

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5199844号  
(P5199844)

(45) 発行日 平成25年5月15日(2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M 4/505 (2010.01)		HO 1 M 4/505	
HO 1 M 4/525 (2010.01)		HO 1 M 4/525	
HO 1 M 4/36 (2006.01)		HO 1 M 4/36	C

請求項の数 6 (全 17 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2008-297514 (P2008-297514)</p> <p>(22) 出願日 平成20年11月21日(2008.11.21)</p> <p>(65) 公開番号 特開2010-123466 (P2010-123466A)</p> <p>(43) 公開日 平成22年6月3日(2010.6.3)</p> <p>審査請求日 平成22年12月22日(2010.12.22)</p> <p>(出願人による申告)平成18年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 系統連系円滑化蓄電池システム技術開発 要素技術開発 電力貯蔵用アドバンスドLi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</p>	<p>(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</p> <p>(74) 代理人 110000350 ポレール特許業務法人</p> <p>(72) 発明者 遠山 達哉 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</p> <p>(72) 発明者 河野 一重 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</p> <p>審査官 森井 隆信</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

立方晶のスピネル型構造(空間群Fd3m)を有し、組成式LiMn<sub>x</sub>M<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>(但し、1.75 < x < 2であり、MはLi、Mg、Niからなる群より選択される一種類以上の元素である)で示されるリチウム-マンガン複合酸化物の表面に、リン酸金属化合物と、立方晶の金属酸化物と、を備え、このリン酸金属化合物がリン酸リチウムを含むことを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。

【請求項2】

前記立方晶の金属酸化物が、AO<sub>y</sub>(但し、1.0 < y < 2.0であり、AはMg、Al、Co、Niからなる群より選択される一種類の元素である)であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極材料。

10

【請求項3】

前記立方晶の金属酸化物の含有率が、前記リチウム-マンガン複合酸化物に対して0.10~3.0重量%であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項4】

前記リン酸リチウムが、前記リチウム-マンガン複合酸化物に対して0.10~3.0重量%であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項5】

請求項1~4のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極材料を含むことを特徴と

20

するリチウム二次電池。

【請求項6】

50 の環境下、充放電レート0.5Cで、2.7~4.2Vの範囲で1000サイクル充放電を繰り返したときの容量維持率が70%以上であることを特徴とする請求項5記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池に関する。

【背景技術】

10

【0002】

近年、リチウム二次電池は高エネルギー密度を有することから、パソコンや携帯機器などの電源として広く使用されてきている。さらに、リチウム二次電池は、環境に配慮した電気自動車及びハイブリッド自動車用の電源や、太陽光発電や風力発電等の再生可能エネルギー発電と組み合わせる自然現象による出力変動を吸収するための定置用電源等へ適用が検討されている。これらの大型リチウム電池の分野では、特に、安価かつ長寿命といった点が要求される。

【0003】

リチウム二次電池の正極材料としては、層状構造、スピネル構造等の結晶構造を有する材料が用いられる。従来、パソコンや携帯機器などのリチウム二次電池は、六方晶の層状構造を有する $\text{LiCoO}_2$ を基本骨格に持つ正極材料が主に用いられている。 $\text{LiCoO}_2$ は高導電性、高密度化が可能といった利点がある一方、原料となるコバルトの産出量が少ないため高価であり、低コスト化が困難である。また、高電圧の状態を保持すると、正極材料からコバルトが溶出して電池寿命が大幅に低下するといった課題がある。

20

【0004】

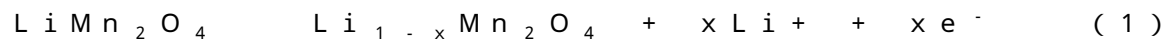
これに対し、立方晶のスピネル構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、 $\text{LiCoO}_2$ とほぼ同等の導電性を有し、原料のマンガンもコバルトと比較すると60倍以上の埋蔵量があるため価格面で有利である。しかしながら、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ も充放電に伴う膨張収縮や、高温保存時のMn溶出によって、電池寿命が低下するといった課題があった。

【0005】

30

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は充放電によって、下記式(1)で示される可逆的な電気化学反応が起こる。

【0006】



充電(式(1)において左から右へ反応が進むとき)の場合は、Mnの平均価数が3.5価から4価側に増加して電荷が蓄えられ、放電(式(1)において右から左へ反応が進むとき)の場合はその逆となる。

【0007】

この放電の際に、Mnの平均価数が部分的にも3.5以下になると、3価のMnのヤーン・テラー効果(結晶構造の対称性の低下)によって体積が膨張し、寿命劣化が起こる。また、正極材料表面の3価のMnは、電解液中のHFと接触すると不均化反応を起こして2価のMnと4価のMnとを生成し、2価のMnが電解液中へ溶出する。

40

【0008】

そこで、寿命劣化の要因となる3価のMnの割合を低減するため、例えば、特許文献1では、スピネル構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ のMnサイトの一部をLiや遷移金属で置換してサイクル特性を改善したと報告している。これにより、正極材料に含まれる3価のMnの割合を低減し、ヤーン・テラー効果による体積膨張を抑制することはできる。

【0009】

しかし、元素置換だけでは、正極材料表面の3価のMn溶出を抑制するには不十分である。また、Mnの価数が上昇するため、容量の低下が起こる。

50

## 【0010】

特許文献2では、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物の表面にリチウム化合物を添着し、Mn溶出の抑制を図っている。リチウム化合物はリチウム伝導性を有しており、容量はほとんど低下しないと考えられる。さらに、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物の表面近傍のマンガン価数が上昇し、Mn溶出の抑制に効果がある。しかし、リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物とリチウム化合物との結晶構造の差異には触れておらず、リチウム化合物の効果の持続性に課題がある。

