

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6903264号
(P6903264)

(45) 発行日 令和3年7月14日 (2021.7.14)

(24) 登録日 令和3年6月25日 (2021.6.25)

(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

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36

E

H O 1 M 10/0566 (2010.01)

H O 1 M 10/0566

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/052

請求項の数 4 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-563246 (P2018-563246)

(86) (22) 出願日 平成29年12月26日 (2017.12.26)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2017/046657

(87) 国際公開番号 W02018/135253

(87) 国際公開日 平成30年7月26日 (2018.7.26)

審査請求日 令和1年6月20日 (2019.6.20)

(31) 優先権主張番号 特願2017-8123 (P2017-8123)

(32) 優先日 平成29年1月20日 (2017.1.20)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

(73) 特許権者 507357232

株式会社エンビジョンAESCジャパン

神奈川県座間市広野台二丁目10番1号

(74) 代理人 100110928

弁理士 速水 進治

(74) 代理人 100127236

弁理士 天城 聡

(72) 発明者 松宇 正明

神奈川県相模原市中央区下九沢1120番

地 株式会社エンビジョンAESCエナジ
ーデバイス内

審査官 井原 純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質、正極およびリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン二次電池用正極に用いられる正極活物質であって、

一般式 (A) : $Li_{\alpha}Ni_xCo_yM^1_{(1-x-y)}O_2$ (ただし、 $0 < \alpha \leq 1.15$ 、 $0.90 < x \leq 0.98$ 、 $0 < y \leq 0.10$ 、 $0 < (1-x-y)$) で表される正極活物質粒子 A と、一般式 (B) : $Li_{\beta}Ni_aCo_bM^2_{(1-a-b)}O_2$ (ただし、 $0 < \beta \leq 1.15$ 、 $0.70 \leq a \leq 0.90$ 、 $0 < b \leq 0.20$ 、 $0 < (1-a-b)$) で表される正極活物質粒子 B と、

を含み、

前記 M^1 および前記 M^2 がそれぞれ Li、B、Mg、Al、Fe および Mn から選択される一種または二種以上であり、

前記正極活物質粒子 A と前記正極活物質粒子 B との合計を 100 質量部としたとき、

前記正極活物質粒子 A の配合量が 40 質量部以上 97 質量部以下であり、

前記正極活物質粒子 B の配合量が 3 質量部以上 60 質量部以下である正極活物質。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の正極活物質において、

正極活物質粒子 A および正極活物質粒子 B は層状結晶構造を有する正極活物質。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の正極活物質と、結着剤と、導電助剤とを含む正極活物質層を

10

20

備えた正極。

【請求項 4】

リチウムを挿入・脱離可能な負極と、電解液と、請求項 3 に記載の正極と、を少なくとも備えた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、正極活物質、正極およびリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高く、充放電サイクル特性に優れるため、携帯電話やノート型パソコン等の小型のモバイル機器用の電源として広く用いられている。

10

また、近年では、環境問題に対する配慮と省エネルギー化に対する意識の高まりから、電気自動車やハイブリッド電気自動車、電力貯蔵分野といった大容量で長寿命が要求される大型電池に対する需要も高まっている。

【0003】

一般に、リチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを吸蔵放出しうる炭素材料を負極活物質として含む負極と、リチウムイオンを吸蔵放出しうるリチウム複合酸化物を正極活物質として含む正極と、負極と正極とを隔てるセパレータと、非水溶媒にリチウム塩が溶解した非水電解液とで主に構成されている。

20

【0004】

リチウムイオン二次電池の外装材は、金属缶に代わり、軽量化、薄型化が可能であり、金属缶に比べて自由な形状を採ることが可能な金属薄膜フィルム、または金属薄膜と熱融着性樹脂フィルムとを積層したラミネートフィルムも使用されている。

