(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2016-192309
(P2016-192309A)
(43)公開日　平成28年11月10日(2016.11.10)

(51)Int.Cl.		FI		テーマコード（参考）
H01M 4/525	**(2010.01)**	H01M	4/525	5H050
H01M 4/505	**(2010.01)**	H01M	4/505	

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 13 頁）

(21)出願番号　特願2015-71637(P2015-71637)
(22)出願日　平成27年3月31日(2015.3.31)

(71)出願人　000004260
株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地
(74)代理人　110000604
特許業務法人　共立
(72)発明者　橘　勇樹
愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地　株式会社デンソー内
(72)発明者　佐藤　吉宣
愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地　株式会社デンソー内
(72)発明者　山本　信雄
愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地　株式会社デンソー内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】正極材料，非水電解質二次電池用正極及び非水電解質二次電池

(57)【要約】
【課題】充放電時の結晶構造の崩壊が抑制され、かつ安全性に優れた正極材料，非水電解質二次電池用正極及び非水電解質二次電池を提供すること。
【解決手段】本発明の正極材料は、$Li_2Ni_{\alpha}M^1_{\beta}M^2_{\gamma}Mn_{\eta}O_{4-\varepsilon}$（$0.50<\alpha\leqq1.33$、$0.33\leqq\gamma\leqq1.1$、$0\leqq\eta\leqq1.00$、$0\leqq\beta<0.67$、$0\leqq\varepsilon\leqq1.00$、$M^1$：Ｃｏ，Ｇａより選ばれる少なくとも一種、$M^2$：Ｇｅ，Ｓｎ，Ｓｂより選ばれる少なくとも一種）で表され、Ｌｉ層と、Ｎｉ層とを備えた層状構造を有し、その結晶構造が超格子周期構造であることを特徴とする。本発明の非水電解質二次電池用正極１４及び非水電解質二次電池１は、この正極材料を用いてなることを特徴とする。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
$Li_2Ni_{\alpha}M^1_{\beta}M^2_{\gamma}Mn_{\eta}O_{4-\varepsilon}$（０．５０＜α≦１．３３、０．３３≦γ≦１．１、０≦η≦１．００、０≦β＜０．６７、０≦ε≦１．００、M^1：Ｃｏ，Ｇａより選ばれる少なくとも一種、M^2：Ｇｅ，Ｓｎ，Ｓｂより選ばれる少なくとも一種）で表され、
Ｌｉ層と、Ｎｉ層とを備えた層状構造を有し、その結晶構造が超格子構造であることを特徴とする正極材料。
【請求項２】
Ｃ１２／ｍ１の空間群に指数付けされたときに、［１－１２］方位から電子線を入射させた際に３倍の超格子周期構造を有する請求項１記載の正極材料。
【請求項３】
Ｃ１２／ｍ１の空間群に指数付けされたときに、［００１］方位から電子線を入射させた際に３倍の超格子周期構造を有する請求項１～２記載の正極材料。
【請求項４】
Ｃ１２／ｍ１の空間群に指数付けされたときに、電子線回折パターンでエクストラスポット又はストリークスを有する請求項１～３のいずれか１項に記載の正極材料。
【請求項５】
請求項１～４のいずれか１項に記載の正極材料を用いてなることを特徴とする非水電解質二次電池用正極（１４）。
【請求項６】
請求項１～４のいずれか１項に記載の前記正極材料を用いてなる非水電解質二次電池用正極，請求項５に記載の前記非水電解質二次電池用正極の少なくとも一つを用いてなることを特徴とする非水電解質二次電池（１）。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、正極材料，非水電解質二次電池用正極及びそれを用いてなる非水電解質二次電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
ノート型コンピュータ、携帯電話、デジタルカメラ等電子機器の普及に伴い、これら電子機器を駆動するための二次電池の需要が拡大している。近年、これら電子機器においては、高機能化の進展に伴い消費電力が増大していることや、小型化が期待されていることから、二次電池の性能の向上が求められている。二次電池の中でも非水電解質二次電池（特に、リチウムイオン二次電池）は高容量化が可能であることから、種々の電子機器への利用が進められている。
【０００３】
非水電解質二次電池は、一般に、正極活物質に代表される正極材料を有する正極活物質層を正極集電体の表面に形成した正極と、負極活物質を有する負極活物質層を負極集電体の表面に形成した負極とが、非水電解質（非水電解液）を介して接続され、電池ケースに収納される構成を有している。
【０００４】
非水電解質二次電池の代表例であるリチウムイオン二次電池では、正極材料（正極活物質）としてリチウムの複合酸化物が用いられている。この複合酸化物としては、例えば、特許文献１～６に記載されている。

【０００５】
特許文献１には、Li_xCoMO_2と、$LiNiMnMO_2$と、を混合した正極活物質とすることが記載されている（Ｍ：いずれも所定の元素より選択）。この正極活物質は、

