

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4539816号  
(P4539816)

(45) 発行日 平成22年9月8日(2010.9.8)

(24) 登録日 平成22年7月2日(2010.7.2)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 M 4/505 (2010.01) HO 1 M 4/50 1 O 2  
 HO 1 M 4/525 (2010.01) HO 1 M 4/52 1 O 2

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-44494 (P2004-44494)	(73) 特許権者	000004237
(22) 出願日	平成16年2月20日 (2004. 2. 20)		日本電気株式会社
(65) 公開番号	特開2005-235628 (P2005-235628A)		東京都港区芝五丁目7番1号
(43) 公開日	平成17年9月2日 (2005. 9. 2)	(74) 代理人	100123788
審査請求日	平成19年1月15日 (2007. 1. 15)		弁理士 官崎 昭夫
		(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭
		(74) 代理人	100106138
			弁理士 石橋 政幸
		(72) 発明者	野口 健宏
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(72) 発明者	川崎 大輔
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

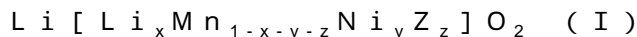
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式 (I)

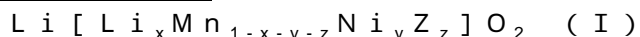


(式中Zは、Nb、Mo、Ru、W、SiおよびTiから選ばれる元素のうち少なくとも1種、 $0 < z < 0.2$ 、 $0.1 < x < 0.3$ 、 $0.1 < y < 0.7$ 、 $0.2 < x + y + z < 1$ )

で示される単斜晶の構造を有する複合酸化物を活物質として含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項2】

下記一般式 (I)



(式中Zは、V、Nb、Mo、Ru、W、SiおよびTiから選ばれる元素のうち少なくとも1種、 $0.05 < z < 0.2$ 、 $0.1 < x < 0.3$ 、 $0.1 < y < 0.7$ 、 $0.25 < x + y + z < 1$ )

で示される単斜晶の構造を有する複合酸化物を活物質として含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項3】

前記ZがNbであることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用正極。

## 【請求項 4】

前記 Z が M o であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用正極。

## 【請求項 5】

前記 Z が R u であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用正極。

## 【請求項 6】

前記 Z が W であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用正極。

## 【請求項 7】

前記 Z が T i であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用正極。

10

## 【請求項 8】

前記 Z が S i であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用正極。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極を使用したリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

20

## 【0001】

本発明は、リチウム二次電池用正極およびそれを使用したリチウム二次電池に関し、特に、高いエネルギー密度の正極活物質を使用したエネルギー密度の高いリチウム二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウム二次電池は、小型で大容量であるという特長を有しており、携帯電話、ノート型パソコン等の電源として広く用いられている。ここで述べるリチウム二次電池とは、正極と負極にそれぞれリチウムを吸蔵放出が可能な正極活物質が存在し、電解液内をリチウムイオンが移動することによって、動作する電池のことであり、負極活物質に、炭素材料などのようにリチウムイオンを吸蔵放出する材料のほか、L i や A l などの L i と合金を形成する金属材料を使用する場合も含めたもののことである。リチウム二次電池の正極活物質としては、現在、L i C o O<sub>2</sub> が主に利用されているが、充電状態の安全性が必ずしも充分ではない上、C o 原料の値段が高く、現在、これに代わる新たな正極活物質の探索が精力的に進められている。

30

## 【0003】

リチウム二次電池のエネルギー密度を高める方法としては幾つか考えられる。L i N i O<sub>2</sub> などの N i を主として使用した層状構造の正極活物質が例として挙げられる。この材料の特徴は、200 m A h / g 以上の放電容量が得られることである。しかしながら、充放電電位が、L i C o O<sub>2</sub> と比較して、0.2 V ほど低いために、実質的な電池で得られる充放電容量が、本来の容量よりも小さくなってしまふことが問題として挙げられる。また、この材料は、4.3 V などで充電した際には、充電時の結晶構造安定性が低く、相転移などを伴って容量が低下する場合がある。また、別の候補として L i M n<sub>2</sub> O<sub>4</sub> に代表されるスピネル構造の材料がある。この材料の特徴はスピネル構造の結晶安定性から、充放電時の結晶構造の安定性が高い。しかし、容量が L i C o O<sub>2</sub> と比較して小さいために、現状では、工業的な電池での使用は少量にとどまっている。そのほかに、スピネル構造の材料として L i N i<sub>0.5</sub> M n<sub>1.5</sub> O<sub>4</sub> のような高電圧の材料があるが、現時点で電池にした場合に長期の信頼性を得ることが困難である。その他の材料として、L i M n O<sub>2</sub> の M n を他元素で置換した材料が報告されている。これらの材料は、M n を主原料としているために、価格の面で有利であり、L i [ N i<sub>0.5</sub> M n<sub>0.5</sub> ] O<sub>2</sub> などでは、160 m A h / g