## 【0011】

【特許文献1】特開平11-185758号公報

【特許文献2】特開2006-73482号公報

10

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0012】

本発明の目的は、Mn溶出を抑制し、サイクル寿命に優れ、かつエネルギー密度の高いリチウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

## 【0013】

本発明のリチウム二次電池用正極材料は、立方晶のスピネル型構造（空間群Fd3m）を有し、組成式 $LiMn_xM_{2-x}O_4$ （但し、 $1.75 < x < 2$ であり、MはLi、Mg、Niからなる群より選択される一種以上以上の元素である）で示されるリチウム-マンガン複合酸化物の表面に、リン酸金属化合物と、立方晶の金属酸化物と、を備え、このリン酸金属化合物がリン酸リチウムを含むことを特徴とする。

20

## 【0014】

また、本発明のリチウム二次電池は、上記のリチウム二次電池用正極材料を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

## 【0015】

本発明のリチウム二次電池は、特に、長寿命化が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

## 【0016】

本発明を実施するための形態の一つを以下に示す。

30

## 【0017】

図1は、リチウム二次電池の断面概略図を示したものである。

## 【0018】

リチウム二次電池は、正極1と負極2との間にセパレータ3が介在する。これらの正極1、負極2及びセパレータ3が捲回され、非水電解液とともにステンレス製又はアルミニウム製の電池缶4に封入される。正極1には正極リード7が、負極2には負極リード5が、それぞれ形成され、電流が取り出される。正極1と負極リード5との間、負極2と正極リード7との間には、それぞれ絶縁板9が形成される。また、負極リード5と接触している電池缶4と正極リード7と接触している蓋部6との間には、電解液の漏れ防止とともにプラス極とマイナス極とを分けるパッキン8が形成される。

40

## 【0019】

正極1は、アルミニウム等を含む集電体に正極合剤を塗布して形成される。正極合剤は、リチウムの吸蔵・放出に寄与する活物質、導電性を高めるための導電材、集電体との密着性を確保するための結着剤等を含む。

## 【0020】

負極2は、銅等を含む集電体に負極合剤を塗布して形成される。負極合剤は、活物質、導電材、結着剤等を含む。負極2の活物質としては、金属リチウム、炭素材料、又はリチウムの挿入若しくは化合物の形成が可能な材料を用いることができ、炭素材料が特に好適である。

50

## 【0021】

炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛類及び石炭系コークス、石炭系ピッチの炭化物、石油系コークス、石油系ピッチの炭化物、ピッチコークスの炭化物等の非晶質炭素がある。好ましくは、上記の炭素材料に種々の表面処理を施したものが望ましい。これらの炭素材料は一種類で用いるだけでなく、二種類以上を組み合わせて用いることもできる。

## 【0022】

また、リチウムの挿入若しくは化合物の形成が可能な材料としては、アルミニウム、スズ、ケイ素、インジウム、ガリウム、マグネシウムなどの金属及びこれらの元素を含む合金、スズ、ケイ素などを含む金属酸化物が挙げられる。さらにまた、前述の金属や合金や金属酸化物と黒鉛系や非晶質炭素の炭素材料との複合材が挙げられる。

10

## 【0023】

正極1の活物質としては、リチウム-マンガン複合酸化物(以下、「複合酸化物」と称する)を用いる。このような複合酸化物として、組成式 $LiMn_xM_{2-x}O_4$ (但し、 $1.75 < x < 2$ であり、MはLi、Mg、Niからなる群より選択される一つ以上の元素である)で示されるものを用いる。スピネル構造の $LiMn_2O_4$ は充放電時の膨張収縮が大きいので、元素置換によって格子歪みを緩和する。置換に用いる元素は、Mnの平均価数を増加させるため、3価以下のより価数の小さな元素が好ましい。本発明では、1価のLi、2価のMg、Niを置換元素として選択した。

## 【0024】

ここで、Mnの含有量xは、 $1.75 < x < 2$ であるが、 $x < 1.75$ の場合には、Liの授受に寄与するMn量が少なく、電池容量の低下を招く。一方、 $x = 2$ の場合、Mn溶出による寿命低下が顕著である。好ましくは、 $1.8 < x < 1.9$ である。

20

## 【0025】

また、正極材料表面からのMn溶出を抑制するため、複合酸化物表面に立方晶の金属酸化物である $AO_y$ (但し、 $1.0 < y < 2.0$ であり、AはMg、Al、Co、Niからなる群より選択される元素である)と、リン酸リチウム化合物を有することが好ましいことが分かった。スピネル構造の複合酸化物は立方晶であり、表面に存在する金属酸化物が立方晶の場合、複合酸化物と金属酸化物が周期的に強く結合する。複合酸化物は充放電により膨張収縮するため、金属酸化物によるMn溶出の抑制効果を持続させるには、複合酸化物と金属酸化物が強固に結合されていることが重要である。立方晶の金属酸化物 $AO_y$ としては、NiO、CoO、 $Co_3O_4$ 、MgO、 $-Al_2O_3$ が好ましい。

30

## 【0026】

また、金属酸化物の含有量は、複合酸化物に対して0.10~3.0重量%であることが好ましいことが分かった。複合酸化物表面に存在する金属酸化物は、複合酸化物と電解液との接触面積を低減し、電解液中に含まれるフッ化水素などの活性成分によるMnの不均化反応の抑制に寄与する。したがって、金属酸化物の含有量が複合酸化物に対して0.10重量%未満では、複合酸化物と電解液との接触面積の低減を十分に果たせない。一方、金属酸化物の含有量が3.0重量%を超える場合、金属酸化物自体は絶縁体のため、大幅な容量低下を招く。

40

## 【0027】

NiO、CoO、 $Co_3O_4$ 、MgO、 $-Al_2O_3$ の1mol当たりの重量はそれぞれ、74.7、74.9、241、74.9、102gである。上記酸化物の重量が異なるため、より好ましい重量範囲も酸化物の種類に依存する。NiO、CoO、MgOは0.1~1.5重量%、 $-Al_2O_3$ は0.2~2.0重量%、 $Co_3O_4$ は1.5~3.0重量%である。

