

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4951638号
(P4951638)

(45) 発行日 平成24年6月13日 (2012. 6. 13)

(24) 登録日 平成24年3月16日 (2012. 3. 16)

(51) Int. Cl.

F I

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

H O 1 M 4/52 1 O 2

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

H O 1 M 4/50 1 O 2

H O 1 M 4/36 (2006. 01)

H O 1 M 4/36 E

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2009-45045 (P2009-45045)
 (22) 出願日 平成21年2月27日 (2009. 2. 27)
 (65) 公開番号 特開2010-199001 (P2010-199001A)
 (43) 公開日 平成22年9月9日 (2010. 9. 9)
 審査請求日 平成23年1月20日 (2011. 1. 20)

(73) 特許権者 000005108
 株式会社日立製作所
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
 (74) 代理人 100100310
 弁理士 井上 学
 (74) 代理人 100098660
 弁理士 戸田 裕二
 (72) 発明者 小西 宏明
 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
 (72) 発明者 湯浅 豊隆
 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
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極材料及びそれを用いたリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質が、

組成式 $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{a1}\text{Mn}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{M}_{d1}\text{O}_2$ ($0.2 \leq x1 \leq 1.2$, $0.7 \leq a1 \leq 0.9$, $0.05 \leq b1 \leq 0.25$, $0.05 \leq c1 \leq 0.25$, $0 \leq d1 \leq 0.1$, $a1 + b1 + c1 + d1 = 1.0$ 、MはAlあるいはTi) で表される第1の遷移金属酸化物と、

組成式 $\text{Li}_{x2}\text{Ni}_{a2}\text{Mn}_{b2}\text{Co}_{c2}\text{M}_{d2}\text{O}_2$ ($0.2 \leq x2 \leq 1.2$, $0.55 \leq a2 \leq 0.8$, $0.05 \leq b2 \leq 0.4$, $0.05 \leq c2 \leq 0.4$, $0 \leq d2 \leq 0.1$, $a2 + b2 + c2 + d2 = 1.0$ 、MはAlあるいはTi) で表される第2の遷移金属酸化物と、

組成式 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{a3}\text{Mn}_{b3}\text{Co}_{c3}\text{M}_{d3}\text{O}_2$ ($0.2 \leq x3 \leq 1.2$, $0.2 \leq a3 \leq 0.6$, $0.05 \leq b3 \leq 0.5$, $0.05 \leq c3 \leq 0.5$, $0 \leq d3 \leq 0.1$, $a3 + b3 + c3 + d3 = 1.0$ 、MはAlあるいはTi) で表される第3の遷移金属酸化物と、を有し

、

 $a3 < a2 < a1$ であり、

前記正極活物質に、前記第1の遷移金属酸化物と、前記第2の遷移金属酸化物と、前記第3の遷移金属酸化物とが、質量百分率で各々50%以下含有されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料。

【請求項 2】

リチウムを吸蔵放出可能な正極と、リチウムを吸蔵放出可能な負極と、が非水電解質およびセパレータを介して形成されるリチウムイオン二次電池において、

10

20

前記正極が、正極活物質を有し、

前記正極活物質が、

組成式 $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{a1}\text{Mn}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{M}_{d1}\text{O}_2$ ($0.2 \leq x1 \leq 1.2$, $0.7 \leq a1 \leq 0.9$, $0.05 \leq b1 \leq 0.25$, $0.05 \leq c1 \leq 0.25$, $0 \leq d1 \leq 0.1$, $a1 + b1 + c1 + d1 = 1.0$ 、MはAlあるいはTi) で表される第1の遷移金属酸化物と、
組成式 $\text{Li}_{x2}\text{Ni}_{a2}\text{Mn}_{b2}\text{Co}_{c2}\text{M}_{d2}\text{O}_2$ ($0.2 \leq x2 \leq 1.2$, $0.55 \leq a2 \leq 0.8$, $0.05 \leq b2 \leq 0.4$, $0.05 \leq c2 \leq 0.4$, $0 \leq d2 \leq 0.1$, $a2 + b2 + c2 + d2 = 1.0$ 、MはAlあるいはTi) で表される第2の遷移金属酸化物と、
組成式 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{a3}\text{Mn}_{b3}\text{Co}_{c3}\text{M}_{d3}\text{O}_2$ ($0.2 \leq x3 \leq 1.2$, $0.2 \leq a3 \leq 0.65$, $0.05 \leq b3 \leq 0.5$, $0.05 \leq c3 \leq 0.5$, $0 \leq d3 \leq 0.1$, $a3 + b3 + c3 + d3 = 1.0$ 、MはAlあるいはTi) で表される第3の遷移金属酸化物と、を有し

10

$a3 < a2 < a1$ であり、

前記正極活物質に、前記第1の遷移金属酸化物と、前記第2の遷移金属酸化物と、前記第3の遷移金属酸化物とが、質量百分率で各々50%以下含有されていることを特徴とす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】

