

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-256591

(P2012-256591A)

(43) 公開日 平成24年12月27日(2012.12.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 2	4 G O 4 8
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 6	5 H O 5 O
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E	
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/36 C	
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2012-96237 (P2012-96237)	(71) 出願人	000005348
(22) 出願日	平成24年4月20日 (2012.4.20)		富士重工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2011-111179 (P2011-111179)		東京都新宿区西新宿一丁目7番2号
(32) 優先日	平成23年5月18日 (2011.5.18)	(71) 出願人	000230593
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		日本化学工業株式会社
			東京都江東区亀戸9丁目11番1号
		(74) 代理人	100100354
			弁理士 江藤 聡明
		(72) 発明者	柳田 英雄
			東京都新宿区西新宿1丁目7番2号 富
			士重工業株式会社内
		(72) 発明者	瀧本 一樹
			東京都新宿区西新宿1丁目7番2号 富
			士重工業株式会社内
最終頁に続く			

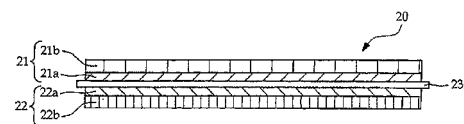
(54) 【発明の名称】 蓄電デバイス及び蓄電デバイス用正極

(57) 【要約】

【課題】 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を正極活物質として含む蓄電デバイスにおいて、高出力と高い安全性を有すると共に、高容量で充放電サイクル特性に優れた蓄電デバイスを提供する。

【解決手段】 正極活物質を含む正極合材層を備えた正極を有し、正極活物質が、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ とリチウムニッケル複合酸化物とを、質量比で 8 : 82 から 70 : 20 の範囲で含んでおり、正極合材層の目付けが 4 mg/cm^2 以上、 20 mg/cm^2 以下であり、リチウムニッケル複合酸化物中のニッケル元素が、リチウム原子 1 モルに対して、0.3 モル以上、0.8 モル以下含まれていることを特徴とする蓄電デバイス。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質を含む正極合材層を備えた正極を有し、
 前記正極活物質が、リン酸バナジウムリチウムとリチウムニッケル複合酸化物とを、質量比で、8 : 82 から 70 : 20 の範囲で含んでおり、
 前記正極合材層の目付けが $4 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上、 $20 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下であり、
 前記リチウムニッケル複合酸化物中のニッケル元素が、リチウム原子 1 モルに対して、0.3 モル以上、0.8 モル以下含まれていることを特徴とする蓄電デバイス。

【請求項 2】

前記リチウムニッケル複合酸化物中のニッケル元素が、リチウム原子 1 モルに対して、0.5 モル以上、0.8 モル以下含まれていることを特徴とする請求項 1 に記載の蓄電デバイス。

10

【請求項 3】

前記リン酸バナジウムリチウムが、
 $\text{Li}_x\text{V}_{2-y}\text{M}_y(\text{PO}_4)_z$ で表され、
 M が Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、Zr からなる群より選ばれる一種以上であり、かつ

$$\begin{aligned} 1 & \leq x \leq 3, \\ 0 & \leq y < 2, \\ 2 & \leq z \leq 3 \end{aligned}$$

20

を満足する材料であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の蓄電デバイス。

【請求項 4】

前記リチウムニッケル複合酸化物が、原子番号 11 以上の Ni とは異なる金属元素を含むことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス。

【請求項 5】

前記金属元素が、Co、Mn、Al 及び Mg から選択される元素であることを特徴とする請求項 4 に記載の蓄電デバイス。

【請求項 6】

前記リン酸バナジウムリチウムが粒子状であり、且つその表面が導電性カーボンで被覆されていることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の蓄電デバイス。

30

【請求項 7】

前記リン酸バナジウムリチウム粒子の平均一次粒子径が $2.6 \mu\text{m}$ 以下であり、当該リン酸バナジウムリチウム粒子が、リン酸バナジウムリチウムの質量合計に対して 0.5 質量% ~ 2.4 質量% の範囲の導電性カーボンで被覆されていることを特徴とする請求項 6 に記載の蓄電デバイス。

【請求項 8】

前記導電性カーボンで被覆されている前記リン酸バナジウムリチウムは、
 リチウム源、バナジウム化合物、リン源、及び加熱分解により炭素が生じる導電性炭素材料源を水溶媒中で混合して得られる反応液を、噴霧乾燥して反応前駆体を得る工程、及び

40

該反応前駆体を不活性ガス雰囲気中又は還元雰囲気中で焼成する工程、
 を含む方法で製造されることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の蓄電デバイス。

【請求項 9】

前記導電性カーボンが被覆されている前記リン酸バナジウムリチウムは、
 リチウム源、バナジウム化合物、リン源及び加熱分解により炭素が生じる導電性炭素材料源を水溶媒中で混合して原料混合液を調製する第 1 工程と、

該原料混合液を加熱して沈殿生成反応を行い、沈殿生成物を含む反応液を得る第 2 工程と、

該沈殿生成物を含む反応液をメディアミルにより湿式粉碎処理して、粉碎処理物を含むスラリーを得る第 3 工程と、

50

該粉碎処理物を含むスラリーを噴霧乾燥処理して反応前駆体を得る第４工程と、

該反応前駆体を不活性ガス雰囲気中又は還元雰囲気中で６００～１３００で焼成する第５工程と、を含む方法で製造されることを特徴とする請求項６または７に記載の蓄電デバイス。

【請求項１０】

正極活物質を含む正極合材層を有し、

前記正極活物質が、リン酸バナジウムリチウムとリチウムニッケル複合酸化物とを、質量比で、８：８２から７０：２０の範囲で含んでおり、

前記正極合材層の目付けが４ｍｇ／ｃｍ^２以上、２０ｍｇ／ｃｍ^２以下であり、

前記リチウムニッケル複合酸化物中のニッケル元素が、リチウム原子１モルに対して、０．３モル以上、０．８モル以下含まれていることを特徴とする蓄電デバイス用正極。

10

【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等の蓄電デバイスに関し、特に、正極活物質として $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を含む蓄電デバイスに関する。

【背景技術】

【０００２】

リチウムイオン二次電池等の蓄電デバイスは、近年、電気機器等の電源として使用されており、さらに、電気自動車（ＥＶ、ＨＥＶ等）の電源としても使用されつつある。そして、リチウムイオン二次電池等の蓄電デバイスは、その更なる特性向上、例えばエネルギー密度の向上（高容量化）、出力密度の向上（高出力化）やサイクル特性の向上（サイクル寿命の向上）、高い安全性等が望まれている。

20

【０００３】

現在、小型電気機器等に使用されているリチウムイオン二次電池の多くは LiCoO_2 等のリチウム複合酸化物を正極活物質として用いたものであり、高容量、高寿命の蓄電デバイスを実現している。しかしながら、これらの正極活物質は、異常発生時の高温高電位状態等において、激しく電解液と反応し、酸素放出を伴って発熱し、最悪の場合、発火に至る場合がある等の問題がある。

【０００４】

30

近年、高温高電位状態でも熱安定性に優れた正極活物質としてオリビン型 $\text{Fe}(\text{LiFePO}_4)$ や類似結晶構造を有するオリビン型 $\text{Mn}(\text{LiMnPO}_4)$ 等が検討され、一部、電動工具用途等に応用化に至っている。しかしながら、 LiFePO_4 は、作動電圧が Li/Li^+ 基準に対して３．３～３．４Ｖであり、汎用電池に使用されている正極活物質の作動電圧に比べて低いため、エネルギー密度や出力密度の点で不十分である。また、 LiMnPO_4 は、作動電圧が Li/Li^+ 基準に対して４．１Ｖであり、１６０ｍＡｈ／ｇの理論容量を有することから高エネルギー密度の電池が期待できるが、材料自身の抵抗が高く、高温で Mn が溶解する等の問題もある。