## 【0028】

金属酸化物の効果を一層発揮させるには、複合酸化物の表面を全体的にかつ均一に覆うような形で存在することが望ましい。複合酸化物を金属酸化物で均一に被覆した後、熱処理を加えると、複合酸化物と金属酸化物の界面に固溶層が形成される。この固溶層は、複

50

合酸化物中のMnサイトに金属酸化物中の金属元素が置換した構造を有すると考えられ、複合酸化物表面のMnの安定化に寄与する。

【0029】

複合酸化物に表面に分布しているリン酸リチウム化合物は、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{LiPO}_3$ 等が挙げられるが、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ が好ましい。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ はリチウム導電性を有するため、金属酸化物による導電性の低下を補完し、エネルギー密度の低下を抑制する。しかし、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の結晶構造は斜方晶であり、立方晶の金属酸化物と比較して母材との結合力が弱い。そのため、複合酸化物の表面全体を覆うのではなく、結晶構造の欠陥が発生しやすい複合酸化物の粒子間に多く存在することが好ましい。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ の含有量は、複合酸化物に対して0.10~3.0重量%であることが好ましいことが

10

【0030】

複合酸化物の表面に金属酸化物やリン酸リチウム化合物を有するには、表面処理工程が必要となる。表面処理の手法に関しては、大別して固相法及び液相法が挙げられるが、液相法が好ましい。液相法の利点は、複合酸化物の表面を均一に覆うことが可能である、被覆材の粒子径のコントロールが可能である、複合酸化物表面を物理的に傷つける可能性が小さい、等である。

【0031】

本発明では、金属酸化物及びリン酸リチウム化合物の二種類が複合酸化物表面に存在する。しかし、二種類の粒子を別々に被覆させるのは非効率的である。よって、はじめに複合酸化物表面にリン酸金属化合物を被覆し、熱処理によってリン酸金属化合物と正極材料中のリチウムを反応させることによって、金属酸化物とリン酸リチウム化合物を複合酸化物表面に生成させた。このとき、複合酸化物表面のリン酸金属化合物が全て反応するわけではなく、一部はリン酸金属化合物のまま残留する。被覆に用いるリン酸金属化合物としては、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ が好ましい。

20

【0032】

立方晶のスピネル型構造(空間群Fd3m)を有し、組成式 $\text{LiMn}_x\text{M}_{2-x}\text{O}_4$ (但し、 $1.75 < x < 2$ であり、MはLi、Mg、Niからなる群より選択される一つ以上の元素である)で示されるリチウム-マンガン複合酸化物の表面に、立方晶の金属酸化物と、リン酸リチウム化合物と、を有することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料は、単独で用いても良いし、六方晶の層状構造を有する正極材料や斜方晶のオリビン構造を有する正極材料と混合して用いても良い。

30

【0033】

本発明におけるリチウム二次電池は、50℃の環境下で充放電レート0.5Cで2.7~4.2Vの範囲を1000サイクルしたときの容量維持率が70%以上であり、好ましくは80%以上である。

【0034】

ここで、「充放電レートが1Cである」とは、電池を放電し切った状態から充電する場合において、1時間で100%の充電を完了すること、及び電池を充電し切った状態から放電する場合において、1時間で100%の放電を完了することをいう。すなわち、充電又は放電の速さが1時間当たり100%であることをいう。したがって、充放電レート0.5Cの場合、1時間当たり50%、すなわち2時間で100%の充電又は放電が完了する速さである。

40

【0035】

つぎに、複合酸化物を正極材料とした場合の作製方法について説明する。

【0036】

正極材料の原料としては、以下の物質を用いることができる。

【0037】

50

リチウム化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、塩化リチウム、硫酸リチウム等を用いることができるが、好ましくは水酸化リチウム、炭酸リチウムである。

【0038】

マンガン化合物としては、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、酢酸マンガン、硫酸マンガン、酸化マンガン等を用いることができるが、好ましくは、炭酸マンガン又は酸化マンガンである。置換元素Mの化合物としては、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、酸化物等が挙げられる。

【0039】

原料となる物質は、所定の組成比の粉体として供給し、これをボールミル等の機械的な方法で粉碎して混合する。粉碎混合は、乾式又は湿式のどちらの方法を用いてもよい。粉碎された原料粉末の最大粒径は、1  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは0.5  $\mu\text{m}$ 以下である。

【0040】

そして、得られた粉末を800~1000、好ましくは850~950で焼成する。焼成する際の雰囲気は酸素、空気といった酸化ガス雰囲気が好ましい。

【0041】

このようにして得られた正極材料を用い、次に表面処理を施す。

【0042】

液相法による表面処理方法を以下に示す。

【0043】

水や有機溶媒にMg、Al、Ni、Coの群から選ばれる一種類の金属元素を含む硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩を所定量溶解させる。別途、同じ溶媒を用いてリンを含む化合物を溶解させる。リンを含む化合物としては、リン酸水素アンモニウムが好ましい。そして、これら二種の溶液を混合した後、水溶液のpHが8~10の弱アルカリ性になるようにpH調整剤で調整する。このように弱アルカリ性の溶液とすることで、金属源とリン酸源の化合物の反応が促進され、リン酸金属化合物が沈殿する。pH調整剤としては、エタノールアミン、水酸化ナトリウム、アンモニア水等を挙げることができる。pH調整剤として水酸化リチウムを用いた場合は、リチウムが金属源の硝酸基、酢酸基、硫酸基と反応して硝酸リチウム、酢酸リチウム、硫酸リチウムを生成するため、好ましくない。このようにして調整した溶液中に、前記正極材料を混合する。

