

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2023-123790
(P2023-123790A)

(43)公開日 令和5年9月5日(2023.9.5)

(51)国際特許分類		F I	
H O 1 M	4/525(2010.01)	H O 1 M	4/525
H O 1 M	4/505(2010.01)	H O 1 M	4/505
H O 1 M	10/052(2010.01)	H O 1 M	10/052
H O 1 M	10/058(2010.01)	H O 1 M	10/058
審査請求 有 請求項の数 3 O L (全39頁)			
(21)出願番号	特願2023-109667(P2023-109667)	(71)出願人	507151526 株式会社G Sユアサ
(22)出願日	令和5年7月3日(2023.7.3)		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町1番地
(62)分割の表示	特願2020-525783(P2020-525783)の分割	(74)代理人	100127513 弁理士 松本 悟
原出願日	令和1年6月19日(2019.6.19)	(72)発明者	遠藤 大輔 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町1番地 株式会社G Sユアサ内
(31)優先権主張番号	PCT/JP2018/046042	(72)発明者	村松 弘将 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町1番地 株式会社G Sユアサ内
(32)優先日	平成30年12月14日(2018.12.14)	(72)発明者	原田 諒 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場 町1番地 株式会社G Sユアサ内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2018-117725(P2018-117725)		
(32)優先日	平成30年6月21日(2018.6.21)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

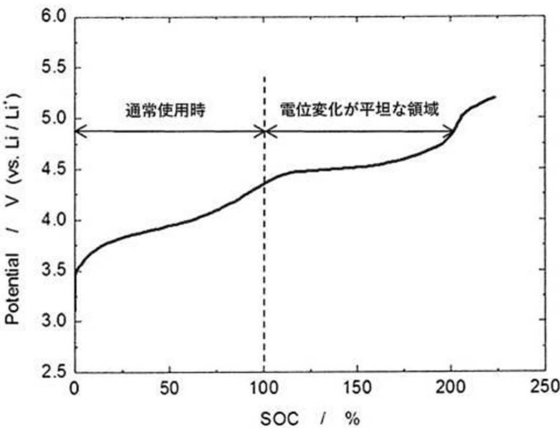
(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質、非水電解質二次電池用正極、非水電解質二次電池、非水電解質二次電池の製造方法、及び非水電解質二次電池の使用方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】比較的低い電圧で充電しても放電容量が大きく、より高いSOCに至るまで電池電圧の急上昇が観察されない非水電解質二次電池、その電池の製造方法、及びその電池の使用方法的提供。

【解決手段】以下の非水電解質二次電池用正極活物質を含有する非水電解質二次電池用正極を備える非水電解質二次電池を提供する。リチウム遷移金属複合酸化物を含有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、 α -NaFeO₂構造を有し、遷移金属(Me)に対するLiのモル比Li/Meが $1.05 \leq Li/Me < 1.4$ であり、遷移金属(Me)としてNi及びMn、又はNi、Co及びMnを含み、Meに対するMnのモル比Mn/Meが $0.4 \leq Mn/Me < 0.6$ であり、Meに対するNiのモル比Ni/Meが $0.2 \leq Ni/Me \leq 0.6$ である、非水電解質二次電池用正極活物質である。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム遷移金属複合酸化物を含有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、
前記リチウム遷移金属複合酸化物は、
 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有し、
遷移金属 (Me) に対する Li のモル比 Li/Me が $1.05 \leq \text{Li}/\text{Me} < 1.4$ であり、

遷移金属 (Me) として Ni 及び Mn、又は Ni、Co 及び Mn を含み、Me に対する Mn のモル比 Mn/Me が $0.4 \leq \text{Mn}/\text{Me} < 0.6$ であり、

Me に対する Ni のモル比 Ni/Me が $0.2 \leq \text{Ni}/\text{Me} \leq 0.6$ である、非水電解質二次電池用正極活物質。

10

【請求項 2】

前記モル比 Li/Me が $1.15 \leq \text{Li}/\text{Me}$ である請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

前記モル比 Mn/Me が $\text{Mn}/\text{Me} < 0.55$ である、請求項 1 又は 2 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記モル比 Ni/Me が $0.25 \leq \text{Ni}/\text{Me}$ である、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

20

【請求項 5】

前記モル比 Ni/Me が $\text{Ni}/\text{Me} < 0.6$ である、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 6】

Me に対する Co のモル比 Co/Me が $\text{Co}/\text{Me} \leq 0.35$ である、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の正極活物質を含有する、非水電解質二次電池用正極。

【請求項 8】

正極、負極及び非水電解質を備える非水電解質二次電池であって、
前記正極は、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の正極活物質を含有し、
前記正極活物質は、Cu K α 線を用いたエックス線回折図において、 20° 以上 22° 以下の範囲に回折ピークが観察される、非水電解質二次電池。

30

【請求項 9】

正極、負極及び非水電解質を備える非水電解質二次電池であって、
前記正極は、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の正極活物質を含有し、
前記正極に対して正極電位が $5.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ に至る充電を行ったとき、 $4.5\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上 $5.0\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以下の正極電位範囲内に、充電電気量に対して電位変化が比較的平坦な領域が観察される、非水電解質二次電池。

40

【請求項 10】

正極、負極及び非水電解質を備える非水電解質二次電池であって、
前記正極は、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の正極活物質を含有し、
前記正極に対して正極電位が $4.6\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ に至る充電を行ったときの dZ/dV 曲線 (但し、Z は、充電開始から $4.35\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 到達時の容量を基準とした各電位における容量比 (%) である。V は、正極の電位である。) において、 $4.35\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以上 $4.6\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 以下の電位範囲内における dZ/dV の値の最大値が 150 以上である、非水電解質二次電池。

【請求項 11】

50

満充電状態（SOC100%）における正極の最大到達電位が4.3V（vs. Li/Li⁺）を超え、4.5V（vs. Li/Li⁺）未満となる電池電圧で使用される、請求項8から10のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項12】

請求項7に記載の非水電解質二次電池用正極を用いて非水電解質二次電池を組み立てること、初期充放電を行うこと、を備え、前記初期充放電工程における正極の最大到達電位を4.3V（vs. Li/Li⁺）を超え、4.5V（vs. Li/Li⁺）未満とする、非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項13】

請求項8から11のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池の使用方法であって、満充電状態（SOC100%）における正極の最大到達電位が4.3V（vs. Li/Li⁺）を超え、4.5V（vs. Li/Li⁺）未満となる電池電圧で使用される、非水電解質二次電池の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池用正極活物質、その正極活物質を含有する非水電解質二次電池用正極、非水電解質二次電池、その正極を用いた非水電解質二次電池の製造方法、その非水電解質二次電池の使用方法に関する。

に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、リチウム二次電池に代表される非水電解質二次電池用の正極活物質として、 α -NaFeO₂型結晶構造を有する「LiMeO₂型」活物質（Meは遷移金属）が検討され、LiCoO₂を用いたリチウム二次電池が広く実用化されていた。しかし、LiCoO₂の放電容量は120から130mAh/g程度であった。前記Meとして、地球資源として豊富なMnを用いることが望まれてきた。しかし、MeとしてMnを含有させた「LiMeO₂型」活物質は、Me中のMnのモル比Mn/Meが0.5を超える場合には、充電をするとスピネル型へと構造変化が起こり、結晶構造が維持できないため、充放電サイクル性能が著しく劣るという問題があった。

【0003】

そこで、Me中のMnのモル比Mn/Meが0.5以下であり、充放電サイクル性能の点でも優れる「LiMeO₂型」活物質が種々提案され、一部実用化されている。例えば、リチウム遷移金属複合酸化物であるLiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂やLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂を含有する正極活物質は150から180mAh/gの放電容量を有する。

【0004】

一方、上記のようないわゆる「LiMeO₂型」活物質に対し、遷移金属（Me）の比率に対するリチウム（Li）の組成比率Li/Meが1より大きく、組成式Li_{1+α}Me_{1-α}O₂（α>0）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を含む、いわゆる「リチウム過剰型」活物質も知られている。上記のリチウム遷移金属複合酸化物を水酸化物前駆体から製造することも知られている（例えば、特許文献1から3参照）。

【0005】

特許文献1には、「 α -NaFeO₂型結晶構造を有し、組成式Li_{1+α}Me_{1-α}O₂（MeはCo、Ni及びMnを含む遷移金属、α>0）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物」（請求項1）について、「請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物の合成にあたる前駆体は、Co、Ni及びMnを含む遷移金属の水酸化物であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。」（請求項3）が記載されている。

また、「溶液中でCo、Ni及びMnを含有する化合物を共沈させて前駆体を製造する

工程における pH は限定されるものではないが、前記共沈前駆体を共沈水酸化物前駆体として作製しようとする場合には、10.514 とすることができ、タップ密度を大きくするためには、pH を制御することが好ましい。pH を 11.5 以下とすることにより、タップ密度を 1.00 g/cm^3 以上とすることができ、高率放電性能を向上させることができる。さらに、pH を 11.0 以下とすることにより、粒子成長速度を促進できるので、原料水溶液滴下終了後の攪拌継続時間を短縮できる。」（段落 [0032]）と記載されている。

そして、実施例に係る正極活物質を用いたリチウム二次電池の初期充放電工程について、「充電は、電流 0.1 C A、電圧 4.6 V の定電流定電圧充電」で行ったことが記載されている（段落 [0098]）。

10

【0006】

特許文献 2 には、「リチウム遷移金属複合酸化物を含む非水電解質電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物を構成する Li と遷移金属 (Me) のモル比 (Li/Me) が 1 より大きく、前記遷移金属 (Me) が Mn、Ni、及び Co を含み、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有し、空間群 $R\bar{3}m$ に帰属可能な X 線回折パターンを有し、Cu K α 線を用いた X 線回折測定によるミラー指数 h k l における (104) 面の回折ピークの半値幅 (FWHM (104)) が 0.21° 以上 0.55° 以下であり、前記 (104) 面の回折ピークの半値幅に対する (003) 面の回折ピークの半値幅の比 (FWHM (003)/FWHM (104)) が 0.72 以下であり、前記リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の窒素ガス吸着法を用いた吸着等温線から B J H 法で求めたピーク微分細孔容積が $0.33 \text{ mm}^3/(\text{g} \cdot \text{nm})$ 以下である、非水電解質二次電池用正極活物質。」（請求項 1）、「請求項 1～7 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、前記遷移金属の水酸化物前駆体とリチウム化合物とを 800°C 以上 940°C 以下の温度で焼成する、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。」（請求項 8）が記載されている。

20

また、特許文献 1 の段落 [0032] と同様、水酸化物前駆体を製造する工程における pH は、10.5 から 14 とすることができ、タップ密度を大きくするためには、pH を制御することが好ましい旨が記載されている（段落 [0031]）。

そして、実施例に係る正極活物質を用いて作製されたリチウム二次電池の初期充放電工程を、「充電は、電流 0.1 C m A、電圧 4.6 V の定電流定電圧充電」として行ったことが記載されている（段落 [0093]）。

30

【0007】

特許文献 3 には、「 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物の固溶体を含むリチウム二次電池用活物質であって、前記固溶体が含有する Li, Co, Ni 及び Mn の組成比が、 $\text{Li}_{1+(1/3)x}\text{Co}_{1-x-y}\text{Ni}_{(1/2)y}\text{Mn}_{(2/3)x+(1/2)y}$ ($x+y \leq 1, 0 \leq y, 1-x-y=z$) を満たし、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2(x) - \text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2(y) - \text{LiCoO}_2(z)]$ 系三角相図において、(x, y, z) が、点 A (0.45, 0.55, 0)、点 B (0.63, 0.37, 0)、点 C (0.7, 0.25, 0.05)、点 D (0.67, 0.18, 0.15)、点 E (0.75, 0, 0.25)、点 F (0.55, 0, 0.45)、及び点 G (0.45, 0.2, 0.35) を頂点とする七角形 A B C D E F G の線上又は内部に存在する範囲の値で表され、かつ、X 線回折測定による (003) 面と (104) 面の回折ピークの強度比が、充放電前において $I(003)/I(104) \geq 1.56$ であり、放電末状態において $I(003)/I(104) > 1$ であることを特徴とするリチウム二次電池用活物質。」（請求項 1）、「4.3 V (vs. Li/Li⁺) を超え 4.8 V 以下 (vs. Li/Li⁺) の正極電位範囲に充電電気量に対して出現する電位変化が比較的平坦な領域に少なくとも至る初期充電を行う工程を経た場合に、4.3 V (vs. Li/Li⁺) 以下の電位領域において放電可能な電気量が 180 mAh/g 以上となることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用活物質。」（請求項 2）が記載されている。

40

50

そして、実施例には、 $\text{pH} 11.5$ に調整して得た共沈水酸化物前駆体の結晶相が「 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 型の単相」であることが記載されている（段落〔0099〕から〔0100〕）。

また、実施例に係る正極活物質を用いて作製されたリチウム二次電池の初期充放電工程について、「充電は、電流 0.1ItA 、電圧 4.5V の定電流定電圧充電」で行ったことが記載されている（段落〔0114〕）。

〔0008〕

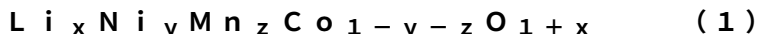
また、特許文献4には、「正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水溶媒を含む非水電解液とを備える非水電解液二次電池において、前記正極活物質が、一般式
(1) $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （ここで、 x 、 y 及び z は、 $0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 及び $x + y + z = 1$ を満たし、 M は1種類以上の金属元素で少なくとも Ni 又は Co を含む）で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を含み、前記非水溶媒が、2個以上のフッ素原子がカーボネート環に直接結合したフッ素化環状カーボネートを含むことを特徴とする非水電解液二次電池。」（請求項1）が記載されている。

〔0009〕

そして、前記の二次電池の実施例1として、正極活物質が「 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 」であり、負極がシリコンと炭素を含み、非水電解質が「4,5-ジフルオロエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを2:8の体積比で混合した非水溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットルとなるように溶解させ」たものであり、初期充放電を「 0.5It の定電流で電池電圧が 4.45V となるまで充電し、さらに 4.45V の定電圧で電流値が 0.05It となるまで定電圧充電させた。尚、このときの正極の電位は金属リチウム基準で 4.60V であった。その後、 0.5It の定電流で電池電圧 1.50V になるまで放電させ」で行ったことが記載されている（段落〔0041〕から〔0049〕）。

〔0010〕

また、特許文献5には、「下記一般式(1)：



（式中、 x は $1.02 \leq x \leq 1.25$ 、 y は $0.30 \leq y \leq 0.40$ 、 z は $0.30 \leq z \leq 0.40$ を示す。）で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物に、 Mg 、 Al 、 Ti 、 Cu 及び Zr から選ばれる1種または2種以上の金属原子(Me)を0.1モル%以上5モル%未満含有させたリチウム複合酸化物であって、粒子表面に存在する Li_2CO_3 量が0.05~0.20重量%であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。」（請求項1）が記載されている。

また、「前記リチウム複合酸化物は、タップ密度が 1.5g/ml 以上である。この理由は、該リチウム複合酸化物のタップ密度が 1.5g/ml より小さくなると、電極密度が低下し、リチウム二次電池の放電容量が低下する傾向があるからである。特に、該リチウム複合酸化物のタップ密度が $1.7 \sim 2.8\text{g/ml}$ の範囲にあると、特にリチウム二次電池の放電容量が高くなる観点から好ましい。」（段落〔0021〕）と記載されている。

そして、実施例には、「複合水酸化物中の $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$ のモル比 $=0.334:0.333:0.333$ 」の複合水酸化物試料A及びBを、炭酸リチウム、 Me の化合物と混合し、 900°C で焼成し、 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}+\text{Me})$ が 1.17 から 1.19 のリチウム複合酸化物試料を得たことが記載されている（段落〔0067〕から〔0073〕、〔0084〕表3）。

〔0011〕

特許文献6には、「プレス密度が $3.3 \sim 4.5\text{g/cm}^3$ であり、体積基準の粒度分布において、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が $10 \sim 70$ 体積%であるリチウム-ニッケル-マンガン-コバルト複合酸化物。」（請求項1）、「下記化学式で示される組成であり、 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{MeO}_2$ （但し、 M は Ni 、 Mn 、 Co 及び Li 以外の金属