【0005】

高容量化、長寿命化、量産安定性向上を目指して、リチウムイオン二次電池には更なる特性向上が求められている。

【0006】

リチウムイオン二次電池の高容量化の対策例として、例えば、特許文献 1 および特許文献 2 に記載の方法が挙げられる。

30

特許文献 1 には、ニッケル酸リチウムのニッケルの一部を遷移金属で置換したニッケル複合酸化物からなる正極活物質が記載されている。

また特許文献 2 には、異種元素を導入したリチウムニッケル複合酸化物と異種元素を導入したリチウムコバルト複合酸化物を混合して用いる技術が記載されている。

特に、近年、リチウムイオン二次電池の高容量化のために、ニッケル酸リチウムのニッケルの存在比率が高いものを適用する検討がなされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

40

【特許文献 1】特開 2000 - 30693 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 319398 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、ニッケルの存在比率の高いリチウムニッケル複合酸化物は、他の実用化されている正極活物質と比較して、寿命特性が劣る傾向にあった。これがリチウムイオン二次電池へのリチウムニッケル複合酸化物の実用の妨げとなっている。

そのため、リチウムイオン二次電池を高容量化しつつ、寿命特性を改善することが求められている。

50

【 0 0 0 9 】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、十分なエネルギー密度を有しながら、寿命特性が改善されたリチウムイオン二次電池を実現できる正極活物質、および十分なエネルギー密度を有しながら、寿命特性が改善されたリチウムイオン二次電池を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、

リチウムイオン二次電池用正極に用いられる正極活物質であって、

一般式 (A) : $\text{Li}_\alpha \text{Ni}_x \text{Co}_y \text{M}^1_{(1-x-y)} \text{O}_2$ (ただし、 $0 < \alpha \leq 1.1$ 、 $0.90 < x \leq 0.98$ 、 $0 < y \leq 0.10$ 、 $0 < (1-x-y)$) で表される正極活物質粒子 A と、

一般式 (B) : $\text{Li}_\beta \text{Ni}_a \text{Co}_b \text{M}^2_{(1-a-b)} \text{O}_2$ (ただし、 $0 < \beta \leq 1.1$ 、 $0.70 \leq a \leq 0.90$ 、 $0 < b \leq 0.20$ 、 $0 < (1-a-b)$) で表される正極活物質粒子 B と、

を含み、

前記 M^1 および前記 M^2 がそれぞれ Li、B、Mg、Al、Fe および Mn から選択される一種または二種以上であり、

前記正極活物質粒子 A と前記正極活物質粒子 B との合計を 100 質量部としたとき、

前記正極活物質粒子 A の配合量が 40 質量部以上 97 質量部以下であり、

前記正極活物質粒子 B の配合量が 3 質量部以上 60 質量部以下である正極活物質が提供される。

【 0 0 1 1 】

また、本発明によれば、

上記正極活物質と、結着剤と、導電助剤とを含む正極活物質層を備えた正極が提供される。

【 0 0 1 2 】

また、本発明によれば、

リチウムを挿入・脱離可能な負極と、電解液と、上記正極と、を少なくとも備えたりチウムイオン二次電池が提供される。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、十分なエネルギー密度を有しながら、寿命特性が改善されたリチウムイオン二次電池を実現できる正極活物質、および十分なエネルギー密度を有しながら、寿命特性が改善されたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

【 0 0 1 5 】

【図 1】本発明に係る実施形態のリチウムイオン二次電池の構造の一例を示す断面図である。

【図 2】正極活物質粒子 A と正極活物質粒子 B の充放電における反応電位の変化を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

以下に、本発明の実施形態について、図面を用いて説明する。なお、図において各構成要素は本発明が理解できる程度の形状、大きさおよび配置関係を概略的に示したものであり、実寸とは異なっている。また、数値範囲の「～」は特に断りがなければ、以上から以下を表す。

【0017】

<正極活物質>

本実施形態に係る正極活物質は、リチウムイオン二次電池用正極に用いられる正極活物質であって、一般式(A): $Li_{\alpha}Ni_xCo_yM^1_{(1-x-y)}O_2$ (ただし、 $0 < \alpha < 1.15$ 、 $0.90 < x < 0.98$ 、 $0 < y < 0.10$ 、 $0 < (1-x-y)$) で表される正極活物質粒子Aと、一般式(B): $Li_{\beta}Ni_aCo_bM^2_{(1-a-b)}O_2$ (ただし、 $0 < \beta < 1.15$ 、 $0.70 < a < 0.90$ 、 $0 < b < 0.20$ 、 $0 < (1-a-b)$) で表される正極活物質粒子Bと、を含む。ここで、上記 M^1 および上記 M^2 はそれぞれLi、B、Mg、Al、FeおよびMnから選択される一種または二種以上である。