【0044】

次に、得られた溶液から溶媒を蒸発させ、スピネルマンガン表面にリン酸金属化合物を付着させる。溶媒の蒸発は、加熱攪拌や噴霧乾燥で行うことが好ましい。

【0045】

そして、このようにして得られた粉末を300~700、好ましくは400~600で加熱処理を行う。加熱処理を行うことで、正極材料中のLiと、表面に付着しているリン酸金属化合物が反応し、金属酸化物とリン酸リチウム化合物が生成する。加熱処理時間は1時間~20時間、好ましくは3時間~8時間である。

【0046】

(元素の重量比の測定法)

スピネルマンガン中のMnと表面処理に用いた金属元素の重量比、及び、電解液中に溶解したMnの重量比は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES、(株)日立製作所製P-4000)を用いて測定した(この装置による分析をICP分析と呼ぶ)。

【0047】

まず、ピーカーに入れた45ml(ミリリットル)のイオン交換水に5gの正極材料と2mlの硝酸、又は5mlの電解液を投入し、スターラーで30分間攪拌した。5分間放置後、濾紙で濾過した炉液をアルゴンガスと共に高周波雰囲気中に噴霧し、励起された各元素特有の光の強度を測定して元素の重量比を算出した。

10

20

30

40

50

## 【0048】

リチウム二次電池の作製方法の一例は、以下のとおりである。

## 【0049】

正極材料を炭素材料粉末の導電材及びポリフッ化ビニリデン等の結着剤と共に混合してスラリーを作製する。正極材料に対する導電材の混合比は3～10重量%が望ましい。また、正極材料に対する結着剤の混合比は2～10重量%が望ましい。

## 【0050】

このとき、正極材料をスラリー中で均一に分散させるため、混練機を用いて十分な混練を行うことが好ましい。

## 【0051】

得られたスラリーは、例えばロール転写機などによって、厚み15～25 $\mu\text{m}$ のアルミ箔上に両面塗布する。両面塗布した後、プレス乾燥することによって正極板1の電極版を形成する。正極材料、導電材、結着剤を混合した合剤部分の厚さは200～250 $\mu\text{m}$ が望ましい。

## 【0052】

負極は、正極と同様に結着剤と混合して塗布プレスし、電極を形成する。ここで、電極合材の厚さは20～70 $\mu\text{m}$ が望ましい。負極の場合は、集電体として厚さ7～20 $\mu\text{m}$ の銅箔を用いる。塗布の混合比は、例えば負極材料と結着剤の重量比で90：10が望ましい。

## 【0053】

塗布プレスした正極及び負極電極は所定の長さに切断し、電流引き出し用のタブ部をスポット溶接又は超音波溶接により形成する。タブ部は長方形の形状をした集電体とそれぞれ同じ材質の金属箔からできており、電極から電流を取り出すために設置するものである。タブ付けされた正極及び負極の間に微多孔質膜、例えば、ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)などで形成されたセパレータを挟んで重ね、これを円筒状に巻いて電極群とし、円筒状容器に収納する。あるいは、セパレータに袋状のものを用いてこの中に電極を収納し、これらを順次重ねて角型容器に収納しても良い。容器の材質はステンレス又は、アルミが望ましい。電極群を電池容器に収納した後、電解液を注入し密封する。

## 【0054】

電解液としてはジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、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)、メチルアセテート(MA)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)等の溶媒に電解質として6フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、4フッ化ホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)等を溶解させたものを用いるのが望ましい。電解質濃度は0.7～1.5Mが望ましい。電解液を注液して、電池容器を密閉して電池が完成する。

## 【0055】

以下、さらに詳細に実施例を説明するが、本発明はこうした実施例に限定されるものではない。

## 【実施例1】

## 【0056】

(正極材料の作製)

実施例1では、正極材料作製の原料として水酸化リチウム、二酸化マンガン、酸化マグネシウムを使用し、原料比でLi:Mn:Mgが、1.12:1.80:0.08となるように秤量し、粉碎機で湿式粉碎混合した。得られた粉末を乾燥した後、高純度アルミナ容器に入れ、焼結性を高めるため600で12時間の仮焼成を行い、空冷後解砕した。次に、スピネル構造を形成するため、解砕した粉末を再度高純度アルミナ容器に入れ、900で12時間の本焼成を行い、空冷後解砕分級した。

## 【0057】

このとき得られた正極材料の組成はLiMn<sub>1.80</sub>(Li<sub>0.12</sub>Mg<sub>0.08</sub>)O

10

20

30

40

50

4である。それぞれの原子の価数はLi : 1、Mg : 2、O : - 2であり、電荷中性条件からMnの価数は3.62であることが分かった。

【0058】

表面処理工程について説明する。

【0059】

硝酸コバルト1.2gを溶解させたイオン交換水100mlにリン酸水素二アンモニウム0.4gを溶解させたイオン交換水100mlを加え、混合溶液を作製した。この混合溶液にpH調整剤としてジエタノールアミンを加え、混合溶液のpHを9.0とした。このとき、薄紫色のリン酸コバルトが確認できた。この混合溶液に正極材料100gを投入し、常温で1時間攪拌して正極材料表面にリン酸コバルトを付着させた。次に、この溶液を噴霧乾燥機で乾燥した。得られた粉末を高純度アルミナ容器に入れ、600℃で5時間加熱した。得られた粉末をICP分析し、Mnに対するCo及びPの重量比から複合酸化物に対してCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が0.33重量%、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>が0.32重量%であることが分かった。

10

【0060】

(正極電極の作製)

得られた正極材料を用いて正極電極を作製した。正極材料、炭素系導電材料及び、あらかじめ溶媒のN-メチル-2-ピロジノン(NMP)に溶解させた結着剤を質量パーセントで表してそれぞれ85 : 10.7 : 4.3の割合で混合し、均一に混合されたスラリーを厚み20μmのアルミ集電体箔上に塗布した。その後120℃で乾燥し、プレスにて電極密度が2.7g/cm<sup>3</sup>になるよう圧縮成形した。圧縮成形後、直径15mmの円盤状に打ち抜き金具を用いて打ち抜き、正極電極を作製した。