10

20

30

40

50

$$a + b + c + d + e = 1$$

$$0 < a \leq 0.2$$

$$0.2 \leq b / (b + c + d) \leq 0.4$$

$$0.2 \leq c / (b + c + d) \leq 0.4$$

$$0 < d / (b + c + d) \leq 0.4$$

$$0 \leq e \leq 0.1$$

なおかつBET比表面積が $0.05 \sim 1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ である請求項1及び請求項2に記載のリチウム－ニッケル－マンガン－コバルト複合酸化物。」（請求項3）が記載されている。

そして、実施例には、組成が $\text{Li}_{1.04}[\text{Ni}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Co}_{0.32}]\text{O}_2$ であり、 $2 \text{ t} / \text{cm}^2$ の圧力で加圧した場合のプレス密度が $3.56 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、 $3.43 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、 $3.52 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、 $3.47 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、 $3.31 \text{ g} / \text{cm}^3$ である複合酸化物が記載されている（段落[0075]、[0082]、[0086]、[0090]、[0094]）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2014-029828号公報

【特許文献2】国際公開2016/190419

【特許文献3】特許第4877660号公報

【特許文献4】特開2012-104335号公報

【特許文献5】特開2011-113792号公報

【特許文献6】特開2008-013405号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

非水電解質二次電池には、誤って過充電がされた場合においても安全性が確保されることが規格（例えば自動車用電池に対して「GB/T（中国勸奨国家標準）」）によって定められている。安全性が向上したことを評価する方法としては、充電制御回路が壊れた場合を想定し、満充電状態（SOC100%）を超えてさらに電流を強制的に印加したときに、電池電圧の急上昇が観察されたSOCを記録する方法がある。より高いSOCに至るまで、電池電圧の急上昇が観察されない場合、安全性が向上したと評価される。ここで、SOCとはState Of Chargeの略で、電池の充電状態をそのときの残存容量と満充電時の容量との比率で表したものであり、満充電状態を「SOC100%」と表記する。

【0014】

リチウム過剰型活物質を含む正極は、図1に示すように、電位が $5.0 \text{ V} (\text{vs. Li} / \text{Li}^+)$ に至る初期充電を行うと、 $4.5 \text{ V} (\text{vs. Li} / \text{Li}^+)$ 以上 $5.0 \text{ V} (\text{vs. Li} / \text{Li}^+)$ 以下の正極電位範囲内に、充電電気量に対する電位変化が比較的平坦な領域が観察される。この電位変化が平坦な領域（容量帯）は、この電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電過程を一度でも行った正極では、その後 $5.0 \text{ V} (\text{vs. Li} / \text{Li}^+)$ に至る充電を行っても、再び電位変化が平坦な領域が観察されることはない。従来のリチウム過剰型活物質を含む正極を備えた非水電解質電池（例えば特許文献1から3参照）は、初期充電時に上記電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電を行って製造されることを前提とし、かかる初期充電を行って製造されることにより、 $4.3 \text{ V} (\text{vs. Li} / \text{Li}^+)$ 以下の電位領域において高い放電容量が得られるものである。

【0015】

これに対して、本発明では、上記電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電過程を一度も経ないで製造され、且つ、上記電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電を行わずに使用されることを前提としている。リチウム過剰型活物質を含む正極を備える非水電解

10

20

30

40

50

質電池をこのように製造し、且つ、使用することによって、誤って過充電がされた場合に初めて、上記容量帯が現れるので、満充電状態（SOC100%）を超えてさらに電流を強制的に印加したときに、より高いSOCに至るまで、電池電圧の急上昇が観察されない電池を提供できる。

【0016】

しかし、リチウム過剰型活物質を含む正極を上記電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電過程を一度も経ないで製造し、且つ、上記電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電を行わずに使用すると、従来のリチウム過剰型活物質では、比較例1-1、比較例1-2に示すように、放電容量が小さいという問題があった。

【0017】

特許文献1～4においては、リチウム過剰型活物質を含む正極に、初期充放電時の充電を上記電位変化が平坦な領域が終了するまで行っている。

特許文献5, 6には、 $1 < \text{Li} / \text{Me}$ （遷移金属）のリチウム遷移金属複合酸化物を含有する活物質が記載されているが、具体的に記載されているリチウム遷移金属複合酸化物は、Ni:Co:Mnの比が1:1:1であり、Mnの含有量が少ないから、電位変化が平坦な領域が観察される正極活物質ではない。

【0018】

本発明は、比較的低い電圧で充電しても放電容量が大きく、より高いSOCに至るまで電池電圧の急上昇が観察されない非水電解質二次電池用正極活物質、非水電解質二次電池、その電池の製造方法、及びその電池の使用方法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】

【0019】

上記の課題を解決するための本発明の一側面は、リチウム遷移金属複合酸化物を含有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有し、遷移金属（Me）に対するLiのモル比 Li / Me が $1.05 \leq \text{Li} / \text{Me} < 1.4$ であり、遷移金属（Me）としてNi及びMn、又はNi、Co及びMnを含み、Meに対するMnのモル比 Mn / Me が $0.4 \leq \text{Mn} / \text{Me} < 0.6$ であり、Meに対するNiのモル比 Ni / Me が $0.2 \leq \text{Ni} / \text{Me} \leq 0.6$ である、非水電解質二次電池用正極活物質である。

【0020】

本発明の他の一側面は、前記一側面に係る正極活物質を含有する、非水電解質二次電池用正極である。

【0021】

本発明のさらに他の一側面は、正極、負極及び非水電解質を備える非水電解質二次電池であって、前記正極は、前記一側面に係る正極活物質を含有し、前記正極活物質は、CuK α 線を用いたエックス線回折図において、 20° 以上 22° 以下の範囲に回折ピークが観察される、非水電解質二次電池である。

【0022】

本発明のさらに他の一側面は、正極、負極及び非水電解質を備える非水電解質二次電池であって、前記正極は、前記一側面に係る正極活物質を含有し、前記正極に対して正極電位が $5.0\text{ V (vs. Li / Li}^+)$ に至る充電を行ったとき、 $4.5\text{ V (vs. Li / Li}^+)$ 以上 $5.0\text{ V (vs. Li / Li}^+)$ 以下の正極電位範囲内に、充電電氣量に対して電位変化が比較的平坦な領域が観察される、非水電解質二次電池である。

【0023】

本発明のさらに他の一側面は、正極、負極及び非水電解質を備える非水電解質二次電池であって、前記正極は、前記一側面に係る正極活物質を含有し、前記正極に対して正極電位が $4.6\text{ V (vs. Li / Li}^+)$ に至る充電を行ったときの dZ / dV 曲線（但し、Zは、充電開始から $4.35\text{ V (vs. Li / Li}^+)$ 到達時の容量を基準とした各電位における容量比（%）である。Vは、正極の電位である。）において、 $4.35\text{ V (vs. Li / Li}^+)$ 以上 $4.6\text{ V (vs. Li / Li}^+)$ 以下の電位範囲内における $dZ /$

10

20

30

40

50

d V の値の最大値が 150 以上である、非水電解質二次電池である。

【0024】

本発明のさらに他の一側面は、前記非水電解質二次電池用正極を用いて非水電解質二次電池を組み立てること、初期充放電を行うこと、を備え、前記初期充放電工程における正極の最大到達電位を 4.3 V (vs. Li/Li⁺) を超え、4.5 V (vs. Li/Li⁺) 未満とする、非水電解質二次電池の製造方法である。

【0025】

換言すれば、前記本発明のさらに他の一側面において、「非水電解質二次電池」は、上記の初期充放電工程を行い、工場内で出荷可能な状態にまで完成された電池をいう。工場内では、必要に応じ、複数回の充放電が行われてもよい。

10

【0026】

本発明のさらに他の一側面は、前記非水電解質二次電池の使用方法であって、満充電状態 (SOC 100%) における正極の最大到達電位が 4.3 V (vs. Li/Li⁺) を超え、4.5 V (vs. Li/Li⁺) 未満となる電池電圧で使用される、非水電解質二次電池の使用方法である。

【発明の効果】

【0027】

本発明により、比較的低い電圧で充電しても放電容量が大きく、より高い SOC に至るまで電池電圧の急上昇が観察されない非水電解質二次電池用正極活物質、非水電解質二次電池、その電池の製造方法、及びその電池の使用方法を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】リチウム過剰型活物質を用いた正極の典型的な充電カーブ、並びに、本発明が前提とする製造時及び使用時の充電深度 (SOC%)、及び電位変化が平坦な領域を示す概念図

【図2】本発明の実施形態に係る電池及び従来例に係る電池が備える正極活物質のエクス線回折図

【図3】「LiMeO₂型」及び「リチウム過剰型」活物質を 4.6 V (vs. Li/Li⁺) まで初回充電した場合に観察される充電電気量に対する電位変化を示す図

【図4】本発明の実施形態に係る非水電解質二次電池における「充電電気量に対して電位変化が比較的平坦な領域」を説明する図

30

【図5】プレス密度測定装置の概念図

【図6】水酸化物前駆体のエクス線回折図

【図7】本発明に係る非水電解質二次電池の一実施形態を示す外観斜視図

【図8】本発明に係る非水電解質二次電池を複数個備えた蓄電装置を示す概略図

【発明を実施するための形態】

【0029】

本発明者は、リチウム遷移金属複合酸化物の製造に用いる遷移金属水酸化物前駆体の結晶構造、リチウム遷移金属複合酸化物の組成及び結晶性について種々検討した結果、電位変化が平坦な領域における充電電気量が大きく、かつ、電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電過程を一度も経ないで製造し、且つ、電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電を行わずに使用した場合でも、放電容量が大きな活物質が得られる条件があることを知見した。以下、詳述する。

40

【0030】

<非水電解質二次電池用正極活物質>

上記の知見に基づく本発明の一実施形態は、リチウム遷移金属複合酸化物を含有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、 α -NaFeO₂構造を有し、遷移金属 (Me) に対する Li のモル比 Li/Me が $1.05 \leq Li/Me < 1.4$ であり、遷移金属 (Me) として Ni 及び Mn、又は Ni、Co 及び Mn を含み、Me に対する Mn のモル比 Mn/Me が $0.4 \leq Mn/Me < 0.6$ であり、

50

Me に対する Ni のモル比 Ni / Me が $0.2 \leq Ni / Me \leq 0.6$ である。

前記モル比 Li / Me が $1.15 \leq Li / Me$ であってもよい。

前記モル比 Mn / Me が $Mn / Me < 0.55$ であってもよい。

前記モル比 Ni / Me が $0.25 \leq Ni / Me$ であってもよい。

前記モル比 Ni / Me が $Ni / Me < 0.6$ であってもよい。

Me に対する Co のモル比 Co / Me が $Co / Me \leq 0.35$ であってもよい。

【0031】

＜リチウム遷移金属複合酸化物の組成＞

本発明の一実施形態において、組成式 $Li_{1+\alpha}Me_{1-\alpha}O_2$ ($\alpha > 0$) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物は、 $(1+\alpha) / (1-\alpha)$ で表される遷移金属元素 Me に対する Li のモル比 Li / Me が、1 より大きい、いわゆる「リチウム過剰型」である。

前記 Li / Me は、1.05 以上が好ましく、1.10 以上がより好ましい。また、1.40 未満が好ましく、1.30 以下がより好ましい。この範囲であると、正極活物質の放電容量が向上する。また、上記モル比 Li / Me は、電位変化が平坦な領域における充電電気をより大きくできる点で、1.15 以上がより好ましく、1.20 以上がさらに好ましい。

【0032】

遷移金属元素 Me に対する Mn のモル比 Mn / Me は 0.4 以上 0.6 未満である。0.4 以上であることにより、電位変化が平坦な領域における充電電気を大きくすることができ、0.6 未満であることにより、電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電過程を一度も経ないで製造し、且つ、電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電を行わずに使用した場合の放電容量が大きい正極活物質とすることができる。上記 Mn / Me は、0.55 以下が好ましく、0.55 未満がより好ましく、0.53 以下がさらに好ましく、0.50 以下が最も好ましい。

【0033】

リチウム遷移金属複合酸化物に含有される Co は、初期効率を向上させる効果があるが、希少資源であることからコスト高である。したがって、遷移金属元素 Me に対する Co のモル比 Co / Me は 0.35 以下とすることが好ましく、0.20 以下がより好ましく、0.13 以下がさらに好ましく、0 でもよい。

【0034】

遷移金属元素 Me に対する Ni のモル比 Ni / Me は 0.20 を超え 0.60 以下である。上記 Ni / Me は、0.25 以上が好ましい。また、0.60 未満が好ましく、0.55 以下がより好ましい。この範囲であると、充放電における分極が小さくなることによって、電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電を行わずに使用した場合の放電容量が大きくなる。

【0035】

上記のような組成のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質に用いることによって、電位変化が平坦な領域の充電電気が大きく、電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電過程を一度も経ないで製造し、且つ、電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電を行わずに使用した場合の放電容量が大きい非水電解質二次電池を得ることができる。

【0036】

＜リチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造及び結晶性＞

本発明の一実施形態に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、 $\alpha - NaFeO_2$ 構造を有している。合成後（充放電を行う前）の上記リチウム遷移金属複合酸化物は、空間群 $P3_112$ あるいは $R3-m$ に帰属される。このうち、空間群 $P3_112$ に帰属されるものには、CuK α 管球を用いたエックス線回折図上、 $2\theta = 20^\circ$ 以上 22° 以下の範囲に超格子ピーク ($Li [Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ 型の単斜晶に見られるピーク) が観察される。ところが、一度でも 4.5 V (vs. Li / Li^+) 以上に至る電位まで充電及び放電を行うと、結晶中の Li の脱離にともなって結晶の対称性が変化することにより、上記超格子ピークが消滅して、上記リチウム遷移金属複合酸化物は空間群 $R3-m$ に帰属さ

10

20

30

40

50

れるようになる。

ここで、 $P3_112$ は、 $R3-m$ における $3a$ 、 $3b$ 、 $6c$ サイトの原子位置を細分化した結晶構造モデルであり、 $R3-m$ における原子配置に秩序性が認められるときに該 $P3_112$ モデルが採用される。なお、「 $R3-m$ 」は本来「 $R3m$ 」の「 3 」の上にバー「 $-$ 」を施して表記する。

【0037】

リチウム遷移金属複合酸化物は、エックス線回折パターンを元に空間群 $R3-m$ を結晶構造モデルに用いたときに、 (104) 面に帰属される回折ピークの半値幅、即ち、 $FWHM(104)$ の値が 0.2° 以上 0.6° 以下であることが好ましい。前記 $FWHM(104)$ は、全方位からの結晶化度の指標である。小さすぎると、結晶化が進みすぎて結晶子が大きくなり、 Li イオンの拡散が十分に行われなため、放電容量が減少する。大きすぎると、結晶化度が低いから、 Li イオンの輸送効率が低下し、やはり放電容量が減少する。 $FWHM(104)$ の値が上記の範囲にあると、放電容量を大きくすることが可能となるので、好ましい。

なお、 $2\theta = 44.1^\circ \pm 1^\circ$ の回折ピークは、空間群 $P3_112$ では (114) 面、空間群 $R3-m$ では (104) 面に指数付けされる。従って、空間群 $P3_112$ に帰属されるものについては、本明細書において (104) と記載された部分は (114) と読み替えるものとする。

【0038】

<エックス線回折測定>

本明細書において、リチウム遷移金属複合酸化物の回折ピーク、半値幅の測定は、エックス線回折装置（*Rigaku*社製、型名：*MiniFlex II*）を用いて行う。具体的には、次の条件及び手順に沿って行う。

エックス線源は $CuK\alpha$ 、加速電圧及び電流はそれぞれ $30kV$ 及び $15mA$ とする。サンプリング幅は $0.01deg$ 、走査時間は $15min$ （スキャンスピードは 5.0 ）、発散スリット幅は $0.625deg$ 、受光スリットは開放、散乱スリット幅は $8.0mm$ とする。得られたエックス線回折データについて、 $CuK\alpha_2$ に由来するピークを除去せず、前記エックス線回折装置の付属ソフトである「*PDXL*」を用いて、空間群 $R3-m$ では (104) 面に指数付けされる、エックス線回折図上 $2\theta = 44 \pm 1^\circ$ に存在する回折ピークについての半値幅 $FWHM(104)$ を計算する。

【0039】

<非水電解質二次電池用正極、及び非水電解質二次電池>

本発明の他の一実施形態は、前記一実施形態に係る正極活物質を含有する、非水電解質二次電池用正極である。

本発明のさらに他の一実施形態は、正極、負極及び非水電解質を備える非水電解質二次電池であって、前記正極は、前記一実施形態に係る正極活物質を含有し、前記正極活物質は、 $CuK\alpha$ 線を用いたエックス線回折図において、 20° 以上 22° 以下の範囲に回折ピークが観察される、非水電解質二次電池である。