放電時の平均電圧の高い活物質と、高い熱的安定性を持つ活物質と、を有する。

【０００６】

特許文献２には、ＬｉＮｉＭｎＴｉO_2の層状岩塩型構造の結晶層を含む正極活物質が記載されている。この正極活物質は、Ｔｉを含有することで、含有しない場合と比べて高い充放電容量を得られる。

【０００７】

特許文献３には、Li_xＭｎＭO_4と、ＬｉＮｉＭO_2と、を混合した正極活物質とすることが記載されている（Ｍ：いずれも所定の元素より選択）。この正極活物質は、高温保存後の電池性能に優れたものとなる。

【０００８】

特許文献４には、層状が多結晶構造のＬｉＭｎＭO_2におけるＬｉの一部が欠損した正極活物質が記載されている（Ｍ：いずれも所定の元素より選択）。この正極活物質は、結晶中の歪みや化学結合の安定化が行われ、充放電時のサイクル安定性，耐久安定性等の効果が得られる。

【０００９】

特許文献５には、ＬｉＣｏO_2においてＬｉ及びＣｏの一部がそれぞれ所定の元素Ｍに置換された正極活物質が記載されている（Ｍ：いずれも所定の元素より選択）。この正極活物質は、ＬｉとＣｏのそれぞれが元素Ｍに置換されたことで、リチウムの層とコバルトの層の結合力が強化され、層間の歪みや結晶格子の膨張が抑えられ、充放電時のサイクル安定性，耐久安定性等の効果が得られる。

【００１０】

特許文献６には、ＬｉＮｉＭｎＣｏO_2と、Li_2ＭO_3と、を混合した正極活物質とすることが記載されている（Ｍ：所定の元素より選択）。この正極活物質は、電池容量と安全性にすぐれた効果を発揮する活物質と、サイクル特性と貯蔵特性とに効果を発揮する活物質と、を有する。

【００１１】

しかしながら、これらの正極活物質（正極材料）では、いずれも充放電時の結晶構造の崩壊が十分に抑制できず、非水電解質二次電池の容量の低下を招くという問題があった。

また、安全性に関しては、Ｔｉを含有した正極、すなわち、ＬｉＮｉＭｎＴｉO_2とする技術が非特許文献１に記載されている。

ただし、この非特許文献１に記載のように３０％程度のＴｉの添加では、安全性の圧倒的な向上がない事が記載されている。

【００１２】

安全性と結晶の高安定化を両立するための別の試みとしては、酸素との結合力の強いＳｉを遷移金属と同量含有した正極、すなわちLi_2ＭｎＳｉO_4とする技術が非特許文献２に記載されている。

しかしながら、この正極において遷移金属は４配位の配位構造をとることで、充電時に構造が不安定化し、やはり十分な耐久性を持つ正極ではなかった。

【００１３】

特許文献７には、Ｌｉ［$Li_x Me_y M'_z$］O_{2+d}（ｘ＋ｙ＋ｚ＝１、０＜ｘ＜０．３３、０．０５≦ｙ≦０．１５、０＜ｄ≦０．１、Ｍｅ：Ｍｎ，Ｖ，Ｃｒ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ａｌ，Ｂより選ばれる少なくとも一種、Ｍ’：Ｇｅ，Ｒｕ，Ｓｎ，Ｔｉ，Ｎｂ，Ｐｔより選ばれる少なくとも一種）で表されるＬｉ酸化物を有する正極活物質が記載されている。

【００１４】

しかしながら、この正極活物質を用いた電池では、安全性の向上が不十分であった。具体的には、遷移金属に占めるＭｅで示される元素の添加割合が１４ａｔ％程度となっており、Ｍｅで示される元素と結合しない酸素原子が存在していた。Ｍｅで示される元素と酸素原子との結合は、強固であり、結合の切断（酸素の脱離）がほとんど生じない。つまり、引用文献７の正極活物質に含まれるＭｅで示される元素と結合しない酸素原子が、電池

を形成したときに酸素ガスとなり、電池の安全性を低下していた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１５】

【特許文献１】特開２００７－１８８７０３号公報

【特許文献２】特開２００８－１２７２３３号公報

【特許文献３】特開２００１－３４５１０１号公報

【特許文献４】特開２００１－２５０５５１号公報

【特許文献５】特許第３７８２０５８号公報

【特許文献６】特開２００６－２０２７０２号公報

【特許文献７】米国特許第８７３４９９４号明細書

【非特許文献】

【００１６】

【非特許文献１】Ｓｅｕｎｇ－Ｔａｅｋ　Ｍｙｕｎｇ　他５名、「Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ　ｏｆ　ＬｉＮｉ０．５Ｍｎ０．５－ｘＴｉｘＯ２　ｂｙ　ａｎ　Ｅｍｕｌｓｉｏｎ　Ｄｒｙｉｎｇ　Ｍｅｔｈｏｄ　ａｎｄ　Ｅｆｆｅｃｔ　ｏｆ　Ｔｉ　ｏｎ　Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ　ａｎｄ　Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ」、Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　ｏｆ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ、２００５年、第１７巻、Ｐ２４２７－２４３５