40

50

以上の高容量が得られている。

【0004】

LiMO<sub>2</sub>で示される結晶を有する正極活物質のうち、MとしてNiとMnを必須元素として含み、さらに、V、Nb、Mo、Ru、W、SiおよびTiから選ばれる元素のうちの少なくとも1種が含まれる正極活物質の例として、特許文献1及び2が存在する。特許文献1には、「 $Li_{1+x}Ni_{(1-x-y)}Mn_{(1-x-y)}M_yO_2$  (ただし、 $0 < x < 0.05$ 、 $-0.05 < y < 0.45$ 、 $-0.24 < y < 0.24$  であり、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge及びSnからなる群より選択された1種以上の元素)」というような材料が開示されており、特許文献2には「一般式  $Li_{1+x}Ni_{(1-x-y)}Mn_{(1-x-y)}M_yO_2$  [ただし、 $0 < x < 0.05$ 、 $-0.05 < x < 0.05$ 、 $0 < y < 0.4$  であり、 $-0.1 < y < 0.1$  (ただし  $0 < y < 0.2$  のとき) または  $-0.24 < y < 0.24$  (ただし  $0.2 < y < 0.4$  のとき) であって、MはMg、Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge、Snからなる群から選択された1種以上の元素]」が開示されている。これらの例には、LiMO<sub>2</sub>で示される結晶におけるMをLiで置換した正極活物質も含まれるが、その置換比率は最大で0.05とごく少量である。

【特許文献1】特開2003-229128号公報

【特許文献2】特開2003-221236号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、従来のLiCoO<sub>2</sub>を正極活物質として使用してきた電池よりも、エネルギー密度の高い電池への要求が高まっている。特許文献1及び2のように、LiMO<sub>2</sub>のMのごく少量をLiで置換した正極活物質は、蓄積エネルギー密度の面でさらなる改善が望まれていた。また、LiMO<sub>2</sub>で示される結晶のLiをMと独立して増やした正極活物質は、金属と酸素との組成比が1からずれており、実用的な電流での充放電容量が顕著に低下するという実用上の電池への適応への課題を有していた。

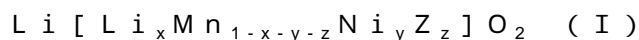
【0006】

本発明の目的は、従来の電池よりも高いエネルギー密度を実現できるリチウム二次電池用正極に用いる正極活物質を提供することであり、高エネルギー密度化を図ったリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

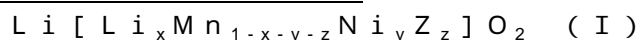
本発明は、下記一般式(I)



(式中Zは、Nb、Mo、Ru、W、SiおよびTiから選ばれる元素のうちの少なくとも1種、 $0 < z < 0.2$ 、 $0.1 < x < 0.3$ 、 $0.1 < y < 0.7$ 、 $0.2 < x + y + z < 1$ )

で示される単斜晶の構造を有する複合酸化物を活物質として含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極およびそれを使用したりチウム二次電池を提供する。

本発明は、下記一般式(I)



(式中Zは、V、Nb、Mo、Ru、W、SiおよびTiから選ばれる元素のうちの少なくとも1種、 $0.05 < z < 0.2$ 、 $0.1 < x < 0.3$ 、 $0.1 < y < 0.7$ 、 $0.25 < x + y + z < 1$ )

で示される単斜晶の構造を有する複合酸化物を活物質として含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極およびそれを使用したりチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0008】

第1の効果は、高エネルギー密度の正極活物質を使用することによって、小型化・軽量

10

20

30

40

50

化された電池を提供することができる。

【0009】

第2の効果は、電池に流せる電流密度が増加することから、高いパワー密度の電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