【０００５】

したがって、オリビン型を用いたとしても、高容量、高出力、高寿命、高い安全性を併せ持つ電池は実現できていない。

40

【０００６】

一方、最近、熱安定性に優れた類似正極活物質としてリン酸バナジウムリチウム（ $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ）が注目されている（例えば、特許文献１）。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ は、作動電圧が Li/Li^+ 基準に対して３．８Ｖであり、各電位プラトーに応じて、１３０～１９５ｍＡｈ／ｇの大きな容量を示す。更に、オリビン鉄材料でも採用された正極活物質表面への導電性カーボン被膜形成技術により、電子伝導性が向上され、高出力化が実現されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特表 2 0 0 1 - 5 0 0 6 6 5 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

しかしながら、特許文献 1 に開示の $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ は、高温における充放電サイクル特性が十分でない。さらに、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を正極活物質として使用する蓄電デバイスは、電気自動車用途としては、容量すなわちエネルギー密度が未だ不十分である。

【 0 0 0 9 】

従って、本発明の目的は、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を正極活物質として含む蓄電デバイスにおいて、高出力と高い安全性を有すると共に、高容量で充放電サイクル特性に優れた蓄電デバイスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

上記目的を達成するため、本発明は、正極活物質を含む正極合材層を備えた正極を有し、前記正極活物質が、リン酸バナジウムリチウムとリチウムニッケル複合酸化物とを、質量比で、8 : 82 から 70 : 20 の範囲で含んでおり、前記正極合材層の目付けが $4 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上、 $20 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下であり、前記リチウムニッケル複合酸化物中のニッケル元素が、リチウム原子 1 モルに対して、0.3 モル以上、0.8 モル以下含まれていることを特徴とする正極を有する蓄電デバイスを提供する。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、正極活物質として $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のリン酸バナジウムリチウムに対し上述のリチウムニッケル複合酸化物を所定量配合すると共に正極合材層を上述の条件で形成した正極を用いることで、高出力と高い安全性を有すると共に、高容量で充放電サイクル特性に優れた蓄電デバイスを得ることができる。これは、リン酸バナジウムリチウムによる高出力特性と高い安全性に加えて、リチウムニッケル複合酸化物の添加による容量の増加と、さらにリチウムニッケル複合酸化物の添加によるリン酸バナジウムリチウムを用いた蓄電デバイスの劣化抑制という相乗効果が得られたことによるものと考えられる。

【 0 0 1 2 】

蓄電デバイスの劣化抑制については以下のように考察される。リン酸バナジウムリチウムを用いた蓄電デバイスの高温における充放電サイクル特性の低下は、長期保存におけるバナジウムの溶出が原因と考えられる。リン酸バナジウムリチウムからバナジウムが溶出する主な原因としては、電解液の分解によって発生するフッ化水素由来の水素イオン（プロトン）が影響しているものと考えられる。リチウムニッケル複合酸化物はプロトン吸着力が高いため、水素イオンを効果的に吸着することができたと考えられる。よって、リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質としてリン酸バナジウムリチウムと共に配合することにより、発生した水素イオンが吸着されたことで、リン酸バナジウムリチウムからのバナジウムの溶出が抑制されたと考えられる。このように、リチウムニッケル複合酸化物の添加により、正極内において電解液中の水素イオンを効果的に捕らえたことで、リン酸バナジウムリチウムからのバナジウムの溶出を抑制でき、結果として蓄電デバイスの充放電サイクル特性を向上させることができた。つまり、リチウムニッケル複合酸化物の添加は、容量を向上させるという効果だけではなく、リン酸バナジウムリチウムに適合した形でサイクル特性を大幅に向上させるという効果をも同時に発揮させるものである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 】

【図 1】本発明の蓄電デバイス（リチウムイオン二次電池）の実施形態の一例を示す概略断面図である。

【図 2】本発明の蓄電デバイス（リチウムイオン二次電池）の実施形態の別の一例を示す

10

20

30

40

50

概略断面図である。

【図3】本発明の蓄電デバイスに係る正極活物質におけるリチウムニッケル複合酸化物の含有率と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ からのバナジウム溶出量の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明は、蓄電デバイスに関する技術である。蓄電デバイスとしては、リチウムイオン二次電池等が挙げられる。後述するように、本発明の蓄電デバイスにおいて、正極以外の構成は、特に制限されず、本発明の効果を阻害しない限り、従来公知の技術を適宜組み合わせる実施することができる。

【0015】

本発明の蓄電デバイスは、正極活物質を含む正極合材層を備えた正極を有し、正極活物質が、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のナシコン型のリン酸バナジウムリチウム（以降、LVPという）とリチウムニッケル複合酸化物とを含む。

【0016】

LVPを正極活物質として用いた場合、高出力で安全性の高い蓄電デバイスを作製することが可能であるが、電気自動車用途としては容量が不十分であり、さらにサイクル寿命も短いという問題があった。

【0017】

一方で、リチウムニッケル複合酸化物は、安定性は低いが高い容量を有する正極活物質として知られている。本発明者らは、高出力で高い安全性を有するが容量が不十分なLVPに対し、高容量であるリチウムニッケル複合酸化物を組み合わせることで、両活物質材料のバランスから、比較的高容量、高出力で高い安全性を有する正極を作製することが可能になると考えた。実際に両活物質を混合した正極を用いた蓄電デバイスを作製し評価したところ、高容量、高出力、高い安全性に加えて、サイクル特性が大幅に向上するという相乗効果が得られた。

【0018】

LVPを用いた蓄電デバイスの充放電サイクル特性の低下の原理について本発明者らが鋭意検討したところ、蓄電デバイスに用いる電解液の分解によって発生するフッ化水素由来の水素イオンによってバナジウムが正極から溶出し、この溶出したバナジウムがサイクル特性に影響を及ぼしているということがわかった。本発明においては、リチウムニッケル複合酸化物自体がプロトン吸着力が高く、バナジウム溶出の引き金となる水素イオンを捕捉できるため、LVPのバナジウム溶出を抑制できる。

【0019】

[リン酸バナジウムリチウム(LVP)]

本発明において、リン酸バナジウムリチウム(LVP)とは、ナシコン型のリン酸バナジウムリチウムであり、

例えば、



で表され、

Mが原子番号11以上の金属元素であり、例えば、Fe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Sr、Zrからなる群より選ばれる一種以上であり、かつ

$$1 \leq x \leq 3、$$

$$0 \leq y < 2、$$

$$2 \leq z \leq 3$$

を満足する材料を意味する。

【0020】

本発明では、LVPとして、主に $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を取り上げて説明を行う。しかしながら、上記式で表される他のLVPにおいても、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ と同様に、水素イオンによるバナジウム溶出が観察される。すなわち、全てのLVPが上記の課題を有し、こ

10

20

30

40

50

の課題は本発明により解決される。

【0021】

本発明において、LVPは、どのような方法で製造されても良く、製造法は特に制限されない。例えば、 LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等のリチウム源、 V_2O_5 、 V_2O_3 等のバナジウム源、及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 等のリン酸源等を混合し、反応、焼成する等により製造される。LVPは、通常、焼成物を粉碎等した粒子状の形態で得られる。

【0022】

LVP粒子は球形又は略球形であると好ましく、平均一次粒子径は $2.6\text{ }\mu\text{m}$ 以下とされ、 $0.05\text{ }\mu\text{m} \sim 1.2\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であると好ましい。平均一次粒子径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると各粒子の電解液との接触面積が増大し過ぎることからLVPの安定性が低下する場合があります、平均一次粒子径が $2.6\text{ }\mu\text{m}$ を超過する場合には、反応性が不十分となる場合があります。LVPの平均一次粒子径を上記の値とすることにより、活物質粒子の表面積が増大するため、電解液との接触面積が増え、電極反応が生じやすくなる。これによりリチウムイオン二次電池のレート特性が向上する。なお、平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡で観察し、任意に抽出した粒子200個の一次粒子径を測定し、得られる測定値を平均した値である。