20

【0061】

(試験電池の作製)

上記正極電極を用い、金属リチウムを負極、1.0モルのLiPF<sub>6</sub>を電解質としたエチルカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒を電解液として試験電池を作製した。

【0062】

Mnの溶出量評価について説明する。

【0063】

上記正極電極のMnの溶出量を以下の手順で評価した。試験電池を用い、充電レートを0.5Cとして4.3Vまで定電流/定電圧で充電した後、所望の電圧まで0.5Cの放電レートで定電流放電した。これを3サイクル繰り返した後、充電レートを0.5Cとして4.3Vまで定電流/定電圧で充電した。その後、試験電池を解体して正極電極を取り出し、アルゴン雰囲気中のグローブボックス内でフッ素樹脂(PFA)製容器に充電電極とECとMECを体積比で1 : 2となるよう混合した有機溶媒液にLiPF<sub>6</sub>を1mol/l(モル/リットル)溶解させた電解液5ccを入れて密封した。この容器をグローブボックスから取り出し、80℃の恒温槽に入れて1週間放置した。1週間後、恒温槽から容器を取り出し、アルゴン雰囲気中のグローブボックス内で電解液5ccを取り出した。取り出した電解液中に溶解したMnを、ICP-AESを用いて定量した。

30

40

【0064】

算出されたMn溶出量は10重量ppmであった。ここで、重量ppmはwtppmとも表す。

【0065】

実施例1で作製した正極材料の特性を表1に示す。

【0066】



【表 1】

表 1

正極材料	LiMn <sub>x</sub> M <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub>		Mnの価数	AO <sub>y</sub>	AO <sub>y</sub> 量 (wt%)	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 量 (wt%)	Mn溶出量 (wtppm)
	x	M					
実施例1	1.80	Li, Mg	3.73	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.33	0.32	10

【0067】

18650 (直径18mm x 高さ65.0mm) 型電池の作製について説明する。

10

【0068】

得られた正極材料を用いて18650型電池を作製した。最初に、表面処理した正極材料、炭素材料粉末の導電材、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、の結着剤を、重量比で90:4.5:5.5となるよう混合し、適量のNMPを加えてスラリーを作製した。

【0069】

作製されたスラリーをプラネタリーミキサーで3時間攪拌して、混練を行った。

【0070】

次に、混練されたスラリーを、ロール転写機の塗布機を用いて、厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に塗布した。これをロールプレス機で合剤密度が2.70g/cm<sup>3</sup>となるようプレスし、正極を得た。

20

【0071】

負極活物質として黒鉛を、導電材としてカーボンブラックを、結着剤としてPVDFを用い、重量比で92.2:1.6:6.2となるように混合し、スラリーミキサーで30分攪拌して混練を行った。

【0072】

混練されたスラリーを、塗布機を用いて、厚さ10μmの銅箔の両面に塗布し、乾燥した後に、ロールプレスでプレスし、負極を得た。

【0073】

正極及び負極の電極を、それぞれ所定の大きさに裁断し、電極においてスラリーの未塗布部に集電タブを超音波溶接で設置した。

30

【0074】

この正極及び負極の電極の間に多孔性のポリエチレンフィルムを挟んで円筒状に捲回した後に、18650型電池缶に挿入した。

【0075】

集電タブと電池缶の蓋部とを接続した後、電池缶の蓋部と電池缶とをレーザー溶接により溶接して電池を密封した。

【0076】

最後に、電池缶に設けた注液口から非水電解液を注入して18650型電池を得た。なお、電池重量は39gであった。

40

【0077】

エネルギー密度の評価について説明する。

【0078】

作製した18650型電池のエネルギー密度は、以下の手順で評価した。最初に、充電レート0.2Cで4.2Vまで定電流/定電圧で充電した。1時間の休止を挟んだ後、同じ電流値の電流で2.5Vまで定電流放電した。

【0079】

このときの電池の容量を測定し、平均電圧3.7Vとの積でエネルギー密度を算出した。

【0080】

50

結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 1 】

サイクル特性の評価について説明する。

【 0 0 8 2 】

作製した 1 8 6 5 0 型電池のサイクル特性は、以下の手順で行った。0 . 3 m A / c m<sup>2</sup> の電流を流して充電終止電圧 4 . 2 V まで定電流充電し、1 時間の休止をはさんだ後に、同じ電流値で 2 . 7 V まで定電流放電した。これを 1 0 0 0 サイクル繰り返し、1 0 0 0 サイクル / 1 サイクル目の容量維持率を算出した。試験環境温度は 5 0 として。結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 3 】

【表 2】

表 2

正極材料	エネルギー密度 (Wh/kg)	容量維持率 (%)
実施例 1	111	88

【実施例 2】

【 0 0 8 4 】

本実施例では、正極材料作製の原料として酸化マグネシウムの代わりに、酸化ニッケルを使用し、原料比で L i : M n : N i が 1 . 0 4 : 1 . 9 0 : 0 . 0 6 となるように秤量し、実施例 1 と同様に正極材料を作製した。このとき、M n 価数は 3 . 6 0 であった。また、硝酸コバルトの代わりに硝酸マグネシウムを用い、実施例 1 と同様に表面処理した。このとき、混合溶液中に白色のリン酸マグネシウムの沈殿が確認できた。正極材料を I C P 分析した結果、M n に対する M g 及び P の重量比から複合酸化物に対して M g O が 0 . 2 3 重量%、L i<sub>3</sub> P O<sub>4</sub> が 0 . 4 4 重量%であることが分かった。本実施例では、M n 溶出量は 1 9 重量 p p m であった。

