

(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2018-185884

(P2018-185884A)

(43) 公開日 平成30年11月22日(2018.11.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/485 (2010.01)	H O 1 M 4/485	5 H O 5 0
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36	C

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-191847 (P2015-191847)	(71) 出願人	314012076
(22) 出願日	平成27年9月29日 (2015. 9. 29)		パナソニック I P マネジメント株式会社
			大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
		(74) 代理人	110001210
			特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
		(72) 発明者	河北 晃宏
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
			ソニック株式会社内
		(72) 発明者	小笠原 毅
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
			ソニック株式会社内
		(72) 発明者	地藤 大造
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
			ソニック株式会社内
		最終頁に続く	

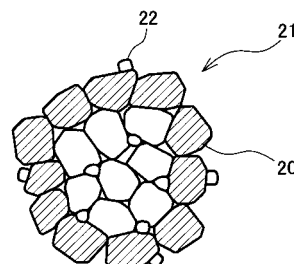
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高温充電保存後においても、従来以上に高出力特性を有する非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池であって、正極の活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物からなる一次粒子20が凝集して形成された二次粒子21を有し、二次粒子21はMgが偏在して固溶する表層領域を有し、かつ、二次粒子21の表面及び一次粒子20の表面の少なくとも一方にW化合物22が付着している。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池であって、前記正極の活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物からなる一次粒子が凝集して形成された二次粒子を有し、

前記二次粒子はMgが偏在する表層領域を有し、かつ、前記二次粒子の表面及び前記一次粒子の表面の少なくとも一方にW化合物が付着している

非水電解質二次電池。

【請求項 2】

前記二次粒子の前記表層領域以外の領域にはMgが存在しない

10

請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記二次粒子の前記表層領域におけるMgの固溶量は、リチウムを除く金属元素の総モル量に対して、0.03モル%以上0.5モル%以下である

請求項 1, 2 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】

前記W化合物の割合は、リチウム含有遷移金属酸化物の総質量に対してW元素換算で0.1質量%以上5.0質量%以下である

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

20

前記二次粒子の前記表層領域は、前記二次粒子の表面から前記二次粒子の粒径の20%～30%までの領域である

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記リチウム遷移金属酸化物に含まれる遷移金属は、Mnを除く遷移金属である、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本開示は、非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、非水電解質二次電池には、長時間の使用が可能となるような高容量化や、高温での保存後に大電流充放電を繰り返すことが可能となるような出力特性の向上が求められている。

【0003】

特許文献 1 には、W（タングステン）を正極活物質の一次粒子表面に偏って存在させ、Mg（50ppm以上1000ppm以下）を一次粒子内部全体に存在させることで低SOCにおける低温出力特性が向上することが記載されている。

40

【0004】

特許文献 2 には、LiNiCoMO₂（M=Al, Mg等から選ばれる少なくとも1種以上）で表される正極活物質において、W及びLiを含む微粒子を活物質の表面もしくは一次粒子表面に形成することで初期容量が高く、正極抵抗が低い電池を作製することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特許第 5692617 号

【特許文献 2】国際公開第 2012/043783 号

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、上記特許文献1、2に記載されている技術では、高温充電保存後の出力特性が乏しいことが分かった。

【0007】

本開示の目的は、高温充電保存後においても、従来以上に高出力特性を有する非水電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本開示に係る非水電解質二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池であって、前記正極の活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物からなる一次粒子が凝集して形成された二次粒子を有し、前記二次粒子はMgが偏在する表層領域を有し、かつ、前記二次粒子の表面及び前記一次粒子の表面の少なくとも一方にW化合物が付着しているものである。

【0009】

本開示に係る非水電解質二次電池の1つの態様では、前記二次粒子の前記表層領域以外の領域にはMgが存在しないものである。

【0010】

本開示に係る非水電解質二次電池の他の態様では、前記二次粒子の前記表層領域におけるMgの固溶量は、リチウムを除く金属元素の総モル量に対して、0.03モル%以上0.5モル%以下である。

【0011】

本開示に係る非水電解質二次電池のさらに他の態様では、前記W化合物の割合は、リチウム含有遷移金属酸化物の総質量に対してW元素換算で0.1質量%以上5.0質量%以下である。