本発明は、高容量かつ高安全なリチウムイオン二次電池用正極材料及びリチウムイオン二次電池に関する。

20

【背景技術】

【0002】

プラグインハイブリッド自動車用電池へのリチウムイオン二次電池採用のためには、高い安全性を維持しながら、低コスト化、低体積化、軽量化が必要とされているため、正極材料には高容量であることが要求される。

【0003】

特許文献1では、空間群R-3mを有するリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物と空間群R-3mを有するリチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物と空間群Fd-3mを有するリチウム・マンガン複合酸化物の三種類の活物質を混合し、フロート寿命特性が優れ、高安全性の正極材料を提供している。この技術では、容量の低いリチウム・マンガン複合酸化物を20~35重量%含んでいるため、本発明の目的であるプラグインハイブリッド自動車用途に必要とされるような高容量を得ることができない。

30

【0004】

特許文献2では、ニッケル系化合物とコバルト系化合物を混合した正極材料を用い、常温、高温での寿命、安全性を向上させている。この技術では、異なる組成を持つ二種類の正極活物質を混合しているため、少なくとも一方の活物質の質量百分率が50%以上となり、内部短絡などにより、電池の温度が上昇した際に、正極において狭い温度範囲において、大きな発熱を起こす。この正極材料は本発明のように、広い温度領域において、徐々に発熱を起こすような正極材料を提供することはできない。

40

【0005】

特許文献3では、一般式 $\text{LiNi}_{1-z}\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0.01 \leq z \leq 0.1$) で表されるリチウムニッケル系複合酸化物の粒子に一般式 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物を被覆した正極活物質を用いて、高容量を維持しつつ、サイクル特性が良好な正極材料を提供している。この技術では、異なる組成を持つ二種類の正極活物質を混合しているため、少なくとも一方の活物質の質量百分率が50%以上となり、内部短絡などにより、電池の温度が上昇した際に、正極において狭い温度範囲において、大きな発熱を起こす。この正極材料は本発明のように、広い温度領域において、徐々に発熱を起こすような正極材料を提供することはできない。

【0006】

50

以上のように、これらの従来技術では、プラグインハイブリッド自動車用電池に要求される高容量、かつ高安全を同時に達成することができなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2008-117611号公報

【特許文献2】特開2005-259703号公報

【特許文献3】特開2004-127694号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

プラグインハイブリッド自動車用電池へのリチウムイオン二次電池採用のためには、高容量かつ高安全であることが要求される。

【0009】

リチウムイオン二次電池において、これらの特性は正極材料の性質と密接な関係がある。

【0010】

組成式 $LiMO_2$ (M: 遷移金属) で表される層状系の正極材料において、高容量を得るためには、遷移金属サイトの Ni 含有量を増やす必要がある。

【0011】

20

しかし、高 Ni 含有量の正極材料は、充電時の構造安定性が低く、正極材料の結晶構造の劣化により、構造中から放出された酸素と電解液が反応し、比較的低温のある一定温度範囲において、大きな発熱反応が起こるため、電池が発火するなどの危険性がある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、正極活物質が、組成式 $Li_{x1}Ni_{a1}Mn_{b1}Co_{c1}M_{d1}O_2$ (0.2 ≤ x1 ≤ 1.2, 0.7 ≤ a1 ≤ 0.9, 0.05 ≤ b1 ≤ 0.25, 0.05 ≤ c1 ≤ 0.25, 0 ≤ d1 ≤ 0.1, a1 + b1 + c1 + d1 = 1.0、MはAlあるいはTi) で表される第1の遷移金属酸化物と、組成式 $Li_{x2}Ni_{a2}Mn_{b2}Co_{c2}M_{d2}O_2$ (0.2 ≤ x2 ≤ 1.2, 0.55 ≤ a2 ≤ 0.8, 0.05 ≤ b2 ≤ 0.4, 0.05 ≤ c2 ≤ 0.4, 0 ≤ d2 ≤ 0.1, a2 + b2 + c2 + d2 = 1.0、MはAlあるいはTi) で表される第2の遷移金属酸化物と、組成式 $Li_{x3}Ni_{a3}Mn_{b3}Co_{c3}M_{d3}O_2$ (0.2 ≤ x3 ≤ 1.2, 0.2 ≤ a3 ≤ 0.65, 0.05 ≤ b3 ≤ 0.5, 0.05 ≤ c3 ≤ 0.5, 0 ≤ d3 ≤ 0.1, a3 + b3 + c3 + d3 = 1.0、MはAlあるいはTi) で表される第3の遷移金属酸化物と、を有し、a3 < a2 < a1であり、前記正極活物質に、前記第1の遷移金属酸化物と、前記第2の遷移金属酸化物と、前記第3の遷移金属酸化物とが、質量百分率で各々50%以下含有されていることを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0013】

本発明により、容量、安全性に優れたリチウムイオン二次電池用正極材料が得られ、特性の優れたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】単一の遷移金属酸化物からなる正極活物質と、三種類以上の遷移金属酸化物からなる正極活物質のDSC測定結果。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下に、本発明の特徴について記載する。