【0040】

<回折ピークの確認>

本実施形態に係る非水電解質二次電池に用いる正極活物質や、本実施形態に係る非水電解質二次電池が備える正極に含まれる正極活物質に対するエックス線回折測定、及び、 $CuK\alpha$ 線を用いたエックス線回折図において、 20° 以上 22° 以下の範囲に回折ピークが観察されることの確認は、後述する手順及び条件により、行う。ここで、「観察される」とは、回折角 17° 以上 19° 以下の範囲内の強度の最大値と最小値との差分（ I_{18} ）に対する回折角 20° 以上 22° 以下の範囲内の強度の最大値と最小値との差分（ I_{21} ）の比、すなわち「 I_{21}/I_{18} 」の値が 0.001 以上 0.1 以下の範囲であることをさす。

【0041】

図2の下段は、後述する実施例1に係る非水電解質二次電池に係り、充電上限電位を4

10

20

30

40

50

．25 V (vs. Li/Li⁺)、放電下限電位を2.0 V (vs. Li/Li⁺)として充放電をおこなった後の完全放電状態における正極について、後述する手順で測定したエックス線回折図の20°以上22°以下を含む範囲を示している。ここでは、20°以上22°以下の範囲に回折ピークが観察されている。

これに対して、図2の上段は、同じ実施例1に係る非水電解質二次電池の正極に対して、充電上限電位を4.6 V (vs. Li/Li⁺)、放電下限電位を2.0 V (vs. Li/Li⁺)として充放電をおこなった後の完全放電状態における正極について、上記の手順で測定したエックス線回折図の20°以上22°以下を含む範囲を示している。ここでは、20°以上22°以下の範囲の回折ピークは消失している。

また、同じ実施例1に係る非水電解質二次電池の正極に対して、充電上限電位を4.6 V (vs. Li/Li⁺)、放電下限電位を2.0 V (vs. Li/Li⁺)として、初回の充放電を行ったのち、充電上限電位4.25 V (vs. Li/Li⁺)、放電下限電位を2.0 V (vs. Li/Li⁺)として、2回目の充放電を行った後の完全放電状態における正極について、上記の手順で測定したところ、図2の上段と同様のエックス線回折図が得られた。すなわち、20°以上22°以下の範囲の回折ピークが再び現れることはなく、上記のとおり、一度でも4.5 V (vs. Li/Li⁺)以上の電位まで充電を行うと、20°以上22°以下の範囲のピークは消失する。

本実施形態に係る電池は、上記の手順による充放電後のエックス線回折測定においても、正極活物質のエックス線回折図に20°以上22°以下の範囲の回折ピークが観察されることから、本実施形態に係る電池は、初回充放電を含めて、4.5 V (vs. Li/Li⁺)未満の電位で使用された電池であることがわかる。

【0042】

本発明のさらに他の一実施形態は、正極、負極及び非水電解質を備える非水電解質二次電池であって、前記正極は、前記一実施形態に係る正極活物質を含有し、前記正極に対して正極電位が5.0 V (vs. Li/Li⁺)に至る充電を行ったとき、4.5 V (vs. Li/Li⁺)以上5.0 V (vs. Li/Li⁺)以下の正極電位範囲内に、充電電気量に対して電位変化が比較的平坦な領域（以下、「電位変化が平坦な領域」ともいう。）が観察される、非水電解質二次電池である。

【0043】

本発明のさらに他の一実施形態は、正極、負極及び非水電解質を備える非水電解質二次電池であって、前記正極は、前記一実施形態に係る正極活物質を含有し、前記正極に対して正極電位が4.6 V (vs. Li/Li⁺)に至る充電を行ったときのdZ/dV曲線（但し、Zは、充電開始から4.35 V (vs. Li/Li⁺)到達時の容量を基準とした各電位における容量比(%)である。Vは、正極の電位である。）において、4.35 V (vs. Li/Li⁺)以上4.6 V (vs. Li/Li⁺)以下の電位範囲内におけるdZ/dVの値の最大値が150以上である、非水電解質二次電池である。

上記の本発明のさらに他の一実施形態に係る非水電解質二次電池は、それぞれ、満充電状態(SOC100%)における正極の最大到達電位が4.3 V (vs. Li/Li⁺)を超え、4.5 V (vs. Li/Li⁺)未満となる電池電圧で使用されることが好ましい。

【0044】

図3を用いて、本発明の作用機構の原理を説明する。図3における実線は、本実施形態に係るリチウム遷移金属複合酸化物（リチウム過剰型と表記）を正極活物質として用いた正極と、Li金属を用いた負極とを備えた非水電解質二次電池を組立て、充電上限電位を4.6 V (vs. Li/Li⁺)として初回の充電を行ったときの正極の電位変化を示している。破線は、市販のLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (LiMeO₂型と表記)を正極活物質として用いた正極を備えることを除いては同様の構成とした電池に、実線と同様の初回充電を行った場合の電位変化を示している。Li過剰型活物質では4.45 V (vs. Li/Li⁺)以上4.6 V (vs. Li/Li⁺)以下の電位領域で、電位変化が平坦な領域が観察される。一方で、LiMeO₂型活物質では4.45 V (vs

・ Li / Li^+) 以上 4.6 V ($\text{vs. Li} / \text{Li}^+$) 以下の電位領域において、電位変化が平坦な領域が観察されない。

なお、平坦な領域が観察される電位や充放電時の容量は、リチウム過剰型正極でも、組成等の物性によって若干異なるため、この図は一例に過ぎない。

【0045】

本実施形態に係る非水電解質二次電池は、 5.0 V ($\text{vs. Li} / \text{Li}^+$) に至る充電を行ったとき、電位変化が平坦な領域が観察される「リチウム過剰型」活物質を正極に用いるが、初期充放電工程において、上記平坦な領域が観察される充電過程が終了するまでの充電が行われることなく電池が完成される。初期充放電工程における正極の最大到達電位を 4.5 V ($\text{vs. Li} / \text{Li}^+$) 未満とすることが好ましい。さらに、本実施形態に係る非水電解質二次電池は、上記平坦な領域が観察される充電過程が終了するまでの充電が行われることがない充電条件下で使用される。したがって、本実施形態に係る非水電解質二次電池は、製造段階から使用時に至るまで、上記平坦な領域が観察される充電過程が終了するまでの充電が一度もされていないから、過充電された場合、 4.5 V ($\text{vs. Li} / \text{Li}^+$) 以上 5.0 V ($\text{vs. Li} / \text{Li}^+$) 以下の正極電位範囲内に、充電電氣量に対して電位変化が平坦な領域が観察される。

本実施形態に係る非水電解質二次電池は、上記で説明した挙動を利用することによって、通常使用時の満充電状態である $\text{SOC} 100\%$ を超えて過充電されても、より高い SOC に至るまで電極電位の急上昇を抑制することができる。

【0046】

<電位変化が平坦な領域の確認方法>

ここで、「電位変化が平坦な領域」が観察されることの確認は、以下の手順による。解体して取り出した正極を作用極、 Li 金属を対極とした試験電池を作製し、前記試験電池を正極合剤 1 g あたり 10 mA の電流値で 2.0 V ($\text{vs. Li} / \text{Li}^+$) まで放電したのち、 30 min の休止を行う。その後正極合剤 1 g あたり 10 mA の電流値で 5.0 V ($\text{vs. Li} / \text{Li}^+$) まで定電流充電を行う。ここで、充電開始から 4.45 V ($\text{vs. Li} / \text{Li}^+$) 到達時の容量 X (mAh) に対する、各電位における容量 Y (mAh) との比を Z ($= Y / X * 100 (\%)$) とする。横軸に電位、縦軸に分母を電位変化の差分、分子を容量比変化の差分とした dZ / dV をとり、 dZ / dV 曲線を得る。

図4の実線は、リチウム過剰型活物質を正極活物質として用いた正極と Li 金属を用いた負極とを備えた非水電解質二次電池を組み立て、初回の充電を 4.5 V ($\text{vs. Li} / \text{Li}^+$) 未満とした電池について、 4.6 V ($\text{vs. Li} / \text{Li}^+$) に至る充電を行ったときの dZ / dV 曲線の一例である。 dZ / dV 曲線は計算式からも分かるように、容量比変化に対し、電位変化が小さいときは dZ / dV の値が大きくなり、容量比変化に対し、電位変化が大きいときは dZ / dV の値が小さくなる。リチウム過剰型活物質の 4.5 V ($\text{vs. Li} / \text{Li}^+$) を超えた電位領域での充電過程では、電位変化が平坦な領域が見え始めたところで、 dZ / dV の値は大きくなる。その後、電位変化が平坦な領域が終了し、電位が再び上昇し始めた場合は、 dZ / dV の値は小さくなる。すなわち、 dZ / dV 曲線において、ピークが観察される。ここで、 4.5 V ($\text{vs. Li} / \text{Li}^+$) から 5.0 V ($\text{vs. Li} / \text{Li}^+$) の範囲における dZ / dV の値の最大値が 150 以上を示す場合、充電電氣量に対して電位変化が平坦な領域が観察されると判断する。一方、破線は、市販の LiMeO_2 を正極活物質として用いた正極を備えることを除いては同様の構成とした電池の dZ / dV 曲線である。電位変化が平坦な領域が観察されないことに対応して、リチウム過剰型に見られたようなピークは観察されない。なお、本明細書において、通常使用時とは、当該非水電解質二次電池について推奨され、又は指定される充放電条件を採用して当該非水電解質二次電池を使用する場合であり、当該非水電解質二次電池のための充電器が用意されている場合は、その充電器を適用して当該非水電解質二次電池を使用する場合をいう。

【0047】

<リチウム遷移金属複合酸化物のプレス密度>

第一の実施形態に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、さらに、 40 MPa の圧力でプレスした際の密度（以下、「プレス密度」という。）が 2.7 g/cm^3 以上であることが好ましい。

プレス密度が 2.7 g/cm^3 以上であり、上記の組成を満たすことにより、電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電過程を一度も経ないで製造し、且つ、電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電を行わずに使用した場合の放電容量を大きくすることができるので好ましい。

なお、後述の比較例2-5に示すように、 Li/Me が1.1でも、 Mn/Me が0.4より小さい場合、及び比較例2-4に示すように、 Li/Me が1.0である場合は、比較的低い電位範囲の放電容量は大きいものの、電位変化が平坦な領域が観察されない。

10

【0048】

本明細書において、プレス密度の測定条件は次のとおりである。

測定は室温 20°C 以上 25°C 以下の空気中にて行う。プレス密度の測定に用いた装置の概念図を図5に示す。一对の測定プローブ1A、1Bを準備する。測定プローブ1A、1Bは、直径 8.0 mm （ $\pm 0.05\text{ mm}$ ）のステンレス鋼（SUS304）製の円柱の一端を平面加工した測定面2A、2Bを有し、他端をステンレス鋼製の台座3A、3B（面積が 10 cm^2 以上）に前記円柱を垂直に固定したものである。アクリル製の円柱の中心部に、前記ステンレス鋼製円柱が重力によって空気中で自然にゆっくりと下降しうるように内径を調整し研磨加工された貫通孔7を設けた側体6を準備する。側体6の上面及び下面は平滑に研磨加工されている。

20

一方の前記測定プローブ1Aを測定面2Aが上方を向くように水平な机上に設置し、上方から前記側体6を被せるようにして側体6の貫通孔7に前記測定プローブ1Aの円柱部を挿入する。もう一方の測定プローブ1Bを測定面2Bを下にして前記貫通孔7の上方から挿入し、前記測定面2A、2B間の距離をゼロの状態とする。このとき、ノギスを用いて測定プローブ1Bの台座3Bと測定プローブ1Aの台座3Aとの距離を測定しておく。

【0049】

次に、測定プローブ1Bを引き抜き、貫通孔7の上部から薬さじで 0.3 g の被測定試料の粉体を投入し、再度、測定プローブ1Bを測定面2Bを下にして前記貫通孔7の上方から挿入する。冶具への接触部の面積が（本図では、3A面への接触面積） 10 cm^2 で、圧力計の付いた手動式の油圧プレス機を用いて前記測定プローブ1Bの上方から、プレス機の圧力目盛りが、活物質へ印加される圧力が 40 MPa と計算される数値に達するまで加圧する。なお、前記目盛りが前記数値に達した後、前記目盛りが示す値が減じても追加の加圧は行わない。その後、この状態で、再び、ノギスを用いて測定プローブ1Bの台座3Bと測定プローブ1Aの台座3Aとの距離を測定する。被測定試料投入前の距離との差（ cm ）と、貫通孔の面積（ 0.50 cm^2 ）と被測定試料の投入量（ 0.3 g ）から、加圧された状態の被測定試料の密度を算出し、これをプレス密度（ g/cm^3 ）とする。なお、活物質へかかる圧力は、冶具への接触部の面積と、測定面の面積（粉体への接触面積）の関係から計算される。

30

【0050】

なお、リチウム遷移金属複合酸化物のタップ密度は、本実施形態の効果との相関が必ずしも認められないが、大きなプレス密度を得るためには、タップ密度がある程度大きいことが好ましい。この観点から、上記タップ密度は、 1.5 g/cm^3 以上が好ましく、 1.6 g/cm^3 以上がより好ましく、 1.7 g/cm^3 以上がさらに好ましい。

40

【0051】

本明細書におけるタップ密度の測定は、以下の手順で行う。

10^{-2} dm^3 のメスシリンダーに被測定試料の粉体を $2\text{ g} \pm 0.2\text{ g}$ 投入し、REIELECTRIC CO. LTD. 社製のタッピング装置を用いて、300回カウント後の被測定試料の体積を投入した質量で除した値を採用する。

【0052】

以上の各種測定に供する試料の調製は、以下のとおりで行う。

50

正極作製前のリチウム遷移金属複合酸化物粉末（充放電前粉末）であれば、そのまま測定に供する。電池を解体して取り出した電極から試料を採取する場合には、電池を解体する前に、当該電池の公称容量（A h）の10分の1となる電流値（A）で、通常使用時として指定される電圧の下限となる電池電圧に至るまで定電流放電を行い、完全放電状態とする。解体した結果、金属リチウム電極を負極に用いた電池であれば、以下に述べる追加作業は行わず、正極板から採取した正極合剤を測定対象とする。金属リチウム電極を負極に用いた電池でない場合は、正極電位を正確に制御するため、電池を解体して正極板を取り出した後に、金属リチウム電極を対極とした電池を組立て、正極合剤1 gあたり10 mAの電流値で、電圧が2.0 V（正極の電位が2.0 V（v s. Li / Li⁺））となるまで定電流放電を行い、完全放電状態に調整した後、再解体する。取り出した正極板は、ジメチルカーボネートを用いて電極に付着した非水電解質を十分に洗浄し室温にて一昼夜の乾燥後、集電体上の合剤を採取する。上記の電池の解体から再解体までの作業、及び正極板の洗浄、乾燥作業は、露点-60℃以下のアルゴン雰囲気中で行う。

10

エックス線回折測定に供する試料は、採取した合剤を瑪瑙製乳鉢で軽く壊砕し、エックス線回折測定用試料ホルダーに配置して測定に供する。

プレス密度、タップ密度測定に供する試料は、この合剤を小型電気炉を用いて600℃で4時間焼成することで導電剤及び結着剤を除去し、リチウム遷移金属複合酸化物粒子を取り出し、活物質粉末（充放電後粉末）として上記の測定に供する。

【0053】

<遷移金属水酸化物前駆体、及びその製造方法>

20

本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池用正極活物質に含有されるリチウム遷移金属複合酸化物の製造に用いる遷移金属水酸化物前駆体は、遷移金属（Me）としてNi及びMn、又はNi、Co及びMnを含み、 α -Ni(OH)₂型結晶構造の化合物（以下、 α -Me(OH)₂と記載する）及び β -Ni(OH)₂型結晶構造の化合物（以下、 β -Me(OH)₂と記載する）の混合物であることが好ましい。

【0054】

前記の遷移金属水酸化物前駆体（以下、単に「前駆体」ともいう。）のモル比Mn / Me、モル比Ni / Mnの限定理由、及びこれを用いて作製されるリチウム遷移金属複合酸化物のモル比Li / Meの限定理由は、本発明の一実施形態の場合と同様である。