【0012】

本開示に係る非水電解質二次電池のさらに他の態様では、前記二次粒子の前記表層領域は、前記二次粒子の表面から前記二次粒子の粒径の20%～30%までの領域である。

【発明の効果】

【0013】

本開示に係る非水電解質二次電池によれば、高温充電保存後においても優れた出力特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】実施形態の一例である非水電解質二次電池の正面図である。

【図2】図1中のA-A線断面図である。

【図3】実施例1の正極活物質粒子の模式図である。

【図4】比較例1の正極活物質粒子の模式図である。

【図5】比較例2の正極活物質粒子の模式図である。

【図6】比較例3の正極活物質粒子の模式図である。

【図7】比較例4の正極活物質粒子の模式図である。

【図8】比較例5の正極活物質粒子の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、図面を参照しながら、実施形態の一例について詳細に説明する。

【0016】

なお、本開示は実施形態に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。また、実施形態の説明で参照する図面は、模式的に記載されたものである。

10

20

30

40

50

【0017】

図1は、実施形態の一例である非水電解質二次電池11を示す。また、図2は、図1のA-A断面図である。

【0018】

図1及び図2に示すように、非水電解質二次電池11は、正極1と、負極2と、非水電解質（不図示）を備える。正極1及び負極2は、セパレータ3を介して巻回され、セパレータ3と共に扁平型電極群を構成している。非水電解質二次電池11は、正極集電タブ4、負極集電タブ5と、周縁同士がヒートシールされた閉口部7をアルミラミネート外装体6とを備える。扁平型電極群及び非水電解質は、アルミラミネート外装体6内に収容されている。正極1は正極集電タブ4に接続され、負極2は負極集電タブ5に接続され、二次電池として充放電可能な構造となっている。

10

【0019】

図1及び図2に示す例では、扁平型電極群を含むラミネートフィルムパック電池を示しているが、本開示の適用はこれに限定されず、電池の形状も例えば円筒形電池、角形電池、コイン電池等であってもよい。

【0020】

次に、非水電解質二次電池11の各構成要素について説明する。

【0021】

<正極>

正極は、例えば金属箔等の正極集電体と、正極集電体上に形成された正極活物質層とで構成される。正極集電体には、アルミニウム等の正極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合材層は、正極活物質の他に、導電材及び結着材等を含む正極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して正極合材層を集電体の両面に形成することにより作製できる。

20

【0022】

導電材は、正極活物質層の電気伝導性を高めるために用いられる。導電材としては、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、黒鉛等の炭素材料が例示できるが、これらは単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】

結着材は、正極活物質及び導電材間の良好な接触状態を維持し、かつ正極集電体表面に対する正極活物質等の結着性を高めるために用いられる。結着材としては、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）等のフッ素樹脂、ポリアクリルニトリル（PAN）、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂等が例示できる。また、これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース（CMC）又はその塩（CMC-Na、CMC-K、CMC-NH₄等、また部分中和型の塩であってもよい）、ポリエチレンオキシド（PEO）等が併用されてもよい。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせてもよい。

30

【0024】

W（タングステン）化合物は、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子内部の一次粒子界面あるいはリチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子の表面の一次粒子界面の少なくとも一方に付着する。W（タングステン）化合物としては、三酸化タングステン（WO₃）、二酸化タングステン（WO₂）及びタングステン酸リチウムが例示される。特に、タングステン酸リチウムは、タングステン酸化物に比べてリチウムイオン伝導性が高いため好ましい。タングステン酸リチウムとしては、Li₂WO₄、Li₄WO₅及びLi₆W₂O₉が例示される。

40

【0025】

W化合物の割合（付着量）は、リチウム含有遷移金属酸化物の総質量に対してW元素換算で0.1質量%以上5.0質量%以下が好ましく、特に0.3質量%以上3.0質量%以下であることが好ましい。W化合物が0.1質量%未満であると、二次粒子内部の一次粒子表面の変質を抑制する効果が十分に得られない場合がある。また、5.0質量%を超え

50

ると、リチウム含有遷移金属酸化物と電解液の間のリチウムイオンの拡散が阻害されやすくなる場合がある。

【0026】

本実施形態におけるW化合物は、二次粒子表面あるいは二次粒子内部の一次粒子界面に存在している。例えば、ニッケルコバルトアルミニウム酸化物と水酸化リチウムとW酸化物を混ぜて焼成した場合、W元素がニッケルやコバルトと一部置換して固溶することがあるが、これは本実施形態におけるW化合物が一次粒子界面に存在している状態ではない。