10

ここで、正極活物質粒子Aおよび正極活物質粒子Bは、例えば、層状結晶構造を有することが好ましい。

【0018】

本実施形態に係る正極活物質によれば、十分なエネルギー密度を有しながら、寿命特性が改善されたリチウムイオン二次電池を実現できる。

このようなリチウムイオン二次電池を実現できる理由は必ずしも明らかではないが、以下の理由が考えられる。

【0019】

層状結晶構造を有するニッケル複合酸化物のうち、特にNi比率が9割超過と多いものは、他の実用化されている正極活物質と比較して充放電容量は多い。しかし、充放電サイクルによる粒子の膨張収縮で粒子割れが起こりやすい。そして、後述の層内不均一反応によって加速的にこの粒子割れが発生することにより導電パスが切れ、充放電サイクル後の容量が急激に低下する現象が起こる。

20

【0020】

また、リチウムイオン二次電池の充放電のため電流を流した場合、正極活物質層内の厚さ方向の抵抗分極が発生し、負極対向側の正極活物質層表面周囲に存在する正極活物質粒子から優先的に充放電反応し、遅れて正極集電体側周囲の正極活物質粒子が充放電反応する。リチウムイオン二次電池の高容量化や高出力化によって、従来よりも大きい電流を流した場合、正極活物質層内の厚さ方向の抵抗分極も増大し、負極対向側の正極活物質層表面周囲に存在する正極活物質粒子だけ充放電反応する、層内不均一充放電反応現象が生じる。

30

【0021】

このような層内不均一充放電反応のサイクルを繰返し行くと、負極対向側の正極活物質層表面周囲に存在する正極活物質粒子だけが充放電反応するので、わずかな繰返し回数で負極対向側の正極活物質層表面周囲に存在する正極活物質粒子の容量低下が発生しやすい。容量低下した正極活物質粒子が発生すると、容量低下した正極活物質粒子の直ぐ集電体側に存在する正極活物質粒子が層内不均一反応により優先的に充放電反応をするので、この正極活物質粒子もわずかな繰返し充放電の繰返し回数で容量低下を生じてしまう。その結果、さらにサイクルを繰返し行うことで、正極活物質層内の正極活物質粒子の容量劣化が負極対向側から集電体側へ、急速に進行するという現象が生じ、その結果、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が急激に劣化する。

40

【0022】

正極活物質粒子Aと正極活物質粒子Bはほぼ同等の結晶構造を有するが、ニッケルの一部を置換する元素とその比率が異なるため、図2のように充放電の反応電位がわずかに異なる。このような正極活物質粒子Aと正極活物質粒子Bが正極活物質層内に存在する場合、層内不均一充放電反応で負極対向側の正極活物質層表面周囲が充放電反応しているときでも、集電体側周囲に存在する反応電位の低い正極活物質粒子も充放電反応することができるため、正極活物質層内の正極活物質粒子の全体としての充放電反応が、より均一に充放電反応することができる。その結果、負極対向側の正極活物質表面に存在する正極活物質粒子の優先的な容量劣化を防止し、これに続く正極活物質層内の急激な容量劣化を抑制

50

することができる。

【0023】

その結果、正極活物質層に、放電容量の大きいNi比率が9割超過と多いニッケル複合酸化物である正極活物質粒子Aと、他の正極活物質よりも比較的容量の大きい正極活物質Bを用いることで、高エネルギー密度かつ長寿命なリチウムイオン二次電池を提供することができると考えられる。

【0024】

また、層状結晶構造を有する正極活物質粒子Aは充放電に伴う分解ガス発生の要因となるリチウム残留物が多くなるのに対し、正極活物質粒子Bはリチウム残留物を少なく製造することが可能である。

