

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7041023号  
(P7041023)

(45)発行日 令和4年3月23日(2022.3.23)

(24)登録日 令和4年3月14日(2022.3.14)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505
H 0 1 M	10/0562(2010.01)	H 0 1 M	10/0562
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052

請求項の数 3 (全13頁)

(21)出願番号	特願2018-144321(P2018-144321)	(73)特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22)出願日	平成30年7月31日(2018.7.31)	(73)特許権者	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県長久手市横道4-1番地の1
(65)公開番号	特開2020-21617(P2020-21617A)	(74)代理人	100129838 弁理士 山本 典輝
(43)公開日	令和2年2月6日(2020.2.6)	(74)代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
審査請求日	令和2年10月22日(2020.10.22)	(74)代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
		(72)発明者	由井 悠基 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン電池用正極活物質及びリチウムイオン電池

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

リチウムとコバルトとクロムと酸素とを含むスピネル型結晶相を有し、  
 $LiCo_xCr_yM_zO_{2\pm}$  (MはAl及びMnから選ばれる少なくとも1種であり、  
 $0.85 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.15$ 、 $0 < z < 0.85$ 、 $x + y + z = 1.2$ 、 $0 < \pm < 0.2$ である)

で表される組成を有する、  
 リチウムイオン電池用正極活物質。

## 【請求項2】

正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置された電解質層とを備え、  
 前記正極が請求項1に記載の正極活物質を備える、  
 リチウムイオン電池。

## 【請求項3】

全固体電池である、  
 請求項2に記載のリチウムイオン電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本願はリチウムイオン電池に用いられる正極活物質等を開示する。

## 【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

特許文献 1 ~ 3 に開示されているように、リチウムイオン電池に用いられる正極活物質として層状岩塩型結晶相を有するコバルト酸リチウムやスピネル型結晶相を有するマンガ酸リチウム等が広く利用されている。一方、近年、非特許文献 1 に開示されているようなスピネル型結晶相を有するコバルト酸リチウムが開発されており、リチウムイオン電池用の新たな正極活物質として期待されている。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 3 】

【 文献 】 特開 2 0 1 1 - 0 0 1 2 5 6 号公報

10

特開 2 0 0 2 - 2 8 9 1 7 5 号公報

特開 2 0 1 6 - 1 4 3 5 3 9 号公報

## 【 非特許文献 】

## 【 0 0 0 4 】

【 文献 】 Eungje Lee et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 27720-27729

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 5 】

本発明者の知見によれば、非特許文献 1 に開示されたスピネル型結晶相を有するコバルト酸リチウムは、リチウムイオンの挿入及び脱離に伴う格子定数の変化が小さいことから、リチウムイオン電池の正極活物質として適用した場合に、充放電時における正極の体積変化を小さくすることができるものと考えられる。しかしながら、スピネル型結晶相を有するコバルト酸リチウムを正極活物質としてリチウムイオン電池を構成した場合、電池として十分な放電容量が得られない場合がある。

20

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 6 】

本願は上記課題を解決するための手段の一つとして、リチウムとコバルトとクロムと酸素とを含むスピネル型結晶相を有し、 $LiCo_xCr_yM_zO_{2\pm}$  (MはAl及びMnから選ばれる少なくとも1種であり、 $0.85 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.15$ 、 $0 < z < 0.85$ 、 $x + y + z = 1.2$ である)で表される組成を有する、リチウムイオン電池用正極活物質を開示する。

30

## 【 0 0 0 7 】

本開示の正極活物質を用いてリチウムイオン電池を構成することができる。すなわち、本願は、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置された電解質層とを備え、前記正極が上記本開示の正極活物質を備える、リチウムイオン電池を開示する。

## 【 0 0 0 8 】

本開示のリチウムイオン電池は、全固体電池であってもよい。すなわち、前記電解質層に含まれる電解質が固体電解質であってもよい。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 0 9 】

本発明者の新たな知見によれば、本開示の正極活物質のように、スピネル型のコバルト酸リチウムにおいて特定量のクロムがドーピングされることで、リチウムイオン電池に適用した場合に、電池の容量が大きく増大する。

40

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 0 】

【 図 1 】 リチウムイオン電池 1 0 の構成を説明するための概略図である。

【 図 2 】 リチウムイオン電池システム 1 0 0 の構成を説明するための概略図である。

【 図 3 】 リチウムイオン電池システム 1 0 0 における制御フローの一例を説明するための図である。

【 図 4 】 実施例 1 ~ 5 及び比較例 1、2 に係る正極活物質の X 線回折ピークを示す図であ

50

る。

【図5】実施例1及び比較例1に係る正極活物質を用いたリチウムイオン電池の1回目充放電曲線(4.45V - 2.5V)を示す図である。

【図6】実施例2~5に係る正極活物質を用いたリチウムイオン電池の1回目充放電曲線(4.45V - 2.5V)を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