【0016】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、組成式が $Li_xNi_aMn_bCo_cM_dO_2$

50

($0.2 \leq x \leq 1.2$, $0.2 \leq a \leq 0.9$, $0.05 \leq b \leq 0.5$, $0.05 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.1$, $a + b + c + d = 1.0$) で表される正極活物質を有するリチウムイオン二次電池用正極材料であって、正極活物質が、Niの含有量が異なる少なくとも三種類の遷移金属酸化物から構成されていることを特徴とする。

【0017】

本発明にかかる、Ni含有量の異なる正極活物質において、リチウム脱離後、昇温したときに酸素放出が起こる温度範囲が異なる。そこで異なる組成を持つ正極活物質を混合すると、昇温時に広い温度範囲において、段階的に酸素放出が起こり、発熱の起こる温度範囲が広い正極材料となる。その結果、一定温度範囲での大きな発熱を抑制することができるため、電池の放熱を利用でき、発火に至る可能性を低減させたりリチウムイオン二次電池用正極材料及びリチウムイオン二次電池を提供することができる。

10

【0018】

また、より具体的には、遷移金属酸化物が、組成式 $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{a1}\text{Mn}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{M}_{d1}\text{O}_2$ ($0.2 \leq x1 \leq 1.2$, $0.7 \leq a1 \leq 0.9$, $0.05 \leq b1 \leq 0.25$, $0.05 \leq c1 \leq 0.25$, $0 \leq d1 \leq 0.1$, $a1 + b1 + c1 + d1 = 1.0$) で表される第1の遷移金属酸化物と、組成式 $\text{Li}_{x2}\text{Ni}_{a2}\text{Mn}_{b2}\text{Co}_{c2}\text{M}_{d2}\text{O}_2$ ($0.2 \leq x2 \leq 1.2$, $0.55 \leq a2 \leq 0.8$, $0.05 \leq b2 \leq 0.4$, $0.05 \leq c2 \leq 0.4$, $0 \leq d2 \leq 0.1$, $a2 + b2 + c2 + d2 = 1.0$) で表される第2の遷移金属酸化物と、組成式 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{a3}\text{Mn}_{b3}\text{Co}_{c3}\text{M}_{d3}\text{O}_2$ ($0.2 \leq x3 \leq 1.2$, $0.2 \leq a3 \leq 0.65$, $0.05 \leq b3 \leq 0.5$, $0.05 \leq c3 \leq 0.5$, $0 \leq d3 \leq 0.1$, $a3 + b3 + c3 + d3 = 1.0$) で表される第3の遷移金属酸化物とを有し、 $a3 < a2 < a1$ であることを特徴とする。

20

【0019】

さらに、正極活物質に、遷移金属酸化物が質量百分率で各々50%以下含有されていることを特徴とする。一つの組成を持つ活物質の割合を減らすことにより、一定温度範囲における熱流の最大値を大幅に低減させることができる。また、遷移金属酸化物における各々のNi含有量の差分が0.05以上であることを特徴とする。

【0020】

また、正極活物質に、Ni含有量が $0.7 \leq a$ を満たす遷移金属酸化物が、質量百分率で60%以上含有されていることがより好ましい。これにより、高容量の正極材料を提供することができる。

30

【0021】

次に、本発明のリチウムイオン二次電池は、リチウムを吸蔵放出可能な正極と、リチウムを吸蔵放出可能な負極と、が非水電解質およびセパレータを介して形成されるリチウムイオン二次電池であって、正極が正極活物質を有し、正極活物質が、組成式 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ ($0.2 \leq x \leq 1.2$, $0.2 \leq a \leq 0.9$, $0.05 \leq b \leq 0.5$, $0.05 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.1$, $a + b + c + d = 1.0$) で表される遷移金属酸化物を有し、遷移金属酸化物がNiの含有量が異なる少なくとも三種類から構成されていることを特徴とする。

【0022】

また、前述同様に、正極活物質に、遷移金属酸化物が質量百分率で各々50%以下含有されていることを特徴とする。一つの組成を持つ活物質の割合を減らすことにより、一定温度範囲における熱流の最大値を大幅に低減させることができる。また、遷移金属酸化物における各々のNi含有量の差分が0.05以上であることを特徴とし、0.1以上とすることがより好ましい。

40

【0023】

さらに、正極活物質に、Ni含有量が $0.7 \leq a$ を満たす遷移金属酸化物が、質量百分率で60%以上80%以下の割合で含有されていることがより好ましい。80%より多いと発熱が低温で起こる活物質の割合が高いため、80%以下が好ましい。これにより、高容量の正極材料を提供することができる。