【0027】

リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子20の平均粒径としては、100nm以上5μm以下であることが好ましく、300nm以上2μm以下であることがより好ましい。一次粒子20の平均粒径が小さすぎると、二次粒子の内部も含めた一次粒子界面が多くなりすぎて充放電サイクルにおける正極活物質の膨張収縮により一次粒子20の割れが発生し易くなる場合がある。他方、平均粒径が大きすぎると、二次粒子の内部も含めた一次粒子界面の量が少なくなりすぎて、特に低温での出力が低下する場合がある。

【0028】

リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子の平均粒径としては、2μm以上40μm以下が好ましく、4μm以上20μm以下がより好ましい。二次粒子の平均粒径が小さすぎると、正極活物質としての充填密度が低下し、高容量化が十分に図れない場合がある。他方、平均粒径が大きすぎると、特に低温での出力が十分に得られなくなる場合がある。二次粒子は一次粒子20が凝集して形成されるため、一次粒子20が二次粒子よりも小さいのは当然である。

【0029】

平均粒径は、活物質粒子の表面及び断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、例えばそれぞれ数十個の粒子の粒径を測定することにより求めることができる。

【0030】

リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子の中心粒径（D50）は、3μm以上30μm以下が好ましく、5μm以上20μm以下がより好ましい。中心粒径は、光回折散乱法により測定することができる。中心粒径は、二次粒子の粒径分布において体積積算値が50%のときの粒径を意味し、メジアン径とも呼ばれる。

【0031】

リチウム含有遷移金属酸化物は、当該酸化物中に占めるNi（ニッケル）の割合が、Liを除く金属元素の総モル量に対して80モル%以上であることが好ましい。これにより、例えば正極の高容量化を図ることができる。また、一次粒子20の界面でのプロトン交換反応が生じ易くなる。リチウム含有遷移金属酸化物は、Ni、Co、Alの少なくとも1種を含むことが好ましい。好適なリチウム含有遷移金属酸化物の具体例としては、リチウム含有ニッケルコバルト複合酸化物、リチウム含有ニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物等が挙げられる。リチウム含有ニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物としては、Ni、Co、Alのモル比が82：15：3、88：9：3、88：6：6、90：7：3、91：6：3、91：4.5：4.5、91：7：2、92：5：3、94：3：3、等の組成のものを用いることができる。これらは単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。リチウム含有遷移金属酸化物中に含まれる遷移金属は、Mnを除く遷移金属であることが好ましい。

【0032】

リチウム含有遷移金属酸化物は、高容量化の観点から、当該酸化物中に占めるCoの割合がLiを除く金属元素の総モル量に対して7モル%以下であることが好ましく、5モル%以下であることがより好ましい。Coが過少になると、特に高温充電保存時の表面の劣化が生じ易くなる場合がある。

【0033】

リチウム含有遷移金属酸化物には、Mgが固溶している。リチウム含有遷移金属酸化物に固溶しているMgの濃度は、Liを除く金属元素の総モル量に対して0.03モル%以

10

20

30

40

50

上 0.5 モル % 以下が好ましく、0.05 モル % 以上 0.3 モル % 以下がより好ましい。Mg の固溶量が過少であると、二次粒子の内部における一次粒子 20 の界面の変質、割れを抑制する効果が現れ難くなる場合がある。他方、Mg の固溶量が過多であると、正極活物質重量当たりの容量が減少する傾向が見られる。リチウム含有遷移金属酸化物における Mg の固溶の有無及び固溶量（濃度）は、エネルギー分散 X 線分光法（EDS）、誘導結合プラズマ（ICP）発光分析法、及び SEM を用いて確認できる。

【0034】

また、本実施形態におけるリチウム含有遷移金属酸化物中の Mg は、二次粒子の表面付近に偏在している。すなわち、二次粒子中には Mg の濃度分布が存在する。リチウム含有遷移金属酸化物に固溶する Mg の濃度を二次粒子の中心付近より表面付近で高くすることにより、高温充電保存時の出力特性の低下に与える影響が大きい表面層の結晶性を安定にし、高温充電保存時の表面層の結晶構造の崩壊を効果的に抑制することができる。