10

【0023】

更に、LVPが上記値の平均一次粒子径としていることにより、LVP粒子の加熱状態が均一となり、結晶化度が上がり、異相の少ない結晶構造が得られる。

20

【0024】

結晶化度は、LVPの製造原料や焼成条件によっても変化するが、結晶化度が98%以上であると、これを用いたリチウムイオン二次電池の容量特性及びサイクル特性が向上する。

【0025】

また、粒度はLVPの密度や塗料化等のプロセス性に影響するため、LVPの二次粒子の粒度分布における D_{50} が $0.5 \sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0026】

上記 D_{50} が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合は、電解液との接触面積が増大し過ぎることからLVPの安定性が低下する場合があります、 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合は反応効率低下のため出力が低下する場合があります。

30

【0027】

平均一次粒子径 D_{50} が上記の範囲であれば、より安定性が高く高出力の蓄電デバイスとすることができる。LVPの二次粒子の粒度分布における D_{50} は $1 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $3 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。なお、この二次粒子の粒度分布における D_{50} は、レーザー回折（光散乱法）方式による粒度分布測定装置を用いて測定した値とする。

【0028】

また、LVPは、それ自体では電子伝導性が低いため、その表面に導電性カーボン被膜加工が行われた粒子であることが好ましい。これによりLVPの電子伝導性を向上することができる。

40

【0029】

LVPへの導電性カーボンの被覆は種々の方法で行うことができる。LVPの合成後に導電性カーボン（例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、オイルファーネスブラック等のカーボンブラック、及びカーボンナノチューブ等）を被覆させる工程や、LVPの合成段階に導電性カーボン自体、或いは導電性カーボンの前駆体を混合する工程を採用することができる。

【0030】

正極被覆層の形成に用いる導電性カーボンの前駆体としては、例えばグルコース、フルクトース、ラクトース、マルトース、スクロース等の糖類などの天然高分子が挙げられる

50

。

【0031】

LVP粒子を、LVPの総質量に対して0.5質量%～2.4質量%、好ましくは0.6質量%～1.8質量%の範囲の導電性カーボンで被覆することにより、正極活物質として所望の電気伝導性を得ることができる。0.5質量%を下回る量では電気伝導性が不十分となり、2.4質量%を超過すると導電性カーボンによる副反応が大きくなり、信頼性が低下する。

【0032】

LVPの平均一次粒子径を2.6μm以下とした上で、更に導電性カーボンの使用量を上述の通りに規定することで、本来絶縁体としての性質を有するLVPに対して、導電性が付与されるため充放電効率に係るレート特性が向上するとともに、このリチウムイオン二次電池を繰り返し用いた場合にも容量維持率の低下が抑制される。なお、LVPに導電性カーボンが被覆されている場合、LVPの平均一次粒子径は、LVP-導電性カーボン複合体の平均一次粒子径としてもよい。

10

【0033】

LVPと導電性カーボンの複合体を工業的に有利な方法で製造する方法としては、リチウム源、バナジウム化合物、リン源、及び加熱分解により炭素が生じる導電性炭素材料源を、水溶媒中で混合して得られる反応液(a)を噴霧乾燥して反応前駆体を得る工程と、次いで該反応前駆体を不活性ガス雰囲気中又は還元雰囲気中で焼成する工程と、を有する製法が挙げられる。この製法で得られるLVP-炭素複合体を正極活物質として用いることにより、放電容量が高く、サイクル特性に優れた蓄電デバイスを得ることが出来る。

20

【0034】

前記反応液(a)を得る方法は、例えば、以下の3つのいずれかの方法を用いることができる。

【0035】

(1) バナジウム化合物、リン源及び加熱分解により炭素が生じる導電性炭素材料源を水溶媒中で、好ましくは60～100℃で加熱処理して反応を行った後、室温まで冷却後、加熱処理後の液に、更にリチウム源を添加して反応を行うことにより前記反応液(a)を得る方法。

(2) バナジウム化合物、リン源及び加熱分解により炭素が生じる導電性炭素材料源を水溶媒中で、好ましくは60～100℃で加熱処理して反応を行った後、加熱処理後の液に、リチウム源を添加して加温下に好ましくは60～100℃で更に反応を行って前記反応液(a)を得る方法。

30

(3) リチウム源、バナジウム化合物、リン源及び加熱分解により炭素が生じる導電性炭素材料源を水溶媒中に添加し、加温下に好ましくは60～100℃で反応を行って前記反応液(a)を得る方法。

【0036】

前記(1)で得られる反応液(a)は溶液であり、一方、前記(2)及び(3)の反応液(a)は、沈殿生成物を含む反応液(a)として得られる。必要により、沈殿生成物を含む反応液(a)は湿式粉碎処理に付することが出来る。

40

【0037】

本発明において、LVPと導電性カーボンの複合体の製法は、前記(3)の方法で得られる反応液(a)を用いる方法が、得られるLVP-炭素複合体の一次粒子の粒径の制御が容易になる観点から特に好ましい。

【0038】

前記(3)の方法で得られる反応液を用いる具体的な方法の例としては、リチウム源、5価又は4価のバナジウム化合物、リン源及び加熱分解により炭素が生じる導電性炭素材料源を水溶媒中で混合して原料混合液を調製する第1工程と、該原料混合液を好ましくは60～100℃に加熱して沈殿生成反応を行い、沈殿生成物を含む反応液(a)を得る第2工程と、該沈殿生成物を含む反応液をメディアミルにより湿式粉碎処理して、粉碎処

50

理物を含むスラリーを得る第3工程と、該粉碎処理物を含むスラリーを噴霧乾燥処理して反応前駆体を得る第4工程と、該反応前駆体を不活性ガス雰囲気中又は還元雰囲気中で600～1300で焼成する第5工程と、を有する製法が挙げられる。この製法で得られるLVP-炭素複合体を正極活物質として用いれば、放電容量が高く、サイクル特性に優れた蓄電デバイスを得ることが出来る。

【0039】

上記製造方法において、リチウム源としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、硝酸リチウム又はシュウ酸リチウム等の有機酸リチウムが挙げられ、これらは含水物であっても無水物であってもよい。この中では、水酸化リチウムが、水への溶解性が高いため、工業的観点から好ましい。

10

【0040】

バナジウム化合物としては、五酸化バナジウム、バナジン酸アンモニウム、オキシシュウ酸バナジウム等が挙げられ、五酸化バナジウムが安価に入手できる点、優れた反応性を有する反応前駆体を得られる点から好ましい。

【0041】

リン源としては、リン酸、ポリリン酸、無水リン酸、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸アンモニウム等が挙げられ、リン酸が安価に入手できる点、優れた反応性を有する反応前駆体を得られる点から好ましい。

【0042】

導電性炭素材料源としては、例えば、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチ；乾留液化油等の石炭系重質油、常圧残油、減圧残油の直流重質油、原油、ナフサ等の熱分解時に副生するエチレンタール等の分解系重質油の石油系重質油；アセナフチレン、デカシクレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素；フェナジン、ピフェニル、テルフェニル等のポリフェニレン；ポリ塩化ビニル；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエチレングリコール等の水溶性ポリマー、及びこれらの不溶化処理品；含窒素性のポリアクリロニトリル；ポリピロール等の有機高分子；含硫黄性のポリチオフェン、ポリスチレン等の有機高分子；グルコース、フルクトース、ラクトース、マルトース、スクロース等の糖類などの天然高分子；ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド等の熱可塑性樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。

20

30

【0043】

これらのうち、糖類が工業的に安価に入手でき、好ましい。また、糖類を用いた結果として得られるLVP-炭素複合体を正極活物質とする蓄電デバイスは、放電容量とサイクル特性が特に優れたものとなるため、糖類の使用が好ましい。

【0044】

なお、前記(1)の反応液(a)を用いてLVPと導電性カーボンの複合体を得るには、前記(1)の反応液(a)を得た後、次いで、前記第4工程及び第5工程を順次実施すればよく、また、前記(2)の反応液(a)を用いてLVPと導電性カーボンの複合体を得るには、前記(2)の反応液(a)を得た後、前記第3工程、第4工程及び第5工程を順次実施すればよい。

40

【0045】

[リチウムニッケル複合酸化物]