50

【0024】

より具体的には、リチウムを吸蔵放出可能な正極と、リチウムを吸蔵放出可能な負極と、が非水電解質およびセパレータを介して形成されるリチウムイオン二次電池において、正極が正極活物質を有し、正極活物質が、組成式 $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{a1}\text{Mn}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{M}_{d1}\text{O}_2$ ($0.2 \leq x1 \leq 1.2$, $0.7 \leq a1 \leq 0.9$, $0.05 \leq b1 \leq 0.25$, $0.05 \leq c1 \leq 0.25$, $0 \leq d1 \leq 0.1$, $a1 + b1 + c1 + d1 = 1.0$) で表される第1の遷移金属酸化物と、組成式 $\text{Li}_{x2}\text{Ni}_{a2}\text{Mn}_{b2}\text{Co}_{c2}\text{M}_{d2}\text{O}_2$ ($0.2 \leq x2 \leq 1.2$, $0.55 \leq a2 \leq 0.8$, $0.05 \leq b2 \leq 0.4$, $0.05 \leq c2 \leq 0.4$, $0 \leq d2 \leq 0.1$, $a2 + b2 + c2 + d2 = 1.0$) で表される第2の遷移金属酸化物と、組成式 $\text{Li}_{x3}\text{Ni}_{a3}\text{Mn}_{b3}\text{Co}_{c3}\text{M}_{d3}\text{O}_2$ ($0.2 \leq x3 \leq 1.2$, $0.2 \leq a3 \leq 0.65$, $0.05 \leq b3 \leq 0.5$, $0.05 \leq c3 \leq 0.5$, $0 \leq d3 \leq 0.1$, $a3 + b3 + c3 + d3 = 1.0$) で表される第3の遷移金属酸化物とを有し、 $a3 < a2 < a1$ であることを特徴とする。

【0025】

また、正極活物質に、第1の遷移金属酸化物と、第2の遷移金属酸化物と、第3の遷移金属酸化物とが質量百分率で各々50%以下含有されていることを特徴とし、第1の遷移金属酸化物と、前記第2の遷移金属酸化物と、前記第3の遷移金属酸化物とにおける、Ni含有量の差分が0.05以上であることを特徴とし、0.1以上とすることがより好ましい。

【0026】

ここで、本発明を実施するための形態の一つを以下に示す。

【0027】

本発明の実施例では、遷移金属酸化物として、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ ($0.2 \leq x \leq 1.2$, $0.2 \leq a \leq 0.9$, $0.05 \leq b \leq 0.5$, $0.05 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.1$, $a + b + c + d = 1.0$) を用いる。

【0028】

ここで、Liの量は $0.2 \leq x \leq 1.2$ であるが、これは $x < 0.2$ では、充電状態においてLi層中に存在するLiの量が少なく、層状の結晶構造を維持できないためである。また、 $1.2 < x$ では、複合酸化物における遷移金属の量が減少し、容量が低下するためである。

【0029】

Niの量は、 $0.55 \leq a \leq 0.8$ であるが、これは $a < 0.55$ では、充放電反応に主に寄与するNiの含有量が減少し、容量が低下するためである。

【0030】

Mnの量は、 $0.05 \leq b \leq 0.5$ であるが、これは $b < 0.05$ では、充電状態における構造が不安定になり、正極からの酸素放出温度が低下する。 $b > 0.4$ では、充放電反応に主に寄与するNiの含有量が減少し、容量が低下するためである。

【0031】

Coの量は、 $0.05 \leq c \leq 0.5$ であるが、これは $c < 0.05$ では、充電状態における構造が不安定になり、充放電における正極活物質の体積変化が大きくなる。 $c > 0.4$ では、充放電反応に主に寄与するNiの含有量が減少し、容量が低下するためである。

【0032】

Mの量は、 $0 \leq d \leq 0.1$ であるが、これは $d < 0.1$ では、充放電反応に主に寄与するNiの含有量が減少し、容量が低下するためである。

【0033】

(遷移金属酸化物Aの作製)

原料として、酸化ニッケル、二酸化マンガン及び酸化コバルトを使用し、原子比でNi:Mn:Co比が14:3:3となるように秤量した後に、純水を加えスラリーとした。このスラリーを平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ となるまでジルコニアのビーズミルで粉砕した。このスラリーにポリビニルアルコール(PVA)溶液を固形分比に換算して1wt.%添加し、更に1時間混合し、スプレードライヤにより造粒及び乾燥させた。この造粒粒子に

対し、 $\text{Li} : (\text{NiMnCo})$ 比が $1.05 : 1$ となるように水酸化リチウム及び炭酸リチウムを加えた。次に、この粉末を 900°C で 10 時間焼成することにより層状構造の結晶を有し、その後、解砕して遷移金属酸化物 A を得た。さらに、分級により粒径 $30\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を除去した後、電極作製に用いた。

【0034】

なお、正極活物質 A の組成式は、焼成時に一部 Li が欠損したため、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ であった。

【0035】

また、本実施例に関する正極活物質の作製方法は、上記の方法に限定されず、例えば以下の方法を用いても良い。

【0036】

$\text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co}$ を目的の組成になるように秤量し、共沈法によってニッケルマンガンコバルト複合水酸化物粒子を作製した。このニッケルマンガンコバルト複合水酸化物と水酸化リチウムとを、 $\text{Li} : (\text{NiMnCo})$ 比が $1.05 : 1$ になるように秤量した後、球状の二次粒子の形状が維持される程度の強さで十分に混合した。次に、この粒子を 900°C で 10 時間焼成することにより層状構造の結晶を有し、その後、解砕して正極活物質を得た。さらに、正極活物質の分級により粒径 $30\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を除去した。