10

【0035】

具体的には、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子の表面から当該粒子の粒径の 20 % ~ 30 % までの表層領域に固溶する Mg の濃度は、当該粒子の他の領域に固溶する Mg の濃度よりも高いことが好ましい。Mg は二次粒子の表層領域のみに存在し、二次粒子の他の領域には実質的に存在していないのがより好ましい。二次粒子の他の領域とは、表層以外の領域であって、粒径の 20 % ~ 30 % に対応する位置から二次粒子の中心までの領域を意味する。二次粒子の粒径は、SEM 観察により得られる粒子画像に外接円を描き、当該外接円の直径を測定することで求めることができる。

20

【0036】

表層領域に固溶する Mg の濃度は、Li を除く金属元素の総モル量に対して 0.03 モル % 以上 0.5 モル % 以下が好ましく、0.05 モル % 以上 0.4 モル % 以下がより好ましく、0.08 モル % 以上 0.35 モル % 以下が特に好ましい。二次粒子の全体における Mg の固溶量が 0.03 モル % である場合、表層領域に固溶する Mg の濃度は 0.03 モル % を超えることが好ましく、当該濃度は二次粒子の表面に近づくほど高くなることが好ましい。表層領域に固溶する Mg の濃度が高すぎると、固溶する Mg の量が多すぎるため、初期充放電容量が低下する場合がある。

【0037】

表層領域に固溶する Mg の濃度は、EDS 及び ICP 発光分析法を用いて測定できる。例えば、EDS により得られた二次粒子の断面の Mg マッピング画像と ICP 発光分析法により測定された Mg 含有量とに基づいて、二次粒子の表層領域に固溶する Mg の濃度を算出できる。

30

【0038】

リチウム含有遷移金属酸化物に Mg を固溶させる方法としては、リチウム含有遷移金属酸化物に対して Mg 化合物を混合して焼成する方法等が例示できる。この方法によれば、二次粒子の表層領域に固溶する Mg の濃度を中心領域に固溶する Mg の濃度よりも高くすることができる。上記焼成は、350 °C ~ 600 °C の温度で行うことが好ましく、例えば酸素雰囲気下又は大気中で行われる。Mg 化合物は特に限定されず、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム等を用いることができる。焼成の温度が低すぎると固溶せず、高すぎると Mg が二次粒子の全体に固溶してしまう。このことは、焼成の温度を調整することにより二次粒子における Mg の固溶領域を所望の領域に限定調整し得ることを意味する。

40

【0039】

リチウム含有遷移金属酸化物は、高温保存特性に優れた電池を得るという観点等からは、リチウム含有遷移金属酸化物を水等で洗浄し、リチウム含有遷移金属酸化物の表面に付着しているアルカリ成分を除去することが好ましい。

【0040】

正極活物質としては、上記のリチウム含有遷移金属酸化物の粒子を単独で用いる場合に限定されない。上記のリチウム含有遷移金属酸化物と他の正極活物質とを混合させて使用

50

することも可能である。他の正極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入・脱離可能な化合物であれば特に限定されず、例えば安定した結晶構造を維持したままリチウムイオンの挿入脱離が可能であるコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウムニッケルコバルトマンガン酸リチウム等の層状構造を有するもの、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケルマンガン酸化物等のスピネル構造を有するもの、オリビン構造を有するもの等を用いることができる。なお、正極活物質には、同一粒径のものを用いてもよく、異なる粒径のものを用いてもよい。

【0041】

<負極>

負極は、例えば金属箔等からなる負極集電体と、当該集電体上に形成された負極合材層とで構成される。負極集電体には、銅などの負極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極合材層は、負極活物質の他に、結着材を含むことが好適である。負極は、例えば負極集電体上に負極活物質、結着材等を含む負極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して負極合材層を集電体の両面に形成することにより作製できる。

10

【0042】

負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであれば特に限定されず、例えば天然黒鉛、人造黒鉛等の炭素材料、ケイ素（Si）、錫（Sn）等のリチウムと合金化する金属、又はSi、Sn等の金属元素を含む合金、複合酸化物などを用いることができる。負極活物質は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0043】