#### 1. 正極活物質

本開示の正極活物質は、リチウムイオン電池に用いられる正極活物質であって、リチウムとコバルトとクロムと酸素とを含むスピネル型結晶相を有し、 $LiCo_xCr_yM_zO_2 \pm$  (MはAl及びMnから選ばれる少なくとも1種であり、 $0.85 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.15$ 、 $0 < z < 0.15$ 、 $0.85 < x + y + z < 1.2$ である)で表される組成を有することを特徴とする。

【0012】

#### 1.1. 結晶相

本開示の正極活物質は、リチウムとコバルトとクロムと酸素とを含むスピネル型結晶相を有する。「スピネル型結晶相を有する」とは、X線回折において少なくともスピネル型結晶相に由来する回折ピークが確認されることを意味する。例えば、本開示の正極活物質は、CuK $\alpha$ を線源とするX線回折測定において、 $2\theta = 19.8 \pm 0.4^\circ$ 、 $37.3 \pm 0.4^\circ$ 、 $39.0 \pm 0.4^\circ$ 、 $45.3 \pm 0.4^\circ$ 、 $49.7 \pm 0.4^\circ$ 、 $60.1 \pm 0.4^\circ$ 、 $66.1 \pm 0.4^\circ$ 及び $69.5 \pm 0.4^\circ$ の位置にスピネル型結晶相に由来する回折ピークが確認されることが好ましい。尚、スピネル型のコバルト酸リチウムと、本開示の正極活物質とでは、スピネル型結晶相における結晶格子定数が異なるものと考えられる。すなわち、X線回折や元素分析によって正極活物質の組成を確認したうえで、X線回折によってスピネル型結晶相の結晶格子定数を確認することで、正極活物質における「リチウムとコバルトとクロムと酸素とを含むスピネル型結晶相」の有無を確認することができるものと考えられる。

【0013】

本開示の正極活物質において、スピネル型結晶相は、リチウムとコバルトとクロムと酸素とを含む。さらに、後述するように、アルミニウム及びマンガンのうちの少なくとも1種が含まれていてもよい。言い換えれば、本開示の正極活物質は、スピネル型のコバルト酸リチウムの一部の元素を少なくともクロムで置換したものともいえる。これにより、スピネル型結晶相が安定化されるものと考えられる。

【0014】

本開示の正極活物質は上記の特定のスピネル型結晶相を有する。一方で、本開示の正極活物質は、上記課題を解決できる範囲で、スピネル型結晶相に加えて、これ以外の結晶相が含まれていてもよい。例えば、リチウムとコバルトとを含む複合酸化物を合成する場合、スピネル型結晶相とともに熱的に安定な層状岩塩型結晶相する場合があるが、このような場合でもスピネル型結晶相の存在により所望の効果を発揮できる。この点、本開示の正極活物質は、スピネル型結晶相に加えて、層状岩塩型結晶相が含まれていてもよい。好ましくは、本開示の正極活物質は、X線回折測定においてスピネル型結晶相に由来する回折ピークのみが確認される。

【0015】

#### 1.2. 組成

本開示の正極活物質は、 $LiCo_xCr_yM_zO_2 \pm$  (MはAl及びMnから選ばれる少なくとも1種であり、 $0.85 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.15$ 、 $0 < z < 0.15$ 、 $0.85 < x + y + z < 1.2$ )で表される組成を有する。本発明者の知見では、スピネル型コバルト酸リチウムにおけるクロムやその他金属元素の置換量(ドーピング量)が、上記組成式で示される特定の範囲の場合に、正極活物質としての容量が顕著に増大する。

【0016】

10

20

30

40

50

容量のさらなる増大の観点からは、上記組成式における  $x$  は、より好ましくは  $0.85 < x < 0.975$  であり、さらに好ましくは  $0.85 < x < 0.95$  であり、特に好ましくは  $0.87 < x < 0.93$  である。 $y$  はより好ましくは  $0.025 < y < 0.15$  であり、さらに好ましくは  $0.05 < y < 0.15$  であり、特に好ましくは  $0.07 < y < 0.13$  である。

#### 【0017】

本開示の正極活物質において、Al や Mn は任意であり、上記組成式における  $z$  が 0 であってもよい。ただし、Al や Mn が含まれることで、スピネル型結晶相がより安定化され、サイクル特性等の電池性能が一層向上するものと考えられる。この観点から、上記組成式における  $z$  は、好ましくは  $0 < z < 0.01$  であり、より好ましくは  $0 < z < 0.05$  であり、さらに好ましくは  $0 < z < 0.1$  である。 $z$  の上限は特に限定されず、上記の条件を満たす範囲で適宜調整される。

10

#### 【0018】

本開示の正極活物質においては、Li に対するその他金属 (Co、Cr 及び M の合計) のモル比が  $1 < x + y + z < 1.2$  であることが好ましいが、Li が多少過剰であったとしても、或いは、Li が多少不足していたとしても、スピネル型結晶相を生成・維持することは可能であり、所望の効果を発揮できる。この点、上記の組成式で示されるように、Li に対するその他金属のモル比が  $0.85 < x + y + z < 1.2$  であればよい。下限が好ましくは  $0.9$  以上、より好ましくは  $0.95$  以上、上限が好ましくは  $1.1$  以下、より好ましくは  $1.05$  以下である。