【0037】

【表 1】

表 1

遷移金属酸化物	原子比				
	Ni	Mn	Co	Al	Ti
A	14	3	3	—	—
B	8	1	1	—	—
C	2	1	1	—	—
D	1	1	1	—	—
E	3	1	1	—	—
F	17	1	2	—	—
G	1	2	2	—	—
H	16	2	1	1	—
I	16	1	2	—	1

【0038】

(遷移金属酸化物 B の作製)

原料として、酸化ニッケル、二酸化マンガン及び酸化コバルトを使用し、原子比で $\text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co}$ 比が $8 : 1 : 1$ となるように秤量した後に、純水を加えスラリーとした。このスラリーを平均粒径が $0.2\ \mu\text{m}$ となるまでジルコニアのビーズミルで粉砕した。このスラリーにポリビニルアルコール (PVA) 溶液を固形分比に換算して $1\ \text{wt.}\%$ 添加し、更に 1 時間混合し、スプレードライヤにより造粒及び乾燥させた。この造粒粒子に対し、 $\text{Li} : (\text{NiMnCo})$ 比が $1.05 : 1$ となるように水酸化リチウム及び炭酸リチウムを加えた。次に、この粉末を 850°C で 10 時間焼成することにより層状構造の結晶を有し、その後、解砕して遷移金属酸化物 B を得た。さらに、分級により粒径 $30\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を除去した後、電極作製に用いた。

【0039】

なお、遷移金属酸化物Bの組成式は、焼成時に一部Liが欠損したため、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ であった。

【0040】

(遷移金属酸化物Cの作製)

原料として、酸化ニッケル、二酸化マンガンを及び酸化コバルトを使用し、原子比でNi:Mn:Co比が2:1:1となるように秤量した後に、純水を加えスラリーとした。このスラリーを平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ となるまでジルコニアのビーズミルで粉碎した。このスラリーにポリビニルアルコール(PVA)溶液を固形分比に換算して1wt.%添加し、更に1時間混合し、スプレードライヤにより造粒及び乾燥させた。この造粒粒子に対し、Li:(NiMnCo)比が1.05:1となるように水酸化リチウム及び炭酸リチウムを加えた。次に、この粉末を900で10時間焼成することにより層状構造の結晶を有し、その後、解砕して遷移金属酸化物Cを得た。さらに、分級により粒径 $30\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を除去した後、電極作製に用いた。

10

【0041】

なお、遷移金属酸化物Cの組成式は、焼成時に一部Liが欠損したため、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ であった。

【0042】

(遷移金属酸化物Dの作製)

原料として、酸化ニッケル、二酸化マンガンを及び酸化コバルトを使用し、原子比でNi:Mn:Co比が1:1:1となるように秤量した後に、純水を加えスラリーとした。このスラリーを平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ となるまでジルコニアのビーズミルで粉碎した。このスラリーにポリビニルアルコール(PVA)溶液を固形分比に換算して1wt.%添加し、更に1時間混合し、スプレードライヤにより造粒及び乾燥させた。この造粒粒子に対し、Li:(NiMnCo)比が1.05:1となるように水酸化リチウム及び炭酸リチウムを加えた。次に、この粉末を950で10時間焼成することにより層状構造の結晶を有し、その後、解砕して遷移金属酸化物Cを得た。さらに、分級により粒径 $30\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を除去した後、電極作製に用いた。

20

【0043】

なお、遷移金属酸化物Dの組成式は、焼成時に一部Liが欠損したため、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ であった。

30

【0044】

(遷移金属酸化物Eの作製)

原料として、酸化ニッケル、二酸化マンガンを及び酸化コバルトを使用し、原子比でNi:Mn:Co比が3:1:1となるように秤量した後に、純水を加えスラリーとした。このスラリーを平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ となるまでジルコニアのビーズミルで粉碎した。このスラリーにポリビニルアルコール(PVA)溶液を固形分比に換算して1wt.%添加し、更に1時間混合し、スプレードライヤにより造粒及び乾燥させた。この造粒粒子に対し、Li:(NiMnCo)比が1.05:1となるように水酸化リチウム及び炭酸リチウムを加えた。次に、この粉末を900で10時間焼成することにより層状構造の結晶を有し、その後、解砕して遷移金属酸化物Cを得た。さらに、分級により粒径 $30\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を除去した後、電極作製に用いた。

40

【0045】

なお、遷移金属酸化物Eの組成式は、焼成時に一部Liが欠損したため、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ であった。

【0046】

(遷移金属酸化物Fの作製)

原料として、酸化ニッケル、二酸化マンガンを及び酸化コバルトを使用し、原子比でNi:Mn:Co比が17:1:2となるように秤量した後に、純水を加えスラリーとした。このスラリーを平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ となるまでジルコニアのビーズミルで粉碎した。このスラリーにポリビニルアルコール(PVA)溶液を固形分比に換算して1wt.%添加