結着材としては、正極の場合と同様にフッ素樹脂、PAN、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂等を用いることができる。水系溶媒を用いて合材スラリーを調製する場合は、CMC又はその塩（CMC-Na、CMC-K、CMC-NH₄等、また部分中和型の塩であってもよい）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリル酸（PAA）又はその塩（PAA-Na、PAA-K等、また部分中和型の塩であってもよい）、ポリビニルアルコール（PVA）等を用いることが好ましい。

【0044】

<セパレータ>

セパレータには、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、セルロースなどが好適である。セパレータは、セルロース繊維層及びポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。また、ポリエチレン層及びポリプロピレン層を含む多層セパレータであってもよく、セパレータの表面にアミド樹脂等が塗布されたものを用いてもよい。

30

【0045】

セパレータと正極及び負極の少なくとも一方との界面には、無機物のフィラーを含むフィラー層が形成されていてもよい。無機物のフィラーとしては、例えばチタン（Ti）、アルミニウム（Al）、ケイ素（Si）、マグネシウム（Mg）の少なくとも1種を含有する酸化物、リン酸化合物またその表面が水酸化物等で処理されているものなどが挙げられる。フィラー層は、例えば当該フィラーを含有するスラリーを正極、負極、又はセパレータの表面に塗布して形成することができる。

40

【0046】

<非水電解質>

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した溶質とを含む。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、ニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート類及びこれらの2種以上の混合溶媒等を用いることができる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原

50

子で置換したハロゲン置換体を含有していてもよい。

【0047】

上記エステル類の例としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル（MP）、プロピオン酸エチル等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

【0048】

上記エーテル類の例としては、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、*o*-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチル等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

【0049】

上記ニトリル類の例としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、*n*-ヘプタニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジボニトリル、ピメロニトリル、1, 2, 3-プロパントリカルボニトリル、1, 3, 5-ペンタントリカルボニトリル等が挙げられる。

【0050】

上記ハロゲン置換体としては、フルオロエチレンカーボネート（FEC）等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル（FMP）等のフッ素化鎖状カルボン酸エステル等を用いることが好ましい。

【0051】

上記溶質としては、従来から用いられてきた公知の溶質を用いることができる。例えば、フッ素含有リチウム塩である LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、及び LiAsF_6 などを用いることができる。さらに、フッ素含有リチウム塩に、フッ素含有リチウム塩以外のリチウム塩〔P、B、O、S、N、Clの中の1種類以上の元素を含むリチウム塩（例えば、 LiClO_4 等）〕を加えたものを用いてもよい。特に、高温環境下においても負極の表面に安定な被膜を形成する点から、フッ素含有リチウム塩とオキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩とを含むことが好ましい。

【0052】

上記オキサラト錯体をアニオンとするリチウム塩の例として、 LiBOB 〔リチウム-ビスオキサレートボレート〕、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4]$ 、 $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{F}_2]$ が挙げられる。中でも特に負極で安定な被膜を形成させる LiBOB を用いることが好ましい。溶質は、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。

【0053】

上記非水電解質には、過充電抑制材を添加して用いることができる。例えば、シクロヘキ

シルベンゼン（C₆H₆）を用いることができる。また、ベンゼン、ビフェニル、2-メチルビフェニル等の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、ナフタレン、トルエン、アニソール、シクロペンチルベンゼン、ト-ブチルベンゼン、ト-アミルベンゼンなどのベンゼン誘導体、フェニルプロピオネート、酢酸-3フェニルプロピル等のフェニルエーテル誘導体、及びそれらのハロゲン化物を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【実施例】

【0054】

以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例（実験例）に限定されるものではない。

【0055】

<実施例1>

[正極活物質の作製]

LiOHと、共沈により得られたNi_{0.91}Co_{0.06}Al_{0.03}(OH)₂で表されるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物を500℃で熱処理して得られた酸化物（NCA酸化物）とを、Liと遷移金属全体とのモル比が1.05:1で、石川式らしい乳鉢にて混合した。次に、この混合物を酸素雰囲気中にて750℃で3時間熱処理後に粉砕することにより、平均二次粒径が約10μmのLi_{1.05}Ni_{0.91}Co_{0.06}Al_{0.03}O₂で表されるリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物（リチウム含有遷移金属酸化物：LNCA）の粒子を得た。