10

【0025】

これらの正極活物質粒子Aおよび正極活物質粒子Bの混合量を調整し、顕著な分解ガスが生じない閾値以下の混合比とすることにより、充放電に伴う分解ガスによる体積膨張がより一層少ないリチウムイオン二次電池を製造することができる。

【0026】

正極活物質粒子Aと正極活物質粒子Bの混合比は、正極活物質粒子Aと正極活物質粒子Bとの合計を100質量部としたとき、寿命特性をより向上させる観点から、正極活物質粒子Aの配合量が3質量部以上97質量部以下であり、かつ、正極活物質粒子Bの配合量が3質量部以上97質量部以下であることが好ましく、寿命特性およびエネルギー密度のバランスをより向上させる観点から、正極活物質粒子Aの配合量が40質量部以上97質量部以下であり、かつ、正極活物質粒子Bの配合量が3質量部以上60質量部以下であることがより好ましく、正極活物質粒子Aの配合量が70質量部以上97質量部以下であり、かつ、正極活物質粒子Bの配合量が3質量部以上30質量部以下であることが特に好ましい。

20

【0027】

一般式(A): $Li_{\alpha}Ni_xCo_yM^{1(1-x-y)}O_2$ (ただし、 $0 < \alpha \leq 1.15$ 、 $0.90 < x \leq 0.98$ 、 $0 < y \leq 0.10$ 、 $0 < (1-x-y) \leq 1$)で表される正極活物質粒子Aにおいて、 α は0.80以上1.10以下が好ましく、0.95以上1.05以下がより好ましく、 x は0.90超過0.95以下が好ましく、0.90超過0.93以下がより好ましく、 y は0.01以上0.10以下が好ましく、0.02以上0.08以下がより好ましく、0.03以上0.07以下がさらに好ましい。

30

【0028】

一般式(B): $Li_{\beta}Ni_aCo_bM^{2(1-a-b)}O_2$ (ただし、 $0 < \beta \leq 1.15$ 、 $0.70 \leq a \leq 0.90$ 、 $0 < b \leq 0.20$ 、 $0 < (1-a-b) \leq 1$)で表される正極活物質粒子Bにおいて、 β は0.80以上1.10以下が好ましく、0.95以上1.05以下がより好ましく、 a は0.75以上0.85以下が好ましく、 b は0.05以上0.20以下が好ましく、0.10以上0.18以下がより好ましい。

【0029】

上記M¹および上記M²はそれぞれLi、B、Mg、Al、FeおよびMnから選択される一種または二種以上であるが、好ましくはAlおよびMnから選択される少なくとも一種であり、より好ましくはAlである。

40

【0030】

正極活物質粒子Aや正極活物質粒子Bの製造方法は特に限定されず、一般的に公知の方法により製造することができる。例えば、特許第3614670号に記載の方法に準じて製造することができる。

【0031】

<正極>

本実施形態に係る正極は、本実施形態に係る正極活物質と、必要に応じて、結着剤と、導電助剤とを含む正極活物質層を備える。

また、本実施形態に係る正極は、例えば、集電体と、この集電体上に設けられた正極活

50

物質層とを備える。

【0032】

本実施形態に係る正極活物質層は、前述した本実施形態に係る正極活物質を含有している。

本実施形態に係る正極活物質層は、他の正極活物質を含んでいてもよいが、エネルギー密度の観点から、正極活物質層中の正極活物質粒子Aおよび正極活物質粒子Bの合計の含有量は、正極活物質層の全体を100質量%としたとき、50質量%以上が好ましく、75質量%以上がより好ましく、85質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上が特に好ましい。正極活物質層中の正極活物質粒子Aおよび正極活物質粒子Bの合計の含有量の上限は特に限定されないが、例えば、100質量%以下である。

10

【0033】

正極活物質層の厚みは特に限定されるものではなく、所望の特性に応じて適宜設定することができる。例えば、エネルギー密度の観点からは厚く設定することができ、また出力特性の観点からは薄く設定することができる。正極活物質層の厚みは、例えば、10～250μmの範囲で適宜設定でき、20～200μmが好ましく、50～180μmがより好ましい。

