

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5658058号  
(P5658058)

(45) 発行日 平成27年1月21日(2015.1.21)

(24) 登録日 平成26年12月5日(2014.12.5)

(51) Int.Cl. F I  
**HO 1 M 4/525 (2010.01)** HO 1 M 4/525  
**HO 1 M 4/505 (2010.01)** HO 1 M 4/505  
**HO 1 M 4/131 (2010.01)** HO 1 M 4/131

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2011-41457 (P2011-41457)  
 (22) 出願日 平成23年2月28日(2011.2.28)  
 (65) 公開番号 特開2012-178312 (P2012-178312A)  
 (43) 公開日 平成24年9月13日(2012.9.13)  
 審査請求日 平成25年2月1日(2013.2.1)

(出願人による申告) 平成19年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発 要素技術開発 高出力可能な高エネルギー密度型リチウムイオン電池の研究開発委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(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 110000350  
 ポレール特許業務法人  
 (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 吉川 正則  
 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 富士 美香

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】

組成式  $Li_{1-x}Ni_aM^1_bM^2_cO_2$  (式中、 $M^1$  は Mo 及び W のうち少なくともいずれかを含み、 $M^2$  は Mn である。 -  $0.07 < x < 0.1$ 、 $0.90 < a < 0.98$ 、 $0.02 < b < 0.05$ 、 $0.00 < c < 0.06$  である。) で表されることを特徴とする正極活物質。

【請求項2】

$0.94 < a < 0.98$  であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項3】

-  $0.04 < x < 0.05$  であることを特徴とする請求項1又は2に記載の正極活物質

10

【請求項4】

$0.03 < b < 0.05$  であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の正極活物質。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の正極活物質と、バインダとを含むことを特徴とする正極合剤。

【請求項6】

請求項5記載の正極合剤と、この正極合剤を塗工した正極集電板とを含むことを特徴とする正極。

20

## 【請求項 7】

リチウムを吸蔵放出可能な正極及び負極と、前記正極と前記負極との間に挟まれたセパレータと、非水電解質とを含み、前記正極は、請求項 5 記載の正極合剤を含む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、リチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

10

プラグインハイブリッド自動車用電池としてリチウムイオン二次電池を採用するためには、高い安全性を維持しながら、低コスト化、低体積化、軽量化及び高出力化を実現する必要がある。このため、正極材料は、容量が大きく、かつ、安全性が高いことが要求される。

## 【0003】

特許文献 1 には、電池内部でのガス発生を抑制することを目的として、リチウム、ニッケル、コバルト及びアルミニウムを含む複合酸化物粒子にモリブデン酸化合物を被着させて加熱処理を行ったもので、炭酸イオンの含有量が 0.15 重量%以下である正極活物質が開示されている。

## 【0004】

20

特許文献 2 にも、特許文献 1 と同様の技術が開示されている。

## 【0005】

特許文献 3 には、内部抵抗の低減を目的として、B、Bi、Mo、P、Cr、V及びWの中から選ばれた少なくとも 1 種類以上の元素を添加してなるコバルト酸リチウムもしくはニッケル酸リチウムが正極活物質として開示されている。している。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献 1】特開 2010 - 55778 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 40383 号公報

30

【特許文献 3】特開 2000 - 113884 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

特許文献 1 及び 2 においては、モリブデンの量が複合酸化物に対し、2 原子数% (2 mol%) 以下の量を混合して加熱している。この場合、モリブデンが複合酸化物の表面に偏在するため、充電状態の熱安定性を改善することはできない。

## 【0008】

特許文献 3 においては、添加元素の量がコバルト酸リチウムもしくはニッケル酸リチウムに対し、0.1 wt.% もしくは 10 wt.% などであり、充電状態の熱安定性を改善することはできない。

40

## 【0009】

このように、特許文献 1 ~ 3 の技術を用いても、プラグインハイブリッド自動車用電池に要求される容量及び安全性を達成するために十分とは言えない。

## 【0010】

本発明の目的は、放電容量及び安全性を更に向上したリチウムイオン二次電池用正極活物質を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

本発明においては、組成式  $Li_{1-x}Ni_aM^1_bM^2_cO_2$  (式中、 $M^1$  は Mo

50

及びWのうち少なくともいずれかを含み、 $M^2$ はMnである。 $-0.07 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.90 \leq a \leq 0.98$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.06$ 、 $0.00 \leq c \leq 0.06$ である。)で表される正極活物質を用いる。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、プラグインハイブリッド自動車用電池に要求される放電容量及び安全性を達成するリチウムイオン二次電池用正極活物質を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】充電状態の正極と電解液との混合物の示差走査熱量測定の結果を示すグラフである。 10