【0055】

α -Me(OH)₂及び β -Me(OH)₂を含有する結晶構造を有する前駆体は、 α -Me(OH)₂単相又は β -Me(OH)₂単相の結晶構造を有する前駆体と比べてタップ密度を大きくすることができる。そして、この前駆体を用いて、プレス密度が高いリチウム遷移金属複合酸化物を製造することができる。遷移金属水酸化物前駆体の結晶構造が遷移金属水酸化物前駆体のタップ密度及びリチウム遷移金属複合酸化物のプレス密度と関連する理由については、必ずしも明らかではないが、本発明者は次のように推察している。 α -Me(OH)₂単相の遷移金属水酸化物は、板状の形態を有する α -Me(OH)₂の一次粒子径が大きいと、二次粒子を構成する一次粒子間の空隙の体積が大きくなり、従って、遷移金属水酸化物前駆体の密度は低くなると考えられる。また、 β -Me(OH)₂単相が生成する遷移金属水酸化物の製造条件は、pHが高いため、遷移金属水酸化物の粒子成長よりも核生成が優先される結果、微細な粒子が多く生成され、従って、やはり遷移金属水酸化物前駆体の密度は低くなると考えられる。従って、 α -Me(OH)₂と β -Me(OH)₂の混相が生成する遷移金属水酸化物の製造条件を採用することで、タップ密度の高い遷移金属水酸化物前駆体が得られると考えられ、タップ密度の高い前駆体を用いてリチウム遷移金属複合酸化物を合成するために、プレス密度が高いリチウム遷移金属複合酸化物が得られる。

30

40

【0056】

前記前駆体は、Ni及びMn、又はNi、Co及びMnを含む化合物を、pH10.2以下の水溶液中で反応させることによって製造することができる。

【0057】

50

遷移金属水酸化物前駆体を共沈法で製造する際のpHは、特許文献1、2等に記載されるように、通常、10.5以上14以下である。そして、特許文献3に記載されるように、pH11.5で製造される水酸化物前駆体は、 $\beta\text{Me}(\text{OH})_2$ の単相である。これに対して、pH10.2以下の水溶液中で遷移金属の化合物を反応させることにより、 $\alpha\text{Me}(\text{OH})_2$ 及び $\beta\text{Me}(\text{OH})_2$ を含有する前駆体を製造することができる。このような前駆体から作製されたリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質に用いると、電極の抵抗が小さくなるため、電位変化が平坦な領域に至らない電位、例えば4.35V(vs. Li/Li^+)を上限とする充電によって引き抜くことのできるLiの量が大きくなり、可逆容量を大きくすることができる。

【0058】

前記前駆体を製造する場合、アルカリ性を保った反応槽に、遷移金属(Me)を含有する溶液と共に、アルカリ金属水酸化物、錯化剤、及び、還元剤を含有するアルカリ溶液を加えて、遷移金属水酸化物を共沈させることが好ましい。

錯化剤としては、アンモニア、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム等を用いることができ、アンモニアが好ましい。錯化剤を用いた晶析反応によって、よりタップ密度の大きな前駆体を作製することができる。

錯化剤と共に還元剤を用いることが好ましい。還元剤としては、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム等を用いることができ、活物質のプレス密度が高いリチウム遷移金属複合酸化物を得るためには、ヒドラジンが好ましい。

アルカリ金属水酸化物(中和剤)には、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム又は水酸化カリウムを使用することができる。

【0059】

水酸化物前駆体を作製するにあたって、Ni、Co、MnのうちMnは酸化されやすく、Ni、Mn、又はNi、Co、Mnが2価の状態均一に分布した共沈前駆体を作製することが容易ではないため、Ni、Mn、又はNi、Co、Mnの原子レベルでの均一な混合は不十分なものとなりやすい。本発明の第二の実施形態の組成範囲においては、MnとMeのモル比 Mn/Me が0.4以上であるので、水溶液中の溶存酸素を除去することが重要である。溶存酸素を除去する方法としては、酸素(O_2)を含まないガスをバブリングする方法が挙げられる。酸素を含まないガスとしては、限定されるものではないが、窒素ガス、アルゴンガス等を用いることができる。

【0060】

上記のように、溶液中でNi、Mn、又はNi、Co、Mnを含有する化合物を共沈させて水酸化物前駆体を製造する工程におけるpH(反応槽における反応pH)は、 $\alpha\text{Me}(\text{OH})_2$ 及び $\beta\text{Me}(\text{OH})_2$ を含有するタップ密度の高い前駆体を得るために、10.2以下とすることが好ましい。また、上記のpHとすることにより、粒子成長速度を促進できるので、原料水溶液滴下終了後の攪拌継続時間を短縮できる。なお、pHが低すぎると、 $\alpha\text{Me}(\text{OH})_2$ 単相の前駆体となるので(後述の実施例1-12参照)、反応pHは9を超えることが好ましい。

【0061】

前記前駆体が $\alpha\text{Me}(\text{OH})_2$ 及び $\beta\text{Me}(\text{OH})_2$ の混合相であることは、上記のエクス線回折測定により判定する。図6に示すように、 $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2$ 型結晶構造($\alpha\text{Me}(\text{OH})_2$)は、 $2\theta=10^\circ$ 以上 12° 以下でピークが最も大きく、 $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ 型結晶構造($\beta\text{Me}(\text{OH})_2$)は、 $2\theta=18^\circ$ 以上 20° 以下でピークが最も大きい。そのため、付属のソフトウェアでバックグラウンドを処理した後、 $2\theta=10^\circ$ 以上 12° 以下のピーク強度の最大値を分子に、 $2\theta=18^\circ$ 以上 20° 以下のピーク強度の最大値を分母とした、 I_{11}/I_{19} を計算することで、 $\alpha\text{Me}(\text{OH})_2$ 及び $\beta\text{Me}(\text{OH})_2$ がどの程度混合されているか判定可能である。

【0062】

I_{11}/I_{19} の下限は、0.04が好ましく、0.05がより好ましく、0.08が最も好ましい。 I_{11}/I_{19} の上限は、3.0が好ましく、2.0がより好ましく、1

10

20

30

40

50

． 0 が最も好ましい。

【 0 0 6 3 】

なお、非水電解質二次電池用正極活物質の前駆体として、遷移金属炭酸塩前駆体を用いる方法も知られている。しかしながら、一般的に遷移金属炭酸塩前駆体を用いると、焼成の過程で前駆体からガス（主に二酸化炭素）が発生する。このガス発生により、正極活物質には空孔が多く発生するため、正極活物質のプレス密度は小さくなる。

【 0 0 6 4 】

前記水酸化物前駆体の原料は、Mn化合物としては酸化マンガン、炭酸マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン、酢酸マンガン等を、Ni化合物としては、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル等を、Co化合物としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト、酢酸コバルト等を一例として挙げることができる。

10

【 0 0 6 5 】

前記水酸化物前駆体の原料水溶液（遷移金属を含有する水溶液）を滴下供給する間、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物（中和剤）、アンモニア等の錯化剤、及び、ヒドラジン等の還元剤を含有する混合アルカリ溶液を適宜滴下する方法が好ましい。滴下するアルカリ金属水酸化物の濃度は、1.0 M以上8.0 M以下であることが好ましい。錯化剤の濃度は、0.4 M以上であることが好ましく、0.6 M以上であることがより好ましい。また、2.0 M以下であることが好ましく、1.6 M以下であることがより好ましく、1.5 M以下とすることがさらに好ましい。還元剤の濃度は、0.05 M以上1.0 M以下であることが好ましく、0.1 M以上0.5 M以下とすることがより好ましい。反応槽のpHを低くすると共に、アンモニア（錯化剤）の濃度を0.6 M以上とすることにより、水酸化物前駆体のタップ密度を高くすることができる。

20

【 0 0 6 6 】

前記原料水溶液の滴下速度は、生成する水酸化物前駆体の1粒子内における元素分布の均一性に大きく影響を与える。特にMnは、NiやCoと均一な元素分布を形成しにくいので注意が必要である。好ましい滴下速度については、反応槽の大きさ、攪拌条件、pH、反応温度等にも影響されるが、30 mL/min以下が好ましい。放電容量を向上させるためには、滴下速度は10 mL/min以下がより好ましく、5 mL/min以下が最も好ましい。

【 0 0 6 7 】

また、反応槽内にアンモニア等の錯化剤が存在し、かつ一定の対流条件を適用した場合、前記原料水溶液の滴下終了後、さらに攪拌を続けることにより、粒子の自転及び攪拌槽内における公転が促進され、この過程で、粒子同士が衝突しつつ、粒子が段階的に同心円球状に成長する。即ち、水酸化物前駆体は、反応槽内に原料水溶液が滴下された際の金属錯体形成反応、及び、前記金属錯体が反応槽内の滞留中に生じる沈殿形成反応という2段階での反応を経て形成される。従って、前記原料水溶液の滴下終了後、さらに攪拌を続ける時間を適切に選択することにより、目的とする粒子径を備えた水酸化物前駆体を得ることができる。

30

【 0 0 6 8 】

原料水溶液滴下終了後の好ましい攪拌継続時間については、反応槽の大きさ、攪拌条件、pH、反応温度等にも影響されるが、粒子を均一な球状粒子として成長させるために0.5 h以上が好ましく、1 h以上がより好ましい。また、粒子径が大きくなりすぎることによって電池の低SOC領域における出力性能が充分でないものとなる虞を低減させるため、15 h以下が好ましく、10 h以下がより好ましく、5 h以下が最も好ましい。

40

【 0 0 6 9 】

また、水酸化物前駆体及びリチウム遷移金属複合酸化物の2次粒子の粒度分布における累積体積は、50%となる粒子径であるD50を13 μm以下とすることが好ましい。そのためには、例えば、pHを9.1以上10.2以下に制御した場合には、攪拌継続時間は1 h以上3 h以下が好ましい。

【 0 0 7 0 】

50

水酸化物前駆体の粒子を、中和剤として水酸化ナトリウム等のナトリウム化合物を使用して作製した場合、その後の洗浄工程において粒子に付着しているナトリウムイオンを洗浄除去することが好ましい。例えば、作製した水酸化物前駆体を吸引ろ過して取り出す際に、イオン交換水500mLによる洗浄回数を6回以上とするような条件を採用することができる。

【0071】

<リチウム遷移金属複合酸化物の製造方法>

本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池用正極活物質に含有されるリチウム遷移金属複合酸化物は、上記のようにして作製した遷移金属水酸化物前駆体に、リチウム化合物を混合し、750℃以上1000℃以下で焼成することにより、製造することができる。

10

焼成温度を上記の範囲とすることにより、FWHM(104)で示されるリチウム遷移金属複合酸化物の結晶性を、本発明の目的に合う範囲とすることができる。

【0072】

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、酢酸リチウム等を用いることができる。但し、リチウム化合物の量については、焼成中にリチウム化合物の一部が消失することを見込んで、1mol%から5mol%程度過剰に仕込むことが好ましい。

【0073】

焼成温度は、活物質の可逆容量に影響を与える。

20

焼成温度が高すぎると、得られた活物質が酸素放出反応を伴って崩壊すると共に、主相の六方晶に加えて単斜晶の $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 型に規定される相が、固溶相としてではなく、分相して観察される傾向がある。このような分相が多く含まれすぎると、活物質の可逆容量の減少を導くので好ましくない。このような材料では、エックス線回折図上35°付近及び45°付近に不純物ピークが観察される。したがって、焼成温度は、活物質の酸素放出反応の影響する温度未満とすることが好ましい。活物質の酸素放出温度は、活物質の組成によって若干の差があり、第二の実施形態に係る前駆体を用いてリチウム過剰型活物質を製造する場合、概ね1000℃以上であるが、あらかじめ活物質の酸素放出温度を確認しておくことが好ましい。特に試料に含まれるC量が多いほど水酸化物前駆体の酸素放出温度は低温側にシフトすることが確認されているので注意が必要である。活物質の酸素放出温度を確認する方法としては、焼成反応過程をシミュレートするために、水酸化物前駆体とリチウム化合物を混合したものを熱質量分析(TG-DTA測定)に供してもよいが、この方法では測定機器の試料室に用いている白金が揮発したLi成分により腐食されて機器を傷めるおそれがあるので、あらかじめ500℃程度の焼成温度を採用してある程度結晶化を進行させた組成物を熱質量分析に供するのが良い。

30

【0074】

一方、焼成温度が低すぎると、結晶化が十分に進まず、電極特性が低下する傾向がある。十分に結晶化させることにより、結晶粒界の抵抗を軽減し、円滑なリチウムイオン輸送を促すことができる。

発明者らは、リチウム過剰型活物質の回折ピークの半値幅を詳細に解析した結果、750℃未満の温度で合成した試料においては格子内にひずみが残存しており、750℃以上の温度で合成することでほとんどひずみを除去することができることがわかった。また、結晶子のサイズは合成温度が上昇するに比例して大きくなることがわかった。よって、第二の実施形態に係る前駆体を用いた場合も同様に、系内に格子のひずみがほとんどなく、かつ結晶子サイズが十分成長した粒子とすることができる焼成温度、具体的には、格子定数に及ぼすひずみ量が2%以下、かつ結晶子サイズが50nm以上に成長する焼成温度を採用して活物質を製造することが好ましい。この活物質を用いた電極について充放電を行うと、膨張収縮により変化するものの、充放電過程においても結晶子サイズは30nm以上を保っていることがわかった。即ち、焼成温度を上記した活物質の酸素放出温度にできるだけ近付けるように選択することにより、はじめて可逆容量が顕著に大きい活物質を得

40

50

ることができる。

【0075】

上記のように、好ましい焼成温度は、活物質の組成による酸素放出温度により異なるが、本発明が前提とする使用条件下での放電容量が十分な活物質を得るためには、焼成温度を750℃以上1000℃以下とすることが好ましく、750℃以上950℃以下とすることがより好ましい。

【0076】

＜非水電解質二次電池用正極、及び非水電解質二次電池＞

上記のとおり、本発明の他の一実施形態は、前記一実施形態に係る正極活物質を含有する、非水電解質二次電池用正極であり、本発明のさらに他の一実施形態は、前記正極、負極及び非水電解質を備える非水電解質二次電池である。これを、具体的に説明する。

【0077】

＜正極＞

前記正極は、前記一実施形態に係る正極活物質を主成分とする粉体を含む。その他の成分として、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等を含有していてもよい。

【0078】

正極活物質の粉体は、平均粒子サイズ100μm以下であることが好ましい。特に、正極活物質の粉体は、非水電解質電池の高出力特性を向上する目的で15μm以下であることが好ましい。粉体を所定の形状で得るためには、所定の大きさの前駆体を作製する方法や、粉砕機、分級機などを用いる方法がある。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉砕時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉砕を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

【0079】

導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種又はそれらの混合物として含ませることができる。

【0080】

これらの中で、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが好ましい。導電剤の添加量は、正極又は負極の総質量に対して0.1質量%以上50質量%以下が好ましく、特に0.5質量%以上30質量%以下が好ましい。特にアセチレンブラックを0.1μm以上0.5μm以下の超微粒子に粉砕して用いると、必要炭素量を削減できるため好ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を用いて、乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

【0081】

前記結着剤としては、通常、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）、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレンープロピレンージエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを1種又は2種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極又は負極の総質量に対して1質量%以上50質量%以下が好ましく、特に2質量%以上30質量%以下が好ましい。

【0082】

フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば限定されない。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極又は負極の総質量に

10

20

30

40

50

対して添加量は30質量%以下が好ましい。

【0083】

《負極》

非水電解質二次電池の負極に用いる負極活物質としては、限定されない。リチウムイオンを吸蔵及び放出することのできる形態のものであればどれを選択してもよい。例えば、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ に代表されるスピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウム等のチタン系材料、SiやSb、Sn系などの合金系材料リチウム金属、リチウム合金（リチウム－シリコン、リチウム－アルミニウム、リチウム－鉛、リチウム－スズ、リチウム－アルミニウム－スズ、リチウム－ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金）、リチウム複合酸化物（リチウム－チタン）、酸化珪素その他、リチウムを吸蔵・放出可能な合金、炭素材料（例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等）等が挙げられる。