【0056】

次に、上記リチウム含有遷移金属酸化物粒子にMg(OH)₂粉末を添加し、500℃で3時間酸素雰囲気下で焼成し、表面層のみMgを固溶させたリチウム含有遷移金属酸化物粒子を得た。このリチウム含有遷移金属酸化物粒子を1000g用意し、この粒子を1.5Lの純水に添加して攪拌し、純水中にリチウム含有遷移金属酸化物が分散した懸濁液を調製した。次に、懸濁液を濾過し、得られた粉末に純水460mlに酸化タングステンWO₃59gと水酸化リチウム（無水）24gを溶解させた水溶液（以下、この溶液をタングステン水溶液と称する）を噴霧し、真空中200℃で2時間乾燥して正極活物質を作製した。得られた正極活物質粒子の中心粒径（D₅₀、体積基準）は、約10μmであった（HORIBA製、LA920を用いて測定）。また、得られた正極活物質の断面をSEMにて観察したところ、二次粒子内部の一次粒子界面に、W化合物が存在していることが確認された。W化合物の付着量をICP発光分析法により測定したところ、W元素換算でリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物に対して0.67質量%であった。さらに、得られた正極活物質の断面をEDSで元素マッピングしたところ、リチウム含有遷移金属酸化物を構成する一次粒子内部にMgが存在していることが確認された。特に、二次粒子の表面から2μmの範囲に多くのMgが存在していた。Mgの濃度をICP発光分光法により測定したところ、Liを除く金属元素の総モル量に対して0.1モル%であった。元素マッピングで得られたMgが存在している深さと、ICP発光分光法により測定したMgの濃度とから算出した、二次粒子の表層領域におけるMg濃度は0.17モル%であった。

【0057】

図3は、実施例1における正極活物質粒子を模式的に示す。正極活物質粒子は、リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子20が凝集して形成されたリチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子21と、W化合物22とを含む。W化合物22は、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子21内部の一次粒子20界面に付着し、さらに二次粒子21の表面の一次粒子界面20に付着する。他方、Mgは、二次粒子21の表面近傍に偏在して固溶している。図3において、Mgが固溶している一次粒子20をハッチングで示す。模式的には、表面から2μmの範囲にMgが固溶し、二次粒子21のその他の領域にはMgが存在していない。すなわち、二次粒子21の粒径に対して表面から20%の範囲にMgが偏在して固溶していた。

10

20

30

40

50

【0058】

〔正極の作製〕

上記正極活物質粒子に、カーボンブラックと、ポリフッ化ビニリデンを溶解させたN-メチル-2-ピロリドン溶液とを、正極活物質粒子と導電材と結着材との質量比が100:1:1となるように秤量し、T.K.ハイビスミックス（プライミックス社製）を用いてこれらを混練して正極合材スラリーを調製した。

【0059】

次いで、上記正極合材スラリーを、アルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延ローラーにより圧延し、集電体にアルミニウム製の集電タブを取り付けることにより、正極集電体の両面に正極合材層が形成された正極極板を作製した。当該正極における正極活物質の充填密度は 3.60 g/cm^3 であった。

10

【0060】

〔負極の作製〕

負極活物質である人造黒鉛と、CMC（カルボキシメチルセルロースナトリウム）と、SBR（スチレン-ブタジエンゴム）とを、100:1:1の質量比で水溶液中において混合し、負極合材スラリーを調製した。次に、この負極合材スラリーを銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗布した後、塗膜を乾燥させ、圧延ローラーにより圧延し、集電体にニッケル製の集電タブを取り付けた。これにより、負極集電体の両面に負極合材層が形成された負極極板を作製した。当該負極における負極活物質の充填密度は 1.75 g/cm^3 であった。

20

【0061】

〔非水電解液の調製〕

エチレンカーボネート（EC）と、メチルエチルカーボネート（MEC）と、ジメチルカーボネート（DMC）とを、2:2:6の体積比で混合した混合溶媒に対して、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を1.3モル/リットルの濃度となるように、溶解させた後、当該混合溶媒に対してビニレンカーボネート（VC）を2.0質量%の濃度で溶解させた。