【非特許文献２】Ｒ．　Ｄｏｍｉｎｋｏ　Ｌｉ２ＭＳｉＯ４　（Ｍ＝　Ｆｅ　ａｎｄ／ｏｒ　Ｍｎ）　ｃａｔｈｏｄｅ　ｍａｔｅｒｉａｌｓ、Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｐｏｗｅｒ　Ｓｏｕｒｃｅｓ、２００８年、第１８４巻、Ｐ４６２－Ｐ４６８

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１７】

リチウムイオン二次電池（非水電解質二次電池）は、その長期使用等により、正極活物質に使用されるリチウムの複合酸化物の結晶構造が崩壊し、含有される酸素が放出されてしまう虞があった。そして正極活物質は、酸素が放出する温度が低く（正極活物質の温度が上がると結晶構造の崩壊が生じやすく）、その結果として安全性が低いという問題があった。

本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、充放電時の結晶構造の崩壊が抑制され、かつ安全性に優れた正極材料，非水電解質二次電池用正極及び非水電解質二次電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【００１８】

上記課題を解決するために本発明者らは、正極材料の構造に着目し、酸素と強く結合するニッケル元素を多量に含む正極材料とすることで上記課題を解決できることを見出した。

【００１９】

すなわち、本発明の正極材料は、$Li_2Ni_{\alpha}M^1_{\beta}M^2_{\gamma}Mn_{\eta}O_{4-\varepsilon}$（０．５０＜α≦１．３３、０．３３≦γ≦１．１、０≦η≦１．００、０≦β＜０．６７、０≦ε≦１．００、M^1：Ｃｏ，Ｇａより選ばれる少なくとも一種、M^2：Ｇｅ，Ｓｎ，Ｓｂより選ばれる少なくとも一種）で表され、Ｌｉ層と、Ｎｉ層とを備えた層状構造を有し、その結晶構造が超格子周期構造であることを特徴とする。

【００２０】

本発明の非水電解質二次電池用正極は、請求項１～４のいずれか１項に記載の正極材料を用いてなることを特徴とする。

本発明の非水電解質二次電池は、請求項１～４のいずれか１項に記載の正極材料を用いてなる非水電解質二次電池用正極，請求項５に記載の非水電解質二次電池用正極の少なくとも一つを用いてなることを特徴とする。

【００２１】

本発明の正極材料は、その組成中にＮｉを含む。このＮｉは、酸素（Ｏ）が６配位した局所構造（６配位の局所構造）を形成する。この結果、安定な充放電が行われる。また、酸化還元種である、Ｎｉが０．５０＜α≦１．３３の範囲で多量に含まれることで、高容量化が達成される。

【００２２】

また、$Ｍ^{1}$元素及び$Ｍ^{2}$元素を多量に含むことで、結晶構造がより安定し、充放電時の結晶構造が抑制され、その結果として電池容量の低下が抑えられる。$Ｍ^{2}$元素は、酸素を強く固定する。その結果、異常発熱時に懸念される酸素の脱離が抑制される結果、電池の安全性がより向上する。さらに、$Ｍ^{2}$元素の量が、０．３３以上となった際に、平均的には、Ｎｉ層中の全ての酸素が$Ｍ^{2}$元素と隣り合い、$Ｍ^{2}$元素との結合を持つこととなる故、酸素脱離効果が顕著に高まる。

【００２３】

本発明の正極材料は、Ｌｉ層とＮｉ層とを備えた層状構造を有することで、Ｌｉイオンの伝導性に優れたものとなる。なお、Ｌｉ層は、Ｌｉを主成分として形成される層を示し、実質的にＬｉよりなる層である。Ｎｉ層は、Ｎｉ（Ｎｉ化合物）を主成分として形成される層を示し、実質的にはＮｉおよび、$Ｍ^{1}$元素、$Ｍ^{2}$元素を主成分として含む層である。

【００２４】

そして、本形態の正極材料は、その結晶構造が超格子構造となる。すなわち、超格子構造を形成することで、単位格子及び超格子の大小の組合せがパッキング性を向上させ、結晶内のひずみを緩和させることで結晶崩壊が抑制され、安定な結晶構造を形成する。つまり、酸素の発生が抑えられた正極材料となる。

また、本発明の非水電解質二次電池用正極及び非水電解質二次電池は、本発明の正極材料を用いてなり、本発明の正極材料により得られる効果を発揮できる。

【図面の簡単な説明】

【００２５】

【図１】実施形態のコイン型のリチウムイオン二次電池の構成を示す概略断面図である。

【図２】実施例１の正極材料のＴＥＭ写真である。

【図３】実施例１の正極材料の［１－１２］方位から電子線を入射させた際の電子線回折パターンの測定結果及び解析結果である。

【図４】実施例１の正極材料の［００１］方位から電子線を入射させた際の電子線回折パターンの測定結果及び解析結果である。

【発明を実施するための形態】

【００２６】

以下、本発明を、実施の形態を用いて具体的に説明する。

［実施形態］

本形態は、図１にその構成を概略断面図で示したコイン型のリチウムイオン二次電池１である。本形態のリチウムイオン二次電池１は、本発明の正極材料を正極活物質として有する正極（非水電解質二次電池用正極）を用いてなる二次電池（非水電解質二次電池）である。