【 0 0 8 5 】

実施例 2 で作製した正極材料の特性を表 3 に示す。

【 0 0 8 6 】

実施例 1 と同様に、1 8 6 5 0 型電池を作製してエネルギー密度及び容量維持率を評価し、結果を表 4 に示す。

【 0 0 8 7 】

実施例 2 で作製した正極電極も、高い性能を示していることが分かる。

【実施例 3】

【 0 0 8 8 】

本実施例では、原料比で L i : M n : M g が 1 . 1 2 : 1 . 7 5 : 0 . 1 3 となるように秤量し、実施例 1 と同様に正極材料を作製した。このとき、M n 価数は 3 . 8 4 であった。また、硝酸コバルトの代わりに硝酸ニッケルを用い、実施例 1 と同様に表面処理した。このとき、混合溶液中に薄緑色のリン酸ニッケルの沈殿が確認できた。正極材料を I C P 分析した結果、M n に対する N i 及び P の重量比から複合酸化物に対して M g O が 0 . 3 0 重量%、L i<sub>3</sub> P O<sub>4</sub> が 0 . 3 2 重量%であることが分かった。本実施例では、M n 溶出量は 1 7 重量 p p m であった。

【 0 0 8 9 】

実施例 3 で作製した正極材料の特性を表 3 に示す。

【 0 0 9 0 】

実施例 1 と同様に、1 8 6 5 0 型電池を作製してエネルギー密度及び容量維持率を評価し、結果を表 4 に示す。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 1 】

実施例 3 で作製した正極電極も、高い性能を示していることが分かる。

## 【 実施例 4 】

## 【 0 0 9 2 】

本実施例では、原料比で  $Li : Mn : Mg$  が、 $1.12 : 1.85 : 0.03$  となるように秤量し、実施例 1 と同様に正極材料を作製した。このとき、 $Mn$  価数は  $3.69$  であった。また、硝酸コバルトの代わりに硝酸アルミニウムを用い、実施例 1 と同様に表面処理した。このとき、混合溶液中に白色のリン酸アルミニウムの沈殿が確認できた。正極材料を  $ICP$  分析した結果、 $Mn$  に対する  $Al$  及び  $P$  の重量比から複合酸化物に対して  $Al_2O_3$  が  $0.21$  重量%、 $Li_3PO_4$  が  $0.24$  重量%であることが分かった。本実施例では、 $Mn$  溶出量は  $6$  重量  $ppm$  であった。

10

## 【 0 0 9 3 】

実施例 4 で作製した正極材料の特性を表 3 に示す。

## 【 0 0 9 4 】

実施例 1 と同様に、 $18650$  型電池を作製してエネルギー密度及び容量維持率を評価し、結果を表 4 に示す。

## 【 0 0 9 5 】

実施例 4 で作製した正極電極も、高い性能を示していることが分かる。

## 【 実施例 5 】

## 【 0 0 9 6 】

本実施例では、正極材料作製の原料として酸化マグネシウムを除外し、原料比で  $Li : Mn$  が、 $1.12 : 1.88$  となるように秤量し、実施例 1 と同様に正極材料を作製した。このとき、 $Mn$  価数は  $3.66$  であった。また、硝酸コバルトとリン酸二水素アンモニウムをそれぞれ  $7.2$   $g$ 、 $2.4$   $g$  用いて実施例 1 と同様に表面処理した。正極材料を  $ICP$  分析した結果、 $Mn$  に対する  $Co$  及び  $P$  の重量比から複合酸化物に対して  $Co_3O_4$  が  $2.0$  重量%、 $Li_3PO_4$  が  $1.9$  重量%であることが分かった。本実施例では、 $Mn$  溶出量は  $22$  重量  $ppm$  であった。

20

## 【 0 0 9 7 】

実施例 5 で作製した正極材料の特性を表 3 に示す。

## 【 0 0 9 8 】

実施例 1 と同様に、 $18650$  型電池を作製してエネルギー密度及び容量維持率を評価し、結果を表 4 に示す。

30

## 【 0 0 9 9 】

実施例 5 で作製した正極電極も、高い性能を示していることが分かる。

## 【 実施例 6 】

## 【 0 1 0 0 】

本実施例では、実施例 5 と同様に正極材料を作製し、硝酸コバルトの代わりに硝酸マグネシウムを用いて実施例 5 と同様に表面処理した。正極材料を  $ICP$  分析した結果、 $Mn$  に対する  $Mg$  及び  $P$  の重量比から複合酸化物に対して  $MgO$  が  $1.4$  重量%、 $Li_3PO_4$  が  $2.6$  重量%であることが分かった。本実施例では、 $Mn$  溶出量は  $16$  重量  $ppm$  であった。

40

## 【 0 1 0 1 】

実施例 6 で作製した正極材料の特性を表 3 に示す。

## 【 0 1 0 2 】

実施例 1 と同様に、 $18650$  型電池を作製してエネルギー密度及び容量維持率を評価し、結果を表 4 に示す。

## 【 0 1 0 3 】

実施例 6 で作製した正極電極も、高い性能を示していることが分かる。

## 【 実施例 7 】

## 【 0 1 0 4 】

50

本実施例では、実施例 5 と同様に正極材料を作製し、硝酸コバルトの代わりに硝酸ニッケルと、リン酸水素二アンモニウムをそれぞれ 0.36 g、0.12 g 用いて実施例 5 と同様に表面処理した。正極材料を ICP 分析した結果、Mn に対する Ni 及び P の重量比から複合酸化物に対して NiO が 0.10 重量%、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  が 0.10 重量%であることが分かった。本実施例では、Mn 溶出量は 12 重量 ppm であった。