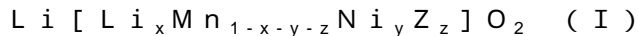
以下に本発明を使用したリチウムイオン二次電池の実施の形態について説明する。

【0011】

本発明のリチウムイオン二次電池は、リチウム含有金属複合酸化物を正極活物質とした正極と、リチウムを吸蔵放出可能な負極活物質を持つ負極を主要成分とし、正極と負極の間に電氣的接続を起こさないようなセパレータが挟まれ、正極と負極はリチウムイオン伝導性のある電解液に浸った状態であり、これらが電池ケースの中に密閉された状態となっているものとする事ができる。正極と負極に電圧を印加することにより正極活物質からリチウムイオンが放出し、負極活物質にリチウムイオンが吸蔵され、充電状態となる。また、正極と負極の電氣的接触を電池外部で起こすことにより、充電時と逆に、負極活物質からリチウムイオンが放出され、正極活物質にリチウムイオンが吸蔵されることにより、放電が起こる。

【0012】

本発明では、正極活物質として、下記一般式(I)



(式中ZはV、Nb、Mo、Ru、W、SiおよびTiから選ばれる元素のうちの少なくとも1種、 $0 < z < 0.2$ 、 $0.1 < x < 0.3$ 、 $0.1 < y < 0.7$ 、 $0.2 < x + y + z < 1$ )

で示される単斜晶の構造を有する複合酸化物を使用する。このような正極活物質はエネルギー密度が高いため、この活物質を含むリチウム二次電池用正極とすることで、従来の電池よりも高いエネルギー密度を実現できる。

【0013】

一般式(I)で示される正極活物質においては、 $0.1 < x < 0.3$ であることが好ましい。xが大きいくほど、正極活物質の充放電容量は増加するが、電子伝導性は低下する傾向がある。xが小さすぎると、正極活物質の充放電容量が小さいために、電池の高エネルギー密度化には十分ではない。xが大きすぎると、正極活物質の電子伝導性が顕著に低下するため、電池として使用する通常の電流での動作が困難となる。xは0.25より小さいことがより好ましく、0.2より小さいことがさらに好ましい。

【0014】

一般式(I)で示される正極活物質においては、 $0.1 < y < 0.7$ であることが好ましい。yが小さすぎると、単斜晶の結晶構造の安定性が低くなるために、Liの吸蔵放出を繰り返すとスピネル層などに転移し、電池の容量の低下などの原因となる。一方、yが大きすぎると、充放電電位の低下を伴うために、電池としての実質的な容量が低下する場合がある。yは0.2より大きいことがより好ましい。また、yは0.5より小さいことがより好ましい。

【0015】

一般式(I)で示される正極活物質においては、 $0 < z < 0.2$ であることが好ましい。zが大きすぎると、容量が低下する場合がある。Zの導入によって、正極活物質の電子伝導性が改善させるような効果があると考えられるが、zが小さすぎると添加元素の効果が小さく改善の効果も小さいため、0.01以上であることがより好ましい。

【0016】

一般式(I)で示される正極活物質においては、 $0.2 < x + y + z < 1$ である。

【0017】

一般式(I)で示される正極活物質においては、ZはV、Nb、Mo、Ru、W、SiおよびTiから選ばれる元素のうちの少なくとも1種である。Li[Li<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Mn<sub>1-x-</sub>

10

20

30

40

50

y] O<sub>2</sub>のような結晶においては、導電性の低下が問題であるが、これは、Li量が増加した場合に、Mn 4価の状態が支配的となり、価数変化できるエネルギー状態が減少するために、電子伝導性が低下したものと考えられる。このため、Mnを4価以上のイオンで置換することで、導電性の低下を抑制できる。したがって、正極活物質の導電性が向上し、通常の電池で使用される電流値でも高エネルギー密度の電池として動作することが可能となる。ZはV、Nb、Mo、Ru、W、SiおよびTiのいずれかであることが好ましい。

【0018】

次に正極活物質の作製方法について説明する。

【0019】

正極活物質の作製原料として、Li原料には、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiOH、Li<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>などを用いることができるが、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiOHなどのリチウム塩が、遷移金属原料との反応性が高く、CO<sub>3</sub>基、OH基は、焼成時にCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oの形で揮発し、正極活物質へ悪影響を及ぼさないことから、好ましい。Mn原料としては、電解二酸化マンガ(EMD)・Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CMD等の種々のMn酸化物、MnCO<sub>3</sub>、MnSO<sub>4</sub>などを用いることができる。Ni原料としては、NiO、Ni(OH)<sub>2</sub>、NiSO<sub>4</sub>、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>などが使用可能である。