リチウムニッケル複合酸化物のNi元素の構成比率はリチウムニッケル複合酸化物のプロトン吸着性に影響する。Ni元素は、リチウム原子1モルに対して0.3モル以上、0.8モル以下含まれていることが好ましく、0.5モル以上、0.8モル以下含まれていることがさらに好ましい。Ni元素の構成比率が低すぎると、LVPからのバナジウムの溶出の抑制効果が十分に発揮されない場合がある。上記範囲内であれば、Ni元素の構成比率が高いほど、LVPからのバナジウム溶出の抑制効果が向上する。特に、Ni元素がリチウム原子1モルに対して0.5モル以上であると、そのバナジウム溶出抑制効果により、容量維持率が格段に向上する。

50

【0046】

また、本発明のリチウムニッケル複合酸化物には、Niサイトに、原子番号11以上のNiとは異なる金属元素が置換されていてもよい。原子番号11以上のNiとは異なる金属元素は、遷移元素から選択されることが好ましい。遷移元素はNiと同様に複数の酸化数をとることができるため、リチウムニッケル複合酸化物において、その酸化還元電位の範囲を利用することができ、高容量特性を維持できる。原子番号11以上のNiとは異なる金属元素とは、例えば、Co、Mn、Al及びMgであり、好ましくは、Co、Mnである。

【0047】

また、本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、例えば、一般式 $LiNi_{1-y}M'_yO_2$ (但し、 $0.2 \leq y \leq 0.7$ であり、 M' がFe、Co、Mn、Cu、Zn、Al、Sn、B、Ga、Cr、V、Ti、Mg、Ca、Srからなる群より選ばれる一種以上である。)で表される化合物であることが好ましい。さらに、 $0.2 \leq y \leq 0.5$ であることが好ましい。

10

【0048】

リチウムニッケル複合酸化物は、どのような方法で製造されてもよく、特に制限されない。例えば、固相反応法、共沈法又はゾルゲル法等により合成したNi含有前駆体とリチウム化合物とを所望の化学量論比となるように混合し、空気雰囲気下で焼成する等により製造できる。

【0049】

リチウムニッケル複合酸化物は、通常、焼成物を粉碎等した粒子状の形態で得られる、その粒径には特に制限は無く、所望の粒径のものを使用することができる。粒径はリチウムニッケル複合酸化物の安定性や密度に影響するため、粒子の平均粒径は、 $0.5 \sim 25 \mu m$ であることが好ましい。平均粒径が、 $0.5 \mu m$ 未満の場合は、電解液との接触面積が増加することからリチウムニッケル複合酸化物の安定性が低下する場合があります、 $25 \mu m$ を超える場合は密度低下のため出力が低下する場合があります。上記の範囲であれば、より安定性が高く高出力の蓄電デバイスとすることができる。リチウムニッケル複合酸化物の粒子の平均粒径は、 $1 \sim 25 \mu m$ が更に好ましく、 $1 \sim 10 \mu m$ が特に好ましい。なお、この粒子の平均粒径はレーザー回折(光散乱法)方式による粒度分布測定装置を用いて測定した値とする。

20

30

【0050】

〔正極〕

本発明における正極は、正極活物質として上述のLVP及びリチウムニッケル複合酸化物を含んでいれば良く、それ以外は公知の材料を用いて作製することができる。具体的には、例えば以下のように作製する。

【0051】

上記正極活物質、結合剤、導電助剤を含む混合物を溶媒に分散させた正極スラリーを、正極集電体上に塗布、乾燥を含む工程により正極合材層を形成する。乾燥工程後にプレス加圧等を行っても良い。これにより正極合材層が均一且つ強固に集電体に圧着される。正極合材層の厚みは $10 \sim 200 \mu m$ 、好ましくは $20 \sim 100 \mu m$ である。

40

【0052】

正極合材層の形成に用いる結合剤としては、例えばポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、アクリル系バインダ、SBR等のゴム系バインダ、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、カルボキシメチルセルロース等が使用できる。

【0053】

結合剤は、本発明の蓄電デバイスに用いられる非水電解液に対して化学的、電気化学的に安定な含フッ素系樹脂、熱可塑性樹脂が好ましく、特に含フッ素系樹脂が好ましい。含フッ素系樹脂としてはポリフッ化ビニリデンの他、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-3フッ化エチレン共重合体、エチレン-4フッ化エチレン共重合体及びプロピレン-4フッ化エチレン共重合体等が挙げられる。結合剤の配合量は、上記正極活物質

50

に対して 0.5 ~ 20 質量 % が好ましい。

【0054】

正極合材層の形成に用いる導電助剤としては、例えばケッチェンブラック等の導電性カーボン、銅、鉄、銀、ニッケル、パラジウム、金、白金、インジウム及びタンゲステン等の金属、酸化インジウム及び酸化スズ等の導電性金属酸化物等が使用できる。導電材の配合量は、上記正極活物質に対して 1 ~ 30 質量 % が好ましい。

【0055】

正極合材層の形成に用いる溶媒としては、水、イソプロピルアルコール、N - メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等が使用できる。

【0056】

正極集電体は正極合材層と接する面が導電性を示す導電性基体であれば良く、例えば、金属、導電性金属酸化物、導電性カーボン等の導電性材料で形成された導電性基体や、非導電性の基体本体を上記の導電性材料で被覆したものが使用できる。導電性材料としては、銅、金、アルミニウムもしくはそれらの合金又は導電性カーボンが好ましい。正極集電体は、上記材料のエキスパンドメタル、パンチングメタル、箔、網、発泡体等を用いることができる。多孔質体の場合の貫通孔の形状や個数等は特に制限はなく、リチウムイオンの移動を阻害しない範囲で適宜設定できる。

【0057】

本発明において、LVPとリチウムニッケル複合酸化物との配合比は、質量比で、8 : 82 から 70 : 20 の範囲である。好ましくは、20 : 70 から 70 : 20 の範囲でありより好ましくは、20 : 70 から 50 : 40 の範囲であり、さらに好ましくは 30 : 60 から 40 : 50 の範囲である。

【0058】

リチウムニッケル複合酸化物の含有率が低過ぎると、LVPからのバナジウムの溶出の抑制効果が十分に発揮されず、良好な充放電サイクル特性が得られない。また、高容量が得られない。逆に高過ぎるとLVPからバナジウムの溶出を抑制することができても、蓄電デバイスの充放電サイクル特性が十分に向上しない場合がある。これは、リチウムニッケル複合酸化物自体の安定性が低いことにより劣化するためであると考えられる。上述の範囲であれば、高容量で優れたサイクル特性を得ることができる。

【0059】

また、本発明においては、正極合材層の目付けを $4 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上、 $20 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下とすることで、優れたサイクル特性を得ることができる。目付けが $4 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 未満または $20 \text{ mg} / \text{cm}^2$ を超えると、サイクル劣化が生じる。目付けが大きいほど高容量が得られる。正極合材層の目付けは $10 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以上、 $20 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下であることがさらに好ましい。

【0060】

なお、ここでいう目付けとは正極集電体の一方の面側の正極合材層の目付けを意味する。正極合材層を正極集電体の両面に形成する場合には、一方の面および他方の面の正極合材層がそれぞれ上記範囲に含まれるよう形成される。

【0061】

また、本発明においては、正極合材層の空孔率を 35 % 以上、65 % 以下とすることで、優れたサイクル特性を得ることができる。正極合材層の空孔率が 35 % 未満ではサイクル劣化が生じる。正極合材層の空孔率が 65 % を超えても、優れたサイクル特性は維持できるが、容量や出力が低下するため好ましくない。正極合材層の空孔率は 40 % 以上、60 % 以下であることがさらに好ましい。

【0062】

[負極]

本発明において負極は、特に制限はなく、公知の材料を用いて作製することができる。例えば、一般に使用される負極活物質及び結合剤を含む混合物を溶媒に分散させた負極スラリーを、負極集電体上に塗布、乾燥等することにより負極合材層を形成する。なお、結