20

#### 【0019】

本開示の正極活物質においては、スピネル型のコバルト酸リチウムの化学両論比からすると、Li に対する O のモル比 ( $O/Li$ ) が 2 であることが好ましいが、スピネル型結晶相としての化学両論比よりも酸素が過剰となっても酸素が一部欠損していても、スピネル型結晶相を生成・維持することは可能であり、所望の効果を発揮できる。この点、Li に対する O のモル比 ( $O/Li$ ) は、例えば  $1.8 < O/Li < 2.2$  とすることが好ましい。或いは、上記の組成式において  $O/Li$  は  $0.2$  以下であることが好ましい。

#### 【0020】

##### 1.3. 形状

本開示の正極活物質の形状や大きさは特に限定されるものではなく、リチウムイオン電池の正極に適用可能なものであればよい。好ましくは粒子状である。

30

#### 【0021】

##### 1.4. 効果

本開示の正極活物質は、スピネル型のコバルト酸リチウムにおいて特定量のクロムがドーブされることで、クロムを含まない場合と比較して、リチウムイオン電池に適用した場合における電池の容量が大きく増大する。クロムによってスピネル型結晶相が安定化されたためと考えられる。

#### 【0022】

##### 2. 正極活物質の製造方法

本開示の正極活物質は、例えば、リチウム源と、コバルト源と、クロム源と、任意にアルミニウム源及び / 又はマンガン源とを混合して混合物を得る第 1 工程と、前記混合物を加熱してスピネル型結晶相を有する複合酸化物を得る第 2 工程とを経て製造することができる。

40

#### 【0023】

##### 2.1. 第 1 工程

第 1 工程においては、リチウム源とコバルト源とクロム源と任意にアルミニウム源及び / 又はマンガン源とを混合して混合物を得る。リチウム源としてはリチウム化合物や金属リチウムが挙げられる。リチウム化合物としては、炭酸リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム、酢酸リチウム等が挙げられる。固相法による場合、炭酸リチウムが好ましい。液相法 (蒸発乾固法) による場合、酢酸リチウムが好ましい。コバルト源としてはコバルト

50

化合物や金属コバルトが挙げられる。コバルト化合物としては、炭酸コバルト、酸化コバルト、水酸化コバルト、酢酸コバルト等が挙げられる。固相法による場合、酸化コバルトが好ましく、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ がより好ましい。液相法（蒸発乾固法）による場合、酢酸コバルトが好ましい。クロム源としてはクロム化合物や金属クロムが挙げられる。クロム化合物としては、炭酸クロム、酸化クロム、水酸化クロム、クロム酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ ）、酢酸クロム等が挙げられる。固相法による場合、酸化クロムやクロム酸リチウムが好ましい。液相法（蒸発乾固法）による場合、酢酸クロムが好ましい。アルミニウム源としてはアルミニウム化合物や金属アルミニウムが挙げられる。アルミニウム化合物としては、炭酸アルミニウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酢酸アルミニウム等が挙げられる。固相法による場合、酸化アルミニウムが好ましい。液相法（蒸発乾固法）による場合、酢酸アルミニウムが好ましい。マンガン源としてはマンガン化合物や金属マンガ

10

#### 【0024】

混合物におけるリチウムとその他金属（コバルト、クロム、アルミニウム、マンガン）とのモル比は上記の本開示の正極活物質の組成を満たす比率であればよい。

#### 【0025】

リチウム源とコバルト源等との混合方法は特に限定されるものではなく、溶媒を用いない乾式混合や溶媒を用いた湿式混合等、種々の方法を採用可能である。第1工程においては、原料を溶解させて溶液からなる混合物（混合溶液）としてもよいし、粉体同士を混ぜ合わせて粉体混合物としてもよい。混合は乳鉢等を用いて人力で行ってもよいし、ボールミル等を用いて機械的に行ってもよい。

20

#### 【0026】

特に、第1工程においては、液相法（蒸発乾固法）により、原料を溶媒に溶解させて混合溶液を得て、その後、当該混合溶液を蒸発乾固させて固体状の前駆体を得ることが好ましい。この場合に用いられる溶媒としては、水やアルコール等のプロトン性極性溶媒が挙げられる。蒸発乾固後に得られる前駆体は、リチウムとその他金属とが原子レベルで均一に混ざり合った状態であり、且つ、細かな微粒子状で比表面積が大きい。このような前駆体を後述の第2工程にて加熱・焼成することで、短時間でスピネル型結晶相を生成させることができる。