【0020】

Ti原料としては、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>などのTi酸化物、Ti炭酸塩、Ti水酸化物、Ti硫酸塩、Ti硝酸塩などが使用可能である。Si原料としてはSiO、SiO<sub>2</sub>などの酸化物が使用可能である。V原料としてはV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などの酸化物などが使用可能である。Nb原料としては、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などの酸化物などが使用可能である。Mo原料としては、MoO<sub>3</sub>などの酸化物などが使用可能である。Ru原料としてはRuO<sub>2</sub>などの酸化物などが使用可能である。W原料としてはWO<sub>3</sub>などの酸化物などが使用可能である。

【0021】

これらの原料を目的の金属組成比となるように秤量して、ボールミルなどにより粉碎混合する。混合粉を500 から1200 の温度で、空气中または酸素中で焼成することによって正極活物質を得る。

【0022】

それぞれの正極活物質原料は、焼成時に元素拡散が起こり難い場合があり、原料焼成後、各元素の酸化物が異相として残留してしまうことがある。また、Li原料と他の金属元素は反応しやすく、安定な複合酸化物相を形成する場合があり、想定した固溶体を形成しない場合がある。このため、Li以外の各金属元素原料を先に反応させておいて、後でLi原料を加えて、焼成した方が均一な結晶が得られる場合がある。Li以外の金属元素の混合は、金属元素原料を混合焼成して複合酸化物を作製する方法や、水溶液中に金属原料を溶解混合させた後、水酸化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩などの形で析出させた混合物を原料として用いることも可能である。また、このような混合物を焼成させた複合酸化物を用いることも可能である。このような混合物または複合酸化物を原料として用いて、さらにLi原料を混合して焼成した場合、各元素が原子レベルで良く拡散しており、異相の少ない結晶の作製が容易となる。

【0023】

焼成温度は、各元素を拡散させるためには高温である方が望ましいが、焼成温度が高すぎると酸素欠損を生じたり、活物質が凝集して粉末状態でなくなるために、電池に使用した場合に特性に悪影響となる場合がある。このことから、最終焼成過程では500 から1000 程度であることが望ましい。

【0024】

得られた複合酸化物の比表面積は0.01m<sup>2</sup>/g以上、3m<sup>2</sup>/g以下であることが望ましく、好ましくは0.1m<sup>2</sup>/g以上、1m<sup>2</sup>/g以下である。比表面積が大きいほど、結着剤が多く必要であり、正極の容量密度の点で不利になるからである。また、比表面積が小さすぎると電解液と正極活物質間のイオン伝導が低下する場合がある。リチウム金属

10

20

30

40

50

複合酸化物の平均粒径は、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下である。大きいと正極成膜時に正極層に凹凸などの不均一な部分が生じる場合がある。小さいと成膜された正極の結着性が悪くなる場合がある。

【0025】

このようにして得られた正極活物質を、導電付与材と混合し、結着剤によって集電体上に膜状に形成することで、正極集電体に正極を形成することができる。導電付与材の例としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛、または、繊維状炭素などの炭素材料の他、Alなどの金属物質、導電性酸化物の粉末などを使用することができる。結着剤としてはポリフッ化ビニリデンなどが用いられる。集電体としてはAlなどを主体とする金属薄膜を用いる。

10

【0026】

好ましくは導電付与材の添加量は $0.5\sim 30$ 質量%（正極活物質、導電付与材および結着剤の合計量に対して）程度であり、結着剤の添加量は $0.5\sim 10$ 質量%（正極活物質、導電付与材および結着剤の合計量に対して）程度である。導電付与材または結着剤の割合があまり小さいと、電子伝導性に劣ったり、電極剥離の問題が生じたりすることがある。導電付与材と結着剤の割合があまり大きいと、電池質量あたりの容量が小さくなる可能性がある。正極活物質の割合は、 $69\sim 99$ 質量%（正極活物質、導電付与材および結着剤の合計量に対して）であることが好ましい。さらに好ましくは、 $85\sim 97$ 質量%（正極活物質、導電付与材および結着剤の合計量に対して）である。正極活物質の割合があまり小さすぎると、電池のエネルギー密度の面で不利となる可能性がある。活物質の割合が多すぎると、導電付与材と結着剤の質量あたりの割合が低くなり、電子伝導性に劣ったり、電極剥離しやすくなったりする傾向があるという点で不利である。