【0034】

正極活物質層は、必要に応じて導電助剤を含有してもよい。導電助剤としては特に限定されないが、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、天然黒鉛、人工黒鉛、炭素繊維等の通常用いられるものを用いることができる。

20

また、正極活物質層は、必要に応じて結着剤を含有してもよい。結着剤としては特に限定されないが、例えば、N-メチル-ピロリドン(NMP)を溶媒とする場合、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)等の通常用いられるものを用いることができる、水を溶媒とする場合、スチレン・ブタジエン系ゴム等の通常用いられるものを用いることができ、さらに増粘剤としてカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等の通常用いられるものを用いることができる。

【0035】

正極活物質層中の導電助剤の含有量は、正極活物質層の全体を100質量%としたとき、好ましくは0.1～10質量%であり、より好ましくは1～10質量%である。

30

正極活物質層中の結着剤の含有量は、正極活物質層の全体を100質量%としたとき、好ましくは0.1～10質量%であり、より好ましくは1～10質量%である。

導電助剤と結着剤の割合が上記上限値以下であると、リチウムイオン二次電池用の正極活物質の割合が大きくなり、重量当たりの容量が大きくなるため好ましい。導電助剤と結着剤の割合が上記下限値以上であると、導電性がより良好になったり、電極剥離が抑制されたりするため好ましい。

また、正極活物質層の密度は、2.55～3.45g/cm³とするのが好ましい。正極活物質層の密度を上記範囲内とすると、高放電レートでの使用時における放電容量が向上するため好ましい。

40

【0036】

正極集電体としてはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金等を用いることができ、その形状としては箔、平板状、メッシュ状等が挙げられる。特にアルミニウム箔を好適に用いることができる。

【0037】

<リチウムイオン二次電池>

つづいて、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池10について説明する。図1は、本発明に係る実施形態のリチウムイオン二次電池10の構造の一例(ラミネート型)を示す断面図である。図1に示すように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池10は、リチウムを挿入・脱離可能な負極と、電解液と、本実施形態に係る正極と、を少なくとも

50

備える。また、正極と負極との間にセパレータ 5 を設けることができる。正極と負極の電極対は複数設けることができる。

【0038】

リチウムイオン二次電池 10 は、例えば、アルミニウム箔等の金属からなる正極集電体 3 と、その上に設けられた正極活物質を含有する正極活物質層 1 とからなる正極、および銅箔等の金属からなる負極集電体 4 と、その上に設けられた負極活物質を含有する負極活物質層 2 とからなる負極を有する。正極および負極は、例えば、正極活物質層 1 と負極活物質層 2 とが対向するように、不織布やポリプロピレン微多孔膜等からなるセパレータ 5 を介して積層されている。この電極対は、例えば、アルミニウムラミネートフィルムからなる外装体 6、7 で形成された容器内に収容されている。正極集電体 3 には正極タブ 9 が接続され、負極集電体 4 には負極タブ 8 が接続され、これらのタブは容器の外に引き出されている。容器内には電解液が注入され封止される。複数の電極対が積層された電極群が容器内に収容された構造とすることもできる。なお、本実施形態においては、説明の都合上、図面を誇張して表現しており、本発明の技術的範囲は、図面に示す形態に限定されない。

10

【0039】

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池 10 は公知の方法に準じて作製することができる。

電極は、例えば、積層体や捲回体が使用できる。外装体としては、金属外装体やアルミラミネート外装体が適宜使用できる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角型、扁平型等いずれの形状であってもよい。

20

【0040】

(負極)

