

(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2016-62788

(P2016-62788A)

(43) 公開日 平成28年4月25日(2016.4.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	5HO29
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	5HO50
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	E
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2014-190663 (P2014-190663)  
 (22) 出願日 平成26年9月19日 (2014.9.19)

(71) 出願人 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  
 (74) 代理人 100100310  
 弁理士 井上 学  
 (74) 代理人 100098660  
 弁理士 戸田 裕二  
 (74) 代理人 100091720  
 弁理士 岩崎 重美  
 (72) 発明者 小西 宏明  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号  
 株式会社日立製作所  
 内

最終頁に続く

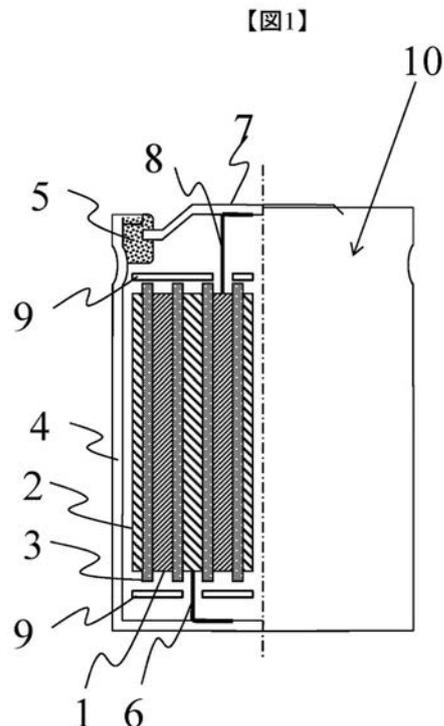
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高容量を有し、サイクル特性の良好なリチウムイオン二次電池の提供。

【解決手段】 組成式  $Li_xNi_aMn_bM_cO_2$  ( $1.09 < x < 1.20$ ,  $0.21 < a < 0.42$ ,  $0.42 < b < 0.63$ ,  $0 < c < 0.02$ ,  $x + a + b + c = 2.0$ , MはCo、V、Mo、W、Zr、Nb、Ti、Al、Fe、Mg、Cu等の少なくともいずれかの元素) で表される第一の正極活物質粒子と、組成式  $LiM'O_2$  ( $0.9 < y < 1.1$ , M'は一種類以上の金属元素であって、少なくともNi、Mn、Coのいずれかを含む) で表わされる第二の正極活物質粒子とを含む、リチウムイオン二次電池用正極材料。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

組成式  $Li_xNi_aMn_bM_cO_2$  ( $1.09 < x < 1.20$ 、 $0.21 < a < 0.42$ 、 $0.42 < b < 0.63$ 、 $0 < c < 0.02$ 、 $x + a + b + c = 2.0$ 、M は Co、V、Mo、W、Zr、Nb、Ti、Al、Fe、Mg、Cu 等の少なくともいずれかの元素) で表される第一の正極活物質粒子と、

組成式  $LiM'O_2$  ( $0.9 < y < 1.1$ 、M' は Ni または Co の少なくともいずれかを含む一種類以上の金属元素) で表わされる第二の正極活物質粒子とを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極材料。

## 【請求項 2】

10

請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料であって、

前記第一及び第二の正極活物質粒子の合計量に占める前記第二の正極活物質粒子の割合が 40 質量% 以下であることを特徴とする正極材料。

## 【請求項 3】

請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料であって、

前記第一及び第二の正極活物質粒子の合計量に占める前記第二の正極活物質粒子の割合が 5 質量% 以上 30 質量% 以下であることを特徴とする正極材料。

## 【請求項 4】

請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料であって、

前記第一の正極活物質粒子の平均粒径は、前記第二の正極活物質粒子の平均粒径より小さいことを特徴とする正極材料。

20

## 【請求項 5】

請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極。

## 【請求項 6】

請求項 5 に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料を含み、上限電位を 4.5 V 以下として使用されることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

30

本発明は、リチウムイオン二次電池用の正極材料、及びそれを含むリチウムイオン二次電池用正極、リチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