10

負極活物質は、正極活物質と同様、粉体として用いられ、負極は正極と同様、その他の成分を含んでいてよい。

【0084】

《正極及び負極の作製》

正極及び負極は、前記主成分（各活物質）及びその他の材料を混練し合剤とし、N－メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒又は水に混合させた後、得られた混合液を下記に詳述する集電体の上に塗布し、又は圧着して50℃から250℃程度の温度で、2時間程度加熱処理することにより好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリケーターロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータ等の手段を用いて任意の厚さ及び任意の形状に塗布することが好ましいが、これらに限定されるものではない。

20

【0085】

集電体としては、アルミニウム箔、銅箔等の集電箔を用いることができる。正極の集電箔としてはアルミニウム箔が好ましく、負極の集電箔としては銅箔が好ましい。集電箔の厚みは10μm以上30μm以下が好ましい。また、合剤層の厚みはプレス後において、40μm以上150μm以下（集電箔厚みを除く）が好ましい。

【0086】

《非水電解質》

30

本発明のさらに他の一実施形態に係る非水電解質二次電池に用いる非水電解質は、限定されるものではなく、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。

非水電解質に用いる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート等の環状カーボネート類又はそれらのフッ化物；γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等の環状エステル類；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等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフラン又はその誘導体；1，3－ジオキササン、1，4－ジオキササン、1，2－ジメトキシエタン、1，4－ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソラン又はその誘導体；エチレンスルフィド又はその誘導体等の単独又はそれら2種以上の混合物等を挙げることができる。

40

【0087】

これらの中では、特に非水溶媒がフッ素化環状カーボネートを含む非水電解質を用いることが好ましい。フッ素化環状カーボネートとしては、4－フルオロエチレンカーボネート、4，4－ジフルオロエチレンカーボネート、4，5－ジフルオロエチレンカーボネート、4，4，5－トリフルオロエチレンカーボネート、4，4，5，5－テトラフルオロエチレンカーボネート等を挙げることができる。中でも、電池内でガスが発生することによる電池膨れが抑制できる点で、4－フルオロエチレンカーボネート（FEC）を用いることが好ましい。

50

フッ素化環状カーボネートの含有量は、非水溶媒中の体積比で３％以上３０％以下であることが好ましく、５％以上２５％以下であることがより好ましい。

【００８８】

＜保存後の内部抵抗の測定方法＞

非水溶媒にフッ素化環状カーボネートを含む非水電解質を用いると、保存後の内部抵抗の増加を抑制できる。本明細書において、保存後の内部抵抗の測定は次の条件で行う。

完成した電池を通常使用時の条件にて満充電状態とする。その後、４５℃にて１５日間放置し、次に、０．２Ｃの電流で端子間の閉回路電圧が通常使用時に到達することが予定されている電圧まで定電流放電を行った後、開回路とし、２ｈ以上放置する。以上の操作によって、非水電解液電池を完全放電状態とする。１ｋＨｚの交流（ＡＣ）を印加する方式のインピーダンスメータを用いて、２５℃にて正負極端子間の抵抗値を測定する。過充電された非水電解液電池や過放電された非水電解液電池を測定対象としてはならない。

10

【００８９】

本実施形態に係る非水溶媒には、本発明の効果を損なわない範囲で、一般に非水電解液二次電池に使用される添加剤が添加されていてもよい。添加剤としては、例えば、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、ｔ－ブチルベンゼン、ｔ－アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；２－フルオロビフェニル、ｏ－シクロヘキシルフルオロベンゼン、ｐ－シクロヘキシルフルオロベンゼン等の前記芳香族化合物の部分フッ素化物；２，４－ジフルオロアニソール、２，５－ジフルオロアニソール、２，６－ジフルオロアニソール、３，５－ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物等の過充電防止剤；ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物等の負極被膜形成剤；亜硫酸エチレン、亜硫酸プロピレン、亜硫酸ジメチル、プロパンスルホン、プロペンスルホン、ブタンスルホン、メタンスルホン酸メチル、ブスルファン、トルエンスルホン酸メチル、硫酸ジメチル、硫酸エチレン、スルホラン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、テトラメチルスルホキシド、ジフェニルスルフィド、４，４’－ビス（２，２－ジオキソ－１，３，２－ジオキサチオラン、４－メチルスルホニルオキシメチル－２，２－ジオキソ－１，３，２－ジオキサチオラン、チオアニソール、ジフェニルジスルフィド、ジピリジニウムジスルフィド、パーフルオロオクタン、ホウ酸トリストリメチルシリル、リン酸トリストリメチルシリル、チタン酸テトラキストリメチルシリル、モノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウム等を単独で又は二種以上混合して非水電解質に加えることができる。

20

30

非水溶媒中のこれらの化合物の含有割合は特に限定はないが、非水溶媒全体に対し、それぞれ、０．０１質量％以上が好ましく、より好ましくは０．１質量％以上、更に好ましくは０．２質量％以上であり、上限は、５質量％以下が好ましく、より好ましくは３質量％以下、更に好ましくは２質量％以下である。これらの化合物を添加する目的としては、充放電効率の向上、内部抵抗上昇の抑制、電池膨れの抑制、サイクル性能の向上等が挙げられる。

40

【００９０】

非水電解質に用いる電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 KClO_4 、 KSCN 等のリチウム（ Li ）、ナトリウム（ Na ）又はカリウム（ K ）の１種を含む無機イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-}$

50

p h t h a l a t e、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは２種類以上混合して用いることが可能である。

【００９１】

さらに、 LiPF_6 又は LiBF_4 と、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のようなパーフルオロアルキル基を有するリチウム塩とを混合して用いることにより、さらに電解質の粘度を下げるができるので、低温特性をさらに高めることができ、また、自己放電を抑制することができ、より好ましい。

また、非水電解質として常温溶融塩やイオン液体を用いてもよい。

【００９２】

非水電解質における電解質塩の濃度としては、高い電池特性を有する非水電解質電池を確実に得るために、 0.1mol/L 以上 5mol/L 以下が好ましく、さらに好ましくは、 0.5mol/L 以上 2.5mol/L 以下である。

【００９３】

《セパレータ》

非水電解質二次電池のセパレータとしては、優れた高率放電性能を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデンーエチレン共重合体、フッ化ビニリデンープロピレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

【００９４】

セパレータの空孔率は強度の観点から９８体積％以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は２０体積％以上が好ましい。

【００９５】

また、セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。非水電解質を上記のようにゲル状態で用いると、漏液を防止する効果がある点で好ましい。

【００９６】

さらに、セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、電解質の保液性が向上するため好ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 μm 以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に電解質を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

【００９７】

前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。該モノマーは、電子線（ＥＢ）照射、又は、ラジカル開始剤を添加して加熱若しくは紫外線（ＵＶ）照射を行うこと等により、架橋反応を行わせることが可能である。

【００９８】

《非水電解質二次電池の構成》

本発明のさらに他の実施形態に係る非水電解質二次電池の構成については特に限定されるものではなく、正極、負極及びロール状のセパレータを有する円筒型電池、角型電池（

10

20

30

40

50

矩形状の電池)、扁平型電池等が一例として挙げられる。

図7に、本発明の一実施形態に係る矩形状の非水電解質二次電池1の外観斜視図を示す。なお、同図は、容器内部を透視した図としている。図7に示す非水電解質二次電池1は、電極群2が電池容器3に収納されている。電極群2は、正極活物質を備える正極と、負極活物質を備える負極とが、セパレータを介して捲回されることにより形成されている。正極は、正極リード4'を介して正極端子4と電氣的に接続され、負極は、負極リード5'を介して負極端子5と電氣的に接続されている。

【0099】

＜蓄電装置の構成＞

上記の非水電解質二次電池を複数個集合した蓄電装置も、本発明の実施形態に含まれる。図8に示す蓄電装置30は、複数の蓄電ユニット20を備えている。それぞれの蓄電ユニット20は、複数の非水電解質二次電池1を備えている。前記蓄電装置30は、電気自動車(EV)、ハイブリッド自動車(HEV)、プラグインハイブリッド自動車(PHEV)等の自動車用電源として搭載することができる。

10

【0100】

＜非水電解質二次電池の製造方法、及び使用方法＞

本発明のさらに他の一実施形態は、前記非水電解質二次電池用正極を用いて非水電解質二次電池を組み立てること、初期充放電を行うこと、を備え、前記初期充放電工程における正極の最大到達電位を $4.3\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ を超え、 $4.5\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 未満とする、非水電解質二次電池の製造方法である。

20

【0101】

また、本発明のさらに他の一実施形態は、非水電解質二次電池の使用方法であって、満充電状態(SOC100%)における正極の最大到達電位が $4.3\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ を超え、 $4.5\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 未満となる電池電圧で使用される、非水電解質二次電池の使用方法である。

【0102】

すなわち、本発明のさらに他の一実施形態に係る非水電解質二次電池は、上記電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電過程を一度も経ないで製造され、且つ、上記電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電を行わずに使用されることを前提としている。製造時の上記充電過程及び使用時に採用する充電電圧は、当該充電によって正極が到達する電位、即ち充電上限電位が、上記電位変化が平坦な領域が開始する電位以下となるように設定することが好ましい。上記充電上限電位は、例えば、 $4.40\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ とすることができる。上記充電上限電位は、 $4.38\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ であってもよく、 $4.36\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ であってもよく、 $4.34\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ であってもよく、 $4.32\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ であってもよい。

30

【実施例】

【0103】

(実験例1)

実験例1は、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池用正極活物質に対応する実施例及び比較例である。

40

まず、組成が同じリチウム遷移金属複合酸化物の製造条件を変化させた実施例を示す。

【0104】

＜正極活物質(リチウム遷移金属複合酸化物)の作製＞

(実施例1-1)

実施例活物質の作製にあたって、反応晶析法を用いて遷移金属水酸化物前駆体を作製した。まず、硫酸ニッケル6水和物 315.4 g 、硫酸コバルト7水和物 168.6 g 、硫酸マンガン5水和物 530.4 g を秤量し、これらの全量をイオン交換水4Lに溶解させ、Ni:Co:Mnのモル比が30:15:55となる1.0Mの硫酸塩水溶液を作製した。次に、5Lの反応槽に2Lのイオン交換水を注ぎ、 N_2 ガスを30minバブリングさせることにより、イオン交換水中に含まれる酸素を除去した。反応槽の温度は 50°C (

50

± 2℃) に設定し、攪拌モーターを備えたパドル翼を用いて反応槽内を 1500 rpm の回転速度で攪拌しながら、反応槽内に対流が十分おこるように設定した。前記硫酸塩原液を 1.3 mL/min の速度で反応槽に 50 h 滴下した。ここで、滴下の開始から終了までの間、4.0 M の水酸化ナトリウム、1.25 M のアンモニア、及び 0.1 M のヒドラジンからなる混合アルカリ溶液を適宜滴下することにより、反応槽中の pH が常に 9.8 (± 0.1) を保つように制御すると共に、反応液の一部をオーバーフローにより排出することにより、反応液の総量が常に 2 L を超えないように制御した。滴下終了後、反応槽内の攪拌をさらに 1 h 継続した。攪拌の停止後、室温で 12 h 以上静置した。

次に、吸引ろ過装置を用いて、反応槽内に生成した水酸化物前駆体粒子を分離し、さらにイオン交換水を用いて粒子に付着しているナトリウムイオンを洗浄除去し、電気炉を用いて、空気雰囲気中、常圧下、80℃にて20h乾燥させた。その後、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして、遷移金属水酸化物前駆体を作製した。

10

【0105】

前記遷移金属水酸化物前駆体 2.262 g に、水酸化リチウム 1 水和物 1.294 g を加え、瑪瑙製自動乳鉢を用いてよく混合し、Li : (Ni、Co、Mn) のモル比が 120 : 100 である混合粉体を調製した。ペレット成型機を用いて、13.5 MPa の圧力で成型し、直径 25 mm のペレットとした。ペレット成型に供した混合粉体の量は、想定する最終生成物の質量が 2.5 g となるように換算して決定した。前記ペレット 1 個を全長約 100 mm のアルミナ製ポートに載置し、箱型電気炉 (型番: AMF20) に設置し、空気雰囲気中、常圧下、常温から 800℃まで10hかけて昇温し、800℃で4h焼成した。前記箱型電気炉の内部寸法は、縦 10 cm、幅 20 cm、奥行き 30 cm であり、幅方向 20 cm 間隔に電熱線が入っている。焼成後、ヒーターのスイッチを切り、アルミナ製ポートを炉内に置いたまま自然放冷した。この結果、炉の温度は 5 h 後には約 200℃程度にまで低下するが、その後の降温速度はやや緩やかである。一昼夜経過後、炉の温度が 100℃以下となっていることを確認してから、ペレットを取り出し、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして実施例 1-1 に係るリチウム遷移金属複合酸化物 Li_{1.09}Ni_{0.27}Co_{0.14}Mn_{0.50}O₂ を作製した。

20

【0106】

(実施例 1-2 から 1-5)

遷移金属水酸化物前駆体と水酸化リチウム 1 水和物の混合粉体を、それぞれ 850℃、900℃、1000℃及び750℃で焼成したこと以外は実施例 1-1 と同様にして、実施例 1-2 から 1-5 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

30

【0107】

(実施例 1-6、1-7)

遷移金属水酸化物前駆体の作製において、反応槽の pH を 10.0 及び 10.2 としたこと以外は実施例 1-1 と同様にして、実施例 1-6、1-7 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0108】

(実施例 1-8、1-9)

遷移金属水酸化物前駆体と水酸化リチウム 1 水和物の混合粉体を、それぞれ 700℃、650℃で焼成したこと以外は実施例 1-1 と同様にして実施例 1-8、1-9 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

40

【0109】

(実施例 1-10 から 1-13)

遷移金属水酸化物前駆体の作製において、反応槽の pH を 10.5、10.7、及び 9.0 としたこと以外は実施例 1-1 と同様にして、実施例 1-10 から 1-12 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

さらに、反応槽の pH を 11.0 としたこと以外は実施例 1-9 と同様にして、実施例 1-13 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

50

【0110】

次に、リチウム遷移金属複合酸化物の組成及び／又は製造条件を変化させた実施例及び比較例を以下に示す。

【0111】

(実施例1-14)

遷移金属水酸化物前駆体の組成がNi:Co:Mnのモル比で40:5:55となるように調製し、前記遷移金属水酸化物前駆体とリチウム化合物の混合粉体のLi:(Ni、Co、Mn)のモル比が110:100となるように調製したこと以外は実施例1-1と同様にして、実施例1-14に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0112】

(実施例1-15)

遷移金属水酸化物前駆体の組成をNi:Co:Mnのモル比で45:5:50となるように調製し、遷移金属水酸化物前駆体の作製において、反応槽のpHを10.0としたこと、及び前記遷移金属水酸化物前駆体とリチウム化合物の混合粉体のLi:(Ni、Co、Mn)のモル比を110:100となるように調製し、850℃で焼成したこと以外は実施例1-1と同様にして、実施例1-15に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0113】

(実施例1-16から1-29)

遷移金属水酸化物前駆体のNi:Co:Mnのモル比、前記前駆体の遷移金属とリチウム化合物のモル比Li/Me、反応槽のpH、及び前駆体とリチウム化合物の焼成温度を後掲の表1に示す条件としたこと以外は実施例1-1と同様にして、実施例1-16から1-29に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0114】

(比較例1-1、1-2)

遷移金属水酸化物前駆体の組成がNi:Co:Mnのモル比で30:10:60となるように調製し、反応槽に滴下するアンモニア濃度を0.6M、ヒドラジン濃度を0.3Mとし、反応槽のpHを9.6として前駆体を作製し、前記前駆体の遷移金属とリチウム化合物のモル比Li/Meを1.3に調製し、後掲の表1に示す焼成温度で焼成したこと以外は、実施例1-1と同様にして、比較例1-1、1-2に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0115】

(比較例1-3)

遷移金属水酸化物前駆体とリチウム化合物の混合粉体のLi:Meのモル比Li/Meが1.0となるように調製したこと以外は実施例1-1と同様にして、比較例1-3に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0116】

(比較例1-4、1-5)

遷移金属水酸化物前駆体の組成がNi:Co:Mnのモル比で33:33:33(1:1:1)となるように調製し、反応槽のpHを10.0としたこと、及び前記遷移金属水酸化物前駆体とリチウム化合物のモル比Li/Meを1.0又は1.1とし、900℃で焼成したこと以外は実施例1-1と同様にして、比較例1-4、1-5に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0117】

<前駆体の結晶相の確認>

上記の実施例、比較例において作製した遷移金属水酸化物前駆体の結晶相を確認するために、エックス線回折装置(Rigaku社製、型名:MiniFlex II)を用いて、上記エックス線回折測定の手法に従って測定した。

【0118】

参考として、前駆体のエックス線回折測定の結果を図6に示す。反応槽のpHを11.