30

#### 【0027】

##### 2.2.第2工程

第2工程においては、第1工程により得られた混合物を加熱してスピネル型結晶相を有する複合酸化物を得る。通常、リチウムとコバルトとの複合酸化物においては、スピネル型結晶相よりも層状岩塩型結晶相のほうが熱に対して安定であることから、第2工程における加熱温度が高過ぎると、スピネル型結晶相よりも層状岩塩型結晶相が生成してしまう。すなわち、上記の混合物において所望のスピネル型結晶相を得る場合は、第2工程における加熱温度を低温とし、また、加熱時間を長時間とすることが好ましい。特に、本発明者の知見では、第2工程における加熱温度を200以上450以下とすることで、所望のスピネル型結晶相が得られ易い。加熱温度の下限はより好ましくは250、さらに好ましくは280以上であり、上限がより好ましくは430以下、さらに好ましくは410以下である。第2工程における加熱時間は、加熱温度によって調整すればよい。例えば、固相法による場合は、1週間以上加熱することで、スピネル型結晶相の結晶性を高めることができる。一方、液相法（蒸発乾固法）による場合は、加熱時間が120時間以下であっても、スピネル型結晶相の結晶性を高めることができる。第2工程における加熱雰囲気は、複合酸化物を生成可能な雰囲気であればよい。例えば、大気雰囲気や酸素雰囲気等とすることができる。

40

#### 【0028】

50

### 3. リチウムイオン電池

本開示の技術は、リチウムイオン電池としての側面も有する。図1に本開示のリチウムイオン電池の構成の一例を示す。図1に示すリチウムイオン電池10は、正極1と、負極2と、正極1及び負極2の間に配置された電解質3とを備え、正極1が上記本開示の正極活物質を備えることを特徴とする。

【0029】

#### 3.1. 正極1

正極1は、上記本開示の正極活物質を備えることを除き、従来と同様の構成とすればよい。例えば、正極1は、正極集電体1aと、上記本開示の正極活物質を含む正極活物質層1bとを備える。正極集電体1aは、例えば、各種金属により構成すればよい。正極活物質層1bは正極活物質のほか任意にバインダーや導電助剤が含まれていてもよい。尚、正極活物質層1bは、上記本開示の正極活物質のほか、上記課題を解決できる範囲で、本開示の正極活物質以外の正極活物質が含まれていてもよい。例えば、層状岩塩型結晶相を有するリチウム金属複合酸化物やオリビン型結晶相を有するリチウム金属リン酸化合物等が挙げられる。本開示の正極活物質は、充放電に伴う活物質の膨張収縮率が小さく、粒子間の界面接触が重要となる固体電池において特に有利である。言い換えれば、本開示のリチウムイオン電池は全固体電池であることが好ましい。リチウムイオン電池として全固体電池を採用する場合、正極活物質層1bには固体電解質が含まれていることが好ましい。固体電解質としては、酸化物固体電解質や硫化物固体電解質等の無機固体電解質が好ましく、硫化物固体電解質がより好ましい。硫化物固体電解質としては、例えば、構成元素としてLi、P及びSを含む固体電解質を用いることができる。具体的には、 $Li_2S - P_2S_5$ 、 $Li_2S - SiS_2$ 、 $LiI - Li_2S - SiS_2$ 、 $LiI - Si_2S - P_2S_5$ 、 $LiI - LiBr - Li_2S - P_2S_5$ 、 $LiI - Li_2S - P_2S_5$ 、 $LiI - Li_2O - Li_2S - P_2S_5$ 、 $LiI - Li_2S - P_2O_5$ 、 $LiI - Li_3PO_4 - P_2S_5$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - GeS_2$ 等が挙げられる。これらの中でも、特に、 $Li_2S - P_2S_5$ を含む硫化物固体電解質がより好ましい。固体電解質は1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。正極1中に硫化物固体電解質を含ませる場合、正極活物質と硫化物固体電解質との界面における高抵抗層の形成等を抑制する観点から、正極活物質の表面にニオブ酸リチウム層等の被覆層が設けられていてもよい。正極活物質以外の構成については、技術常識から自明であることから、これ以上の説明を省略する。

【0030】

#### 3.2. 負極2

負極2は、リチウムイオン電池の負極として公知のものを採用可能である。例えば、負極2は、負極集電体2aと、負極活物質を含む負極活物質層2bとを備える。負極集電体2aは、例えば、各種金属により構成すればよい。負極活物質は、上記本開示の正極活物質よりもリチウムイオンの充放電電位が卑である物質を採用すればよい。負極活物質層2bは負極活物質のほか任意にバインダーや導電助剤が含まれていてもよい。また、リチウムイオン電池として固体電池を採用する場合、負極活物質層2bには上記した固体電解質が含まれていることが好ましい。負極の構成は、技術常識から自明であることから、これ以上の説明を省略する。

【0031】

#### 3.3. 電解質層3

電解質層3は、上記の正極1と負極2との間でリチウムイオンを伝導するためのものである。電解質層3においては電解液や固体電解質のいずれを採用してもよい。電解液を採用する場合、正極と負極との間にセパレータを配置し、これを電解液に含浸させればよい。一方、固体電解質を採用する場合、正極と負極との間に固体電解質層を配置すればよい。固体電解質層には上記した固体電解質と任意にバインダーとが含まれる。上述の通り、本開示の正極活物質は、充放電に伴う活物質の膨張収縮率が小さく、粒子間の界面接触が重要となる固体電池において特に有利である。この点、上記の電解質層3は酸化物固体電解