【００２７】

本形態のリチウムイオン二次電池１は、正極ケース１１，シール材１２（ガスケット），非水電解質１３，正極１４，正極集電体１４０，正極合剤層１４１，セパレータ１５，負極ケース１６，負極１７，負極集電体１７０，負極合剤層１７１，保持部材１８などを有する。

【００２８】

本形態のリチウムイオン二次電池１の正極１４は、本発明の正極材料よりなる正極活物質を含む正極合剤層１４１を有する。正極合剤層１４１は、正極活物質以外に、必要に応じて、バインダ，導電材等の部材を備える。

【００２９】

（正極材料）
正極材料は、$Li_2Ni_{\alpha}M^1_{\beta}M^2_{\gamma}Mn_{\eta}O_{4-\varepsilon}$（０．５０＜α≦１．３３、０．３３≦γ≦１．１、０≦η≦１．００、０≦β＜０．６７、０≦ε≦１．００、M^1：Ｃｏ，Ｇａより選ばれる少なくとも一種、M^2：Ｇｅ，Ｓｎ，Ｓｂより選ばれる少なくとも一種）で表される。
【００３０】
本形態の正極材料は、その組成中にＮｉ（遷移金属）を含む。このＮｉは、本発明の正極材料は、その組成中にＮｉを含む。このＮｉは、酸素（Ｏ）が６配位した局所構造（６配位の局所構造）を形成する。この結果、安定な充放電が行われる。酸素（Ｏ）が配位した局所構造（６配位の局所構造）を形成する。酸化還元種である、Ｎｉが０．５０＜α≦１．３３の範囲で多量に含まれることで、高容量化が達成される。
【００３１】
また、M^1元素及びM^2元素を多量に含むことで、結晶構造がより安定し、充放電時の結晶構造が抑制され、その結果として電池容量の低下が抑えられる。M^2元素は、酸素を強く固定する。その結果、異常発熱時に懸念される酸素の脱離が抑制される結果、電池の安全性がより向上する。さらに、M^2元素の量が、０．３３以上となった際に、平均的には、Ｎｉ層中の全ての酸素がM^2元素と隣り合い、M^2元素との結合を持つこととなる故、酸素脱離効果が顕著に高まる。
【００３２】
非水電解質二次電池（リチウムイオン電池）では、過充電等が進行すると、発火・発煙の不具合を生じることがある。この電池における発火発煙は、そこに至る過程で、正極活物質（正極材料）から放出される酸素の影響が大きい。具体的には、充電に伴い正極活物質の酸素から電子が奪われ、酸素放出に至りやすくなる。本発明の正極材料では、M^2元素を添加しており、添加されたM^2元素がＮｉやＭｎ（遷移金属）よりも酸素と強く結合している。つまり、M^2元素の添加により、充放電時の酸素放出を最小限に抑制することが可能となる。
【００３３】
本形態の正極材料は、Ｌｉ層とＮｉ層とを備えた層状構造を有する。この構成となることで、正極材料は、Ｌｉイオンの伝導性に優れたものとなる。なお、Ｌｉ層は、Ｌｉを主成分として形成される層を指しており、実質的にＬｉよりなる層である。Ｎｉ層は、Ｎｉ（Ｎｉ化合物）を主成分として形成される層を示し、実質的にはＮｉおよび、M^1元素、M^2元素を主成分として形成される層である。なお、主成分とは、最も含有割合が大きい成分を示す。
【００３４】
そして、本形態の正極材料は、その結晶構造が超格子構造となる。すなわち、超格子構造を形成することで、単位格子及び超格子の大小の組合せがパッキング性を向上させ、結晶内のひずみを緩和させることで結晶崩壊が抑制され、安定な結晶構造を形成する。つまり、酸素の発生が抑えられた正極材料となる。
【００３５】
本形態の正極材料は、上記した組成で超格子構造を有するものであれば限定されるものでは無いが、Ｃ１２／ｍ１の空間群に指数付けされたときに、［１－１２］方位または［００１］方位、もしくは［１－１２］方位かつ［００１］方位から電子線を入射させた際に３倍の周期構造を有することが好ましい。
また、正極材料は、電子線回折パターンでエクストラスポット又はストリークスを有することが好ましい。エクストラスポット又はストリークスは、全ての回折パターンで確認できることがより好ましい。なお、エクストラスポットやストリークスは、粒子によって強度が異なる。このため、全ての電子線回折パターンとは、欠陥等でエクストラスポットやストリークスが発現できないパターンを除く、実質的に全ての回折パターンを示す。
これらの特性を有することで、正極材料は、結晶構造の崩壊が抑制され、安定な結晶構造を形成する。