50

し、更に1時間混合し、スプレードライヤ-により造粒及び乾燥させた。この造粒粒子に対し、 $Li : (NiMnCo)$ 比が1.05 : 1となるように水酸化リチウム及び炭酸リチウムを加えた。次に、この粉末を800 で10時間焼成することにより層状構造の結晶を有し、その後、解砕して遷移金属酸化物Fを得た。さらに、分級により粒径30 μm 以上の粗大粒子を除去した後、電極作製に用いた。

【0047】

なお、遷移金属酸化物Fの組成式は、焼成時に一部Liが欠損したため、 $Li_{1.0}Ni_{0.85}Mn_{0.05}Co_{0.1}O_2$ であった。

【0048】

(遷移金属酸化物Gの作製)

原料として、酸化ニッケル、二酸化マンガンを及び酸化コバルトを使用し、原子比で $Ni : Mn : Co$ 比が1 : 2 : 2となるように秤量した後に、純水を加えスラリーとした。このスラリーを平均粒径が0.2 μm となるまでジルコニアのビーズミルで粉砕した。このスラリーにポリビニルアルコール(PVA)溶液を固形分比に換算して1wt.%添加し、更に1時間混合し、スプレードライヤ-により造粒及び乾燥させた。この造粒粒子に対し、 $Li : (NiMnCo)$ 比が1.05 : 1となるように水酸化リチウム及び炭酸リチウムを加えた。次に、この粉末を950 で10時間焼成することにより層状構造の結晶を有し、その後、解砕して遷移金属酸化物Gを得た。さらに、分級により粒径30 μm 以上の粗大粒子を除去した後、電極作製に用いた。

【0049】

なお、遷移金属酸化物Gの組成式は、焼成時に一部Liが欠損したため、 $Li_{1.0}Ni_{0.2}Mn_{0.4}Co_{0.4}O_2$ であった。

【0050】

(遷移金属酸化物Hの作製)

原料として、酸化ニッケル、二酸化マンガンを、酸化コバルト及び水酸化アルミニウムを使用し、原子比で $Ni : Mn : Co : Al$ 比が16 : 2 : 1 : 1となるように秤量した後に、純水を加えスラリーとした。このスラリーを平均粒径が0.2 μm となるまでジルコニアのビーズミルで粉砕した。このスラリーにポリビニルアルコール(PVA)溶液を固形分比に換算して1wt.%添加し、更に1時間混合し、スプレードライヤ-により造粒及び乾燥させた。この造粒粒子に対し、 $Li : (NiMnCoAl)$ 比が1.05 : 1となるように水酸化リチウム及び炭酸リチウムを加えた。次に、この粉末を850 で10時間焼成することにより層状構造の結晶を有し、その後、解砕して遷移金属酸化物Hを得た。さらに、分級により粒径30 μm 以上の粗大粒子を除去した後、電極作製に用いた。

【0051】

なお、遷移金属酸化物Hの組成式は、焼成時に一部Liが欠損したため、 $Li_{1.0}Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.05}Al_{0.05}O_2$ であった。

【0052】

(遷移金属酸化物Iの作製)

原料として、酸化ニッケル、二酸化マンガンを、酸化コバルト及び酸化チタンを使用し、原子比で $Ni : Mn : Co : Ti$ 比が16 : 2 : 1 : 1となるように秤量した後に、純水を加えスラリーとした。このスラリーを平均粒径が0.2 μm となるまでジルコニアのビーズミルで粉砕した。このスラリーにポリビニルアルコール(PVA)溶液を固形分比に換算して1wt.%添加し、更に1時間混合し、スプレードライヤ-により造粒及び乾燥させた。この造粒粒子に対し、 $Li : (NiMnCoTi)$ 比が1.05 : 1となるように水酸化リチウム及び炭酸リチウムを加えた。次に、この粉末を850 で10時間焼成することにより層状構造の結晶を有し、その後、解砕して遷移金属酸化物Iを得た。さらに、分級により粒径30 μm 以上の粗大粒子を除去した後、電極作製に用いた。

【0053】

なお、遷移金属酸化物Iの組成式は、焼成時に一部Liが欠損したため、 $Li_{1.0}Ni_{0.8}Mn_{0.05}Co_{0.1}Ti_{0.05}O_2$ であった。