10

20

30

40

50

0として合成した実施例1-13では、 $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ 型結晶構造に由来する回折線が見られた。反応槽のpHを9.0として合成した実施例1-12では、 $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2$ 型結晶構造に由来する回折線が見られた。一方で、反応槽のpHを9.8として合成した実施例1-1では、 $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2$ 型結晶構造と $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ 型結晶構造の混合相が観察された。 $\alpha\text{Ni}(\text{OH})_2$ 型結晶構造は、 $2\theta = 10^\circ$ 以上 12° 以下でピークが最も大きく、 $\beta\text{Ni}(\text{OH})_2$ 型結晶構造は、 $2\theta = 18^\circ$ 以上 20° 以下でピークが最も大きい。

【0119】

<ピーク強度比の算出>

$2\theta = 10^\circ$ 以上 12° 以下のピーク強度の最大値を分子に、 $2\theta = 18^\circ$ 以上 20° 以下のピーク強度の最大値を分母とした、 I_{11}/I_{19} を計算した。すなわち、 I_{11}/I_{19} はどの程度、 α 型と β 型が存在しているかをさす指標といえる。ここで、いずれも付属のソフトウェアでバックグラウンド処理を行っている。

10

【0120】

<リチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造および半値幅の確認>

上記の実施例、比較例に係るリチウム遷移金属複合酸化物の半値幅は、上述した条件及び手順にしたがって測定を行った。いずれも、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有することを、エックス線回折測定における構造モデルと回折パターンが一致したことにより確認した。また、前記エックス線回折装置の付属ソフトである「PDXL」を用いて、空間群 $R\bar{3}m$ では (104) 面に指数付けされる、エックス線回折図上 $2\theta = 44 \pm 1^\circ$ に存在する回折ピークについての半値幅FWHM (104) を決定した。

20

実施例1-1から1-29、比較例1-1、1-2では、 $2\theta = 20^\circ$ 以上 22° 以下の範囲にリチウム過剰型正極活物質特有の超格子ピークが見られた。

【0121】

<タップ密度及びプレス密度の測定>

上記の実施例、比較例に係るリチウム遷移金属複合酸化物のタップ密度、及びプレス密度を、上述した条件及び手順に従って、測定した。

【0122】

<非水電解質二次電池用正極の作製>

上記の実施例、比較例に係るリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質に用いて、以下の手順で実施例及び比較例に係る非水電解質二次電池用正極を作製した。

30

【0123】

N-メチルピロリドンを分散媒とし、正極活物質、アセチレンブラック(AB)及びポリフッ化ビニリデン(PVdF)が質量比90:5:5の割合で混練分散されている塗布用ペーストを作製した。該塗布用ペーストを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔集電体の片方の面に塗布、乾燥後、プレスして、正極板を作製した。なお、全ての実施例及び比較例で一定面積当たりに塗布されている活物質の質量、及びプレス後の多孔度が同等となるよう調整した。

【0124】

<非水電解質二次電池の作製>

上記のようにして作製した非水電解質二次電池用正極は、一部を切り出し、以下の手順で非水電解質二次電池である試験電池を作製した。

40

正極の単独挙動を正確に観察する目的のため、対極、即ち負極には金属リチウムをニッケル箔集電体に密着させて用いた。ここで、非水電解質二次電池の容量が負極によって制限されないよう、負極には十分な量の金属リチウムを配置した。

【0125】

非水電解質として、エチレンカーボネート(EC)/エチルメチルカーボネート(EMC)/ジメチルカーボネート(DMC)が体積比6:7:7である混合溶媒に濃度が 1mol/L となるように LiPF_6 を溶解させた溶液を用いた。セパレータとして、ポリアクリレートで表面改質したポリプロピレン製の微孔膜を用いた。外装体には、ポリエチレ

50

ンテレフタレート ($15\ \mu\text{m}$) / アルミニウム箔 ($50\ \mu\text{m}$) / 金属接着性ポリプロピレンフィルム ($50\ \mu\text{m}$) からなる金属樹脂複合フィルムを用いた。正極端子及び負極端子の開放端部が外部露出するように電極を収納し、前記金属樹脂複合フィルムの内面同士が向かい合った融着代を注液孔となる部分を除いて気密封止し、前記非水電解質を注液後、注液孔を封止した。

対極を金属リチウムとしているため、電池電圧 (V) はそのまま正極電位 (V. vs Li / Li^+) と読み替えて良い。

【0126】

＜初期充放電工程＞

上記手順にて組立てられた非水電解質二次電池は、初期充放電工程を経て完成される。ここで、初期充放電工程において、初期充放電条件1を適用する第1の群と、初期充放電条件2を適用する第2の群に分割した。

10

【0127】

(初期充放電条件1)

第1の群の電池を用いて、次の条件を適用して、初期充放電工程に供した。25℃の環境下、充電は、電流0.1C、電圧4.35Vの定電流定電圧充電とし、充電終止条件は電流値が0.02Cに減衰した時点とした。放電は、電流0.1C、終止電圧2.5Vの定電流放電とした。この充放電を1サイクル行った。なお、充電後に10分の休止過程を設けた。

このときの充電電気量及び放電容量をそれぞれ「4.35V充電時充電電気量」及び「4.35V充電時放電容量」として記録した。即ち、「4.35V充電時放電容量」は、電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電過程を一度も経ないで製造し、且つ、電位変化が平坦な領域が終了するまでの充電を行わずにより低い電位範囲で使用した場合の放電容量を表す指標である。

20

【0128】

(初期充放電条件2)

第2の群の電池を用いて、次の条件を適用して、初期充放電工程に供した。25℃の環境下、充電は、電流0.1C、電圧4.6Vの定電流定電圧充電とし、充電終止条件は電流値が0.02Cに減衰した時点とした。放電は、電流0.1C、終止電圧2.0Vの定電流放電とした。この充放電を1サイクル行った。なお、充電後に10minの休止過程を設けた。

30

このときの充電電気量と、上記「4.35V充電時充電電気量」との差を「4.35-4.6V間の充電電気量」として算出した。即ち、「4.35-4.6V間の充電電気量」は、電位変化が平坦な領域における充電電気量を表す指標である。

【0129】

＜過充電試験＞

上記の実施例及び比較例に係る非水電解質二次電池を用いて、電圧の上限を設けずに正極合剤1gあたり10mAの電流値で定電流(CC)充電を行った。ここで、充電開始から4.45V到達時の容量X(mAh)に対する、各電圧における容量Y(mAh)との比をZ($=Y/X \times 100$ (%))とし、正極電位が急上昇し、電圧が5.1Vに到達したときの容量比Z(%)を「遅延効果」として記録した。また、 dZ/dV の最大値を求めた。

40

【0130】

以上の結果を表1及び表2に示す。

【0131】

【表 1】

	Li/Me	Ni/Me	Co/Me	Mn/Me	遷移金属の 共沈前駆体
実施例1	1.2	0.48	0.10	0.42	水酸化物
実施例2	1.2	0.45	0.10	0.45	水酸化物
実施例3	1.2	0.42	0.10	0.48	水酸化物
実施例4	1.2	0.39	0.10	0.51	水酸化物
実施例5	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例6	1.2	0.33	0.10	0.57	水酸化物
実施例7	1.2	0.30	0.10	0.60	水酸化物
実施例8	1.2	0.27	0.10	0.63	水酸化物
実施例9	1.2	0.24	0.10	0.66	水酸化物
実施例10	1.15	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例11	1.25	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例12	1.3	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例13	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例14	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例15	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例16	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例17	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例18	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例19	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例20	1.15	0.45	0.10	0.45	水酸化物
実施例21	1.25	0.45	0.10	0.45	水酸化物
実施例22	1.3	0.45	0.10	0.45	水酸化物
実施例23	1.15	0.27	0.10	0.63	水酸化物
実施例24	1.25	0.27	0.10	0.63	水酸化物
実施例25	1.3	0.27	0.10	0.63	水酸化物
比較例1	1.2	0.52	0.10	0.38	水酸化物
比較例2	1.2	0.55	0.10	0.35	水酸化物
比較例3	1.1	0.36	0.10	0.54	水酸化物
比較例4	1.05	0.36	0.10	0.54	水酸化物
比較例5	1.35	0.36	0.10	0.54	水酸化物
比較例6	1.4	0.36	0.10	0.54	水酸化物
比較例7	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
比較例8	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
比較例9	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
比較例10	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
比較例11	1.3	0.35	0.10	0.55	炭酸塩
比較例12	1.3	0.30	0.10	0.60	炭酸塩
比較例13	1.3	0.25	0.10	0.65	炭酸塩
比較例14	1.25	0.30	0.10	0.60	炭酸塩
比較例15	1.2	0.30	0.10	0.60	炭酸塩
比較例16	1.5	0.22	0.10	0.68	水酸化物
比較例17	1	0.33	0.33	0.33	水酸化物

【0132】

10

20

30

40

50

【表 2】

	遷移金属組成 Ni/Co/Mn	Li/Me比	前駆体の結晶相	I_{11}/I_{19}	TAP密度	プレス密度	FWHM(104)
	[mol%]	[モル比]			[g/cm ³]	[g/cm ³]	[°]
実施例1-1	30 / 15 / 55	1.2	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.32	2.04	2.91	0.466
実施例1-2	30 / 15 / 55	1.2	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.32	2.06	2.92	0.413
実施例1-3	30 / 15 / 55	1.2	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.32	2.04	2.92	0.365
実施例1-4	30 / 15 / 55	1.2	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.32	1.94	3.13	0.229
実施例1-5	30 / 15 / 55	1.2	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.32	1.95	2.88	0.517
実施例1-6	30 / 15 / 55	1.2	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.05	1.82	2.85	0.442
実施例1-7	30 / 15 / 55	1.2	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.03	1.82	2.87	0.414
実施例1-8	30 / 15 / 55	1.2	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.32	2.06	2.85	0.602
実施例1-9	30 / 15 / 55	1.2	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.32	2.06	2.82	0.669
実施例1-10	30 / 15 / 55	1.2	$\beta \text{ Me(OH)}_2$	0.01	1.31	2.63	0.448
実施例1-11	30 / 15 / 55	1.2	$\beta \text{ Me(OH)}_2$	0.01	1.08	2.50	0.434
実施例1-12	30 / 15 / 55	1.2	$\alpha \text{ Me(OH)}_2$	21.33	1.22	2.41	0.442
実施例1-13	30 / 15 / 55	1.2	$\beta \text{ Me(OH)}_2$	0.01	1.13	2.38	0.606
実施例1-14	40 / 5 / 55	1.1	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.44	1.88	2.80	0.524
実施例1-15	45 / 5 / 50	1.1	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.05	1.66	2.88	0.501
実施例1-16	50 / 5 / 45	1.2	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.05	2.04	2.83	0.289
実施例1-17	55 / 5 / 40	1.3	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.07	2.02	2.85	0.238
実施例1-18	45 / 0 / 55	1.3	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.05	2.10	3.12	0.397
実施例1-19	55 / 0 / 45	1.3	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.07	1.86	3.13	0.223
実施例1-20	60 / 0 / 40	1.3	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.12	2.03	3.19	0.220
実施例1-21	35 / 15 / 50	1.3	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.06	1.71	2.83	0.421
実施例1-22	40 / 15 / 45	1.3	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.11	1.77	2.82	0.359
実施例1-23	45 / 15 / 40	1.2	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.08	1.80	2.82	0.334
実施例1-24	45 / 15 / 40	1.3	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.08	1.78	2.88	0.280
実施例1-25	45 / 15 / 40	1.2	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.08	1.70	2.83	0.277
実施例1-26	45 / 15 / 40	1.2	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.08	1.70	2.83	0.236
実施例1-27	35 / 25 / 40	1.2	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.11	2.05	3.13	0.333
実施例1-28	25 / 35 / 40	1.2	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.04	1.90	3.17	0.282
実施例1-29	40 / 5 / 55	1.2	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.44	1.86	2.84	0.541
比較例1-1	30 / 10 / 60	1.3	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.08	2.12	2.96	0.467
比較例1-2	30 / 10 / 60	1.3	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.08	2.26	2.87	0.737
比較例1-3	30 / 15 / 55	1.0	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.32	1.83	2.83	0.502
比較例1-4	30 / 33 / 33	1.0	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.08	2.38	3.13	0.157
比較例1-5	30 / 33 / 33	1.1	$\alpha \text{ Me(OH)}_2 + \beta \text{ Me(OH)}_2$	0.08	2.26	3.21	0.158

【0133】

表1及び表2に示す実施例1-1から1-13の正極活物質は、全て組成が同一である。また、遷移金属水酸化物前駆体を作製する際の反応pHも同一の9.8であって、前駆体は、 α 型及び β 型の結晶相を含有する。

実施例1-1から1-13においては、リチウム遷移金属複合酸化物の組成が、本発明の一実施形態の組成範囲を満たすから、「4.35V充電時放電容量」が120mAh/g以上であり、「4.35-4.6V間の充電電気量」が100mAh/g以上と大きく、dZ/dVにおいて、4.35(vs. Li/Li⁺)以上4.6V(vs. Li/Li⁺)以下の正極電位範囲内の最大値が150以上の非水電解質二次電池が得られた。

したがって、比較的低い電圧で充電しても放電容量が大きく、より高いSOCに至るま

で電池電圧の急上昇が観察されない非水電解質二次電池用正極活物質であるといえる。

また、前駆体とリチウム化合物の焼成を、 750°C 以上 1000°C 以下で行った実施例1-1から1-5では、リチウム遷移金属複合酸化物のFWHM(104)が 0.2° 以上 0.6° 以下の範囲内であるのに対して、焼成温度が 750°C 未満の実施例1-8、1-9では、FWHM(104)が 0.6° を超えるリチウム遷移金属複合酸化物が得られる。そして、焼成温度が 750°C 以上 1000°C 以下の実施例1-1から1-5の方が、「4.35V充電時放電容量」が実施例1-8、1-9に比べて大きいことがわかる。

【0134】

実施例1-6、1-7と実施例1-10から1-12は、遷移金属水酸化物前駆体の作製において、反応槽のpHを実施例1-1の9.8に対して、それぞれ10.0、10.2、10.5、10.7、及び9.0とした例であり、実施例1-13は、反応槽のpHを11.0とするとともに焼成温度も 650°C とした例である。反応槽のpHを10.2以下とした実施例1-6、1-7では、前駆体は α 型及び β 型の結晶相を含有し、この前駆体を用いて作製したリチウム遷移金属複合酸化物はプレス密度が 2.7 g/cm^3 を超えている。

これに対して、反応槽のpHが10.2を超える実施例1-10、1-11、1-13に係る前駆体は、 β 型の単相であり、反応槽のpHが9.0である実施例1-12では、 α 型の単相である。実施例1-10から1-13に係る単相の前駆体を用いて作製したリチウム遷移金属複合酸化物は、焼成温度を 800°C とした場合であっても、プレス密度が 2.7 g/cm^3 を超えることがない。

加えて、実施例1-13は焼成温度が低く、FWHM(104)が 0.6° を超えて大きいから、結晶化の程度が低い。

そして、実施例1-1から1-7の方が、「4.35V充電時放電容量」が実施例1-10から1-13に比べて大きいことがわかる。

【0135】

実施例1-14から1-29によると、遷移金属水酸化物前駆体の組成をモル比 Mn/Me が $0.4 \leq \text{Mn}/\text{Me} < 0.6$ 、 $0.2 < \text{Ni}/\text{Me} \leq 0.6$ となるように調製し、遷移金属水酸化物前駆体の作製において、反応槽のpHを10.2以下として $\alpha\text{Mn}(\text{OH})_2$ 及び $\beta\text{Mn}(\text{OH})_2$ を含有する水酸化物前駆体を作製し、この前駆体とリチウム化合物とを、Meに対するLiのモル比 Li/Me が1.05以上となるように混合し、 1000°C 以下の温度で焼成して得られたリチウム遷移金属複合酸化物を、正極活物質に用いた電池は、大きな「4.35V充電時放電容量」と、大きな「4.35-4.6V間の充電電気量」を有していることがわかる。なお、上記のリチウム遷移金属複合酸化物は、プレス密度が 2.7 g/cm^3 以上であり、FWHM(104)が 0.2° 以上 0.6° 以下の範囲内であった。