【図2】リチウムイオン二次電池の構成を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、容量が大きく、かつ、安全性が高いリチウムイオン二次電池用正極活物質及びこれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【0015】

プラグインハイブリッド自動車用電池としてリチウムイオン二次電池を採用するためには、容量が大きく、かつ、安全性が高いことが要求される。リチウムイオン二次電池において、これらの特性は正極活物質の性質と密接な関係がある。組成式 $LiMO_2$  (Mは遷移金属である。)で表される層状系の正極活物質において高容量を得るためには、遷移金属中のNi含有量を増やす必要がある。 20

【0016】

しかし、Ni含有量の多い(高Ni含有量の)正極活物質は、充電状態における構造安定性が低く、充電状態における熱安定性が低いという欠点を有する。すなわち、内部短絡などにより電池の温度が上昇した際、比較的低温度で正極から酸素が放出され、この酸素が電解液と反応して急激な発熱を伴う反応を起こす。

【0017】

本発明者は、適切な組成の正極活物質を用いることにより、容量を大きくするとともに、充電状態で昇温した場合の最大発熱量を抑制することができ、充電状態における熱安定性を改善できることを見出した。具体的には、高Ni含有量の正極活物質に所定の割合のMo、W又はMnを添加したものである。 30

【0018】

以下、本発明の一実施形態に係る正極活物質並びにこれを用いた正極材料、正極合剤、正極及びリチウムイオン二次電池について説明する。

【0019】

前記正極活物質は、組成式 $Li_{1-x}Ni_aM^1_bM^2_cO_2$  (式中、 $M^1$ はMo及びWのうち少なくともいずれかを含み、 $M^2$ はMnである。 $-0.07 \leq x \leq 0.1$ 、 $0.90 \leq a \leq 0.98$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.06$ 、 $0.00 \leq c \leq 0.06$ である。)で表される。 40

【0020】

前記正極活物質は、 $0.94 \leq a \leq 0.98$ であることが好ましい。

【0021】

前記正極活物質に含まれる遷移金属のうち $M^1$ の含有量は、3～5mol%が好ましい。すなわち、 $0.03 \leq b \leq 0.05$ であることが好ましい。

【0022】

前記正極活物質は、 $-0.04 \leq x \leq 0.05$ であることが好ましい。

【0023】

前記正極活物質は、正極材料、正極合剤、正極及びリチウムイオン二次電池に用いることができる。ここで、正極材料は、正極活物質と添加物とを混合したものである。正極合 50

剤は、正極活物質及びバインダを含むものである。正極合剤は、導電助剤を含むことが好ましい。正極は、正極集電板に正極合剤を塗工したものである。

【0024】

前記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及び負極と、正極と負極との間に挟まれたセパレータと、非水電解質とを含み、正極は、前記正極活物質を含む正極合剤を含む。

【0025】

前記正極活物質は、Mo、W又はMnを含まない高Ni含有の正極活物質と比較して、電解液と混合して昇温させた際の最大発熱量を大幅に低下させることができ、リチウムイオン二次電池に適用した場合の高温状態における安全性を向上することができる。

10

【0026】

上記の組成式において、 $x < -0.07$ の場合、Li層中に存在するLiの量が少ないため、層状の結晶構造を維持できなくなる。一方、 $0.1 < x$ の場合、複合酸化物における遷移金属の量が少なくなるため、電池の容量が小さくなる。

【0027】

上記の組成式において、 $a < 0.9$ の場合、充放電反応に主に寄与するNiの含有量が少ないため、容量が低下する。一方、 $a > 0.98$ の場合、他の元素の含有量が少なくなるため、熱安定性が低下する。

【0028】

上記の組成式において、 $b < 0.02$ の場合、熱安定性を向上する効果が小さい。また、 $b > 0.06$ の場合、結晶構造が不安定になる。

20

【0029】

上記の組成式において、 $c > 0.06$ の場合、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。

【0030】

(正極活物質の作製)

リチウムを含まない原料としては、酸化ニッケル並びに二酸化マンガン、酸化モリブデン及び酸化タングステンに適宜使用し、所定の原子比となるように秤量した後、純水を加えて混合することによりスラリーとした。