10

20

30

40

50

【実施例 1】

【0054】

遷移金属酸化物 A と炭素系導電剤を質量比で 85 : 10.7 になるように秤量し、メカノフュージョンを用いて活物質と導電剤を複合化した。ここでは、ハイブリダイザーなどの機器を用いてそれぞれの活物質と導電剤を複合化しても良い。遷移金属酸化物 B, C にも同様の操作を行った。次に複合化した三種類の材料を質量比で 1 : 1 : 1 になるように混合した。この方法により、各々の活物質の表面に導電剤を高分散させ、粒子の表面に導電剤を被覆することができる。この導電剤の被覆により、電子伝導性が向上するため、正極材料として用いた際に、大電流を流しても高容量が維持される。また、異なる活物質を混合する際に活物質間に導電剤が存在するため、活物質間に導電性のネットワークが形成され、充放電反応に寄与しない孤立した活物質の割合を減少させることができ、高容量が維持できる。一方で、活物質と導電剤の複合化を行わずに、三種類の活物質と導電剤を混合した場合、各々の活物質の表面に導電剤を被覆されていないため、電子伝導性が低下する。さらに、各々の活物質と導電剤の混合状態が悪化し、活物質間の導電ネットワークの形成が困難となり、孤立した活物質の割合が増加し容量が減少する。

10

【0055】

その後、三種類の活物質と導電剤の混合材料と NMP に溶解した結着剤を、混合材料と結着剤が質量比で 95.7 : 4.3 になるように混合した。均一に混合されたスラリーを、厚み 20 μm のアルミ集電体箔上に塗布した後、120 で乾燥し、プレスにて電極密度が 2.7 g/cm^3 になるように圧縮成形した。その後、直径 15 mm の円盤状に打ち抜き、正極を作製した。

20

【0056】

作製した正極を用い、金属リチウムを負極、非水電解液 (EC, DMC の体積比で 1 : 2 の混合溶媒に 1.0 モル/リットルの LiPF_6 を溶解させたもの) を用いて試作電池を作製した。

【0057】

また、本発明に関する試験電池において、使用する導電剤、結着剤、負極、電解液、電解質は上記のものに限定されず、例えば以下のものを用いても良い。

【0058】

導電剤としては、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラックなどが挙げられる。結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ゴム系バインダなどが挙げられる。電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチラクトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどが挙げられる。

30

【0059】

電解質としては、 LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などが挙げられる。

【0060】

次に前述の試作電池を用いて以下の試験を行った。

【0061】

(充放電試験)

充電レートを 0.2 C とし、4.3 V まで定電流/定電圧で充電後、0.2 C で 3.0 V まで定電流放電した。得られた初回放電容量の値を後述する比較例 1 の初回放電容量の値で除した値を表 3 に示す。

40

【0062】

(DSC 測定)

4.3 V まで定電流/定電圧で充電後、電極を試験電池から取り出し、DMC で洗浄後、直径 3.5 mm の円盤状に打ち抜き、サンプルパンにいれ、電解液を 1 μl 加え、密封した。

この試料を 5 /min で昇温させた時の発熱挙動を調べた。得られた熱流の最大値を、

50

比較例 1 の熱流の最大値で除した値を表 3 に示す。

【 0 0 6 3 】

【表 2】

表 2

	混合した正極活物質	混合比
実施例1	A、B、C	1:1:1
実施例2	A、B、C	2:2:1
実施例3	A、B、D	1:1:1
実施例4	A、C、E	1:1:1
実施例5	B、C、F	1:1:1
実施例6	A、B、G	1:1:1
実施例7	A、B、C、E	2:2:1:1
実施例8	A、C、H	1:1:1
実施例9	A、C、I	1:1:1
比較例1	A	—
比較例2	B	—
比較例3	C	—
比較例4	A、C	1:1
比較例5	A、B、C	8:1:1
比較例6	D、F、G	1:1:1

10

20

30

【 0 0 6 4 】

【表 3】

表 3

	放電容量 (実施例、比較例／比較例1)	熱流の最大値 (実施例、比較例／比較例1)
実施例1	1.001	0.35
実施例2	1.025	0.48
実施例3	0.991	0.36
実施例4	0.983	0.44
実施例5	1.028	0.43
実施例6	0.953	0.44
実施例7	1.011	0.47
実施例8	0.994	0.44
実施例9	1.000	0.35
比較例1	1.000	1.00
比較例2	1.047	0.87
比較例3	0.947	1.17
比較例4	0.975	0.58
比較例5	0.996	0.83
比較例6	0.912	0.41

【実施例 2】

【0065】

実施例 2 では、作製した遷移金属酸化物 A , B , C を質量比で 2 : 2 : 1 になるように混合して正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で試作電池を作製し、充放電試験及び D S C 測定を行った。

【実施例 3】

【0066】

実施例 3 では、作製した遷移金属酸化物 A , B , D を質量比で 1 : 1 : 1 になるように混合して正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で試作電池を作製し、充放電試験及び D S C 測定を行った。

【実施例 4】

【0067】

実施例 4 では、作製した遷移金属酸化物 A , C , E を質量比で 1 : 1 : 1 となるように混合して正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で試作電池を作製し、充放電試験及び D S C 測定を行った。

【実施例 5】

【0068】

実施例 5 では、作製した遷移金属酸化物 B , C , F を質量比で 1 : 1 : 1 となるように混合して正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で試作電池を作製し、充放電試験及び D S C 測定を行った。

【実施例 6】

【0069】

実施例 6 では、作製した遷移金属酸化物 A , B , G を質量比で 1 : 1 : 1 となるように

混合して正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で試作電池を作製し、充放電試験及び D S C 測定を行った。