電気自動車の課題は、駆動用電池のエネルギー密度が低く、一充電での走行距離が短いことである。そこで、安価で高エネルギー密度をもつ二次電池が求められている。

## 【0003】

リチウムイオン二次電池は、ニッケル水素電池や鉛電池等の二次電池に比べて重量当たりのエネルギー密度が高い。そのため、電気自動車や電力貯蔵システムへの応用が期待されている。しかし、電気自動車の要請に応えるためには、さらなる高エネルギー密度化が必要である。高エネルギー密度化を実現するためには、正極及び負極のエネルギー密度を高める必要がある。

40

## 【0004】

高エネルギー密度の正極活物質として、 $Li_2MO_3 - LiM'O_2$  で表される層状固溶体化合物が期待されている。層状固溶体化合物は、電気化学的に不活性な  $Li_2MO_3$  と、電気化学的に活性な  $LiM'O_2$  とを固溶させ、高容量を引き出しつつ、高活性な性質を利用するものである。層状固溶体化合物は、組成式  $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$  で表すこともできる。

## 【0005】

特許文献 1 には、二種類の層状系正極 ( $Li_aNi_bCo_cMn_{d1}MeO_2$  で表わされる二

50

ッケル系化合物、 $Li_aCoM_{b1}O_2$ で表わされるコバルト系化合物)を適切な比率で混合することで、安全性を維持しつつ容量を増加させる正極活物質を提供している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2010-278014号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1に示されている正極材料において、さらなる高容量化を目指すには、充電の上限電位を上げる必要がある。しかし、層状系正極活物質では、充電電位の増加に伴い、サイクル特性が悪化する。

10

【0008】

そこで、本発明は、高容量が得られ、サイクル特性の良好なりチウムイオン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】

【0009】

本発明に係るリチウムイオン二次電池用正極材料は、組成式 $Li_xNi_aMn_bM_cO_2$  ( $1.09 < x < 1.20$ 、 $0.21 < a < 0.42$ 、 $0.42 < b < 0.63$ 、 $0 < c < 0.02$ 、 $x + a + b + c = 2.0$ 、MはCo、V、Mo、W、Zr、Nb、Ti、Al、Fe、Mg、Cu等の少なくともいずれかの元素)で表される第一の正極活物質粒子と、組成式 $LiM'yO_2$  ( $0.9 < y < 1.1$ 、M'は一種類以上の金属元素であって、少なくともNi、Mn、Coのいずれかを含む)で表わされる第二の正極活物質粒子とを含むことを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、高容量を有し、サイクル特性の良好なりチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

30

【図1】本発明の正極材料を模式的に示す図である。

【図2】リチウムイオン二次電池の構造を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

<正極材料>

リチウムイオン二次電池を電気自動車に採用する場合、一充電当たりの走行距離が長いこと、長寿命であることが期待される。このような特性を満たす電池を提供するためには、高容量を有し、サイクル特性の良好な正極材料が必要となる。

【0013】

層状固溶体化合物を活物質として使用する正極は、高容量が得られるという利点があるものの、高容量を得るためには微粒子化が必要であるため、電極密度が低くなり、単位体積当たりの容量は小さい。

40

【0014】

発明者らが鋭意検討した結果、図1に示すように、大粒径でも高容量が得られる層状化合物を層状固溶体化合物に一部混合した正極材料により、電極密度を向上させ、単位体積当たりの容量が増加することを見出した。層状固溶体化合物よりなる第一の正極活物質は、微粒子として高容量を達成することが可能である。しかしながら、重量あたりの容量向上に寄与するものの、電極密度が低下し、体積当たりの容量は低下する。従って、電極密度向上のため、層状化合物よりなる第二の正極活物質の粒径より大きくし、電極密度向上を図る。

50

## 【0015】

ここで、層状固溶体化合物と層状化合物を混合して用いる場合には、下記の課題があることが分かった。層状化合物では、4.6Vまで充電するとサイクル劣化が激しいため、4.6Vで繰り返し使用することは困難である。一方、層状固溶体化合物において、高容量を得るためには、充電電位を4.6Vまで上げる必要がある。