【００３６】
正極活物質は、上記の正極材料を正極活物質として有するものであればよく、更に、別の正極活物質（正極材料）を有していてもよい。別の正極活物質は、上記化学式に含まれる別の物質であっても、更に別の化合物であっても、いずれでもよい。
【００３７】
（正極活物質以外の構成）
本形態のリチウムイオン二次電池１は、正極活物質として上記の正極材料を用いること以外の構成は、従来のリチウムイオン二次電池と同様とすることができる。
正極１４は、正極活物質、導電材及び結着材を混合して得られた正極合剤を正極集電体１４０に塗布して正極合剤層１４１が形成される。
【００３８】
導電材は、正極１４の電気伝導性を確保する。導電材としては、黒鉛の微粒子，アセチレンブラック，ケッチェンブラック，カーボンナノファイバーなどのカーボンブラック，ニードルコークスなどの無定形炭素の微粒子などを使用できるが、これらに限定されない。
【００３９】
結着剤は、正極活物質粒子や導電材を結着する。結着剤としては、例えば、ＰＶＤＦ，ＥＰＤＭ，ＳＢＲ，ＮＢＲ，フッ素ゴムなどを使用できるが、これらに限定されない。
【００４０】
正極合剤は、溶媒に分散させて正極集電体１４０に塗布される。溶媒としては、通常は結着剤を溶解する有機溶媒を使用する。例えば、ＮＭＰ，ジメチルホルムアミド，ジメチルアセトアミド，メチルエチルケトン，シクロヘキサノン，酢酸メチル，アクリル酸メチル，ジエチルトリアミン，Ｎ－Ｎ－ジメチルアミノプロピルアミン，エチレンオキシド，テトラヒドロフランなどを挙げることができるが、これらに限定されない。また、水に分散剤、増粘剤などを加えてＰＴＦＥなどで正極活物質をスラリー化する場合もある。
【００４１】
正極集電体１４０は、例えば、アルミニウム，ステンレスなどの金属を加工したもの、例えば板状に加工した箔，網，パンチドメタル，フォームメタルなどを用いることができるが、これらに限定されない。
【００４２】
（非水電解質）
非水電解質１３は、支持塩が有機溶媒に溶解してなるものを用いる。
非水電解質１３の支持塩は、その種類が特に限定されるものではないが、$LiPF_6$，$LiBF_4$，$LiClO_4$及び$LiAsF_6$から選ばれる無機塩，これらの無機塩の誘導体，$LiSO_3CF_3$，$LiC(SO_3CF_3)_3$及び$LiN(SO_2CF_3)_2$，$LiN(SO_2C_2F_5)_2$，$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$，から選ばれる有機塩、並びにこれらの有機塩の誘導体の少なくとも１種であることが望ましい。これらの支持塩は、電池性能を更に優れたものとすることができ、かつその電池性能を室温以外の温度域においても更に高く維持することができる。支持塩の濃度についても特に限定されるものではなく、用途に応じ、支持塩及び有機溶媒の種類を考慮して適切に選択することが好ましい。
【００４３】
支持塩が溶解する有機溶媒（非水溶媒）は、通常の非水電解質に用いられる有機溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えばカーボネート類，ハロゲン化炭化水素，エーテル類，ケトン類，ニトリル類，ラクトン類，オキソラン化合物等を用いることができる。特に、プロピレンカーボネート，エチレンカーボネート，１，２－ジメトキシエタン，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，ビニレンカーボネート等及びそれらの混合溶媒が適当である。例に挙げたこれらの有機溶媒のうち、特にカーボネート類，エーテル類からなる群より選ばれた１種以上の非水溶媒を用いることにより、支持塩の溶解性、誘電率及び粘度において優れ、電池の充放電効率が高いので