【0031】

このスラリーに含まれる粒子の平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 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、さらに1時間混合し、スプレードライヤーにより乾燥して造粒した。

30

【0032】

造粒した粒子状の材料にLi:(NiM<sup>1</sup>M<sup>2</sup>)比が1.00~1.25:1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。

【0033】

次に、得られた粒子状の材料(粉末)を750~950 で10時間焼成することにより、層状構造の結晶を有する材料を得た。その後、この材料を解砕して粒子状の正極活物質を得た。

40

【0034】

さらに、この正極活物質のうち粒径 $30 \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を分級によって除去した後、電極の作製に用いた。

【0035】

正極活物質の作製方法は、上記の方法に限定されるものではなく、共沈法など、他の方法でもよい。

【0036】

表1は、上記の方法で作製した正極活物質の組成比を示したものである。

【0037】

50

【表 1】

表 1

		組成					
		Li	Ni	Co	Mn	Mo	W
実施例1	正極活物質1	110	96	—	—	4	—
実施例2	正極活物質2	103	96	—	—	4	—
実施例3	正極活物質3	106	96	—	—	4	—
実施例4	正極活物質4	109	96	—	—	4	—
実施例5	正極活物質5	112	96	—	—	4	—
実施例6	正極活物質6	115	96	—	—	4	—
実施例7	正極活物質7	120	96	—	—	4	—
実施例8	正極活物質8	110	96	—	—	—	4
実施例9	正極活物質9	110	90	—	6	4	—
実施例10	正極活物質10	103	90	—	6	4	—
実施例11	正極活物質11	106	90	—	6	4	—
実施例12	正極活物質12	109	90	—	6	4	—
実施例13	正極活物質13	112	90	—	6	4	—
実施例14	正極活物質14	115	90	—	6	4	—
実施例15	正極活物質15	120	90	—	6	4	—
実施例16	正極活物質16	110	90	—	6	—	4
実施例17	正極活物質17	110	98	—	—	2	—
実施例18	正極活物質18	110	94	—	—	6	—
実施例19	正極活物質19	110	92	—	6	2	—
実施例20	正極活物質20	110	90	—	4	6	—
比較例1	正極活物質21	105	60	20	20	—	—
比較例2	正極活物質22	100	96	—	—	4	—
比較例3	正極活物質23	125	96	—	—	4	—
比較例4	正極活物質24	100	90	—	6	4	—
比較例5	正極活物質25	125	90	—	6	4	—
比較例6	正極活物質26	110	99	—	—	1	—
比較例7	正極活物質27	110	92	—	—	8	—
比較例8	正極活物質28	110	93	—	6	1	—
比較例9	正極活物質29	110	86	—	6	8	—
比較例10	正極活物質30	110	88	—	8	4	—

## 【実施例 1】

## 【0038】

(試作電池)

正極活物質 1 と炭素系導電剤とを質量比で 85 : 10.7 になるように秤量し、乳鉢を用いて混合した。正極活物質と導電剤との混合材料と N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) に溶解した結着剤とを、混合材料と溶質である結着剤とが質量比で 95.7 : 4.3 になるように均一に混合してスラリーとした。

## 【0039】

このスラリーを厚さ 20  $\mu\text{m}$  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  $\text{g}/\text{cm}^3$  になるように圧縮成形した。その後、直径 15 mm の円板状に打ち抜き、正極を作製した。

## 【0040】

作製した正極と、金属リチウムで形成された負極とを用い、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とを体積比で 1 : 2 の割合で混合した混合溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を 1.0 モル / リットルとなるように溶解させたものを非水電解液として用いて試作電池を作製した。

## 【 0 0 4 1 】

次に、前述の試作電池を用いて以下の試験を行った。

## 【 0 0 4 2 】

( 充放電試験 )

0 . 1 C で上限電圧 4 . 3 V から下限電圧 2 . 7 V までの充放電を 3 回繰り返して初期化した。さらに、0 . 1 C で上限電圧 4 . 3 V から下限電圧 2 . 7 V までの充放電を行い、放電容量を測定した。

## 【 0 0 4 3 】

( 示差走査熱量測定 )

4 . 3 V まで定電流 / 定電圧で充電した後、電極を試作電池から取り出し、DMC で洗浄した後、直径 3 . 5 mm の円板状に打ち抜き、サンプルパンに入れ、電解液を 1  $\mu$  l ( マイクロリットル ) 加えて密封し、試料とした。