10

20

30

40

50

質や硫化物固体電解質等の無機固体電解質を含む固体電解質層であることが好ましく、硫化物固体電解質を含む層であることがより好ましい。電解質層3の構成は、技術常識から自明であることから、これ以上の説明を省略する。

#### 【0032】

##### 3.4. その他の構成

リチウムイオン電池10は、上記の正極1、負極2及び電解質層3を備えていればよく、これ以外に必要なに応じて端子や電池ケース等が備えられる。これらの構成については技術常識から自明であることから、これ以上の説明を省略する。

#### 【0033】

##### 3.5. 効果

本開示のリチウムイオン電池は、正極において上記本開示の正極活物質が採用されており、正極容量が大きく、且つ、充放電時における正極の体積変化が小さい。本開示のリチウムイオン電池は、一次電池としてだけでなく、二次電池としても好適に用いられる。

#### 【0034】

##### 4. リチウムイオン電池システム

本開示の正極活物質は、従来の正極活物質よりもスピネル型結晶相の安定性に優れ、例えば高電圧型の活物質として機能することができる。具体的には、本発明者の新たな知見によれば、クロムのドーピングによって4.3Vから3.5Vにかけての放電容量が発現する。この点、本開示の正極活物質を備えるリチウムイオン電池の充放電を行う場合、充放電制御部によって当該リチウムイオン電池の充放電を制御して、放電開始電圧や充電のカットオフ電圧を高電圧とすることが好ましい。

#### 【0035】

図2にリチウムイオン電池システム100の構成例を概略的に示す。また、図3にリチウムイオン電池システム100における制御フローの一例を示す。図2、3に示すように、リチウムイオン電池システム100は、上記本開示の正極活物質を備えるリチウムイオン電池10と、リチウムイオン電池10の充電及び放電を制御する充放電制御部20と、を備え、充放電制御部20は、リチウムイオン電池10の正極の放電の開始電位又は充電のカットオフ電位を $4.0\text{V} (v_{s, Li^+ / Li})$ 以上、好ましくは $4.2\text{V} (v_{s, Li^+ / Li})$ 以上、より好ましくは $4.3\text{V} (v_{s, Li^+ / Li})$ 以上とすることを特徴とする。

#### 【0036】

充放電制御部20は、上記の通りにリチウムイオン電池10の充電及び放電を制御可能なものであればよい。例えば、電源を用いてリチウムイオン電池10の充電を行う場合、リチウムイオン電池10の正極の電位を逐次測定し、測定した正極の電位が所定の電圧未満の場合は充電を継続し、測定した正極の電位が所定の電圧以上の場合は電源からの電気の供給を停止して、充電を停止するようにすればよい。

#### 【0037】

放電の開始電位についても同様である。すなわち、リチウムイオン電池10の充電後、1回目の放電を行う場合、当該1回目の放電を行う前に正極の電位を測定し、測定した正極の電位が所定の電圧未満の場合は、リチウムイオン電池10の放電を行わずにリチウムイオン電池10の充電を行い、リチウムイオン電池10の充電によって正極の電位が所定の電圧以上となった場合に、1回目の放電を行うようにすればよい。

#### 【0038】

充放電制御部20によってリチウムイオン電池10の充電及び放電を制御する場合、リチウムイオン電池10の放電の開始電位又は充電のカットオフ電位の上限は特に限定されるものではないが、当該電位をあまりに高電位としても効果が小さい。むしろ、電池材料の劣化や分解等が懸念される。この点、充放電制御部20は、リチウムイオン電池10の正極の放電の開始電位又は充電のカットオフ電位を $5.3\text{V} (v_{s, Li^+ / Li})$ 以下とすることが好ましい。より好ましくは、 $5.1\text{V} (v_{s, Li^+ / Li})$ 以下、さらに好ましくは $5.0\text{V} (v_{s, Li^+ / Li})$ 以下とする。

10

20

30

40

50

## 【実施例】

## 【0039】

## 1. 正極活物質（スピネル型複合酸化物）の合成

## （実施例1）

リチウム源として酢酸リチウムと、コバルト源として酢酸コバルトと、クロム源として酢酸クロムとを、プロトン性極性溶媒であるイオン交換水中に溶解させて、混合溶液を得た。得られた混合溶液をスターラーで攪拌しながら、ホットプレートにて250 に加熱し、蒸発乾固させて、固体状の前駆体を得た。得られた前駆体を大気雰囲気下にて300 で120時間焼成することで、実施例1に係る正極活物質（ $\text{LiCoO}_{0.9}\text{CrO}_{0.1}\text{O}_{2\pm}$ ）を得た。

10

## 【0040】

## （実施例2）

前駆体の焼成温度を400 とし焼成時間を2時間としたこと以外は実施例1と同様にし、実施例2に係る正極活物質（ $\text{LiCoO}_{0.9}\text{CrO}_{0.1}\text{O}_{2\pm}$ ）を得た。