10

20

30

40

50

合剤、溶媒及び集電体は上述の正極の場合と同様なものを使用できる。

【0063】

負極活物質としては、例えば、リチウム系金属材料、金属とリチウム金属との金属間化合物材料、リチウム化合物、又はリチウムインターカレーション炭素材料が挙げられる。

【0064】

リチウム系金属材料は、例えば金属リチウムやリチウム合金（例えば、Li-Al合金）である。金属とリチウム金属との金属間化合物材料は、例えば、スズ、ケイ素等を含む金属間化合物である。リチウム化合物は、例えば窒化リチウムである。

【0065】

また、リチウムインターカレーション炭素材料としては、例えば、黒鉛、難黒鉛化炭素材料等の炭素系材料、ポリアセン物質等が挙げられる。ポリアセン系物質は、例えばポリアセン系骨格を有する不溶且つ不融性のPAS等である。なお、これらのリチウムインターカレーション炭素材料は、いずれもリチウムイオンを可逆的にドーブ可能な物質である。負極合材層の厚みは一般に10～200μm、好ましくは20～100μmである。

【0066】

また、本発明においては、負極合材層の目付けは、正極合材層の目付けに合わせて適宜設計される。通常、リチウムイオン二次電池では、正負極の容量バランスやエネルギー密度の観点から正極と負極の容量（mAh）がおおよそ同じになるように設計される。よって、負極合材層の目付けは、負極活物質の種類や正極の容量等に基づいて設定される。

【0067】

[非水電解液]

本発明における非水電解液は、特に制限はなく、公知の材料を使用できる。例えば、高電圧でも電気分解を起こさないという点、リチウムイオンが安定に存在できるという点から、一般的なりチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解した電解液を使用できる。

【0068】

電解質としては、例えば、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_8\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 等又はこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0069】

有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ビニルカーボネート、トリフルオロメチルプロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオトリル等又はこれらの2種以上の混合溶媒が挙げられる。

【0070】

非水電解液中の電解質濃度は0.1～5.0mol/Lが好ましく、0.5～3.0mol/Lが更に好ましい。

【0071】

非水電解液は液状でも良く、可塑剤やポリマー等を混合し、固体電解質又はポリマーゲル電解質としたものでも良い。

【0072】

[セパレータ]

本発明で使用するセパレータは、特に制限はなく、公知のセパレータを使用できる。例えば、電解液、正極活物質、負極活物質に対して耐久性があり、連通気孔を有する電子伝導性の無い多孔質体等を好ましく使用できる。このような多孔質体として例えば、織布、不織布、合成樹脂性微多孔膜、ガラス繊維などが挙げられる。合成樹脂性の微多孔膜が好ましく用いられ、特にポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン製微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗の面で好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

[蓄電デバイス]

本発明の蓄電デバイスとしては、上述の正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解液とを備えている。

【 0 0 7 4 】

以下に本発明の蓄電デバイスの実施形態の一例として、リチウムイオン二次電池の例を、図面を参照しながら説明する。

【 0 0 7 5 】

図 1 は、本発明に係るリチウムイオン二次電池の実施形態の一例を示す概略断面図である。図示のように、リチウムイオン二次電池 2 0 は、正極 2 1 と、負極 2 2 とがセパレータ 2 3 を介して対向配置されて構成されている。

10

【 0 0 7 6 】

正極 2 1 は、本発明の正極活物質を含む正極合材層 2 1 a と、正極集電体 2 1 b とから構成されている。正極合材層 2 1 a は、正極集電体 2 1 b のセパレータ 2 3 側の面に形成されている。負極 2 2 は、負極合材層 2 2 a と、負極集電体 2 2 b とから構成されている。負極合材層 2 2 a は、負極集電体 2 2 b のセパレータ 2 3 側の面に形成されている。これら正極 2 1、負極 2 2、セパレータ 2 3 は、図示しない外装容器に封入されており、外装容器内には非水電解液が充填されている。外装材としては例えば電池缶やラミネートフィルム等が挙げられる。また、正極集電体 2 1 b と負極集電体 2 2 b とには、必要に応じて、それぞれ外部端子接続用の図示しないリードが接続されている。

20

【 0 0 7 7 】

次に、図 2 は、本発明に係るリチウムイオン二次電池の実施形態の別の一例を示す概略断面図である。図示のように、リチウムイオン二次電池 3 0 は、正極 3 1 と負極 3 2 とが、セパレータ 3 3 を介して交互に複数積層された電極ユニット 3 4 を備えている。正極 3 1 は、正極合材層 3 1 a が、正極集電体 3 1 b の両面に設けられて構成されている。負極 3 2 は、負極合材層 3 2 a が負極集電体 3 2 b の両面に設けられて構成されている（ただし、最上部および最下部の負極 3 2 については、負極合材層 3 2 a は片面のみ）。また、正極集電体 3 1 b は図示しないが突出部分を有しており、複数の正極集電体 3 1 b の各突出部分はそれぞれ重ね合わされ、その重ね合わされた部分にリード 3 6 が溶接されている。負極集電体 3 2 b も同様に突出部分を有しており、複数の負極集電体 3 2 b の各突出部分が重ね合わされた部分にリード 3 7 が溶接されている。リチウムイオン二次電池 3 0 は、図示しないラミネートフィルム等の外装容器内に電極ユニット 3 4 と非水電解液が封入されて構成されている。リード 3 6、3 7 は外部機器との接続のため、外装容器の外部に露出される。

30

【 0 0 7 8 】

なお、リチウムイオン二次電池 3 0 は、外装容器内に、正極、負極、又は正負極双方にリチウムイオンをプレドープする為のリチウム極を備えていてもよい。その場合には、リチウムイオンが移動し易くするため、正極集電体 3 1 b や負極集電体 3 2 b に電極ユニット 3 4 の積層方向に貫通する貫通孔が設けられる。

【 0 0 7 9 】

また、リチウムイオン二次電池 3 0 は、最上部および最下部に負極を配置させたが、これに限定されず、最上部および最下部に正極を配置させる構成でもよい。

40

【 実施例 】

【 0 0 8 0 】

以下、本発明を実施例により説明する。なお、本実施例において、「LVP - 炭素複合体」と表記した場合、LVP は $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を意味するものとする。

【 0 0 8 1 】

(実施例 1)

(1 - 1) LVP - 炭素複合体の作製

< 第 1 工程 >

50

5 L ビーカーにイオン交換水 2 L を入れ、これに 85 % リン酸 605 g と水酸化リチウム 220 g と五酸化バナジウム 320 g とスクロース（ショ糖）170 g を投入し室温（25）で攪拌することにより黄土色の原料混合液を得た。

【0082】

< 第 2 工程 >

得られた原料混合液を 95 で 1 時間、攪拌下に加熱して、沈殿生成反応を行い、沈殿生成物を含む緑色の反応液を得た。得られた沈殿生成物をレーザー散乱・回折法（日機装製、形式 9320 - X100 型）で測定したところ、平均粒子径は 30 μm であった。

【0083】

< 第 3 工程 >

反応液を冷却後、湿式粉碎装置に直径 0.5 mm のジルコニアボールを仕込み、反応液中の粉碎処理物の平均粒子径（ D_{50} ）が 2.0 μm 以下になるまでビーズミルにより粉碎処理を行って分散スラリーを得た。

【0084】

< 第 4 工程 >

次いで、熱風入り口の温度を 230、出口温度を 120 に設定した噴霧乾燥装置に、分散スラリーを供給し、反応前駆体を得た。反応前駆体の SEM 観察法により求められる二次粒子の平均粒子径は 25 μm であった。得られた反応前駆体を CuK α 線を用いた粉末 X 線回折測定を行ったところ、反応前駆体は、リン酸リチウムに由来する回折ピーク（ $2\theta = 14^\circ$ ）、リン酸水素バナジウムに由来する回折ピーク（ $2\theta = 29^\circ$ ）及び未同定の結晶性の化合物の回折ピークも確認されたことから、得られた反応前駆体はリン酸リチウム、リン酸水素バナジウム及び未同定の結晶性化合物が混在する混合物であることが確認された。