【0136】

比較例1-1、1-2に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、遷移金属水酸化物前駆体のモル比 Mn/Me が0.6以上である。このリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質に用いた電池は、「4.35-4.6V間の充電電気量」は大きいものの、大きな「4.35V充電時放電容量」を得ることができないことがわかる。

さらに、比較例1-2に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、遷移金属水酸化物前駆体とリチウム化合物の焼成温度が 650°C と低く、FWHM(104)が 0.6° を超えていることから、結晶化が十分でないことがわかる。

【0137】

比較例1-3に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、モル比 Mn/Me は、本発明の組成範囲を満たしているが、モル比 Li/Me が1.0である(リチウム過剰型でない)点で本発明の組成範囲を満たしていない。実施例1-1と同じ製造条件であるにもかかわらず、「4.35V充電時放電容量」が極端に小さいことがわかる。

【0138】

比較例1-4に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$ が1:1:1で

あり、 Li/Me が1.0の LiMeO_2 型活物質の例である。 LiMeO_2 型活物質は、リチウム過剰型活物質と異なり、正極電位が5.0V (vs. Li/Li^+) に至る初期充電を行っても、4.5 (vs. Li/Li^+) 以上5.0V (vs. Li/Li^+) 以下の電位範囲内に、充電電気量に対する電位変化が比較的平坦な領域が観察されず、「4.35-4.6V間の充電電気量」が小さい。

比較例1-5に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、 Li/Me が1.1であるが、 Mn/Me が0.4より小さい、0.33である。比較例1-5に係るリチウム遷移金属複合酸化物を含有する活物質は、正極電位が5.0V (vs. Li/Li^+) に至る初期充電を行っても、4.5 (vs. Li/Li^+) 以上5.0V (vs. Li/Li^+) 以下の電位範囲内に、充電電気量に対する電位変化が比較的平坦な領域が観察されず、「4.35-4.6V間の充電電気量」が小さい。

10

したがって、比較例1-4, 1-5に係る電池は、満充電状態 (SOC100%) を超えてさらに電流を強制的に印加したときに、電池電圧の急上昇が観察されるまでのSOCを十分に拡大することができないことがわかる。

【0139】

次に、モル比 Mn/Me が「4.35V充電時放電容量」に与える影響について考察する。

モル比 Mn/Me が0.6である比較例1-1、1-2は、上記したように、いずれも「4.35V充電時放電容量」が120mAh/g未満と小さい。これに対して、モル比 Mn/Me が0.6未満である実施例1から29は、いずれも、「4.35V充電時放電容量」が120mAh/g以上と優れている。なかでも、モル比 Mn/Me が0.50以下である実施例1-15から1-19から7、1-19から1-28は、いずれも、「4.35V充電時放電容量」が140mAh/g以上とさらに優れている。

20

【0140】

なお、本発明者の知見によれば、モル比 Li/Me が1.1以上であると、組成によっては大きな「4.35V充電時放電容量」が得られることがあるが、大きな「4.35-4.6V間の充電電気量」を兼ね備えるためには、モル比 Li/Me を1.15以上とすることが好ましい。例えば、モル比 Li/Me が異なることを除いては、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$ の組成比率、反応pH、及び焼成温度の条件が全て同一である実施例1-14と実施例1-29を比べると、モル比 Li/Me が1.1である実施例1-14に比べ、モル比 Li/Me が1.2である実施例1-29は「4.35-4.6V間の充電電気量」が大きく向上していることがわかる。

30

また、モル比 Ni/Me については、モル比 Ni/Me が0.6未満である実施例1-18及び1-19の方が、モル比 Ni/Me が0.6である実施例1-20よりも、「4.35-4.6V間の充電電気量」が大きいことがわかるから、0.6未満とすることが好ましい。

【0141】

<充放電試験後の電極の結晶構造の確認>

上記充放電試験後の非水電解質二次電池の中で、実施例1-1、1-6、1-14、1-22について、上記の手順で電池の解体及び正極合剤のエクス線回折測定を行った。

40

初期充放電条件1を適応した二次電池については、超格子ピークが観察された。一方で、初期充放電条件2を適応した二次電池については、超格子ピークが観察されなかった。

【0142】

(実験例2)

実験例2は、本発明のさらに他の実施形態に係る非水電解質二次電池に対応する実施例及び比較例である。

【0143】

(実施例2-1)

<リチウム遷移金属複合酸化物の作製>

硫酸ニッケル6水和物284g、硫酸コバルト7水和物303g、硫酸マンガン5水和

50

物 4 4 3 g を秤量し、これらの全量をイオン交換水 4 L に溶解させ、Ni : Co : Mn のモル比が 2 7 : 2 7 : 4 6 となる 1 . 0 M の硫酸塩水溶液を作製した。

次に、5 L の反応槽にイオン交換水 2 L を注ぎ、Ar ガスを 3 0 m i n バブリングさせることにより、イオン交換水中に含まれる酸素を除去した。反応槽の温度は 5 0 °C (± 2 °C) に設定し、攪拌モーターを備えたパドル翼を用いて反応槽内を 1 5 0 0 r p m の回転速度で攪拌しながら、反応層内に対流が十分おこるように設定した。前記硫酸塩水溶液を 3 m L / m i n の速度で反応槽に滴下した。ここで、滴下の開始から終了までの間、4 . 0 M の水酸化ナトリウム、0 . 5 M のアンモニア水、及び 0 . 2 M のヒドラジンからなる混合アルカリ溶液を適宜滴下することにより、反応槽中の pH が常に 9 . 8 (± 0 . 1) を保つように制御すると共に、反応液の一部をオーバーフローにより排出することにより、反応液の総量が常に 2 L を超えないように制御した。滴下終了後、反応槽内の攪拌をさらに 3 h 継続した。攪拌の停止後、室温で 1 2 h 以上静置した。

次に、吸引ろ過装置を用いて、反応槽内に生成した水酸化物前駆体粒子を分離し、さらにイオン交換水を用いて粒子に付着しているナトリウムイオンを洗浄除去し、電気炉を用いて、空気雰囲気中、常圧下、8 0 °C にて 2 0 h 乾燥させた。その後、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして、水酸化物前駆体を作製した。

【 0 1 4 4 】

前記水酸化物前駆体 1 . 8 5 2 g に、水酸化リチウム 1 水和物 0 . 9 7 1 g を加え、瑪瑙製自動乳鉢を用いてよく混合し、Li : (Ni , Co , Mn) のモル比が 1 3 0 : 1 0 0 となるように混合粉体を調製した。ペレット成型機を用いて、6 M P a の圧力で成型し、直径 2 5 m m のペレットとした。ペレット成型に供した混合粉体の量は、想定する最終生成物の質量が 2 g となるように換算して決定した。前記ペレット 1 個を全長約 1 0 0 m m のアルミナ製ボートに載置し、箱型電気炉（型番：A M F 2 0 ）に設置し、空気雰囲気中、常圧下、常温から 9 0 0 °C まで 1 0 h かけて昇温し、9 0 0 °C で 5 h 焼成した。前記箱型電気炉の内部寸法は、縦 1 0 c m 、幅 2 0 c m 、奥行き 3 0 c m であり、幅方向 2 0 c m 間隔に電熱線が入っている。焼成後、ヒーターのスイッチを切り、アルミナ製ボートを炉内に置いたまま自然放冷した。この結果、炉の温度は 5 h 後には約 2 0 0 °C 程度にまで低下するが、その後の降温速度はやや緩やかである。一昼夜経過後、炉の温度が 1 0 0 °C 以下となっていることを確認してから、ペレットを取り出し、粒径を揃えるために、瑪瑙製乳鉢で軽くほぐした。

このようにして、リチウム遷移金属複合酸化物 $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.235}\text{Co}_{0.235}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$ （以下、「LR」という。）を作製した。

【 0 1 4 5 】

< 結晶構造の確認 >

上記のリチウム遷移金属複合酸化物について、上述した条件及び手順にしたがってエックス線回折測定を行い、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有することを確認した。

【 0 1 4 6 】

< 正極の作製 >

N-メチルピロリドンを分散媒とし、上記のリチウム遷移金属複合酸化物を活物質とし、活物質、アセチレンブラック（AB）及びポリフッ化ビニリデン（PVdF）が質量比 9 0 : 5 : 5 の割合で混練分散されている塗布用ペーストを作製した。該塗布ペーストを厚さ 2 0 μm のアルミニウム箔集電体の片方の面に塗布し、実施例 1 に係る正極を作製した。なお、後述する全ての実施例、及び比較例に係る非水電解質二次電池同士で試験条件が同一になるように、一定面積当たりに塗布されている活物質の質量及び塗布厚みを統一した。

【 0 1 4 7 】

< 負極の作製 >

金属リチウム箔をニッケル集電体に配置して、負極を作製した。該金属リチウムの量は、上記正極板と組み合わせたときに電池の容量が負極によって制限されないように調整した。

10

20

30

40

50

【0148】

＜非水電解質二次電池の組立＞

上記のようにして作製した正極を用いて、以下の手順で非水電解質二次電池を組み立てた。

非水電解質として、4-フルオロエチレンカーボネート（FEC）／プロピレンカーボネート（PC）／エチルメチルカーボネート（EMC）が体積比1：1：8である混合溶媒にリチウムジフルオロホスフェート（LiDFP）0.5質量%、及び4,4'-ビス（2,2-ジオキソ-1,3,2-ジオキサチオラン）（化合物A）1質量%を添加し、濃度が1mol/LとなるようにLiPF₆を溶解させた溶液を用いた。セパレータとして、ポリアクリレートで表面改質したポリプロピレン製の微孔膜を用いた。外装体には、ポリエチレンテレフタレート（15μm）／アルミニウム箔（50μm）／金属接着性ポリプロピレンフィルム（50μm）からなる金属樹脂複合フィルムを用いた。実施例1に係る正極、及び前記負極を、前記セパレータを介して、正極端子及び負極端子の開放端部が外部露出するように前記外装体に収納し、前記金属樹脂複合フィルムの内面同士が向かい合った融着代を注液孔となる部分を除いて気密封止し、前記非水電解質を注液後、注液孔を封止して、非水電解質二次電池を組み立てた。

10

【0149】

＜初期充放電工程＞

組み立てた非水電解質二次電池は、通常使用時の上限電圧を4.25Vと設定し、25℃の下、初期充放電工程に供した。充電は、電流0.1C、電圧4.25Vの定電流定電圧（CCCV）充電とし、充電終止条件は電流値が1/6に減衰した時点とした。放電は、電流0.1C、終止電圧2.0Vの定電流放電とした。この充放電を2回行った。ここで、充電後及び放電後にそれぞれ30分の休止過程を設け、放電容量を確認した。

20

以上の製造工程を経て、実施例2-1に係る非水電解質二次電池を完成した。

【0150】

（比較例2-1）

市販のLiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂（以下、「NCM523」という。）を正極活物質として用いた以外は、実施例2-1と同様にして、非水電解質二次電池の組立及び初期充放電を行い、比較例2-1に係る非水電解質二次電池を完成した。

30

【0151】

（比較例2-2）

実施例2-1において作製したリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用い、実施例2-1と同様にして非水電解質二次電池の組立を行い、初期充放電工程における1回目の充電を電圧4.6V（vs. Li/Li⁺）の定電流定電圧（CCCV）充電とした以外は、実施例2-1と同様の初期充放電工程を行い、比較例2-2に係る非水電解質二次電池を完成した。

【0152】

（実施例2-2）

実施例2-1において作製したリチウム遷移金属複合酸化物Li_{1.13}Ni_{0.235}Co_{0.235}Mn_{0.40}O₂ 358gを0.1Mの硫酸アルミニウム水溶液200mLに投入し、マグネチックスターラーを用いて25℃、400rpmにて30秒攪拌した。その後、吸引ろ過により粉末とろ液に分別した。得られた粉末は80℃の大気中で20h乾燥した。さらに、先述の箱型電気炉をもちいて400℃にて4hの大気中による熱処理を行った。このようにして、アルミニウム化合物を被覆させたリチウム遷移金属複合酸化物（以下、「LR-Al」という。）を作製した。このリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた以外は、実施例2-1と同様にして、非水電解質二次電池の組立及び初期充放電を行い、実施例2-2に係る非水電解質二次電池を完成した。

40

【0153】

＜正極活物質のエックス線回折ピークの確認＞

実施例2-1及び比較例2-2に係る非水電解質電池から前述した手順及び条件で採取

50

した正極合剤を用いて、前述した条件で、エックス線回折測定を行った。実施例 2-1 の正極活物質には、Cu K α 線を用いたエックス線回折図において、20°以上22°以下の範囲に回折ピークが観察される（図 2 の下段参照）が、比較例 2-2 の正極活物質には、20°以上22°以下の範囲に回折ピークが観察されないことを確認した（図 2 の上段参照）。

【0154】

<過充電試験>

上記の実施例及び比較例に係る非水電解質二次電池を用いて、電圧の上限を設けずに正極合剤 1 g あたり 10 mA の電流値で定電流（CC）充電を行った。ここで、充電開始から 4.45 V 到達時の容量 X（mAh）に対する、各電圧における容量 Y（mAh）との比を Z（ $=Y/X \times 100$ （%））とし、正極電位が急上昇し、電圧が 5.1 V に到達したときの容量比 Z（%）を「遅延効果」として記録した。また、dZ/dV の最大値を求めた。

10

【0155】

実施例 2-1、2-2 及び比較例 2-1、2-2 に係る非水電解質二次電池の過充電試験における遅延効果（%）、及び dZ/dV の最大値を表 3 に示す。

【0156】

【表 3】

	活物質	初回充電電圧 / V	2回目充電電圧 / V	溶媒	溶媒の体積比	添加剤	遅延効果 / %	dZ/dV 最大値
比較例2-1	NCM	4.25	←	FEC/PC/EMC	10/10/80	化合物A+LiDfP	135	83
比較例2-2	LR	4.6	4.25	FEC/PC/EMC	10/10/80	化合物A+LiDfP	130	67
実施例2-1	LR	4.25	←	FEC/PC/EMC	10/10/80	化合物A+LiDfP	194	417
実施例2-2	LR-AI	4.25	←	FEC/PC/EMC	10/10/80	化合物A+LiDfP	176	566

20

【0157】

表 3 によると、活物質として NCM 523 を正極に用いた比較例 2-1 に係る非水電解質二次電池は、過充電試験において、Z が 135 % で正極電位が急上昇し、電圧が 5.1 V に到達しており、遅延効果が十分ではない。これは、過充電試験において、電圧の上限を設けずに充電を行ったとき、比較例 2-1 に係る非水電解質二次電池の正極が、4.5 V（vs. Li/Li⁺）以上 5.0 V（vs. Li/Li⁺）以下の正極電位範囲内に、充電電気量に対して電位変化が平坦な領域が観察されないことと関連している。

30

また、比較例 2-2 に係る非水電解質二次電池は、リチウム過剰型活物質を正極に用いているが、過充電試験において、Z が 130 % で正極電位の急上昇が観察されており、やはり遅延効果が十分ではない。これは、初期充放電工程において、正極電位が 4.6 V（vs. Li/Li⁺）に至る充電が行われたため、過充電試験において、電圧の上限を設けずに充電を行ったとき、比較例 2 に係る非水電解質二次電池の正極が、4.5 V（vs. Li/Li⁺）以上 5.0 V（vs. Li/Li⁺）以下の正極電位範囲内に、充電電気量に対して電位変化が平坦な領域が観察されないことと関連している。

40

これに対して、活物質としてリチウム過剰型を正極に用い、初期充放電工程を 4.5 V（vs. Li/Li⁺）未満の電位で行った実施例 2-1、2-2 に係る非水電解質二次電池では、比較例 2-1、2-2 に比べて優れた遅延効果がみとめられる。

【0158】

次に、実施例 2-1 又は 2-2 に対して、非水電解質の組成を変更した非水電解質電池を作製した。

【0159】

（実施例 2-3）

実施例 1 において作製したリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用い、非水電解質の溶媒を、エチレンカーボネート（EC）／プロピレンカーボネート（PC）／エ

50

チルメチルカーボネート（ＥＭＣ）が体積比２５：５：７０である混合溶媒に変更した以外は、実施例２－１と同様に、非水電解質二次電池の組立及び初期充放電を行い、実施例２－３に係る非水電解質二次電池を完成した。