## 【0041】

## （実施例3）

原料組成比を  $\text{Li}:\text{Co}:\text{Cr} = 1:0.85:0.15$  とするとともに、前駆体の焼成温度を400 とし焼成時間を2時間としたこと以外は実施例1と同様にし、実施例3に係る正極活物質（ $\text{LiCoO}_{0.85}\text{CrO}_{0.15}\text{O}_{2\pm}$ ）を得た。

## 【0042】

## （実施例4）

原料組成比を  $\text{Li}:\text{Co}:\text{Cr} = 1:0.95:0.05$  とするとともに、前駆体の焼成温度を400 とし焼成時間を2時間としたこと以外は実施例1と同様にし、実施例4に係る正極活物質（ $\text{LiCoO}_{0.95}\text{CrO}_{0.05}\text{O}_{2\pm}$ ）を得た。

20

## 【0043】

## （実施例5）

原料組成比を  $\text{Li}:\text{Co}:\text{Cr} = 1:0.975:0.025$  とするとともに、前駆体の焼成温度を400 とし焼成時間を2時間としたこと以外は実施例1と同様にし、実施例5に係る正極活物質（ $\text{LiCoO}_{0.975}\text{CrO}_{0.025}\text{O}_{2\pm}$ ）を得た。

## 【0044】

## （比較例1）

原料組成比を  $\text{Li}:\text{Co}:\text{Cr} = 1:1:0$  とした以外は実施例1と同様にし、比較例1に係る正極活物質（ $\text{LiCoO}_{2\pm}$ ）を得た。

30

## 【0045】

## （比較例2）

原料組成比を  $\text{Li}:\text{Co}:\text{Cr} = 1:1:0$  とするとともに、前駆体の焼成温度を400 とし焼成時間を2時間としたこと以外は実施例1と同様にし、比較例2に係る正極活物質（ $\text{LiCoO}_{2\pm}$ ）を得た。

## 【0046】

## （比較例3）

クロム源に替えてニッケル源として酢酸ニッケルを用い、原料組成を  $\text{Li}:\text{Co}:\text{Ni} = 1:0.9:0.1$  とするとともに、前駆体の焼成温度を400 とし焼成時間を2時間としたこと以外は実施例1と同様にし、比較例3に係る正極活物質（ $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{2\pm}$ ）を得た。

40

## 【0047】

## （参考例1）

クロム源に替えてアルミニウム源として酢酸アルミニウムを用い、原料組成を  $\text{Li}:\text{Co}:\text{Al} = 1:0.9:0.1$  とするとともに、前駆体の焼成温度を400 とし焼成時間を2時間としたこと以外は実施例1と同様にし、参考例1に係る正極活物質（ $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2\pm}$ ）を得た。

50



## 【 0 0 4 8 】

## 2 . 結晶相の確認

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1、2 に係る正極活物質に対して Cu K を線源とする X 線回折測定を行い、回折ピークを確認した。図 4 に X 線回折測定結果を示す。図 4 に示す結果から明らかなように、実施例 1 ~ 5 及び比較例 1、2 のいずれについてもスピネル型結晶相に由来する回折ピークが確認できた。

## 【 0 0 4 9 】

## 3 . 電極の作製

得られた正極活物質と導電助剤とバインダーとを、質量比で、正極活物質：導電助剤：バインダー = 85 : 10 : 5 となるように秤量し、NMP とともに湿式混合してスラリーを得た。得られたスラリーをアルミニウム箔上に塗工し、120 で一晩乾燥させ、正極を得た。

## 【 0 0 5 0 】

## 4 . リチウムイオン電池の作製

上記の正極、負極（リチウム箔）、電解液に F 置換カーボネート系電解液を用い、正極と負極との間にセパレータを配置し、電解液とともにコイン型電池内に封入して評価用のリチウムイオン電池（CR2032 コインセル）を得た。

## 【 0 0 5 1 】

## 5 . 充放電試験

作製したリチウムイオン電池に対して以下の条件で充放電試験を行い、(1) 4.45 V 充電後の 1 回目の放電容量、(2) 4.45 V 充電後の充放電 1 サイクル目におけるクーロン効率を確認した。

CC 充電：電流 0.1 C、終了条件 4.45 V

CC 放電：電流 0.1 C、終了条件 2.5 V

## 【 0 0 5 2 】

結果を下記表 1 に示す。また、参考までに、図 5 に実施例 1 及び比較例 1 についての充放電曲線を、図 6 に実施例 2 ~ 5 についての充放電曲線を示す。