【0062】

〔電池の作製〕

このようにして得た正極および負極を、これら両極間にセパレータを配置して渦巻き状に巻回した後、巻き芯を引き抜いて渦巻状の電極体を作製した。次に、この渦巻状の電極体を押し潰して、扁平型の電極体を得た。この後、この扁平型の電極体と上記非水電解液とを、アルミニウムラミネート製の外装体内に挿入し、電池A1を作製した。当該電池のサイズは、厚み3.6mm×幅35mm×長さ62mmであった。また、当該非水電解質二次電池を4.20Vまで充電し、3.0Vまで放電したときの放電容量は950mAhであった。

30

【0063】

<比較例1>

実施例1と異なり、酸化タングステンWO₃と水酸化リチウムを溶解させた水溶液を噴霧せず、W化合物を付着させずに電池B1を作製した。

40

【0064】

なお、得られた正極活物質の断面をSEMにて観察し、EDSで元素マッピングしたところ、リチウム含有遷移金属酸化物を構成する一次粒子内部にMgが存在していることが確認された。特に、二次粒子の表面から2μmの範囲に多くのMgが存在していた。Mgの濃度をICP発光分光法により測定したところ、Liを除く金属元素の総モル量に対して0.1モル%であった。元素マッピングで得られたMgが存在している深さと、ICP発光分光法により測定したMgの濃度とから算出した、二次粒子の表層領域におけるMg濃度は0.17モル%であった。

【0065】

図4は、比較例1における正極活物質粒子を模式的に示す。正極活物質粒子は、リチウ

50

ム含有遷移金属酸化物の一次粒子20が凝集して形成されたリチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子21を含む。図3に示すようなW化合物22は存在しない。Mgは、二次粒子21の表面近傍に偏在して固溶している。図4において、Mgが固溶している一次粒子20をハッチングで示す。

【0066】

<比較例2>

実施例1と異なり、リチウム含有遷移金属酸化物粒子にMg(OH)₂粉末を添加し、800℃で3時間酸素雰囲気下で焼成し、Mgを全領域に固溶させたリチウム含有遷移金属酸化物粒子を得て電池B2を作製した。すなわち、実施例1と比較例2との相違点は焼成温度のみであり、実施例1では500℃で焼成しているのに対し、比較例2では800℃で焼成した。

10

【0067】

なお、得られた正極活物質の断面をSEMにて観察し、EDSで元素マッピングしたところ二次粒子内部の一次粒子界面に、W化合物が存在していること、及び、二次粒子の中心部までMgが存在していることが確認された。W化合物の付着量をICP発光分析法により測定したところ、W元素換算でリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物に対して0.67質量%であった。Mgの濃度をICP発光分光法により測定したところ、Liを除く金属元素の総モル量に対して0.17モル%であった。

【0068】

図5は、比較例2における正極活物質粒子を模式的に示す。正極活物質粒子は、リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子20が凝集して形成されたリチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子21と、W化合物22とを含む。W化合物22は、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子21内部の一次粒子20界面に付着し、さらに二次粒子21の表面の一次粒子界面20に付着する。他方、Mgは、二次粒子21の全領域に固溶している。図5において、Mgが固溶している一次粒子20をハッチングで示す。

20

【0069】

<比較例3>

実施例1と異なり、リチウム含有遷移金属酸化物粒子にMg(OH)₂粉末を添加し、800℃で3時間酸素雰囲気下で焼成し、かつ、酸化タングステンWO₃と水酸化リチウムを溶解させた水溶液を噴霧せず、W化合物を付着させずに電池B3を作製した。すなわち、実施例1と比較例3との相違点は焼成温度とW化合物の有無である。

30

【0070】

得られた正極活物質の断面をSEMにて観察し、EDSで元素マッピングしたところ、二次粒子の中心部までMgが存在していることが確認された。Mgの濃度をICP発光分光法により測定したところ、Liを除く金属元素の総モル量に対して0.17モル%であった。

【0071】

図6は、比較例3における正極活物質粒子を模式的に示す。正極活物質粒子は、リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子20が凝集して形成されたリチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子21を含む。W化合物22は存在していない。他方、Mgは、二次粒子21の全領域に固溶している。図6において、Mgが固溶している一次粒子20をハッチングで示す。

40

【0072】

<比較例4>

実施例1と異なり、リチウム含有遷移金属酸化物粒子にMg(OH)₂粉末を添加せず、Mgを固溶させずに電池B4を作製した。すなわち、実施例1と比較例4との相違点はMg固溶の有無である。