## 【0016】

そこで、充電の上限電位を4.5Vに下げ、層状化合物のサイクル劣化を抑制した場合においても、高容量が得られる層状固溶体化合物組成を探索した結果、組成式  $Li_xNi_aMn_bM_cO_2$  ( $1.09 < x < 1.20$ 、 $0.21 < a < 0.42$ 、 $0.42 < b < 0.63$ 、 $0 < c < 0.02$ 、 $x + a + b + c = 2.0$ 、MはCo、V、Mo、W、Zr、Nb、Ti、Al、Fe、Mg、Cu等の少なくともいずれかの元素) で表わされる層状固溶体化合物において、上限電位が4.5V以下の場合においても、高容量が得られることを見出した。

10

## 【0017】

層状固溶体化合物において、xは、 $Li_xNi_aMn_bM_cO_2$ におけるLiの割合を示す。xが1.09以下であると、反応に寄与するLiの量が減り高容量が得られない。一方、xが1.20以上であると、結晶格子が不安定になり放電容量が低下する。

## 【0018】

aはNiの割合を示す。aが0.21以下であると、反応に関与する元素が少なくなり、容量が低下する。一方、aが0.42以上であると、初充電過程における酸素の活性化反応が起こりにくいため、容量が低下する。

20

## 【0019】

bはMnの割合を示す。bが0.42以下であると、酸素の活性化反応が起こりにくいため、容量が低下する。一方、bが0.63以上であると、反応に寄与するNiの量が低下するため、容量が低下する。

## 【0020】

cは、その他の添加物、不純物等として含まれる金属元素M (MはCo、V、Mo、W、Zr、Nb、Ti、Al、Fe、Mg、Cu等の少なくともいずれかの元素) の割合を示す。cが0.02より大きいと反応に寄与する元素の割合が低下するため、放電容量が低下する。

30

## 【0021】

上記の層状固溶体化合物に組成式  $Li_yM'O_2$  ( $0.9 < y < 1.1$ 、M'は一種類以上の金属元素であって、少なくともNiまたはCoのいずれか一方を含む) で表わされる層状化合物を混合することで、電極密度の向上を達成することができる。

## 【0022】

正極活物質に占める層状化合物の含有比率は、40質量%以下とすることが好ましい。多すぎると、層状固溶体化合物の高い放電容量を維持することが困難となるためである。さらに、層状化合物は、4.5V程度の高い充電電位において劣化が生じやすいため、容量維持率も低下する。

## 【0023】

一方、正極活物質に占める層状化合物の含有比率が少なすぎると、放電容量の改善効果が得られない。従って、少なくとも5質量%以上とすることが好ましい。

40

## 【0024】

<リチウムイオン二次電池>

本発明の正極材料は、上限電位を4.5V以下とするリチウムイオン二次電池に使用されても、高いサイクル特性を維持しながら、高容量を達成することが可能である。

## 【0025】

本発明に係るリチウムイオン二次電池は、上記の正極材料を含むことを特徴とする。上記の正極材料を正極に使用することにより、高容量を有し、サイクル特性が良好である。本発明に係るリチウムイオン二次電池は、電気自動車に対して好ましく使用することがで

50

きる。

【0026】

リチウムイオン二次電池は、正極材料を含む正極、負極材料を含む負極、セパレータ、電解液、電解質等から構成される。

【0027】

負極材料は、リチウムイオンを吸蔵放出することができる物質であれば特に限定されない。リチウムイオン二次電池において一般的に使用されている物質を負極材料として使用することができる。例えば、黒鉛、リチウム合金等を例示することができる。

【0028】

セパレータとしては、リチウムイオン二次電池において一般的に使用されているものを使用することができる。例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、プロピレンとエチレンとの共重合体等のポリオレフィン製の微孔性フィルムや不織布等を例示することができる。

10

【0029】

電解液及び電解質としては、リチウムイオン二次電池において一般的に使用されているものを使用することができる。例えば、電解液として、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、メチルアセテート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジメトキシエタン等を例示することができる。また、電解質として、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等を例示することができる。

20

【0030】

本発明に係るリチウムイオン二次電池の構造の一実施形態を、図2を用いて説明する。リチウムイオン二次電池10は、集電体の両面に正極材料を塗布した正極1と、集電体の両面に負極材料を塗布した負極2と、セパレータ3とを有する電極群を備える。正極1及び負極2は、セパレータ3を介して捲回され、捲回体の電極群を形成している。この捲回体は電池缶4に挿入される。