## 【 0 0 5 3 】

## 【表 1】

	組成	焼成温度 (°C)	焼成時間 (h)	放電容量 (mAh/g)	クーロン効率 (%)
実施例 1	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{2\pm\delta}$	300	120	122	-
実施例 2	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{2\pm\delta}$	400	2	117	64
実施例 3	$\text{LiCo}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{O}_{2\pm\delta}$	400	2	115	-
実施例 4	$\text{LiCo}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2\pm\delta}$	400	2	111	-
実施例 5	$\text{LiCo}_{0.975}\text{Cr}_{0.025}\text{O}_{2\pm\delta}$	400	2	88	-
比較例 1	$\text{LiCoO}_{2\pm\delta}$	300	120	82	-
比較例 2	$\text{LiCoO}_{2\pm\delta}$	400	2	75	-
比較例 3	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{2\pm\delta}$	400	2	56	-
参考例 1	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2\pm\delta}$	400	2	74	86

## 【 0 0 5 4 】

表 1、図 5 及び図 6 に示す結果から明らかなように、実施例 1 ~ 5 は、比較例 1、2 及び参考例 1 よりも放電容量が顕著に増大した。図 5 及び図 6 に示すように、クロムドープにより、4.3 V から 3.5 V にかけての放電容量が発現したためである。特にクロムの置換量が 0.1 の場合（実施例 1、2）において放電容量が最も大きくなった。

## 【 0 0 5 5 】

以上の結果から、スピネル型のコバルト酸リチウムよりも、スピネル型のコバルト酸リチウムの一部の元素を特定量のクロムで置換したほうが、リチウムイオン電池の正極活物質として優れた性能を発揮できることが分かった。スピネル型のコバルト酸リチウムの一部の元素をクロムで置換することで、スピネル型結晶相が安定化し、層状岩塩型結晶相への転移等を抑制できたものと考えられる。一方、スピネル型のコバルト酸リチウムの一部の元素をニッケルで置換した場合、放電容量が低下した。ニッケルをドーブしてもスピネル型結晶相を安定化させることができないものと考えられる。

【 0 0 5 6 】

また、参考例 1 の結果からすると、電池のクーロン効率（サイクル特性）を向上させるためには、スピネル型のコバルト酸リチウムの一部の元素をアルミニウムで置換することが有効と考えられる。このほか、本発明者の知見によれば、スピネル型のコバルト酸リチウムにおいて一部の元素をマンガンで置換することによっても、スピネル型結晶相を安定化させることができ、電池のサイクル特性を向上させることができる（本出願人による先願：特願 2 0 1 7 - 2 3 7 0 1 1 を参照）。すなわち、電池の容量を増大させるとともにサイクル特性を向上させる観点からは、スピネル型のコバルト酸リチウムにおいて、クロムに加えて、アルミニウム及びマンガンのうちの少なくとも 1 種をさらにドーブすることが有効と言える。

10

【 0 0 5 7 】

尚、上記実施例では、クロム置換量が 0 . 0 2 5 ~ 0 . 1 5 である実施例 1 ~ 5 を示したが、本開示の正極活物質はこの形態に限定されるものではない。上記したように、本開示の技術は、スピネル型のコバルト酸リチウムの一部の元素をクロムで置換することの有効性を見出したものであり、クロム置換量が 0 . 0 2 5 未満であっても、クロム置換量が 0 である場合と比較して、所望の効果を発揮できるものと考えられる。

20

【 0 0 5 8 】

また、上記実施例では、リチウムとその他金属とのモル比が 1 になるように調整したが、リチウムに対するその他金属のモル比は、スピネル型結晶相が得られる限りにおいて、これに限定されるものではない。本発明者の知見では、Li に対するその他金属のモル比が 0 . 8 5 超 1 . 2 以下であれば、十分な効果を発揮できる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 5 9 】