【0085】

なお、反応前駆体の二次粒子の平均粒子径の測定であるが、まず、二次粒子の SEM 像上で画像解析を行い、二次粒子を二次元で投影し、任意に 200 個の二次粒子を抽出する。次いで、抽出した二次粒子の粒径を測定する。次いで、抽出した 200 個分の二次粒子の粒子径を平均して、反応前駆体の二次粒子の平均粒子径を求める。

【0086】

< 第 5 工程 >

得られた反応前駆体をムライト製匣鉢に入れ、窒素雰囲気下 900 で 12 時間焼成した。

【0087】

< 解砕 >

焼成物をジェットミルにより解砕して LVP - 炭素複合体試料を得た。得られた LVP - 炭素複合体の平均一次粒子径は、0.35 μm であった。

【0088】

さらに、LVP - 炭素複合体における LVP の質量及び炭素被覆量を TOC 全有機炭素計（島津製作所製 TOC - 5000A）により測定したところ、LVP の総質量を基準とした炭素質量は、1.7 %（平均値）であった。

【0089】

（1 - 2）正極の作製

以下の正極合材層用材料：

活物質（LVP - 炭素複合体）	；	30 質量部
活物質（ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ）	；	60 質量部
結合剤（ポリフッ化ビニリデン（PVdF））	；	5 質量部
導電材（カーボンブラック）	；	5 質量部
溶媒（N - メチル 2 - ピロリドン（NMP））	；	100 質量部

を混合し、正極スラリーを得た。正極スラリーをアルミニウム箔（厚み 30 μm ）の正極集電体に塗布、乾燥し、正極合材層を正極集電体上に形成した。正極合材層の目付けは

10

20

30

40

50

(片面当たり) 15 mg/cm^2 であった。 $10 \times 10 \text{ mm}$ の未塗工部分をリード接続用のタブとして残しつつ、塗工部分(正極合材層形成部分)を $50 \times 50 \text{ mm}$ に裁断した。また、水銀ポロシメータを用いて測定したところ、正極合材層の空孔率は 40% であった。

【0090】

(2) 負極の作製

以下の負極合材層用材料：

活物質(グラファイト)	;	95質量部
結合剤(PVdF)	;	5質量部
溶媒(NMP)	;	150質量部

10

を混合し、負極スラリーを得た。負極スラリーを銅箔(厚み $10 \mu\text{m}$)の負極集電体に塗布、乾燥し、負極合材層を負極集電体上に形成した。負極合材層の目付けは(片面当たり) 7 mg/cm^2 であった。 $10 \times 10 \text{ mm}$ の未塗工部分をリード接続用のタブとして残しつつ、塗工部分(負極合材層形成部分)を $52 \times 52 \text{ mm}$ に裁断した。

【0091】

(3) 電池の作製

上述のように作製した正極9枚と、負極10枚とを用いて、図2の実施形態で示したようなリチウムイオン二次電池を作製した。具体的には、正極及び負極をセパレータを介して積層し、積層体の周囲をテープで固定した。各正極集電体のタブを重ねてアルミニウム金属リードを溶接した。同様に各負極集電体のタブを重ねてニッケル金属リードを溶接した。

20

【0092】

これらをアルミラミネート外装材に封入し、正極リードと負極リードを外装材外側に出して、電解液封入口を残して密閉融着した。電解液封入口より電解液を注液し、真空含浸にて電極内部に電解液を浸透させた後、ラミネートを真空封止した。

【0093】

(4) 充放電試験

上述のように作製した電池の正極リードと負極リードとを、充放電試験装置(アスカ電子社製)の対応する端子に接続し、最大電圧 4.2 V 、電流レート 0.2 C で定電流定電圧充電し、充電完了後、電流レート 0.2 C にて 2.5 V まで定電流放電させた。これを 1000 サイクル繰り返した。初回放電時に測定した容量からエネルギー密度(Wh/kg)を算出し、サイクル後の容量からサイクル容量維持率(1000 サイクル時放電容量/初回放電容量 $\times 100$)を算出した。エネルギー密度は 192 Wh/kg であり、容量維持率は 92% であった。また、出力密度は 2500 W/kg であった。出力密度は、充電深度 50% 状態で電流レート $1 \text{ C} \sim 10 \text{ C}$ のパルスで 10 秒間放電させ、パルス後電圧と電流値の相関直線から 2.5 V カットオフ電圧に至る電力を計算し、セル重量の割り算にて算出した。

30

【0094】

(実施例2)

正極活物質を $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ から $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ に変更した以外は全て実施例1と同一条件にして電池を作製し評価を行った。エネルギー密度は 192 Wh/kg であり、容量維持率は 92% であった。また、出力密度は 2500 W/kg であった。

40

【0095】

(実施例3)

正極活物質であるLVP-炭素複合体を 40 質量部、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を 50 質量部とした以外は全て実施例1と同一条件にして電池を作製し評価を行った。エネルギー密度は 189 Wh/kg であり、容量維持率は 92% であった。また、出力密度は 2700 W/kg であった。

【0096】

50

(実施例 4)

正極活物質である L V P - 炭素複合体を 20 質量部、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を 70 質量部とし、正極合材層の目付けを 14.5 mg/cm^2 とした以外は全て実施例 1 と同一条件にして電池を作製し評価を行った。エネルギー密度は 199 Wh/kg であり、容量維持率は 92% であった。また、出力密度は 2000 W/kg であった。

【0097】

(実施例 5)

正極活物質である L V P - 炭素複合体を 8 質量部、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を 82 質量部とし、正極合材層の目付けを 10 mg/cm^2 とした以外は全て実施例 1 と同一条件にして電池を作製し評価を行った。エネルギー密度は 182 Wh/kg であり、容量維持率は 87% であった。また、出力密度は 2000 W/kg であった。

10

【0098】

(実施例 6)

正極活物質である L V P - 炭素複合体を 70 質量部、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を 20 質量部とし、正極合材層の目付けを 17 mg/cm^2 とした以外は全て実施例 1 と同一条件にして電池を作製し評価を行った。エネルギー密度は 172 Wh/kg であり、容量維持率は 92% であった。また、出力密度は 2800 W/kg であった。

【0099】

(比較例 1)

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を 90 質量部のみ使用し、正極合材層の目付けを 8.6 mg/cm^2 とし、負極合材層の目付けを 4.5 mg/cm^2 とした以外は全て実施例 1 と同一条件にして電池を作製し評価を行った。エネルギー密度は 177 Wh/kg であり、容量維持率は 70% であった。また、出力密度は 1700 W/kg であった。

20

【0100】

(比較例 2)

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ を 90 質量部のみ使用した以外は比較例 1 と同様の条件で電池を作製し評価を行った。エネルギー密度、容量維持率、出力密度は比較例 1 と同等の値を示した。

【0101】

30

(比較例 3)

正極活物質として L V P - 炭素複合体を 90 質量部のみ使用した以外は全て実施例 1 と同一条件にして電池を作製し評価を行った。エネルギー密度は 150 Wh/kg であり、容量維持率は 50% であった。また、出力密度は 3200 W/kg であった。

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 3 の結果を表 1 及び表 2 に示す。

【0102】

表 1

正極活物質	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
	LVP・炭素複合体	30 質量部	40 質量部	20 質量部	8 質量部	70 質量部
	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	60 質量部	50 質量部	70 質量部	82 質量部	20 質量部
	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Al _{0.1} O ₂	—	—	—	—	—
正極目付(mg/cm ²)	15	15	15	14.5	10	17
正極空隙率(%)	40	40	40	40	40	40
エネルギー密度(Wh/kg)	192	192	189	199	182	172
出力密度(W/kg)	2500	2500	2700	2000	2000	2800
容量維持率(1000cyc. 後)	92%	92%	92%	92%	87%	92%