## 【 0 0 4 4 】

この試料を室温から 4 0 0 まで 5 / m i n で昇温した際の発熱挙動を調べた。

## 【 0 0 4 5 】

[ 実施例 2 ~ 2 0 、比較例 1 ~ 1 0 ]

正極活物質を表 1 に示すものを用いたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で試作電池を作製し、充放電試験及び示差走査熱量測定を行った。

## 【 0 0 4 6 】

実施例 1 ~ 2 0 及び比較例 1 ~ 1 0 においては、得られた放電容量を比較例 1 の放電容量で除した値を容量比とした。また、これらの実施例及び比較例においては、得られた発熱量の最大値 ( 最大発熱量 ) を比較例 1 の最大発熱量で除した値を最大発熱量比とした。

## 【 0 0 4 7 】

表 2 は、実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 3 について容量比及び最大発熱量比をまとめて示したものである。

## 【 0 0 4 8 】

## 【 表 2 】

表 2

	容量比	最大発熱量比		Li	Ni	Co	Mn	Mo	W
実施例1	1.16	0.44	正極活物質1	110	96	—	—	4	—
実施例2	1.05	0.38	正極活物質2	103	96	—	—	4	—
実施例3	1.10	0.40	正極活物質3	106	96	—	—	4	—
実施例4	1.15	0.44	正極活物質4	109	96	—	—	4	—
実施例5	1.14	0.46	正極活物質5	112	96	—	—	4	—
実施例6	1.08	0.48	正極活物質6	115	96	—	—	4	—
実施例7	1.06	0.48	正極活物質7	120	96	—	—	4	—
実施例8	1.14	0.37	正極活物質8	110	96	—	—	—	4
比較例1	1.00	1.00	正極活物質21	105	60	20	20	—	—
比較例2	0.98	0.43	正極活物質22	100	96	—	—	4	—
比較例3	0.97	0.54	正極活物質23	125	96	—	—	4	—

## 【 0 0 4 9 】

表 2 において、実施例 1 ~ 7 は、M n を含まず M o を含む正極活物質であって、L i の組成を 1 0 3 ~ 1 2 0 の範囲で変化させたものである。実施例 8 は、実施例 1 で用いた正極活物質の組成のうち、M o を W に置き換えたものである。

## 【 0 0 5 0 】

比較例 1 は、実施例に比べて N i が少なく、C o 及び M n を含み、M o が含まれていないものである。比較例 2 は、実施例 2 よりも L i が少ないものである。比較例 3 は、実施例 7 よりも L i が多いものである。

## 【 0 0 5 1 】

表 2 より、実施例 1 ～ 8 においては、比較例 1 と比べて放電容量が大きく、最大発熱量が小さいことがわかる。

## 【 0 0 5 2 】

比較例 1 と比べて放電容量が大きい値を示したのは、それぞれの実施例の正極活物質に含まれる L i の含有量が適切な範囲となっているためであると考え。また、比較例 1 と比べて最大発熱量が小さいのは、充電状態の熱安定性に寄与する元素である M o 又は W が適切な量である 4 % 含まれるためであると考え。これに対して、比較例 1 においては、N i の量が少なく、M o が含まれていない。

## 【 0 0 5 3 】

一方、比較例 2 及び 3 においては、放電容量の向上及び最大発熱量の低減を両立することはできなかった。比較例 2 においては、L i 含有量が少ないため、容量が低下したと考える。比較例 3 においては、L i 含有量が多すぎて結晶中に取り込まれず、充放電に関与することができないため、容量が低下したと考える。

## 【 0 0 5 4 】

表 3 は、実施例 9 ～ 1 6 及び比較例 4 ～ 5 について容量比及び最大発熱量比をまとめて示したものである。

## 【 0 0 5 5 】

## 【表 3】

表 3

	容量比	最大発熱量比		Li	Ni	Co	Mn	Mo	W
実施例9	1.11	0.39	正極活物質9	110	90	—	6	4	—
実施例10	1.01	0.36	正極活物質10	103	90	—	6	4	—
実施例11	1.05	0.36	正極活物質11	106	90	—	6	4	—
実施例12	1.11	0.39	正極活物質12	109	90	—	6	4	—
実施例13	1.06	0.41	正極活物質13	112	90	—	6	4	—
実施例14	1.03	0.43	正極活物質14	115	90	—	6	4	—
実施例15	1.01	0.47	正極活物質15	120	90	—	6	4	—
実施例16	1.08	0.35	正極活物質16	110	90	—	6	—	4
比較例4	0.95	0.35	正極活物質24	100	90	—	6	4	—
比較例5	0.95	0.50	正極活物質25	125	90	—	6	4	—

