを確認した。

【0035】

〔比較例3〕

γ -3酸化2鉄「 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 」（高純度化学製）をそのまま用いた。

【0036】

〔比較例4〕

γ -オキシ水酸化鉄（高純度化学製）をそのまま用いた。

【0037】

〔比較例5〕

特許文献1（特開2010-153258号公報）に準じて、調製した LiFeO_2 を負極活物質として用いた。具体的には、炭酸リチウム（高純度化学製）と γ -3酸化2鉄「 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 」（高純度化学製）をモル数で等量混合し、ペレット状に仮圧粉し、 90°C で12時間焼成して調製した。

【0038】

以上の条件を纏めたものを表1に示す。表1は、本発明に関する Fe 系原料種と仕込み組成および合成条件を示している。

【0039】

10

20

【表 1】

表 1

	Fe系原料種	Li/Fe仕込み モル比	合成方法	処理時間
実施例1	α FeOOH	3/1	水熱合成	20h
実施例2	γ Fe ₂ O ₃	1.5/1	水熱合成	20h
実施例3	γ Fe ₂ O ₃	2.5/1	水熱合成	20h
実施例4	γ FeOOH	3/1	水熱合成	20h
実施例5	γ FeOOH	5/1	水熱合成	20h
実施例6	γ Fe ₂ O ₃	3/1	水熱合成	10h
実施例7	γ FeOOH	3/1	水熱合成	10h
実施例8	γ Fe ₂ O ₃	5/1	水熱合成	20h
実施例9	γ Fe ₂ O ₃	3/1	水熱合成	20h
実施例10	γ FeOOH	1.5/1	水熱合成	20h
実施例11	γ FeOOH	2.5/1	水熱合成	20h
実施例12	γ Fe ₂ O ₃	5/1	水熱合成	5h
実施例13	γ Fe ₂ O ₃	5/1	水熱合成	10h
実施例14	γ Fe ₂ O ₃ + γ FeOOH	3/1	水熱合成	10h
実施例15	γ Fe ₂ O ₃ + γ FeOOH	5/1	水熱合成	10h
比較例1	γ Fe ₂ O ₃	1/1	水熱合成	10h
比較例2	γ Fe ₂ O ₃	0.75/1	水熱合成	20h
比較例3	γ Fe ₂ O ₃	処理なし	処理なし	処理なし
比較例4	γ FeOOH	処理なし	処理なし	処理なし
比較例5	γ Fe ₂ O ₃	1/1	大気焼成	12h(900°C)

【0040】

(ピーク比率算出)

LiFeO₂とLiFe₅O₈比率算出は、上記XRD回折法で得た、回折ピーク高さの比で算出した。

【0041】

LiFeO₂(200)面に帰属するピーク高さとLiFe₅O₈(311)面に帰属するピーク値を用いた。

【0042】

ピーク比の試算を式1に示す。

(式1)

ピーク比 = LiFeO₂の(200)面ピーク値 / LiFe₅O₈の(311)面ピーク値

【0043】

図2に実施例3で示す材料のXRDパターンを示す。本結果を元に(式1)で算出した結果、ピーク比は0.23であった。

【0044】

図 3 に比較例 1 で示す材料の X R D パターンを示す。本結果を元に（式 1）で算出した結果、ピーク比は 0.16 であった。

【0045】

実施例 1 から 15 及び比較例 1、2 及び 5 のピーク比について、表 2 に示す。表 2 は、本発明に関する、ピーク比と初回充放電効率の比較結果を示している。

【0046】

【表 2】

表 2

	XRDピーク比	初回効率 (%)
実施例1	20.40	80.1
実施例2	0.18	77.0
実施例3	0.23	77.6
実施例4	0.74	83.3
実施例5	8.47	83.9
実施例6	1.01	82.2
実施例7	1.04	82.0
実施例8	1.50	83.6
実施例9	0.25	78.9
実施例10	0.29	78.7
実施例11	0.47	78.9
実施例12	1.54	80.8
実施例13	2.20	82.8
実施例14	0.79	79.6
実施例15	1.67	80.3
比較例1	0.16	74.7
比較例2	0.03	72.5
比較例3	—	71.0
比較例4	—	75.5
比較例5	29.94	51.4

【0047】

（充放電効率の評価）

次に、これらの負極材料の充放電評価について説明する。

【0048】

図 1 は、モデル電池の一例を示す模式図である。以下、本図を参照して説明する。

【0049】

本図において、負極集電体の表面には、負極活物質と導電補助剤とを含む負極層が形成しており、これらが負極 13 を構成している。また、今回の評価においては対極 11 には金属 Li 箔を用いた。

【0050】

具体的には、負極粉末（負極活物質 2）80 質量％、カーボンプラック（導電補助剤 3）10 質量％、及びバインダー 10 質量％を混合し、ノルマルメチルピロリドンを追加して 15 Pa・s（25℃）の粘度にしたペーストを作製した。作製したペーストを負極集電体の銅箔上にドクターブレードを用いて塗布し、乾燥させて負極層を作製した。負極層及び負極集電体を共にパンチで打ち抜いて負極 13 を作製した。

【0051】

そして、図 1 に示すように、対極 11（今回は金属 Li 箔を用いた）と負極 13 との間にセパレーター 12 を挟んで、コイン電池の電池ケース 14 に設置し、ガasket 15 をセットした後に、上蓋 16 を設置して、コイン形セルを作製した。