本実施形態に係る負極は、負極活物質と、必要に応じて、結着剤と、導電助剤とを含む負極活物質層を備える。

また、本実施形態に係る負極は、例えば、集電体と、この集電体上に設けられた負極活物質層とを備える。

【0041】

本実施形態に係る負極活物質としては、リチウム金属、炭素材料、Si 系材料等のリチウムを吸蔵、放出できる材料を用いることができる。炭素材料としては、リチウムを吸蔵する黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン等が挙げられる。Si 系材料としては、Si、 SiO_2 、 SiO_x ($0 < x < 2$)、Si 含有複合材料等を用いることができる。また、これらの材料を 2 種類以上含む複合物を用いても構わない。負極活物質としてリチウム金属を用いる場合には融液冷却方式、液体急冷方式、アトマイズ方式、真空蒸着方式、スパッタリング方式、プラズマ CVD 方式、光 CVD 方式、熱 CVD 方式、ゾル-ゲル方式、等の適宜な方式により負極を形成することができる。また、炭素材料の場合には、カーボンとポリビニリデンフルオライド (PVDF) 等の結着剤を混合し、NMP 等の溶剤中に分散混練し、これを負極集電体上に塗布する等の方法や、蒸着法、CVD 法、スパッタリング法等の方法により負極を形成することができる。

30

40

【0042】

負極活物質の平均粒子径は、充放電時の副反応を抑えて充放電効率の低下を抑える点から、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましく、入出力特性や電極作製上の観点(電極表面の平滑性等)から、 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。ここで、平均粒径は、レーザ回折散乱法による粒度分布(体積基準)における積算値 50%での粒子径(メジアン径: D_{50})を意味する。

【0043】

負極活物質層には、必要に応じて導電助剤や結着剤を含有してもよい。導電助剤や結着剤としては、前述した正極活物質層に用いることができるものと同様のものを用いることができる。

50

負極集電体としては銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金を用いることができる。

【0044】

(電解液)

電解液としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ビニレンカーボネート(VC)、ブチレンカーボネート(BC)等の環状カーボネート類；エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジプロピルカーボネート(DPC)等の鎖状カーボネート類；脂肪族カルボン酸エステル類； γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類；鎖状エーテル類；環状エーテル類等の有機溶媒のうちの1種、または2種以上の混合物を使用することができる。さらに、これらの有機溶媒にリチウム塩を溶解させることができる。

【0045】

セパレータは主に樹脂製の多孔膜、織布、不織布等からなり、その樹脂成分として、例えばポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、またはナイロン樹脂等を用いることができる。特にポリオレフィン系の微多孔膜は、イオン透過性と、正極と負極とを物理的に隔離する性能に優れているため好ましい。また、必要に応じて、セパレータには無機物粒子を含む層を形成してもよく、無機物粒子としては、絶縁性の酸化物、窒化物、硫化物、炭化物等を挙げることができる。なかでも TiO_2 や Al_2O_3 を含むことが好ましい。

【0046】

外装容器には可撓性フィルムからなるケースや缶ケース等を用いることができ、電池の軽量化の観点からは可撓性フィルムを用いることが好ましい。可撓性フィルムには、基材となる金属層の表裏面に樹脂層が設けられたものを用いることができる。金属層には、電解液の漏出や外部からの水分の浸入を防止する等のバリア性を有するものを選択することができ、アルミニウム、ステンレス鋼等を用いることができる。金属層の少なくとも一方の面には、例えば、変性ポリオレフィン等の熱融着性樹脂層が設けられる。可撓性フィルムの熱融着性樹脂層同士を対向させ、電極積層体を収納する部分の周囲を熱融着することで外装容器が形成される。熱融着性の樹脂層が形成された面と反対側の面となる外装体表面にはナイロンフィルム、ポリエステルフィルム等の樹脂層を設けることができる。

【0047】

電極の製造において、集電体上に活物質層を形成するための装置としては、ドクターブレード、ダイコータ、グラビアコータ、転写方式、蒸着方式等の様々な塗布方法を実施する装置や、これらの塗布装置の組み合わせを用いることが可能である。

本実施形態において活物質の塗布端部を精度よく形成するためには、ダイコータを用いることが特に好ましい。ダイコータによる活物質の塗布方式としては、大別して、長尺の集電体の長手方向に沿って連続的に活物質を形成する連続塗布方式と、集電体の長手方向に沿って活物質の塗布部と未塗布部を交互に繰り返して形成する間欠塗布方式の2種類があり、これらの方式を適宜選択することができる。