20

【0027】

本発明における電解液溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類； $\gamma$ -ブチロラクトン等の $\gamma$ -ラクトン類；1,2-エトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の鎖状エーテル類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類；ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンスルトン、アニソール、N-メチルピロリドン、フッ素化カルボン酸エステルなどの非プロトン性有機溶媒を一種又は二種以上を混合して使用できる。また、ポリマーなどを添加して電解液溶媒をゲル状に固化したものをを用いてもよい。これらのうち、高電圧での安定性や、溶媒の粘度の点から、環状カーボネートと鎖状カーボネートを混合して使用することが適している。

30

40

【0028】

これらの電解液溶媒にはリチウム塩を電解液支持塩として溶解させる。リチウム塩としては、例えば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、低級脂肪族カルボン酸、カルボン酸リチウム、クロロポランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ などがあげられる。電解質濃度は、たとえば $0.5\ \text{mol/l}$ から $1.5\ \text{mol/l}$ とする。濃度があまり高すぎると密度と粘度が増加することがある。濃度があまり低すぎると電気伝導率が低下することがある。

50

## 【0029】

負極活物質としてはリチウムを吸蔵放出可能な材料が用いられ、グラファイトまたは非晶質炭素等の炭素材料、Li金属、Si、Sn、Al、SiO、SnOなどを単独または混合して用いることができる。

## 【0030】

負極活物質を導電付与材と結着剤によって集電体上に形成させることにより、負極集電体に負極を形成することができる。導電付与材の例としては、炭素材料の他、導電性酸化物の粉末などを使用することができる。結着剤としてはポリフッ化ビニリデンなどを用いることができる。集電体としてはCuなどを主体とする金属薄膜を用いることができる。

## 【0031】

本発明に係るリチウム二次電池は、乾燥空気または不活性ガス雰囲気において、負極および正極を、セパレータを介して積層、あるいは積層したものを捲回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。

## 【0032】

本発明は電池形状には制限がなく、セパレータを挟んで対向した正極、負極を巻回型、積層型などの形態を取ることが可能であり、セルには、コイン型、ラミネートパック、角型セル、円筒型セルを用いることができる。図1には、コイン型リチウムイオン二次電池の断面図を示す。その構造は、正極集電体3、正極活物質層となる正極1、セパレータ5、負極2、負極集電体4の順に積層されており、その積層体を絶縁パッキング部8を介して正極外層缶6及び負極外層缶7で密閉されている。

## 【実施例】

## 【0033】

## 〔参考例1〕

図1に示す構成のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。具体的には、以下に示すようにLi量を変えた組成の試料を作製し、これらを正極活物質として含む正極を用いた電池を作製し、評価を行った。

## 【0034】

Li[Ni<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>]O<sub>2</sub> (試料1)

Li[(Ni<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>)<sub>0.95</sub>Li<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub> (試料2)

Li[(Ni<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>)<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>]O<sub>2</sub> (試料3)

Li[(Ni<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>)<sub>0.85</sub>Li<sub>0.15</sub>]O<sub>2</sub> (試料4)

Li[(Ni<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>)<sub>0.8</sub>Li<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub> (試料5)

Li[(Ni<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>)<sub>0.75</sub>Li<sub>0.25</sub>]O<sub>2</sub> (試料6)

Li[(Ni<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.7</sub>)<sub>0.7</sub>Li<sub>0.3</sub>]O<sub>2</sub> (試料7)

(正極作製)

原料Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、NiOを目的の金属組成比になるように秤量した。MnO<sub>2</sub>、NiOを粉碎混合して、混合後の粉末を950℃で48時間焼成した。次に、得られた粉末と、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を粉碎混合した後に、再度850℃で48時間焼成した。得られた結晶構造は、試料2から7においては、単斜晶の結晶構造に帰属されることがわかった。試料1については、NaFeO<sub>2</sub>型の結晶構造に帰属された。試料5のX線回折パターンを図2に示す。得られた粉末の比表面積はいずれも約0.5m<sup>2</sup>/gであり、平均粒径はいずれも約12μmであった。

## 【0035】

得られた正極活物質を導電付与材である炭素を混合し、N-メチルピロリドン(NMP)にポリフッ化ビニリデン(PVDF(結着剤))を溶かしたものに分散させスラリーとした。導電付与材には炭素材料のうちカーボンブラックを使用した。正極活物質、導電付与材、結着剤の質量比は88/7/5とした。厚さ20μmのAl集電体上にスラリーを塗布した。その後、真空中で12時間乾燥させた。その後、直径12mmの円に切り出し、3t/cm<sup>2</sup>で加圧成形したものを正極とした。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 6 】