本発明に係る正極活物質を用いたリチウムイオン電池は、例えば、携帯機器用の小型電源から車搭載用の大型電源まで、広く利用できる。

30

【 符号の説明 】

【 0 0 6 0 】

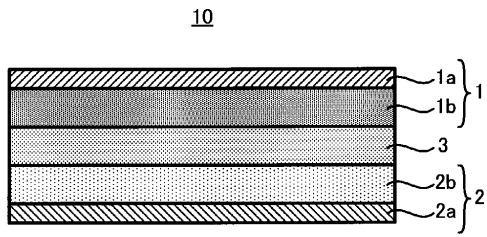
- 1 正極
- 2 負極
- 3 電解質層
- 1 0 リチウムイオン電池

40

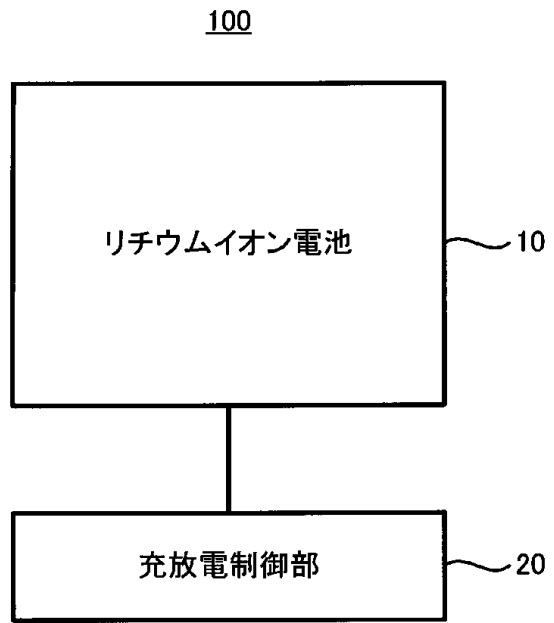
50

【図面】

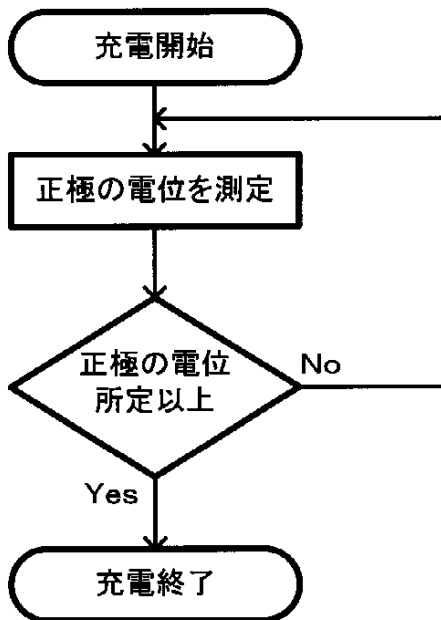
【図 1】



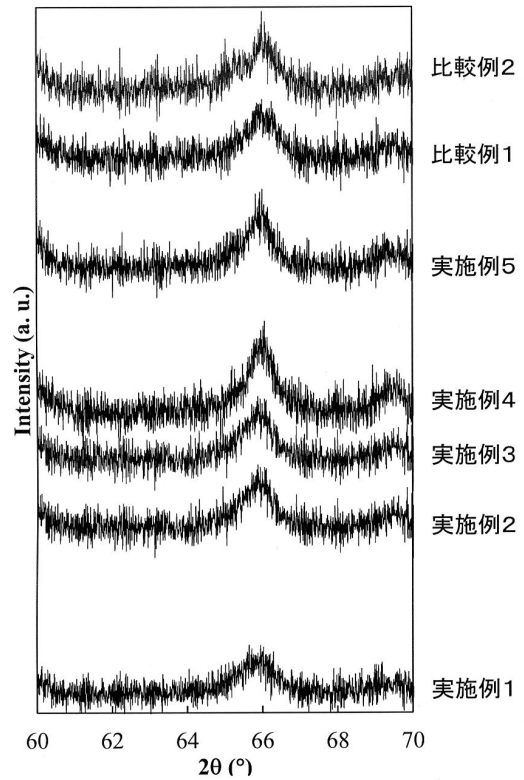
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

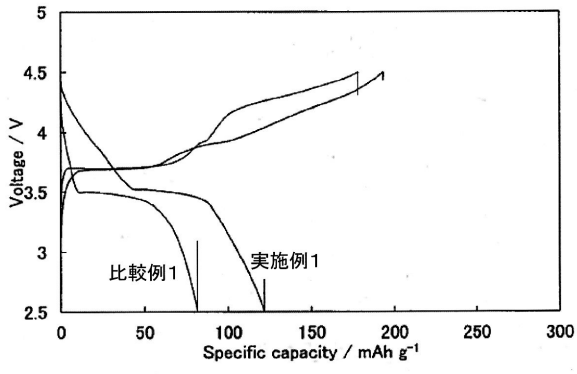
20

30

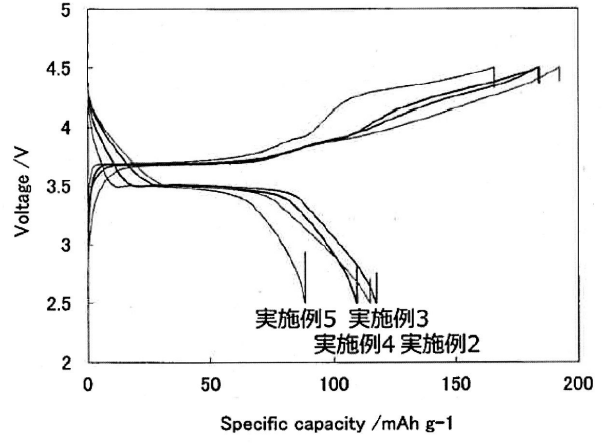
40

50

【 図 5 】



【 図 6 】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(72)発明者 牧村 嘉也

愛知県長久手市横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内

審査官 松岡 徹

(56)参考文献 特開2006-228562(JP, A)

国際公開第2017/169988(WO, A1)

SONG, B. et al., Advances in Sustein Stable Voltage of Cr-Doped Li-Rich Layered Cathodes for Lithium Ion Batteries, Journal of The Electrochemical Society, 2014年07月31日, 161, 10, A1723-A1730

SHARIFI-ASL, S. et al., Facet-Dependent Thermal Instability in LiCO<sub>2</sub>, Nano Letters, 2017年02月23日, 17, 2165-2171

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62

H01M 10/0562

H01M 10/052

JSTPlus(JDreamIII)