、好ましい。
　本形態のリチウムイオン二次電池１において、最も好ましい非水電解質１３は、支持塩が有機溶媒に溶解したものである。
【００４４】
　（負極）
　負極１７は、負極活物質と結着剤とを混合して得られた負極合剤を負極集電体１７０の表面に塗布して負極合剤層１７１が形成される。
　負極活物質は、従来の負極活物質を用いることができる。Ｓｎ，Ｓｉ，Ｓｂ，Ｇｅ，Ｃの少なくともひとつの元素を含有する負極活物質を挙げることができる。これらの負極活物質のうち、Ｃは、リチウムイオン二次電池１の電解質イオンを吸蔵・脱離可能な（Ｌｉ吸蔵能がある）炭素材料であることが好ましく、アモルファスコート天然黒鉛であることがより好ましい。
【００４５】
　また、これらの負極活物質のうち、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｇｅは、特に、体積変化の多い合金材料である。これらの負極活物質は、Ｔｉ－Ｓｉ、Ａｇ－Ｓｎ、Ｓｎ－Ｓｂ、Ａｇ－Ｇｅ、Ｃｕ－Ｓｎ、Ｎｉ－Ｓｎなどのように、別の金属と合金をなしていてもよい。
【００４６】
　導電材としては、炭素材料、金属粉、導電性ポリマーなどを用いることができる。導電性と安定性の観点から、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラックなどの炭素材料を使用することが好ましい。
【００４７】
　結着材としては、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）、フッ素樹脂共重合体（四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体）ＳＢR、アクリル系ゴム、フッ素系ゴム、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、スチレン・マレイン酸樹脂、ポリアクリル酸塩、カルボキシルメチルセルロース（ＣＭＣ）などを挙げることができる。
　溶媒としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）などの有機溶媒、又は水などを挙げることができる。
【００４８】
　負極集電体１７０としては、従来の集電体を用いることができ、銅、ステンレス、チタンあるいはニッケルなどの金属を加工したもの、例えば板状に加工した箔，網，パンチドメタル，フォームメタルなどを用いることができるが、これらに限定されない。
【００４９】
　（その他の構成）
　正極ケース１１と負極ケース１６は絶縁性のシール材１２を介して内蔵物を密封する。内蔵物は、非水電解質１３，正極１４，セパレータ１５，負極１７，保持部材１８などである。
　正極ケース１１には正極集電体１４０を介して正極合剤層１４１が面接触して導電する。負極ケース１７には負極集電体１７０を介して負極合剤層１７１が面接触する。
【００５０】
　正極合剤層１４１と負極合剤層１７１との間に介在させるセパレータ１５は、正極合剤層１４１と負極合剤層１７１とを電気的に絶縁し、非水電解質１３を保持する。セパレータ１５は、例えば、多孔性合成樹脂膜、特にポリオレフィン系高分子（ポリエチレン、ポリプロピレン）の多孔膜を用いる。セパレータ１５は、二つの合剤層１４１，１７１の電気的な絶縁を担保するために、合剤層１４１，１７１よりも大きな寸法で成形される。
【００５１】
　保持部材１８は、正極集電体１４０，正極合剤層１４１，セパレータ１５，負極合剤層１７１，負極集電体１７０を定位置に保持する役割を担う。弾性片やバネ等の弾性部材を用いると、定位置に保持しやすい。
【００５２】

（その他の形態）

本形態のリチウムイオン二次電池１は、上記の通りコイン型の形状であるが、その形状には特に制限を受けず、円筒型，角型等、種々の形状の電池や、ラミネート外装体に封入した不定形状の電池とすることができる。

【００５３】

（製造方法）

本形態の正極材料は、上記の構成を有している者であれば、その製造方法が限定されるものではない。製造方法の例としては、固相合成法、共沈合成法、水熱合成法、錯体重合合成法、イオン交換を介する方法、高温高圧処理による合成法、ゾルゲル法、スプレードライ法、超臨界合成法等が挙げられ、これら方法を単独ないしは複数組み合わせる等の方法を挙げることができる。

【実施例】

【００５４】

以下、実施例を用いて本発明を説明する。

本発明を具体的に説明するための実施例として、正極材料（正極活物質），それを用いた正極及びリチウムイオン二次電池を製造した。実施例では、上記の図１に示したリチウムイオン二次電池を製造した。

【００５５】

（実施例１）

本例の正極材料は、Li_2NiGeO_4粉末である。この組成は、ＩＣＰ分析によりその組成が確認された。本例の正極材料であるLi_2NiGeO_4粉末に対し、粉末ＸＲＤで観察したところ、ほぼ単相の化合物であり、かつ層状岩塩型の結晶構造を有することが確認できた。さらに超格子構造の確認は、ＴＥＭ写真及び電子線回折パターンを撮影することで行われた。図２に示したように、実施例１の正極材料は、１００ｎｍ～数μｍ程度の一次粒子が多結晶を形成していることが確認できる。なお、図２は３２，０００倍のＴＥＭ像を示す。

【００５６】

また、実施例１の正極材料は、図３～図４に示すような電子線回折パターンをもつ。

図３～図４に示した測定結果に対し、結晶構造の指数付けを行った。その結果、実施例１の正極材料は、ｍｏｎｏｃｌｉｎｉｃ，Ｃ１２／ｍ１に帰属する結晶構造をもつことが確認され、図３からは［１－１２］方位から電子線を入射させた際に（３１－１）面及び（３－１－２）面の３倍周期性が確認でき、図４からは［００１］方位から電子線を入射させた際に（０２０）面及び（３１０）面の３倍周期性が確認できる。このことから実施例１の正極材料はＣ１２／ｍ１に指数付けした際に３倍周期の超格子構造を有する。また、図３～図４にはストリークス及びエクストラスポットが確認できる。組成及び超格子構造の確認は、以下の各例でも同様である。