(電池の作製及び評価)

負極は、銅集電体上に形成されたLi箔を直径15mmに切り出したものを使用した。電解液は、電解液溶媒としてエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を30:70(vol.%)で混合したものをを用い、電解液支持塩にはLiPF<sub>6</sub>を使用し、支持塩濃度は1mol/lとした。

## 【 0 0 3 7 】

正極と負極がセパレータを挟んで電氣的接触がない状態に対向配置させ、コインセル内に配置し、電解液を満たして密閉することで電池を作製した。セパレータにはポリプロピレンのフィルムを使用した。

## 【 0 0 3 8 】

以上のようにして作製した電池について電池特性を評価した。電池の初期の放電容量は約2mAhであった。まず、上限電圧を4.7Vとして0.02mAまたは1mAの定電流で充電を行った。次に、下限電圧を3Vとして充電と同じ定電流で放電を行った。充電電流0.02mA、1mAは、それぞれ、充放電レート0.01C、0.5Cに相当する。得られた放電容量を表1に示す。

## 【 0 0 3 9 】

## 【表1】

	正極活物質	充放電レート0.01C の場合の放電容量 [mAh/g]	充放電レート0.5C の場合の放電容量 [mAh/g]
電池1	Li[Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.7</sub> ]O <sub>2</sub> (試料1)	160	150
電池2	Li[(Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.7</sub> ) <sub>0.95</sub> Li <sub>0.05</sub> ]O <sub>2</sub> (試料2)	165	150
電池3	Li[(Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.7</sub> ) <sub>0.9</sub> Li <sub>0.1</sub> ]O <sub>2</sub> (試料3)	190	165
電池4	Li[(Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.7</sub> ) <sub>0.85</sub> Li <sub>0.15</sub> ]O <sub>2</sub> (試料4)	215	170
電池5	Li[(Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.7</sub> ) <sub>0.8</sub> Li <sub>0.2</sub> ]O <sub>2</sub> (試料5)	205	155
電池6	Li[(Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.7</sub> ) <sub>0.75</sub> Li <sub>0.25</sub> ]O <sub>2</sub> (試料6)	150	80
電池7	Li[(Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.7</sub> ) <sub>0.7</sub> Li <sub>0.3</sub> ]O <sub>2</sub> (試料7)	70	30

## 【 0 0 4 0 】

以上のように、0.01Cのような低充放電レートにおいては、LiMO<sub>2</sub>で示される結晶におけるMのLiへの置換比率(x)が0.15から0.2付近において200mAh/g以上の非常に大きな放電容量が得られた。しかし、0.5Cのような実用電池で使用するような充放電レート領域においては、Liへの置換比率(x)が0.1から0.2の付近で放電容量が極大値となった。Li置換比率(x)の増加によって放電容量が増加した理由としては、軽量のLi元素の存在比率の増加によって、質量あたりの放電容量が増加したためと考えられる。一方、Li置換比率(x)が0.2よりも大きい場合に、放電容量が低下した理由は、活物質の電子伝導性が低下したために充放電時のLiイオンの移動に負荷がかかり、充放電がうまくできなくなったために放電容量が低下したと考えられる。このような結果から、高い放電容量を得るためには、Li置換比率(x)は、0.1より大きいことが好ましいが、Li置換比率が0.2以上の場合には活物質の電子伝導性を高めるような工夫が必要と考えられる。

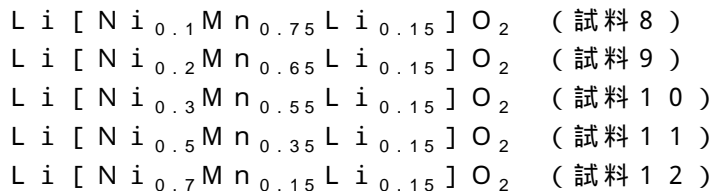
## 【 0 0 4 1 】

[参考例2]

図1に示す構成のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。正極活物質として、以下に示すように、Li量を固定して、NiとMnの組成比を変えた試料を作製し、これらを正極活物質として含む正極を用いた電池を作製し、評価を行った。正極の作製並びに電池の作製及び評価の方法は参考例1と同じとした。なお、得られた材料の結晶構造は、すべて単斜晶に帰属された。また、得られた粉末の比表面積はいずれも約0.5m<sup>2</sup>/gであり、平均粒径はいずれも約12μmであった。結果を表2に示す。