【0031】

負極2は、負極リード片6を介して、電池缶4に電氣的に接続される。電池缶4には、パッキン5を介して、密閉蓋7が取り付けられる。正極1は、正極リード片8を介して、密閉蓋7に電氣的に接続される。捲回体は、絶縁板9によって絶縁される。

30

【0032】

なお、電極群は、図1に示す捲回体でなくてもよく、セパレータ3を介して正極1と負極2とを積層した積層体でもよい。

【実施例】

【0033】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲はこれに限定されるものではない。

【0034】

<正極材料の作製>

層状固溶体化合物よりなる正極活物質1および層状化合物よりなる正極活物質2は以下の方法で作製した。炭酸リチウム、炭酸ニッケル、炭酸マンガン、及び炭酸コバルトをボールミルで混合し、前駆体を得た。得られた前駆体を大気中において500で12時間焼成し、リチウム遷移金属酸化物を得た。得られたリチウム遷移金属酸化物をペレット化した後、大気中において850~1050で12時間焼成した。焼成したペレットをメノウ乳鉢で粉碎した。

40

【0035】

作製した実施例1~6、比較例1~5の正極材料について、正極活物質1、2の組成、粒径、および混合比(正極材料に占める正極活物質1、2の割合)を表1に示す。

50

## 【0036】

< 試作電池の作製 >

上述のように作製した正極材料を用いて、試作電池を作製した。

## 【0037】

実施例1～6、比較例1～5の正極材料を85質量%、導電剤10質量%およびバインダ5質量%を均一に混合して正極スラリーを作製した。正極スラリーを厚み20 $\mu$ mのアルミ集電体箔上に塗布し、120℃で乾燥し、40MPaでプレスして電極板を得た。その後、電極板を直径15mmの円盤状に打ち抜き、正極を作製した。

## 【0038】

負極は金属リチウムを用いて作製した。非水電解液としては、体積比1：2のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1.0mol/Lの濃度で溶解させたものを用いた。

10

## 【0039】

< 充放電試験 >

各実施例及び比較例では、上述のように作製した試作電池に対して、充放電試験を行った。

## 【0040】

試作電池に対し、充放電試験をした。充電は定電流定電圧充電(CC-CVモード)とし、上限電圧は4.5Vとした。放電は定電流放電(CCモード)とし、下限電圧は3.0Vとした。充電の電流は0.05C相当とし、充電のカットオフ電流は0.005C相当とした。一方、放電電流は、1サイクル目は0.05C、2サイクル目は3Cとした。各実施例及び比較例において、2サイクル目の単位体積当たりの放電容量を定格容量とした。各実施例及び比較例の定格容量を比較例1の定格容量で除した値を放電容量比とした。

20

## 【0041】

< サイクル試験 >

上述のように作製した試作電池に対し、CC-CVモードで上限電圧は4.5Vまで充電した。放電はCCモードとし、下限電圧は3.0Vとした。充放電の電流は0.05C相当とし、充電のカットオフ電流は0.005C相当とした。充放電試験を2サイクルした。上記の条件を初期化条件とし、放電容量を測定した。

30

## 【0042】

その後、充電および放電を1C相当の電流に上げ、4.5-3.0Vの電位範囲で100サイクルさせた。(ただし、充電におけるカットオフ電流は0.2Cとした。)本試験において初期化後100サイクル目の放電容量を初期化後1サイクル目後の放電容量で除した値を容量維持率と定義した。