【0105】

実施例 7 で作製した正極材料の特性を表 3 に示す。

【0106】

実施例 1 と同様に、18650 型電池を作製してエネルギー密度及び容量維持率を評価し、結果を表 4 に示す。

10

【0107】

実施例 7 で作製した正極電極も、高い性能を示していることが分かる。

【実施例 8】

【0108】

本実施例では、実施例 5 と同様に正極材料を作製し、硝酸コバルトの代わりに硝酸アルミニウムを用いて実施例 5 と同様に表面処理した。正極材料を ICP 分析した結果、Mn に対する Al 及び P の重量比から複合酸化物に対して  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が 1.3 重量%、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  が 1.4 重量%であることが分かった。本実施例では、Mn 溶出量は 9 重量 ppm であった。

【0109】

20

実施例 8 で作製した正極材料の特性を表 3 に示す。

【0110】

実施例 1 と同様に、18650 型電池を作製してエネルギー密度及び容量維持率を評価し、結果を表 4 に示す。

【0111】

実施例 8 で作製した正極電極も、高い性能を示していることが分かる。

【実施例 9】

【0112】

本実施例では、実施例 1 と同様に正極材料を作製し、硝酸コバルトとリン酸二水素アンモニウムをそれぞれ 12 g、4 g 用いて実施例 1 と同様に表面処理した。正極材料を ICP 分析した結果、Mn に対する Co 及び P の重量比から複合酸化物に対して  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が 3.3 重量%、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  が 3.2 重量%であることが分かった。本実施例では、Mn 溶出量は 7 重量 ppm であった。

30

【0113】

実施例 9 で作製した正極材料の特性を表 3 に示す。

【0114】

実施例 1 と同様に、18650 型電池を作製してエネルギー密度及び容量維持率を評価し、結果を表 4 に示す。

【0115】

実施例 9 で作製した正極電極も、高い性能を示していることが分かる。

40

【0116】

【表 3】

表 3

正極材料	LiMn <sub>x</sub> M <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub>		Mnの価数	AO <sub>y</sub>	AO <sub>y</sub> 量 (wt%)	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 量 (wt%)	Mn溶出量 (wtppm)
	x	M					
実施例2	1.90	Li, Ni	3.60	MgO	0.23	0.44	19
実施例3	1.75	Li, Mg	3.84	NiO	0.30	0.32	17
実施例4	1.85	Li, Mg	3.69	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21	0.24	6
実施例5	1.88	Li	3.66	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.0	1.9	22
実施例6	1.88	Li	3.66	MgO	1.4	2.6	16
実施例7	1.88	Li	3.66	NiO	0.10	0.10	12
実施例8	1.88	Li	3.66	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3	1.4	9
実施例9	1.80	Li, Mg	3.73	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3.3	3.2	7

【0117】

【表 4】

表 4

正極材料	エネルギー密度 (Wh/kg)	容量維持率 (%)
実施例2	127	81
実施例3	86	85
実施例4	120	91
実施例5	95	93
実施例6	89	90
実施例7	113	86
実施例8	92	86
実施例9	75	77

【0118】

(比較例1)

本比較例では、実施例5と同様に正極材料を作製し、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を複合酸化物に対して1重量%湿式混合させて表面処理した。本比較例では、Mn溶出量は36重量ppmであった。

【0119】

比較例1で作製した正極材料の特性を表5に示す。

【0120】

実施例1と同様に、18650型電池を作製してエネルギー密度及び容量維持率を評価し、結果を表6に示す。

【0121】

表5及び表6から、実施例で作製したものと比較して、容量維持率が劣ることが分かった。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 2 】

【 表 5 】

表 5

正極材料	LiMn <sub>x</sub> M <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub>		Mnの価数	AO <sub>y</sub>	AO <sub>y</sub> 量 (wt%)	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 量 (wt%)	Mn溶出量 (wtppm)
	x	M					
比較例1	1.88	Li	3.66	—	—	1.0	36
比較例2	1.88	Li	3.66	NiO	1.0	—	52
比較例3	1.70	Li, Mg	3.88	NiO	0.30	0.32	15
比較例4	1.85	Li, Mg	3.69	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21	0.24	39

【 0 1 2 3 】

【 表 6 】

表 6

正極材料	エネルギー密度 (Wh/kg)	容量維持率 (%)
比較例1	86	60
比較例2	95	38
比較例3	58	80
比較例4	66	49

【 0 1 2 4 】

( 比較例 2 )

本比較例では、実施例 5 と同様に正極材料を作製し、NiO を複合酸化物に対して 1 重量% 湿式混合させて表面処理した。本比較例では、Mn 溶出量は 52 重量 ppm であった。

【 0 1 2 5 】

比較例 2 で作製した正極材料の特性を表 5 に示す。

【 0 1 2 6 】

実施例 1 と同様に、18650 型電池を作製してエネルギー密度及び容量維持率を評価し、結果を表 6 に示す。

【 0 1 2 7 】

表 5 及び表 6 から、実施例で作製したものと比較して、容量維持率が劣ることが分かった。

【 0 1 2 8 】

( 比較例 3 )

本比較例では、原料比で Li : Mn : Mg が、1.20 : 1.70 : 0.10 となるように秤量し、実施例 1 と同様に正極材料を作製した。このとき、Mn 価数は 3.88 であった。また、硝酸コバルトの代わりに硝酸ニッケルを用いて実施例 1 と同様に表面処理した。正極材料を ICP 分析した結果、Mn に対する Ni 及び P の重量比から複合酸化物に対して NiO が 0.30 重量%、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> が 0.32 重量% であることが分かった。本比較例では、Mn 溶出量は 15 重量 ppm であった。

【 0 1 2 9 】

比較例 3 で作製した正極材料の特性を表 5 に示す。

【 0 1 3 0 】

実施例 1 と同様に、1 8 6 5 0 型電池を作製してエネルギー密度及び容量維持率を評価し、結果を表 6 に示す。

【 0 1 3 1 】

表 5 及び表 6 から、実施例で作製したものと比較して、エネルギー密度が劣ることが分かった。

【 0 1 3 2 】

( 比較例 4 )