## 【 0 0 4 2 】





【0043】

【表2】

	正極活物質	充放電レート0.01C の場合の放電容量 [mAh/g]	充放電レート0.5C の場合の放電容量 [mAh/g]
電池8	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.75}\text{Li}_{0.15}]\text{O}_2$ (試料8)	80	40
電池9	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.65}\text{Li}_{0.15}]\text{O}_2$ (試料9)	175	140
電池10	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.55}\text{Li}_{0.15}]\text{O}_2$ (試料10)	215	160
電池11	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.35}\text{Li}_{0.15}]\text{O}_2$ (試料11)	195	140
電池12	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Li}_{0.15}]\text{O}_2$ (試料12)	145	110

10

【0044】

以上のように、 $\text{LiMO}_2$ で示される結晶におけるMのNiへの置換比率(y)が小さいと、0.5Cレートでの放電容量が顕著に減少した。一方、Niへの置換比率が多すぎても0.5Cレートでの放電容量が低下する傾向であった。このような結果からNiへの置換比率は、0.1より大きいことが好ましく、0.7より小さいことが好ましい。また、0.2より大きいことがより好ましく、0.5より小さいことがより好ましい。

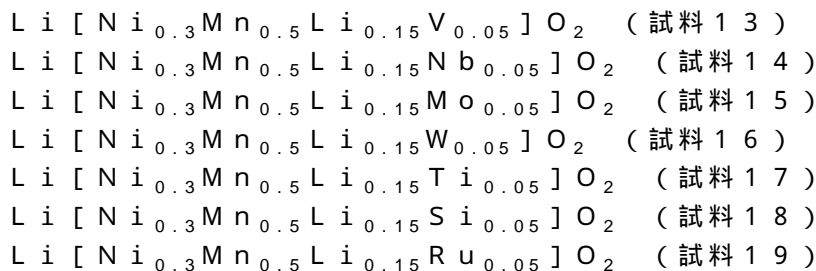
20

【0045】

〔実施例1〕

図1に示す構成のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。正極活物質として、以下に示すように、V、Nb、Mo、W、Ti、Si、Ruを含有した試料を作製した。

【0046】



(正極作製)

原料として $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ および、 $\text{RuO}_2$ を使用した。 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ と、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ または、 $\text{RuO}_2$ のうち一種とを、目的の金属組成比になるように秤量して粉碎混合した後に、950で48時間焼成した。次に、得られた粉末と、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を粉碎混合した後に、850で48時間で焼成した。得られた材料の結晶構造は、すべて単斜晶に帰属された。得られた粉末の比表面積はいずれも約 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径はいずれも約 $12\mu\text{m}$ であった。電池の作製及び評価の方法は参考例1と同じとした。結果を表3に示す。比較として、電池10のデータも表3に示した。

30

40

【0047】

【表 3】

	正極活物質	充放電レート0.01C の場合の放電容量 [mAh/g]	充放電レート0.5C の場合の放電容量 [mAh/g]
電池 10	Li[Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.55</sub> Li <sub>0.15</sub> ]O <sub>2</sub> (試料 10)	215	160
電池 13	Li[Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.5</sub> Li <sub>0.15</sub> V <sub>0.05</sub> ]O <sub>2</sub> (試料 13)	205	185
電池 14	Li[Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.5</sub> Li <sub>0.15</sub> Nb <sub>0.05</sub> ]O <sub>2</sub> (試料 14)	199	180
電池 15	Li[Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.5</sub> Li <sub>0.15</sub> Mo <sub>0.05</sub> ]O <sub>2</sub> (試料 15)	197	177
電池 16	Li[Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.5</sub> Li <sub>0.15</sub> W <sub>0.05</sub> ]O <sub>2</sub> (試料 16)	185	173
電池 17	Li[Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.5</sub> Li <sub>0.15</sub> Ti <sub>0.05</sub> ]O <sub>2</sub> (試料 17)	192	169
電池 18	Li[Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.5</sub> Li <sub>0.15</sub> Si <sub>0.05</sub> ]O <sub>2</sub> (試料 18)	192	165
電池 19	Li[Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.5</sub> Li <sub>0.15</sub> Ru <sub>0.05</sub> ]O <sub>2</sub> (試料 19)	186	177