【0052】

ここで、電解液として LiPF_6 を 1 モル含有した炭酸エチレン（EC）と炭酸エチルメチル（EMC）の混合溶媒（EC：EMC＝1：2）を用いた。モデル電池の充放電特性は、TSCAT3000（東洋システム製）も用い、電池充放電評価は $0.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で、 $3.0 \sim 0.1 \text{ V}$ （vs. Li/Li^+ ）の範囲で充放電を行い、電極に含まれる活物質重量あたりにおける、初回の充電容量（ mAh/g ）及び放電容量（ mAh/g ）を測定した。そして、初回の充放電効率は以下に示す（式 2）で算出した。

（式 2）

$$\text{初回効率}(\%) = (\text{初回放電容量} / \text{初回充電容量}) \times 100$$

【0053】

実施例 1 から 15 及び比較例 1 から 5 の初回効率を算出した結果を表 2 に示す。

【0054】

その結果、ピーク比が $0.18 \sim 20.4$ である材料においては、初回の充放電効率が 7% 以上と高くなることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0055】

本発明で得られた負極活物質は、従来から用いられている炭素系と比較して重量辺りの容量が大きく、充電電位が貴であるためデンドライドの発生が抑制されることから、安全性に優れた大型リチウムイオン二次電池を必要とされる、移動体や定置型電力貯蔵の電源への適用が期待できる。

【符号の説明】

【0056】

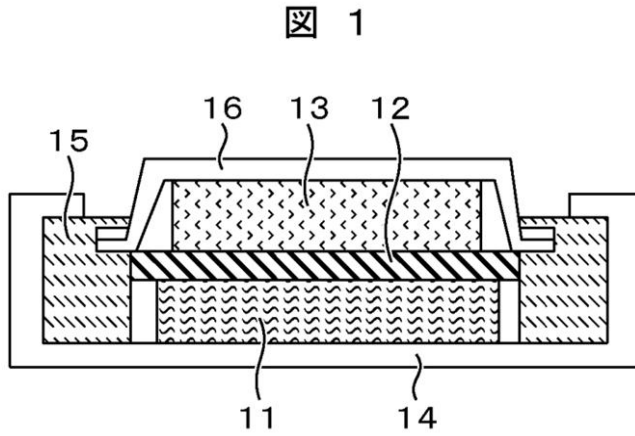
- 11 対極
- 12 セパレーター
- 13 負極
- 14 電池ケース
- 15 ガasket
- 16 上蓋

10

20

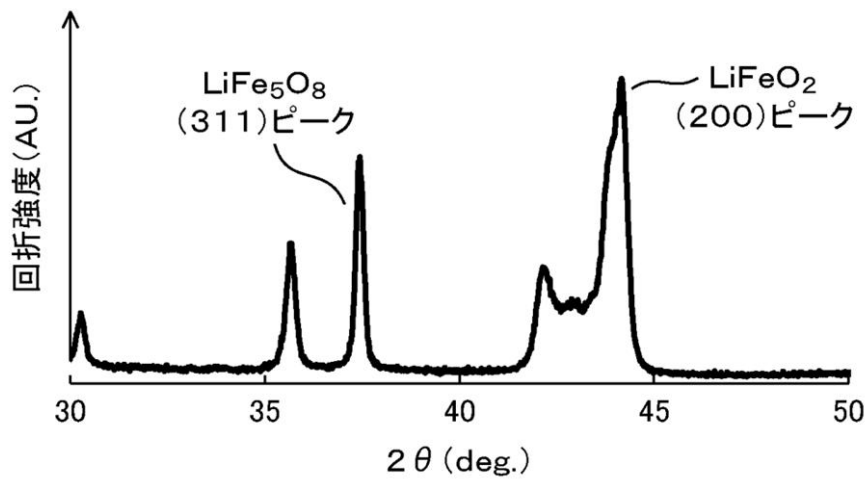
30

【図 1】



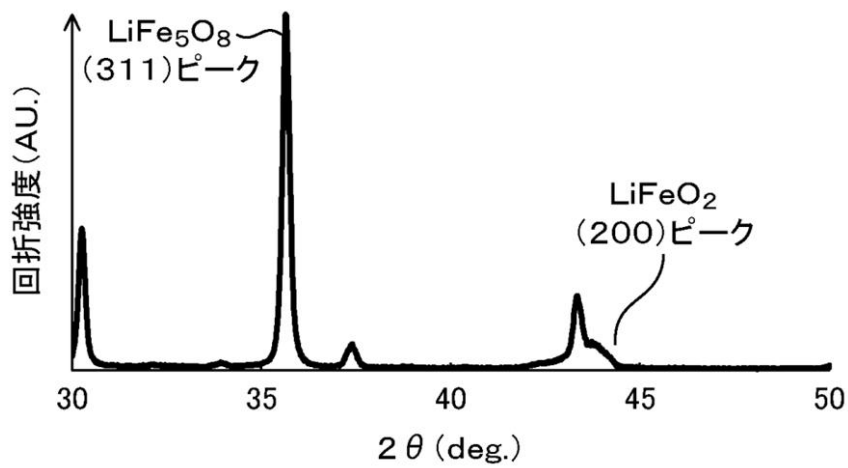
【図 2】

図 2



【図 3】

図 3



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-241667 (JP, A)
特開平08-217453 (JP, A)
特開平11-025977 (JP, A)
国際公開第2011/125202 (WO, A1)
特開平10-241689 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/36-4/62
C01G 49/00-49/16