【実施例 7】

【0070】

実施例 7 では、作製した正極活物質 A , B , C , E を質量比で 2 : 2 : 1 : 1 となるように混合して正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で試作電池を作製し、充放電試験及び D S C 測定を行った。

【実施例 8】

【0071】

実施例 8 では、作製した遷移金属酸化物 A , C , H を質量比で 1 : 1 : 1 になるように混合して正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で試作電池を作製し、充放電試験及び D S C 測定を行った。

【実施例 9】

【0072】

実施例 9 では、作製した遷移金属酸化物 A , C , I を質量比で 1 : 1 : 1 になるように混合して正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で試作電池を作製し、充放電試験及び D S C 測定を行った。

【0073】

〔比較例 1〕

比較例 1 では、作製した遷移金属酸化物 A を正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で試作電池を作製し、充放電試験及び D S C 測定を行った。

【0074】

〔比較例 2〕

比較例 2 では、作製した遷移金属酸化物 B を正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で試作電池を作製し、充放電試験及び D S C 測定を行った。

【0075】

〔比較例 3〕

比較例 3 では、作製した遷移金属酸化物 C を正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で試作電池を作製し、充放電試験及び D S C 測定を行った。

【0076】

〔比較例 4〕

比較例 4 では、作製した遷移金属酸化物 A , C を質量比で 1 : 1 となるように混合して正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で試作電池を作製し、充放電試験及び D S C 測定を行った。

【0077】

〔比較例 5〕

比較例 5 では、作製した遷移金属酸化物 A , B , C を質量比で 8 : 1 : 1 となるように混合して正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で試作電池を作製し、充放電試験及び D S C 測定を行った。

【0078】

〔比較例 6〕

比較例 6 では、作製した遷移金属酸化物 D , F , G を質量比で 1 : 1 : 1 となるように混合して正極活物質として用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で試作電池を作製し、充放電試験及び D S C 測定を行った。

【0079】

表 3 に示した充放電試験の結果を考察すると、実施例 1 ~ 7 における放電容量は、比較例 1 と比較して、95 ~ 105 % の値が得られることが明らかになった。これは、実施例 1 ~ 7 の正極活物質は、比較例 1 で使用した遷移金属酸化物 A に、Ni 含有量を高くし、さらに高容量が得られる正極活物質と、Ni 含有量を低くし、容量の劣る遷移金属酸化物を同量程度混合したため、大きな容量劣化は起こらなかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 0 】

また、比較例 3 , 6 は、実施例 1 ~ 9 と異なり、高い放電容量が得られなかった。比較例 3 では、Ni 含有量の低い正極活物質のみを使用しているためである。比較例 6 では、混合した三種類の正極活物質において、Ni 含有量の高い活物質の質量百分率が低いためである。

【 0 0 8 1 】

表 3 に示した D S C 測定の結果を考察すると、実施例 1 ~ 9 において、D S C 測定における発熱の最大値は、比較例 1 の最大値の 5 0 % 以下になることが明らかになった。

【 0 0 8 2 】

一方、比較例 4 , 5 では、比較例 1 の最大値の 5 0 ~ 9 0 % 程度であり、大幅に熱流の最大値を減少させることはできなかった。

10

【 0 0 8 3 】

また比較例 4 では、二種類の正極活物質を混合した正極材料であり、質量百分率はともに 5 0 % であったため実施例 1 ~ 9 と比較して一種類の遷移金属酸化物の質量百分率が高く、一定温度範囲における発熱を抑制することができなかった。比較例 5 では、遷移金属酸化物 A が質量百分率で 8 0 % 含まれているため、一定温度範囲における発熱を抑制することができなかった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 4 】

本発明の混合正極材料は、プラグインハイブリッド自動車用のリチウムイオン二次電池の材料として有望である。

20

【符号の説明】

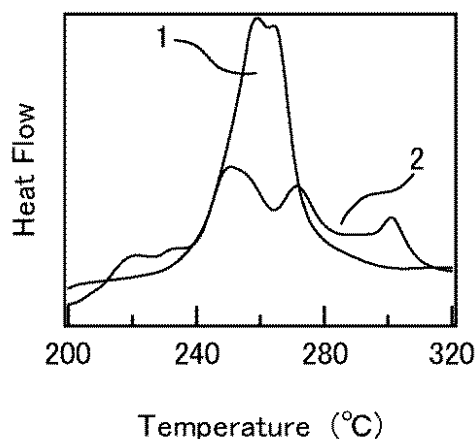
【 0 0 8 5 】

1 一種類の遷移金属酸化物から構成される正極活物質の D S C 測定における発熱挙動

2 三種類の遷移金属酸化物から構成される正極活物質の D S C 測定における発熱挙動

【図 1】

図 1



フロントページの続き

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 2 5 1 5 3 2 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 1 3 5 2 4 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 5 2 5
H 0 1 M 4 / 3 6
H 0 1 M 4 / 5 0 5