【表 2】

表 2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
正極活物質	LVP・炭素複合体	—	—	90 質量部
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	90 質量部	—	—
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	—	90 質量部	—
正極目付(mg/cm^2)		8.6	8.6	15
正極空孔率(%)		40	40	40
エネルギー密度(Wh/kg)		177	177	150
出力密度(W/kg)		1700	1700	3200
容量維持率(1000cyc.後)		70%	70%	50%

10

【0104】

上述の実施例 1 から実施例 6 の実験結果からわかるように、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ の配合量が多くなった分だけ容量が大きくなり、LVP・炭素複合体の配合量が減少した分だけ出力が低下する。サイクル特性については、配合量が実施例 1 から実施例 6 の範囲内では、いずれも非常に良好な特性を示した。よって、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (又は $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$) の存在により、水素イオンが捕捉され、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ からのバナジウムの溶出が抑制されていると推察される。さらに、実施例 1 から実施例 5 においては、エネルギー密度が、LVP・炭素複合体単独(比較例 3)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 又は $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 単独(比較例 1, 2) のいずれよりも、高くなった。

20

【0105】

(実施例 7)

正極合材層の目付けを $20\text{ mg}/\text{cm}^2$ とし、負極合材層の目付けを $9\text{ mg}/\text{cm}^2$ とした以外は全て実施例 1 と同一条件にして電池を作製し評価を行った。エネルギー密度は $210\text{ Wh}/\text{kg}$ であり、容量維持率は 92% であった。また、出力密度は $1900\text{ W}/\text{kg}$ であった。

30

【0106】

(実施例 8)

正極合材層の目付けを $4\text{ mg}/\text{cm}^2$ とし、負極合材層の目付けを $2\text{ mg}/\text{cm}^2$ とした以外は全て実施例 1 と同一条件にして電池を作製し評価を行った。エネルギー密度は $115\text{ Wh}/\text{kg}$ であり、容量維持率は 92% であった。また、出力密度は $4500\text{ W}/\text{kg}$ であった。

【0107】

(比較例 4)

正極合材層の目付けを $2.2\text{ mg}/\text{cm}^2$ とし、負極合材層の目付けを $1\text{ mg}/\text{cm}^2$ とした以外は全て実施例 1 と同一条件にして電池を作製し評価を行った。エネルギー密度は $71\text{ Wh}/\text{kg}$ であり、容量維持率は 80% であった。また、出力密度は $4800\text{ W}/\text{kg}$ であった。

40

【0108】

(比較例 5)

正極合材層の目付けを $26\text{ mg}/\text{cm}^2$ とし、負極合材層の目付けを $12\text{ mg}/\text{cm}^2$ とした以外は全て実施例 1 と同一条件にして電池を作製し評価を行った。エネルギー密度は $220\text{ Wh}/\text{kg}$ であり、容量維持率は 50% であった。また、出力密度は $1300\text{ W}/\text{kg}$ であった。

50

【 0 1 0 9 】

(比較例 6)

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を 90 質量部のみ使用し、正極合材層の目付けを 3.8 mg/cm^2 とし、負極合材層の目付けを 2 mg/cm^2 とした以外は全て実施例 1 と同一条件にして電池を作製し評価を行った。エネルギー密度は 117 Wh/kg であり、容量維持率は 70 % であった。また、出力密度は 3500 W/kg であった。

【 0 1 1 0 】

実施例 7 ~ 8 及び比較例 4 ~ 6 の結果を表 3 に示す。

【 0 1 1 1 】

【 表 3 】

10

正極活物質	実施例 7		実施例 8		比較例 4		比較例 5		比較例 6	
	LVP-炭素複合体	30 質量部	30 質量部	60 質量部	30 質量部	60 質量部	30 質量部	60 質量部	—	90 質量部
正極目付(mg/cm^2)	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	20	4	4	2.2	26	26	3.8		
正極空隙率(%)		40	40	40	40	40	40	40		
エネルギー密度(Wh/kg)		210	115	115	71	220	220	117		
出力密度(W/kg)		1900	4500	4500	4800	1300	1300	3500		
容量維持率(1000cyc. 後)		92%	92%	92%	80%	50%	50%	70%		

20

30

40

表 3

50

【 0 1 1 2 】

上述の実施例 7、8 及び比較例 4、5 の実験結果からわかるように、正極合材層の目付けを大きくすることで、出力は低下するが、容量を大きくすることができる。しかしながら、正極合材層の目付けを大きくし過ぎると、容量維持率が低下する結果となった。これは、充放電に伴う正負極間の電解液移送の障害、電極内リチウム拡散性の低下、電極脆弱化によるものである。

【 0 1 1 3 】

また、高容量材料である $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ は目付けを小さくすると出力を稼ぐことができるが（比較例 6）、本発明の同等な容量を有する活物質（例えば実施例 8）と比べると、出力、サイクル特性ともに劣ることがわかる。

10

【 0 1 1 4 】

したがって、容量、出力、サイクル特性、および安全性の全ての特性を満たすためには、本発明のように LVP とリチウムニッケル複合酸化物を混合した活物質を使用することが必要となることがわかる。

【 0 1 1 5 】

なお、実施例 8 の電池は、容量は小さいが、サイクル特性に優れ、また出力密度が極めて高いので、HEV 等、高出力が要求されるような用途に使用する場合には、非常に有効な電池となり得る。

【 0 1 1 6 】

（実施例 9）

正極活物質を $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ から $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ に変更した以外は全て実施例 1 と同一にして電池を作製し評価を行った。エネルギー密度は 180Wh/kg であり、容量維持率は 80% であった。また、出力密度は 2600W/kg であった。

20

【 0 1 1 7 】

（比較例 7）

正極活物質を $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ から $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ に変更し、正極目付けを 17mg/cm^2 にした以外は全て実施例 1 と同一にして電池を作製し評価を行った。エネルギー密度は 162Wh/kg であり、容量維持率は 70% であった。また、出力密度は 2500W/kg であった。

30

実施例 9 及び比較例 7 の結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 8 】

【表 4】

		実施例 9	比較例 7
正極活物質	LVP-炭素複合体	30質量部	30質量部
	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	60質量部	—
	$\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	—	60質量部
正極目付(mg/cm^2)		15	17
正極空孔率(%)		40	40
エネルギー密度(Wh/kg)		180	162
出力密度(W/kg)		2600	2500
容量維持率(1000cyc.後)		80%	70%

40

【 0 1 1 9 】

（実施例 10）

正極活物質を $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ から $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ に変更し、正極目付けを 17mg/cm^2 にした以外は全て実施例 1 と同一にして電池を作製し評価を行った。エネルギー密度は 191Wh/kg であり、容量維持率は 88% であった。また、出力密度は 2630W/kg であった。

【 0 1 2 0 】

50

【実施例 11】

正極活物質を $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ から $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ に変更し、正極目付けを $17\text{mg}/\text{cm}^2$ にした以外は全て実施例 1 と同一にして電池を作製し評価を行った。エネルギー密度は $186\text{Wh}/\text{kg}$ であり、容量維持率は 86% であった。また、出力密度は $2620\text{W}/\text{kg}$ であった。

【0121】

実施例 10 及び実施例 11 の結果を表 5 に示す。

【0122】

【表 5】

		実施例 10	実施例 11
活物質	LVP-炭素複合体	30質量部	30質量部
	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	60質量部	—
	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	—	60質量部
正極目付(mg/cm^2)		17	17
正極空孔率(%)		40	40
エネルギー密度(Wh/kg)		191	186
出力特性(W/kg)		2630	2620
容量維持率(1000cyc.後)		88%	86%