【0048】

以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

以下、実施形態の例を付記する。

1. リチウムイオン二次電池用正極に用いられる正極活物質であって、

一般式(A): $Li_{\alpha}Ni_xCo_yM^{1(1-x-y)}O_2$ (ただし、 $0 < \alpha \leq 1.1$ 、 $0.90 < x \leq 0.98$ 、 $0 < y \leq 0.10$ 、 $0 < (1-x-y)$) で表される正極活物質粒子Aと、

一般式(B): $Li_{\beta}Ni_aCo_bM^{2(1-a-b)}O_2$ (ただし、 $0 < \beta \leq 1.1$ 、 $0.70 \leq a \leq 0.90$ 、 $0 < b \leq 0.20$ 、 $0 < (1-a-b)$) で表される正極活物質粒子Bと、

を含み、

10

20

30

40

50

前記 M^1 および前記 M^2 がそれぞれ Li 、 B 、 Mg 、 Al 、 Fe および Mn から選択される一種または二種以上である正極活物質。

2. 1. に記載の正極活物質において、

前記正極活物質粒子 A と前記正極活物質粒子 B との合計を 100 質量部としたとき、
前記正極活物質粒子 A の配合量が 3 質量部以上 97 質量部以下であり、
前記正極活物質粒子 B の配合量が 3 質量部以上 97 質量部以下である正極活物質。

3. 1. に記載の正極活物質において、

前記正極活物質粒子 A と前記正極活物質粒子 B との合計を 100 質量部としたとき、
前記正極活物質粒子 A の配合量が 40 質量部以上 97 質量部以下であり、
前記正極活物質粒子 B の配合量が 3 質量部以上 60 質量部以下である正極活物質。

4. 1. 乃至 3. のいずれかに記載の正極活物質において、

正極活物質粒子 A および正極活物質粒子 B は層状結晶構造を有する正極活物質。

5. 1. 乃至 4. のいずれかに記載の正極活物質と、結着剤と、導電助剤とを含む正極活物質層を備えた正極。

6. リチウムを挿入・脱離可能な負極と、電解液と、5. に記載の正極と、を少なくとも備えたりチウムイオン二次電池。

【実施例】

【0049】

以下に本発明を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0050】

(実施例 1 ~ 8、比較例 1 および 2)

正極活物質粒子 A として、平均粒子径 $13.4 \mu m$ 、 BET 比表面積 $0.25 m^2 / g$ の層状結晶構造を有するニッケル複合酸化物 ($LiNi_{0.92}Co_{0.05}Al_{0.03}O_2$) と、正極活物質粒子 B として、平均粒子径 $6.5 \mu m$ 、 BET 比表面積 $0.45 m^2 / g$ の層状結晶構造を有するニッケル複合酸化物 ($LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$) を準備した。これらの正極活物質粒子と導電助剤としてのカーボンブラックとを乾式混合した。得られた混合物をバインダーであるフッ化ビニリデン樹脂 (PVDF) を溶解させた N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 中に均一に分散させてスラリーを作製し、スラリー A とした。スラリー A 中の固形分比率は正極活物質粒子 A : 正極活物質粒子 B : 導電助剤 : PVDF = 89.24 : 2.76 : 4 : 4 (質量%) とした。このときの正極活物質粒子 A と正極活物質粒子 B の質量比は 97 : 3 である。

【0051】

スラリー A を正極集電体となるアルミ金属箔 (厚さ $20 \mu m$) 上に塗布後、NMP を蒸発させることにより、正極活物質粒子 A と正極活物質粒子 B とを有する正極活物質層 (膜厚 $85 \mu m$) をアルミ金属箔上作製し、これを実施例 1 の正極シートとした。

また、正極活物質粒子 A と正極活物質粒子 B との混合比を表 1 に示す値 (質量比) に変更する以外は実施例 1 と同様にして、表 1 に記載の実施例 2 ~ 8 並びに比較例 1 および 2 の正極シートをそれぞれ作製した。

【0052】

(評価)