## 【 0 0 5 6 】

表 3 において、実施例 9 は、実施例 1 の組成のうち、N i を減らして M n を加えたものである。実施例 1 0 は、実施例 2 の組成のうち、N i を減らして M n を加えたものである。実施例 1 1 ～ 1 5 は、実施例 1 0 の組成のうち、L i の組成を 1 0 6 ～ 1 2 0 の範囲で変化させたものである。実施例 1 6 は、実施例 9 の組成のうち、M o を W に置き換えたものである。

## 【 0 0 5 7 】

比較例 4 は、実施例 1 0 よりも L i が少ないものである。比較例 5 は、実施例 1 5 よりも L i が多いものである。

## 【 0 0 5 8 】

表 3 より、実施例 9 ～ 1 6 においては、比較例 1 と比べて放電容量が大きく、最大発熱量が小さいことがわかる。

## 【 0 0 5 9 】

放電容量が大きい値を示したのは、それぞれの実施例の正極活物質に含まれる L i の含有量が適切な範囲となっているためであると考え。また、最大発熱量が小さいのは、充電状態の熱安定性に寄与する元素である M o 又は W が 4 % 含まれるためであると考え。

## 【 0 0 6 0 】

一方、比較例 4 及び 5 においては、放電容量の向上及び最大発熱量の低減を両立することができなかった。比較例 4 においては、Li 含有量が少ないため、放電容量が低下したと考える。比較例 5 においては、Li 含有量が多すぎて結晶中に取り込まれず、充放電に  
関与することができないため、放電容量が低下したと考える。

【 0 0 6 1 】

表 4 は、実施例 1 7 ~ 1 8 及び比較例 6 ~ 7 について容量比及び最大発熱量比をまとめて示したものである。

【 0 0 6 2 】

【表 4】

表 4

10

	容量比	最大発熱量比		Li	Ni	Co	Mn	Mo	W
実施例17	1.20	0.49	正極活物質17	110	98	—	—	2	—
実施例18	1.06	0.47	正極活物質18	110	94	—	—	6	—
比較例6	1.22	0.68	正極活物質26	110	99	—	—	1	—
比較例7	0.94	0.53	正極活物質27	110	92	—	—	8	—

【 0 0 6 3 】

表 4 において、実施例 1 7 は、実施例 1 の組成のうち、Ni を増やして Mo を減らしたものである。実施例 1 8 は、実施例 1 の組成のうち、Ni を減らして Mo を増やしたものである。

20

【 0 0 6 4 】

比較例 6 は、実施例 1 7 より更に Ni を増やして Mo を減らしたものである。比較例 7 は、実施例 1 8 より更に Ni を減らして Mo を増やしたものである。

【 0 0 6 5 】

表 4 より、実施例 1 7 及び 1 8 においては、比較例 1 と比べて放電容量が大きく、最大発熱量が小さいことがわかる。

【 0 0 6 6 】

放電容量が大きい値を示したのは、それぞれの実施例で選択した正極活物質に含まれる遷移金属のうち Ni の含有量が多いためであると考え。また、最大発熱量が小さいのは、充電状態の熱安定性に寄与する元素である Mo が 2 ~ 6 % 含まれるためであると考え。

30

【 0 0 6 7 】

一方、比較例 6 及び 7 においては、放電容量の向上及び最大発熱量の低減を両立することができなかった。比較例 6 においては、充電状態の熱安定性に寄与する元素である Mo が 1 % と少ないため、放電容量は大きい、充電状態の熱安定性が十分に得られなかった。比較例 7 においては、Mo が 8 % と多すぎるため、放電容量が減少した。

【 0 0 6 8 】

表 5 は、実施例 1 9 ~ 2 0 及び比較例 8 ~ 1 0 について容量比及び最大発熱量比をまとめて示したものである。

40

【 0 0 6 9 】



【表 5】

表 5

	容量比	最大発熱量比		Li	Ni	Co	Mn	Mo	W
実施例19	1.14	0.49	正極活物質19	110	92	—	6	2	—
実施例20	1.01	0.47	正極活物質20	110	90	—	4	6	—
比較例8	1.16	0.68	正極活物質28	110	93	—	6	1	—
比較例9	0.91	0.53	正極活物質29	110	86	—	6	8	—
比較例10	0.98	0.37	正極活物質30	110	88	—	8	4	—