10

## 【 0 0 4 8 】

以上のように、LiMO<sub>2</sub>で示される結晶におけるMの一部を、V、Nb、Mo、W、Ti、Si、Ruで置換することで、充放電レート0.5Cの場合の放電容量が増加する効果があった。これらの元素の存在によって活物質の電子伝導性が改善されたためであると考えられる。このため、V、Nb、Mo、W、Ti、Si、Ruで置換した場合には、Li置換比率(x)を0.2以上に増加させても、高い放電容量が得られるようになる。

## 【 0 0 4 9 】

## 〔実施例 2〕

20

図 1 に示す構成のコイン型リチウムイオン二次電池を作製した。正極活物質として、以下に示すようなMoを含有した試料でMo組成比を変えた試料を作製し、これらを正極活物質として含む正極を用いた電池を作製し、評価を行った。正極の作製条件並びに電池の作製及び評価の方法は実施例 1 と同じとした。なお、得られた材料の結晶構造は、すべて単斜晶に帰属された。また、得られた粉末の比表面積はいずれも約 0.5 m<sup>2</sup>/g であり、平均粒径はいずれも約 12 μm であった。結果を表 4 に示す。比較として、電池 10 のデータも表 4 に示した。

## 【 0 0 5 0 】

Li[Ni<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.53</sub>Li<sub>0.15</sub>Mo<sub>0.02</sub>]O<sub>2</sub> (試料 20)Li[Ni<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.5</sub>Li<sub>0.15</sub>Mo<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub> (試料 21)

30

Li[Ni<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.47</sub>Li<sub>0.15</sub>Mo<sub>0.08</sub>]O<sub>2</sub> (試料 22)Li[Ni<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.45</sub>Li<sub>0.15</sub>Mo<sub>0.1</sub>]O<sub>2</sub> (試料 23)Li[Ni<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.35</sub>Li<sub>0.15</sub>Mo<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub> (試料 24)

## 【 0 0 5 1 】

【表 4】

	正極活物質	充放電レート0.01C の場合の放電容量 [mAh/g]	充放電レート0.5C の場合の放電容量 [mAh/g]
電池 10	Li[Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.55</sub> Li <sub>0.15</sub> ]O <sub>2</sub> (試料 10)	215	160
電池 20	Li[Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.53</sub> Li <sub>0.15</sub> Mo <sub>0.02</sub> ]O <sub>2</sub> (試料 20)	205	165
電池 21	Li[Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.5</sub> Li <sub>0.15</sub> Mo <sub>0.05</sub> ]O <sub>2</sub> (試料 21)	197	177
電池 22	Li[Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.47</sub> Li <sub>0.15</sub> Mo <sub>0.08</sub> ]O <sub>2</sub> (試料 22)	192	178
電池 23	Li[Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.45</sub> Li <sub>0.15</sub> Mo <sub>0.1</sub> ]O <sub>2</sub> (試料 23)	187	174
電池 24	Li[Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.35</sub> Li <sub>0.15</sub> Mo <sub>0.2</sub> ]O <sub>2</sub> (試料 24)	175	155

40

## 【 0 0 5 2 】

以上のように、LiMO<sub>2</sub>で示される結晶におけるMのMoへの置換比率(z)の増加によって充放電レート0.5Cの場合の放電容量は増加する効果があったが、Moへの置換比率が0.2では逆に容量が低下した。このような結果から、Moへの置換比率は0より大きく0.2より小さいことがより望ましい。

## 【 0 0 5 3 】

50

また、同様の検討をV、Nb、W、Ti、Si、Ruで置換した試料で行った結果、同様の置換比率（z）依存性があることを確認した。

【産業上の利用可能性】

【0054】

本発明の活用例として、携帯電話、ノートパソコン、自動車、無停電源や携帯用音楽機器に使用される電池が挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】本発明に係るコイン型リチウムイオン二次電池の断面図である。

【図2】実施例における試料5のX線回折パターンを示す図である。

10

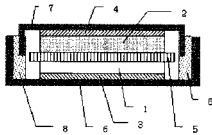
【符号の説明】

【0056】

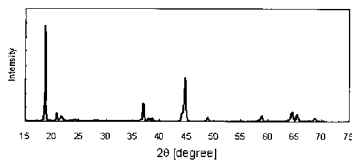
- 1 正極（正極活物質層）
- 2 負極
- 3 正極集電体
- 4 負極集電体
- 5 セパレータ
- 6 正極外装缶
- 7 負極外装缶
- 8 絶縁パッキング部

20

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 沼田 達治  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開2003-146662(JP,A)  
特開2002-145619(JP,A)  
特開2000-294242(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 4/505  
H01M 4/525