本比較例では、実施例 4 と同様に正極材料を作製し、正極材料表面にリン酸アルミニウムを被覆した後の熱処理工程で、マイクロ波加熱装置を用いて 7 5 0 で 3 0 分加熱した。このとき、急速加熱によって正極材料表面には六方晶の  $-Al_2O_3$  が付着し、正極材料を ICP 分析した結果、Mn に対する Al 及び P の重量比から複合酸化物に対して  $-Al_2O_3$  が 0 . 2 1 重量%、 $Li_3PO_4$  が 0 . 2 4 重量%であることが分かった。本比較例では、Mn 溶出量は 3 9 重量 ppm であった。

【 0 1 3 3 】

比較例 4 で作製した正極材料の特性を表 5 に示す。

【 0 1 3 4 】

実施例 1 と同様に、1 8 6 5 0 型電池を作製してエネルギー密度及び容量維持率を評価し、結果を表 6 に示す。

【 0 1 3 5 】

表 5 及び表 6 から、実施例で作製したものと比較して、エネルギー密度及び容量維持率が劣ることが分かった。

【 0 1 3 6 】

本発明によれば、立方晶のスピネル構造を有するリチウム - マンガン複合酸化物の表面に、立方晶の金属酸化物とリン酸リチウム酸化物を有することで Mn 溶出を抑制し、サイクル寿命に優れ、かつエネルギー密度の高いリチウム二次電池を提供できる。

【 0 1 3 7 】

また、図 2 は、本発明で作製したリチウム二次電池を搭載した二次電池システムの概略を示したものである。

【 0 1 3 8 】

リチウム二次電池 1 0 は、例えば、4 個 ~ 8 個の複数個が直列に接続され、リチウム二次電池群を形成する。そして、こうしたリチウム二次電池群を、さらに複数個有する。

【 0 1 3 9 】

セルコントローラ 1 1 は、こうしたリチウム二次電池群に対応して形成され、リチウム二次電池 1 0 を制御する。セルコントローラ 1 1 は、リチウム二次電池 1 0 の過充電や過放電のモニターやリチウム二次電池の残存容量のモニターを行う。

【 0 1 4 0 】

バッテリーコントローラ 1 2 は、外部より信号線 1 3 を介して信号を受けられるようになっている。また、バッテリーコントローラ 1 2 は、セルコントローラ 1 1 に信号を、例えば、通信手段を使用して与えると共に、セルコントローラ 1 1 から信号を、例えば、通信手段を使用して得る。

【 0 1 4 1 】

バッテリーコントローラ 1 2 は、セルコントローラ 1 1 に対する電力の入出力管理を行う。

【 0 1 4 2 】

バッテリーコントローラ 1 2 は、例えば、最初のセルコントローラ 1 1 の入力部 1 1 1 に信号を与える。この信号が、セルコントローラ 1 1 の出力部 1 1 2 から他のセルコントローラ 1 1 の入力部 1 1 1 にシリーズに伝えられる。この信号は、最後のセルコントローラ 1 1 の出力部 1 1 2 からバッテリーコントローラ 1 2 に与えられる。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 3 】

上記のようにして、バッテリーコントローラ 1 2 は、セルコントローラ 1 1 をモニターすることが可能となる。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 4 4 】

本発明のリチウム二次電池は、特に、大型定置用電源として有望である。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 4 5 】

【図 1】本発明による 1 8 6 5 0 型リチウムイオン二次電池を示す断面図である。

【図 2】本発明による二次電池システムを示す概略模式図である。

10

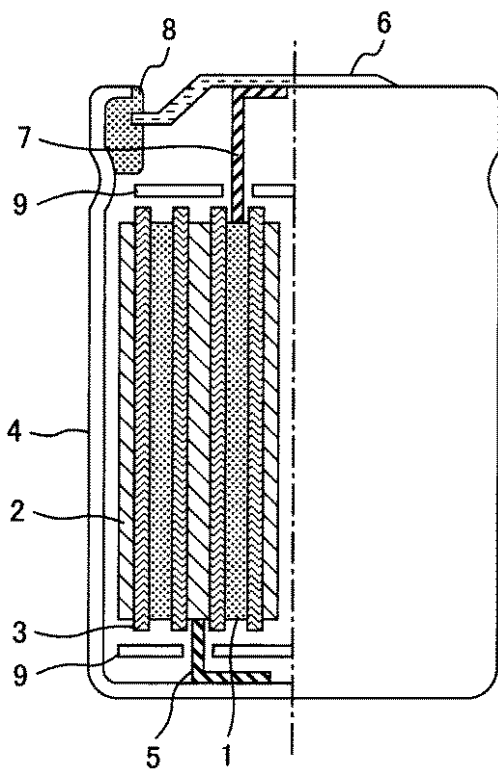
【符号の説明】

【 0 1 4 6 】

1 : 正極板、2 : 負極板、3 : セパレータ、4 : 電池缶、5 : 負極リード片、6 : 密閉蓋部、7 : 正極リード片、8 : パッキン、9 : 絶縁板、10 : リチウム二次電池、11 : セルコントローラ、12 : バッテリーコントローラ、13 : 信号線、111 : 入力部、112 : 出力部。

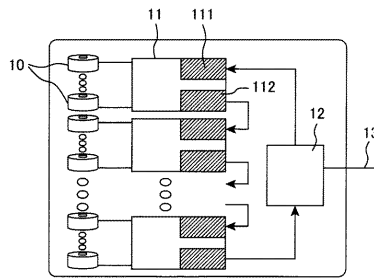
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2





---

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2002-537633(JP,A)  
特開2006-036545(JP,A)  
特開2004-134236(JP,A)  
特開2001-313034(JP,A)  
特開2003-331824(JP,A)  
特開2008-071569(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/505  
H01M 4/525  
H01M 4/36  
JSTPlus/JST7580(JDreamII)