10

## 【0070】

表5において、実施例19は、実施例9の組成のうち、Niを増やしてMoを減らしたものである。実施例20は、実施例9の組成のうち、Mnを減らしてMoを増やしたものである。

## 【0071】

比較例8は、実施例19より更にNiを増やしてMoを減らしたものである。比較例9は、実施例9よりNiを減らしてMoを増やしたものである。

## 【0072】

表5より、実施例19及び20においては、比較例1と比べて放電容量が大きく、最大発熱量が小さいことがわかる。放電容量が大きい値を示したのは、それぞれの実施例で選択した正極活物質に含まれる遷移金属のうちNiの含有量が多いためであると考え。また、最大発熱量が小さいのは、充電状態の熱安定性に寄与する元素であるMoが2～6%含まれるためであると考え。

20

## 【0073】

一方、比較例8～10においては、放電容量の向上及び最大発熱量の低減を両立することができなかった。比較例8においては、充電状態の熱安定性に寄与する元素であるMoが1%と少ないため、放電容量は大きい、充電状態の熱安定性が十分に得られなかった。比較例9においては、Moが8%と多すぎるため、放電容量が減少したと考える。また、比較例10においては、Mnが8%と多すぎたため、放電容量が減少したと考える。

## 【0074】

30

図1は、実施例1及び比較例1の示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry: DSC)の結果を示したものである。横軸に温度をとり、縦軸に単位質量当たりの熱流量をとっている。

## 【0075】

本図において、実施例1は、比較例1に比べて熱流量の温度依存性が小さくなっている。これに対して、比較例1は、290 付近に急峻なピークを有する。

## 【0076】

この結果から、実施例1は、充電状態における熱安定性が高いことがわかる。

## 【0077】

図2は、リチウムイオン二次電池を示す断面図である。

40

## 【0078】

本図においては、集電体の両面に正極材料を塗布した正極板3(正極とも呼ぶ。)と、集電体の両面に負極材料を塗布した負極板4(負極とも呼ぶ。)とが直接接触しないように、正極板3と負極板4と間にセパレータ5を配置して捲回することにより、電極群を形成している。この電極群は、SUS製の電池缶9に挿入してある。セパレータ5は、微多孔性ポリプロピレンフィルムで形成されている。

## 【0079】

電池缶9には、非水電解液(例えば、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とを体積比で1:2とした混合溶媒に1.0モル/リットルのLiPF<sub>6</sub>を溶解させたもの)を注入してある。電池缶9は、パッキン10を取り付けた密閉蓋部

50

8を用いて密閉してある。正極板3のリード片6は、密閉蓋部8に電氣的に接続してある。また、負極板4のリード片7は、電池缶9の底部に電氣的に接続してある。密閉蓋部8と電極群との間、及び電池缶9の底部と電極群との間には、絶縁板11を配置してある。

【0080】

以上のように、リチウムイオン二次電池の正極材料として本実施形態で示した材料を用いることにより、プラグインハイブリッド自動車用電池に要求される性能である大容量、高出力及び高い安全性を達成することができる。

【産業上の利用可能性】

【0081】

本発明は、特に、リチウムイオン二次電池の正極材料に適用することができる。また、10  
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にも利用可能である。

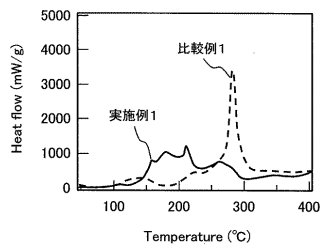
【符号の説明】

【0082】

3：正極板、4：負極板、5：セパレータ、6、7：リード片、8：密閉蓋部、9：電池缶、10：パッキン、11：絶縁板。

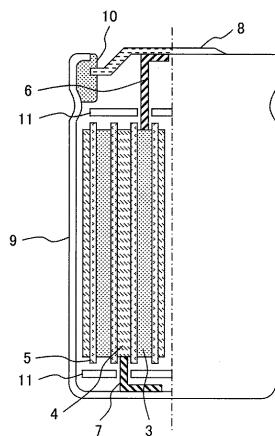
【図1】

図1



【図2】

図2



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 6 - 2 8 3 1 7 4 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 2 3 6 8 2 6 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 2 7 8 0 1 4 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 5 / 0 9 9 0 2 3 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 9 - 2 2 4 0 9 7 ( 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 / 5 0 5
H 0 1 M	4 / 1 3 1