【００５７】

（実施例２）

実施例１の時と同様にｍｏｎｏｃｌｉｎｉｃ，Ｃ１２／ｍ１の結晶構造に帰属した際に［１－１２］方位、［００１］方位から電子線を入射させた際に３倍の周期性が電子線回折パターンがから確認出来る超格子構造を有する本例の正極材料（Li_2NiSnO_4粉末）を用意した。

【００５８】

（実施例３）

実施例１の時と同様にｍｏｎｏｃｌｉｎｉｃ，Ｃ１２／ｍ１の結晶構造に帰属した際に［１－１２］方位、［００１］方位から電子線を入射させた際に３倍の周期性が電子線回折パターンがから確認出来る超格子構造を有する本例の正極材料（$Li_2NiMn_{0.33}Ge_{0.67}O_4$粉末）を用意した。

【００５９】

（実施例４）

実施例１の時と同様にｍｏｎｏｃｌｉｎｉｃ，Ｃ１２／ｍ１の結晶構造に帰属した際に［１－１２］方位、［００１］方位から電子線を入射させた際に３倍の周期性が電子線回折パターンがから確認出来る超格子構造を有する本例の正極材料（$Li_{2.1}NiMn_{0.67}Sn_{0.33}O_4$粉末）を用意した。

【００６０】

（実施例５）

実施例１の時と同様にｍｏｎｏｃｌｉｎｉｃ，Ｃ１２／ｍ１の結晶構造に帰属した際に［００１］方位から電子線を入射させた際に３倍の周期性が電子線回折パターンがから確認出来る超格子構造を有する本例の正極材料（$Li_{2.1}Ni_{0.67}Co_{0.67}Mn_{0.33}Ge_{0.33}O_4$粉末）を用意した。

【００６１】

（比較例１）

Ｌｉ，Ｎｉのそれぞれの金属錯体を含有する水溶液を調整し、得られた錯体溶液を目的の正極材料の組成比（Ｌｉ：Ｎｉの原子比が１：１）となるように、混合した。得られた混合溶液を乾燥炉内で乾燥して有機成分を加熱処理により取り除いた後、加熱し、焼成した。

以上により、本例の正極材料（$LiNiO_2$粉末）が製造された。

【００６２】

［評価］

上記の各例の評価として、リチウムイオン二次電池を組み立て、充放電特性の評価を行った。また、充放電特性の測定後、コイン型電池を分解して正極を取り出し、安全性の評価を行った。

【００６３】

（リチウムイオン二次電池）

上記の各例の正極活物質を用いて、リチウムイオン二次電池よりなる試験セル（２０３２型コイン型ハーフセル）を組み立て、評価を行った。

【００６４】

（コイン型ハーフセル）

試験セル（コイン型ハーフセル）は、図１にその構成を示したコイン型のリチウムイオン二次電池１と同様の構成である。

正極は、正極活物質（各例の正極活物質）９１質量部，アセチレンブラック２質量部，ＰＶＤＦ７質量部を混合して得られた正極合剤をアルミニウム箔よりなる正極集電体１４０に塗布して正極合剤層１４１を形成したものを用いた。

【００６５】

負極（対極）には、金属リチウムを用いた。図１中の負極合剤層１７１に相当する。

非水電解質１３は、エチレンカーボネート（ＥＣ）３０体積％とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）７０体積％との混合溶媒に、$LiPF_6$を１モル／リットルとなるように溶解させて調製されたものを用いた。

試験セルは、組み立てられた後に、１／３Ｃ×２サイクルの充放電での活性化処理が行われた。

以上により、各例の試験セル（ハーフセル）が製造された。

【００６６】

［充放電特性］

リチウムイオン二次電池に対し、１／５０Ｃレートで充電及び放電を行った。充電は４．５ＶカットのＣＣ充電で、放電は２．６ＶカットのＣＣ放電で、１０サイクルそれぞれ行われた。

【００６７】

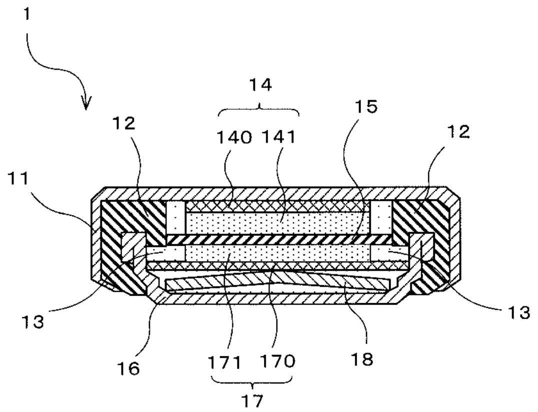
各例（実施例１～５，比較例１）のリチウムイオン二次電池の充電容量と放電容量の測定結果を表１に示した。なお、表１では、比較例１のリチウムイオン二次電池の充電容量と放電容量を１００％としたときの比で示した。