## 【0043】

【表 1】

	正極活物質 1 の組成 (層状固溶体化合物)				正極活物質 1 の平均 粒径( $\mu$ m)	正極活物質 2 の組成 (層状化合物)				正極活物質 2 の平均 粒径( $\mu$ m)	正極活物質 1 の割合(質量%)	正極活物質 2 の割合(質量%)	放電容量比	容量維持率(%)
	Li	Ni	Mn	Li/M		Ni/Mn	Li	Ni	Mn					
実施例 1	1.16	0.37	0.47	1.38	0.78	1	0.6	0.2	0.2	2.9	80	20	1.03	93
実施例 2	1.14	0.38	0.49	1.31	0.78	1	0.6	0.2	0.2	2.9	80	20	1.03	93
実施例 3	1.16	0.32	0.53	1.38	0.60	1	0.6	0.2	0.2	2.9	80	20	1.04	94
実施例 4	1.16	0.37	0.47	1.38	0.78	1	0.6	0.2	0.2	2.9	70	30	1.02	90
実施例 5	1.16	0.37	0.47	1.38	0.78	1	0.4	0.4	0.2	3.3	80	20	1.03	94
実施例 6	1.16	0.37	0.47	1.38	0.78	1	0.6	0.2	0.2	2.9	60	40	1.01	85
比較例 1	1.16	0.37	0.47	1.38	0.78	-	-	-	-	-	100	-	1	98
比較例 2	1.16	0.21	0.63	1.38	0.33	1	0.6	0.2	0.2	2.9	80	20	0.79	90
比較例 3	1.16	0.42	0.42	1.38	1.00	1	0.6	0.2	0.2	2.9	80	20	0.87	91
比較例 4	1.09	0.40	0.51	1.19	0.78	1	0.6	0.2	0.2	2.9	80	20	0.9	91
比較例 5	1.20	0.35	0.45	1.50	0.78	1	0.6	0.2	0.2	2.9	80	20	0.88	92

【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 6 では、層状化合物の混合をしていない比較例 1 に比して大きな放電容量を有した。これは、粒径の大きい正極活物質 2 を混合し、電極密度が向上したため、単位体積当たりの放電容量が高くなることが要因である。

【 0 0 4 5 】

特に、実施例 1 ~ 5 では、層状化合物の割合を 3 0 質量 % 以下とし、1 0 0 サイクル後も 9 0 % 以上の容量を維持した。サイクル特性の悪い層状化合物の割合が少ないため、サイクルによる劣化が少ないことなどが要因である。

【 0 0 4 6 】

一方、比較例 2 ~ 4 では、高い放電容量と容量維持率を両立することは出来なかった。比較例 2 では、正極活物質 1 の N i 量が 0 . 2 と少ないため、放電容量が小さい。比較例 3 では、正極活物質 2 の N i 量が 0 . 4 と多いため、放電容量が小さい。比較例 4 では、L i 量が 0 . 9 5 と小さいため、放電容量が小さい。比較例 5 では、L i 量が 1 . 2 と多いため、放電容量が小さい。

10

【 0 0 4 7 】

以上の通り、層状固溶体化合物に層状化合物を混合して用いることで、単位体積当たりの放電容量が高く、サイクル特性の良好な正極材料を提供できる。

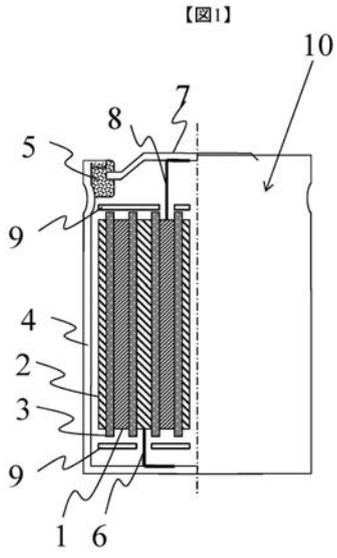
【 符号の説明 】

【 0 0 4 8 】

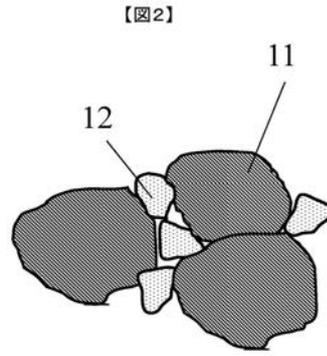
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電池缶
- 5 パッキン
- 6 負極リード片
- 7 密閉蓋
- 8 正極リード片
- 9 絶縁板
- 1 0 リチウムイオン二次電池

20

【図1】



【図2】



---

 フロントページの続き

- (72)発明者 所 久人  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
- (72)発明者 高野 秀一  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
- (72)発明者 中林 崇  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
- (72)発明者 高橋 心  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
- (72)発明者 小林 満  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
- (72)発明者 軍司 章  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
- (72)発明者 遠山 達哉  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
- (72)発明者 馮 孝亮  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内
- (72)発明者 古月 翔  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AK18 AL07 AL12 AM03 AM07 HJ01 HJ02  
 HJ05 HJ18  
 5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA08 CA09 CA29 FA17 HA01 HA02  
 HA05 HA18