【０１６０】

（実施例２－４）

非水電解質の溶媒を実施例２－３と同様に、添加剤としてさらにビニレンカーボネート（ＶＣ）を０．２質量％加えた以外は実施例１と同様に、非水電解質二次電池の組立及び初期充放電を行い、実施例２－４に係る非水電解質二次電池を完成した。

【０１６１】

（実施例２－５）

非水電解質の溶媒を、ＦＥＣ／ＥＭＣが体積比２０：８０である混合溶媒に変更した以外は、実施例２－１と同様に、実施例２－５に係る非水電解質二次電池を完成した。

【０１６２】

（実施例２－６）

非水電解質の溶媒を、ＦＥＣ／ＥＭＣが体積比５：９５である混合溶媒に変更した以外は、実施例２－１と同様に、実施例２－６に係る非水電解質二次電池を完成した。

【０１６３】

（実施例２－７、２－８）

実施例２－２において作製したアルミニウム化合物を被覆させたリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用い、非水電解質の溶媒をそれぞれ実施例３及び４と同様のものに、実施例２－１と同様に、非水電解質二次電池の組立及び初期充放電を行い、実施例２－７及び実施例２－８に係る非水電解質二次電池を完成した。

【０１６４】

<保存試験>

実施例２－１から２－８に係る非水電解質二次電池に対して、上述した条件で保存後の内部抵抗を測定した。その結果を表４に示す。

【０１６５】

【表４】

	活物質	初回充電電圧 / V	2回目充電電圧 / V	溶媒	溶媒の体積比	添加剤	初期に対する15日目の抵抗増加率 / %
実施例2-1	LR	4.25	←	FEC/PC/EMC	10/10/80	化合物A+LiDfP	14
実施例2-3	LR	4.25	←	EC/PC/EMC	25/5/70	化合物A+LiDfP	18
実施例2-4	LR	4.25	←	EC/PC/EMC	25/5/70	化合物A+LiDfP+VC	20
実施例2-5	LR	4.25	←	FEC/EMC	20 / 80	化合物A+LiDfP	10
実施例2-6	LR	4.25	←	FEC/EMC	5 / 95	化合物A+LiDfP	11
実施例2-2	LR-AI	4.25	←	FEC/PC/EMC	10/10/80	化合物A+LiDfP	17
実施例2-7	LR-AI	4.25	←	EC/PC/EMC	25/5/70	化合物A+LiDfP	30
実施例2-8	LR-AI	4.25	←	EC/PC/EMC	25/5/70	化合物A+LiDfP+VC	29

【０１６６】

表４によると、正極活物質としてＬＲを用いた実施例２－１、２－３から２－６についてみると、ＦＥＣを含まない非水電解質を用いた実施例２－３、２－４に係る非水電解質二次電池と比べて、ＦＥＣを含む非水電解質を用いた実施例２－１、２－５、２－６に係る非水電解質二次電池では、保存後の内部抵抗率の増加がより抑制されていることがわかる。また、正極活物質としてＬＲ－ＡＩを用いた実施例２－２、２－７、２－８についてみると、やはり、ＦＥＣを含まない非水電解質を用いた実施例２－７、２－８に係る非水電解質二次電池に比べて、ＦＥＣを含む非水電解質を用いた実施例２－２に係る非水電解質二次電池では、保存後の内部抵抗率の増加がより抑制されていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0167】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活物質を用いると、比較的低い電圧で充電しても放電容量が大きく、より安全性が向上した非水電解質二次電池を提供することができる。したがって、この非水電解質二次電池は、ハイブリッド自動車用、電気自動車用、プラグインハイブリッド自動車用等の非水電解質二次電池として有用である。

【符号の説明】

【0168】

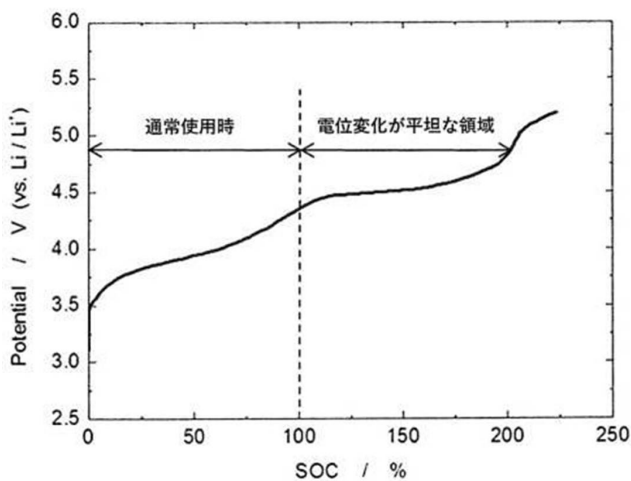
- 1 A、1 B 測定プローブ
- 2 A、2 B 測定面
- 3 A、3 B 台座
- 6 側体
- 7 貫通孔
- 1 非水電解質二次電池
- 2 電極群
- 3 電池容器
- 4 正極端子
- 4' 正極リード
- 5 負極端子
- 5' 負極リード
- 20 蓄電ユニット
- 30 蓄電装置

10

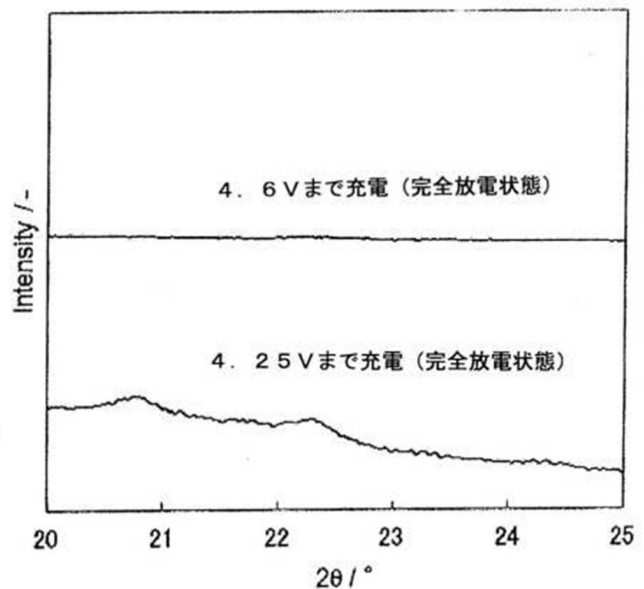
20

【図面】

【図1】



【図2】

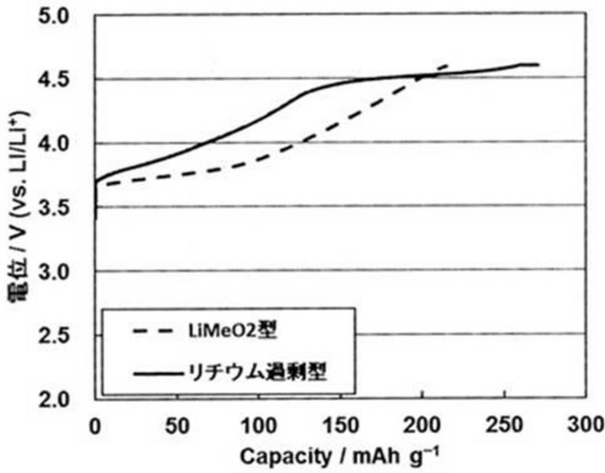


30

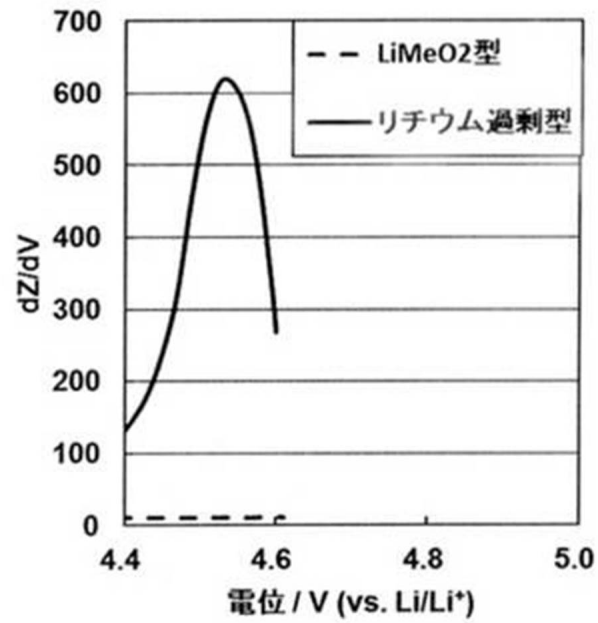
40

50

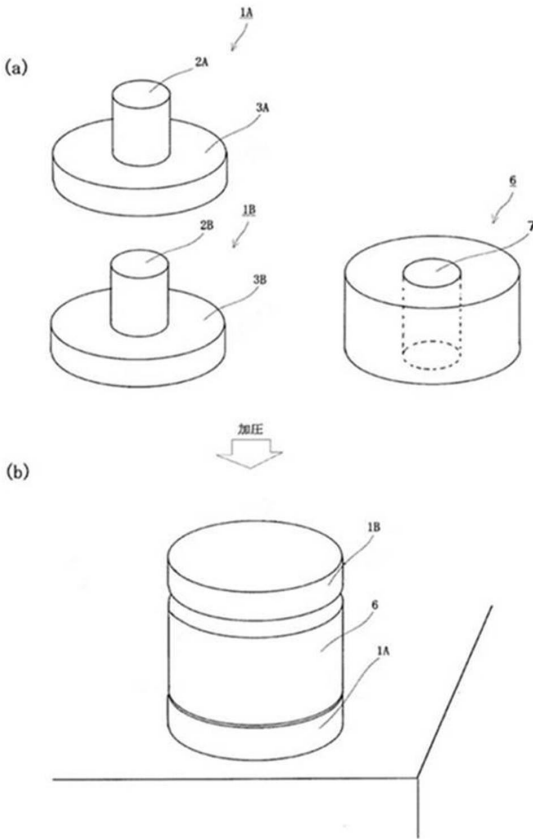
【図 3】



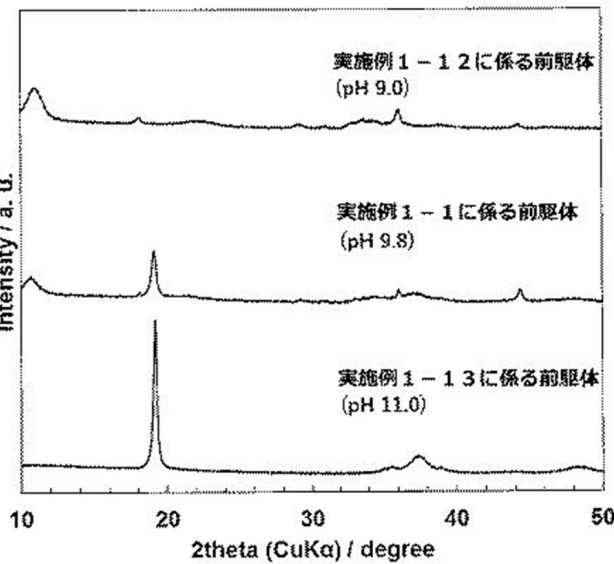
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

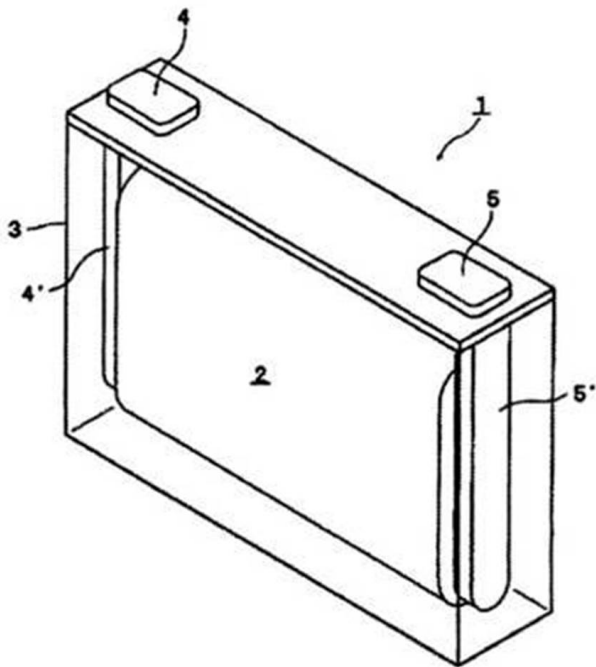
20

30

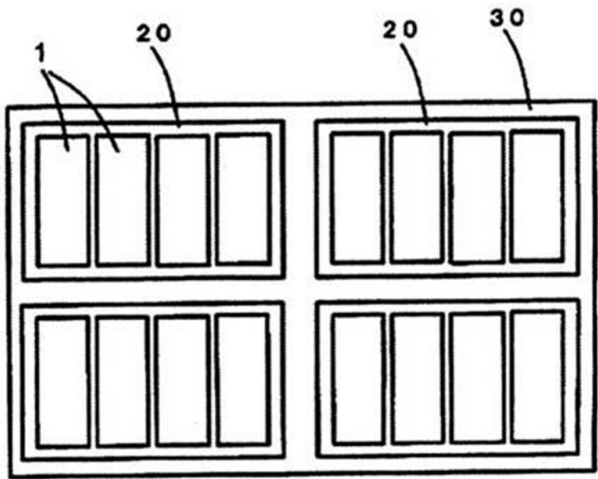
40

50

【図 7】



【図 8】



10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和5年7月3日(2023.7.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

満充電状態（SOC100%）における正極の最大到達電位が4.3V（vs. Li/Li⁺）を超え、4.5V（vs. Li/Li⁺）未満となる電池電圧で使用される、非水電解質二次電池であって、

前記非水電解質二次電池は、正極、負極及び非水電解質を備え、

前記正極は、正極活物質を含有し、

前記正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物を含有し、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、

α -NaFeO₂構造を有し、

遷移金属（Me）に対するLiのモル比Li/Meが $1.05 \leq \text{Li/Me} < 1.4$ であり、

遷移金属（Me）としてNi及びMn、又はNi、Co及びMnを含み、

Meに対するMnのモル比Mn/Meが $0.4 \leq \text{Mn/Me} < 0.6$ であり、

Meに対するNiのモル比Ni/Meが $0.2 \leq \text{Ni/Me} \leq 0.6$ であり、

次の（1）から（3）のうちのいずれかを満たす、非水電解質二次電池。

（1）前記正極活物質は、CuK α 線を用いたエックス線回折図において、20°以上22°以下の範囲に回折ピークが観察される。

（2）前記正極に対して正極電位が5.0V（vs. Li/Li⁺）に至る充電を行ったとき、4.5V（vs. Li/Li⁺）以上5.0V（vs. Li/Li⁺）以下の正極電位範囲内に、充電電気量に対して電位変化が比較的平坦な領域が観察される。

（3）前記正極に対して正極電位が4.6V（vs. Li/Li⁺）に至る充電を行ったときのdZ/dV曲線（但し、Zは、充電開始から4.35V（vs. Li/Li⁺）到達時の容量を基準とした各電位における容量比（%）である。Vは、正極の電位である。）において、4.35V（vs. Li/Li⁺）以上4.6V（vs. Li/Li⁺）以下の電位範囲内におけるdZ/dVの値の最大値が150以上である。

【請求項2】

請求項1に記載の非水電解質二次電池の使用方法であって、満充電状態（SOC100%）における正極の最大到達電位が4.3V（vs. Li/Li⁺）を超え、4.5V（vs. Li/Li⁺）未満となる電池電圧で使用される、非水電解質二次電池の使用方法。

【請求項3】

非水電解質二次電池用正極を用いて非水電解質二次電池を組み立てること、初期充放電を行うこと、を備える、非水電解質二次電池の製造方法であって、

前記非水電解質二次電池用正極は、正極活物質を含有し、

前記正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物を含有し、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、

α -NaFeO₂構造を有し、

遷移金属（Me）に対するLiのモル比Li/Meが $1.05 \leq \text{Li/Me} < 1.4$ であり、

遷移金属（Me）としてNi及びMn、又はNi、Co及びMnを含み、Meに対するMnのモル比Mn/Meが $0.4 \leq \text{Mn/Me} < 0.6$ であり、

Meに対するNiのモル比Ni/Meが $0.2 \leq \text{Ni/Me} \leq 0.6$ であり、

前記初期充放電工程における正極の最大到達電位を 4.3 V (vs. Li/Li^+) を
超え、 4.5 V (vs. Li/Li^+) 未満とする、非水電解質二次電池の製造方法。

10

20

30

40

50