【００６８】
【表１】

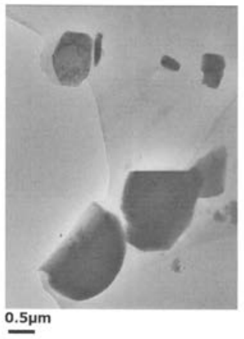
	正極材料	電池評価			
	化学式	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	サイクル特性 (10サイクル後) (%)	安全性試験 酸素発生量 (%)
実施例1	Li_2NiGeO_4	152	141	99.1	0.58
実施例2	Li_2NiSnO_4	140	120	98.8	0.47
実施例3	$Li_{2.1}NiMn_{0.67}Ge_{0.33}O_4$	170	155	98.6	0.49
実施例4	$Li_{2.1}NiMn_{0.67}Sn_{0.33}O_4$	152	140	98.9	0.62
実施例5	$Li_{2.1}Ni_{0.67}Co_{0.67}Mn_{0.33}Ge_{0.33}O_4$	180	161	99.8	0.71
比較例1	$LiNiO_2$	170	155	94.6	8.94

【００６９】
表１に示したように、各実施例の二次電池は、充電容量及び放電容量が比較例１と比較して、いずれも優れたものとなっている。
すなわち、各実施例の二次電池は、良好な充放電特性がえられることが確認された。
【００７０】
［安全性試験］
リチウムイオン二次電池に対し、１／５０Ｃレートで４．５Ｖまで、ＣＣ充電で充電を行った。
充電終了後、電池を解体し、正極を取り出した。
【００７１】
取り出した正極は、ＤＭＣで洗浄した後、ヘリウム雰囲気下で、室温～１０００℃まで２０℃／ｍｉｎの昇温速度で加温した。その際に正極から発生した酸素の量をＴＰＤ－ＭＳ測定により測定した。
測定結果を、表１に合わせて示した。
【００７２】
表１に示したように、比較例１では８．９４％と高い酸素発生量であることがわかる。そして、各実施例では、１％以下（最大で０．７１％）と酸素発生量が少なくなっていることがわかる。
すなわち、各実施例の正極材料（正極）を用いることで、酸素発生量の少ない安全性に優れた二次電池となることがわかる。
【符号の説明】
【００７３】
１：リチウムイオン二次電池
１１：正極ケース
１２：シール材（ガスケット）
１３：非水電解質
１４：正極
１４０：正極集電体
１４１：正極合剤層
１５：セパレータ
１６：負極ケース
１７：負極
１７０：負極集電体
１７１：負極合剤層
１８：保持部材

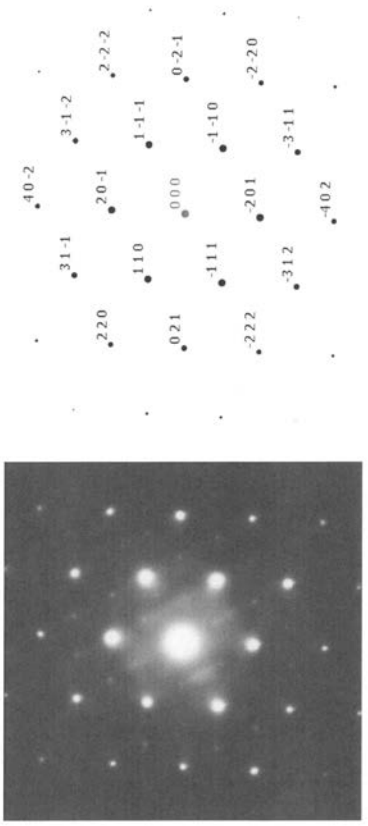
【図１】


1
14
140 141
15
12
12
11
13
13
16
171 170
18
17

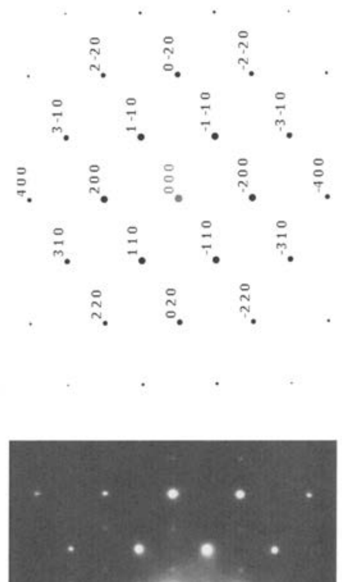
【図２】


0.5μm

【図３】


2-2-2
0-2-1
-2-20
3-1-2
-1-1-1
-1-10
-3-11
40-2
20-1
000
-201
-402
31-1
110
-111
-312
220
021
-222

【図４】


2-20
0-20
-2-20
3-10
1-10
-1-10
-3-10
400
200
000
-200
-400
310
110
-110
-310
220
020
-220

フロントページの続き

(72)発明者　小峰　重樹
愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地　株式会社デンソー内
(72)発明者　下西　裕太
愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地　株式会社デンソー内
Ｆターム(参考) 5H050 AA15　BA16　BA17　CA08　CA09　CB07　CB08　CB11　HA02　HA13