10

【0123】

実施例 1、実施例 9～11、比較例 7 を比較すると、本発明の正極活物質におけるリチウムニッケル複合酸化物中の Ni 元素が少なくなるにつれて、容量とサイクル特性が低下しているのがわかる。逆に言えば、リチウムニッケル複合酸化物が存在し、且つ Ni 元素の構成比率が増加すると共に、容量とサイクル特性が向上している。 Ni 元素の構成比率がリチウム元素に対し 0.3 以上であると容量維持率は 80% 以上となり、さらに 0.5 以上であると、容量維持率は 85% 以上となる結果が得られた。本来、正極活物質としてのリチウムニッケル複合酸化物のみから見れば、 Ni 元素の構成比率が増加するにつれて、容量は向上するが、活物質としての安定性の低下によりサイクル特性は低下するはずである。それにもかかわらず、今回の実験で Ni 元素の構成比率の増加と共にサイクル特性が向上しているのは、やはりリチウムニッケル複合酸化物の存在（特に Ni 元素の存在）により、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ のバナジウム溶出が抑制されていることによるものと考えられる。

20

30

【0124】

< $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ からのバナジウム溶出の抑制効果の評価 >

以下、リチウムニッケル複合酸化物の存在によるバナジウム溶出抑制効果について、バナジウム溶出量の測定を行うことにより評価した。

【0125】

正極活物質として、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ と $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)/2}\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{O}_2$ ($x = 0.8, 0.6, 0.33, 0.2$) を準備した。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ のみの正極活物質と、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)/2}\text{Mn}_{(1-x)/2}\text{O}_2$ が $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ に対して、それぞれ 5 質量%、 10 質量%、 20 質量%、 30 質量%、 50 質量%、 70 質量%、 90 質量% 含まれるよう混合した正極活物質を作製した。これら正極活物質を用いて上記実施例 1 と同様の方法で電池を作製した。

40

【0126】

上記各種電池を用い、充放電の耐久サイクル試験を実施し、 100 サイクル後、電池を解体し、正極、及び負極を取り出した。溶出したバナジウムは負極側に析出する。よって、負極表面のバナジウム量を蛍光 X 線分析法にて定量することにより、各種正極を用いた電池における $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ からのバナジウム溶出量を測定した。結果を図 3 に示す。

【0127】

50

図 3 から明らかなように、正極活物質中のリチウムニッケル複合酸化物の含有率が大きいほど、バナジウム溶出量が減少している。また、リチウムニッケル複合酸化物中の Ni 元素の構成比率が大きいほど、バナジウム溶出の低減効果が大きい。

【0128】

本発明においては、上述の実施例で示したように、LVP - 炭素複合体とリチウムニッケル複合酸化物とを、8 質量部：82 質量部から 70 質量部：20 質量部の範囲で混合すると、高容量、高出力、良好なサイクル特性が得られた。本実験結果においても、その範囲でバナジウム溶出が大きく低減していることがわかる。

【0129】

また、本発明においては、上述の実施例で示したように、リチウムニッケル複合酸化物中の Ni 元素の構成比率が、リチウム原子 1 モルに対して、0.3 モル以上、0.8 モル以下含まれている場合に、さらには 0.5 モル以上、0.8 モル以下含まれている場合に、高容量、高出力、良好なサイクル特性が得られた。本実験結果においても、その範囲でバナジウム溶出が大きく低減している。特に、Ni 元素の構成比率が 0.6 及び 0.8 では、0.2 及び 0.33 よりもバナジウム溶出の低減効果が極めて大きいことがわかる。

【0130】

< 要求される電池特性 >

NEDO の二次電池技術開発ロードマップによると、EV 普及のために 2020 年頃までに要求される二次電池の諸特性は、重量エネルギー密度が 250 Wh/kg、出力密度が 1500 W/kg、サイクル寿命が 1000 サイクルで 85% であるとしている。また、HEV 普及のために 2020 年頃までに要求される二次電池の諸特性は、重量エネルギー密度が 200 Wh/kg、出力密度が 2500 W/kg、サイクル寿命が 1000 サイクルで 85% であるとしている。EV では高いエネルギー密度が要求され、HEV では高い出力密度が要求される。そして特に EV、HEV では共通して高い安全性が求められる。

【0131】

LVP - 炭素複合体のみを正極活物質として用いると、比較例 3 に示すように、十分に高い出力密度 (3200 W/kg) を有する電池を作製することができるが、重量エネルギー密度とサイクル特性が不十分であった。本発明では、リチウムニッケル複合酸化物を混合することで、高い出力密度を保ちつつ、EV や HEV に要求されるサイクル特性を満たし、且つ従来よりも大幅に容量が向上した電池を提供することができる。本発明者らは、当初、正極活物質として LVP - 炭素複合体を単独で用いた高出力型の電池 (比較例 3) と、正極活物質として $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 等の高容量型の電池 (比較例 1、2) を単に組み合わせた場合には、容量と出力が両活物質の中間の値になると予想していたが、本発明によると、さらにサイクル特性向上という相乗効果も得られた。

【0132】

つまり、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のリン酸バナジウムリチウムと $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 等のリチウムニッケル複合酸化物は、いずれもサイクル特性が低い正極活物質であるが、それらを組み合わせることで、その物理的・化学的特性に基づく作用により、サイクル特性の向上という大きな効果と、容量向上という EV や HEV の普及のために切望されている特性とが同時に得られ本発明に至った。

【0133】

なお、本発明は上記の実施の形態の構成及び実施例に限定されるものではなく、発明の要旨の範囲内で種々変形が可能である。

【符号の説明】

【0134】

20、30	リチウムイオン二次電池
21、31	正極
21a、31a	正極合材層
21b、31b	正極集電体

10

20

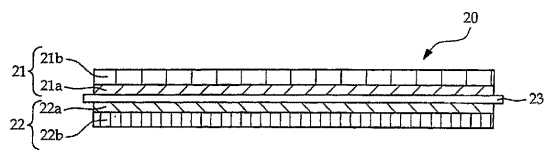
30

40

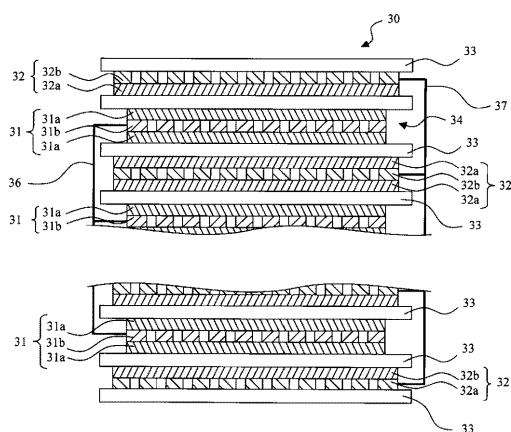
50

2 2、3 2	負 極
2 2 a、3 2 a	負 極 合 材 層
2 2 b、3 2 b	負 極 集 電 体
2 3、3 3	セ パ レー タ
3 4	電 極 ユ ニ ッ ト
3 6、3 7	リ ード

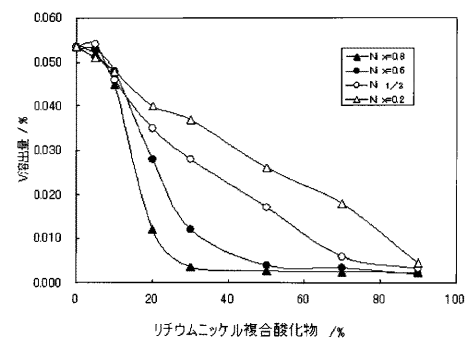
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 1 B 25/45 (2006.01)		H 0 1 M 4/58	1 0 1	
C 0 1 G 53/00 (2006.01)		C 0 1 B 25/45		M
		C 0 1 G 53/00		A

(72)発明者 桜庭 孝仁
東京都新宿区西新宿 1 丁目 7 番 2 号 富士重工業株式会社内

(72)発明者 馬場 健
東京都新宿区西新宿 1 丁目 7 番 2 号 富士重工業株式会社内

(72)発明者 木谷 泰行
東京都新宿区西新宿 1 丁目 7 番 2 号 富士重工業株式会社内

(72)発明者 菊地 敦
東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 日本化学工業株式会社内

F ターム(参考) 4G048 AA04 AC06 AD06
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA01 CA08 CA29 CB07 CB08 CB09
CB11 CB12 DA02 DA09 EA08 FA18 GA02 GA05 GA06 GA10
GA27 HA01 HA02 HA05 HA14