負極活物質として天然黒鉛を用いた。天然黒鉛 : PVDF = 90 : 10 (質量%) の比率となるように混合し NMP に分散させ、負極集電体 4 となる銅箔 (厚さ $10 \mu m$) 上に塗布して負極シートを作製した。電解液は、電解質としての $1 mol / L$ の $LiPF_6$ が溶解した非水電解液を用いた。その後、負極シートと正極シートとをポリエチレンからなるセパレータ 5 を介して積層し、それぞれラミネート型二次電池を作製した。

【0053】

上記の手法により作製したラミネート型二次電池を用いて、高温サイクル特性を評価した。温度 $45^\circ C$ において、充電レート $1.0 C$ 、放電レート $1.0 C$ 、充電終止電圧 $4.2 V$ 、放電終止電圧 $2.5 V$ とした。容量維持率 (%) は 500 サイクル後の放電容量 (

10

20

30

40

50

m A h) を、 1 0 サイクル目の放電容量 (m A h) で割った値である。表 1 に示す放電容量 (m A h / g) は、 1 サイクル目のラミネート型二次電池の容量 (A h) を、正極活物質の重量 (g) で割った値である。表 1 に得られた容量維持率および放電容量をまとめて示す。

【 0 0 5 4 】

【表 1】

表1

	活物質A:活物質B	容量維持率 (%)	放電容量 (mAh/g)
実施例1	97:3	78.3	219.1
実施例2	90:10	81.1	217
実施例3	75:25	83.4	212.5
実施例4	60:40	85.5	208
実施例5	50:50	86.9	205
実施例6	40:60	87.2	202
実施例7	10:90	85.6	193
実施例8	3:97	84.5	190.9
比較例1	100:0	82.3	190
比較例2	0:100	70.5	220

【 0 0 5 5 】

各実施例と比較例との容量維持率の比較から、実施例の正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池は、比較例の正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池よりも放電容量と容量維持率のバランスに優れていることが分かる。したがって、本実施形態に係る正極活物質は、リチウムイオン二次電池の長期寿命特性の向上に寄与できることが理解できる。

【 0 0 5 6 】

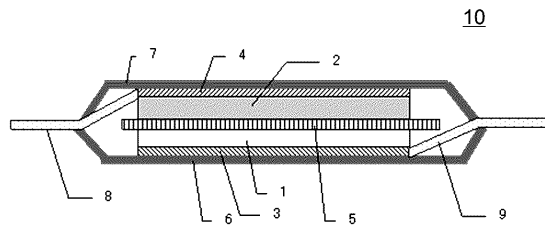
この出願は、2017年1月20日に出願された日本出願特願2017-008123号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

10

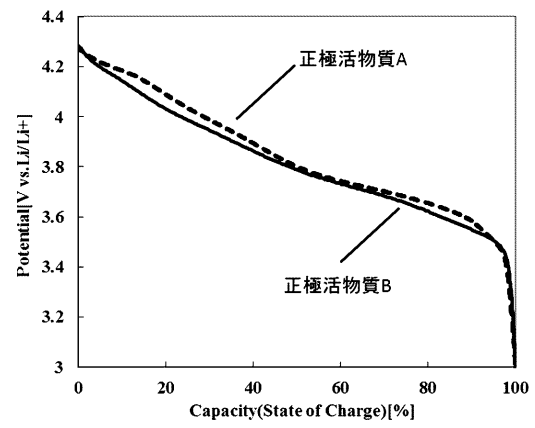
20

30

【図 1】



【図 2】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/131</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i> 4/131
<i>C 0 1 G</i>	<i>53/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 1 G</i> 53/00 A

(56)参考文献 韓国登録特許第10 - 1568263 (KR, B1)

特開2016 - 100064 (JP, A)

特開2016 - 127004 (JP, A)

国際公開第2014 / 156011 (WO, A1)

国際公開第2016 / 136226 (WO, A1)

特開2011 - 146132 (JP, A)

特開2002 - 319435 (JP, A)

特開2016 - 178051 (JP, A)

特表2014 - 528891 (JP, A)

特開2017 - 154915 (JP, A)

中国特許出願公開第102339981 (CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)