【0073】

なお、得られた正極活物質の断面をSEMにて観察したところ、二次粒子内部の一次粒子界面に、W化合物が存在していることが確認された。W化合物の付着量をICP発光分

50

析法により測定したところ、W元素換算でリチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物に対して0.67質量%であった。

【0074】

図7は、比較例4における正極活物質粒子を模式的に示す。正極活物質粒子は、リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子20が凝集して形成されたリチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子21を含む。W化合物22は、リチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子21内部の一次粒子20界面に付着し、さらに二次粒子21の表面の一次粒子界面20に付着する。他方、Mgは存在しない。

【0075】

<比較例5>

実施例1と異なり、リチウム含有遷移金属酸化物粒子にMg(OH)₂粉末を添加せず、かつ、酸化タングステンWO₃と水酸化リチウムを溶解させた水溶液を噴霧せずに電池B5を作製した。すなわち、実施例1と比較例5との相違点はMg固溶の有無及びW化合物の有無である。

【0076】

図8は、比較例5における正極活物質粒子を模式的に示す。正極活物質粒子は、リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子20が凝集して形成されたリチウム含有遷移金属酸化物の二次粒子21を含む。W化合物22は存在しない。また、Mgも存在しない。

【0077】

<比較例6>

比較例5と異なり、共沈により得られたNi_{0.91}Co_{0.06}Al_{0.03}(OH)₂で表されるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物に変えて、Ni_{0.91}Co_{0.06}Mn_{0.03}(OH)₂を用い、電池B6を作製した。

【0078】

以上のようにして、

実施例1：電池A1

比較例1：電池B1

比較例2：電池B2

比較例3：電池B3

比較例4：電池B4

比較例5：電池B5

比較例6：電池B6

の7種類の電池を作製した。

【0079】

[保存後の出力特性の評価]

上記の各電池について、下記条件で保存後の出力特性の評価を行った。

保存条件：

475mAの電流で電池電圧が4.2V（正極電位はリチウム基準で4.3V）となるまで定電流充電を行い、電池電圧が4.2Vに達した後は、4.2Vの定電圧で電流値が30mAとなるまで定電圧充電を行った。その後、60℃で20日保存試験を行い、取り出して室温で冷却した後、1Cで放電し、上記条件で充電し、10分休止し、2850mA（3C）の定電圧で電池電圧が3.0Vとなるまで定電流放電させた後10分休止し、950mA（1C）の定電流で電池電圧が3.0Vとなるまで定電流放電させた。

【0080】

高温充電保存後の各電池の3C放電容量／1C放電容量より各電池の出力特性を算出し、比較例5（Mgなし、Wなし）を基準値100とした場合の相対値を算出した。その結果を表1に示す。

【0081】

10

20

30

40

【表 1】

	Mg固溶	W化合物	保存後レート特性
実施例1(A1)	表面層のみ固溶	あり	110
比較例1(B1)	表面層のみ固溶	なし	103
比較例2(B2)	全固溶	あり	100
比較例3(B3)	全固溶	なし	94
比較例4(B4)	なし	あり	98
比較例5(B5)	なし	なし	100
比較例6(B6)	なし	なし	85

10

20

【0082】

表1に示すように、比較例5に対して実施例1ではレート特性は110と出力特性が向上している。これに対し、比較例1、2では比較例5とほとんど変わらず、比較例3、4ではむしろ出力特性が低下している。また、比較例6ではリチウム含有遷移金属酸化物中にMnが含まれており、出力特性が低下している。

【0083】

本実施例のメカニズムは以下のように考えられる。すなわち、リチウム含有遷移金属酸化物の表面層に固溶させたMgが表面層の結晶性を安定にし、高温充電保存時の表面層の結晶構造の崩壊を抑制する。また、リチウム含有遷移金属酸化物の一次粒子表面に付着しているW化合物が高温充電保存時の一次粒子界面（特に二次粒子内部）の変質を抑制する（実施例1）。

30

【0084】

他方、活物質表面層にMgが存在せずW化合物のみが付着する場合は、高温保存中にW化合物が溶出してしまい効果が生じない（比較例4）。活物質表面近傍にMgが存在することで形成されるLiイオン透過性被膜がW化合物の溶出を抑制するため、MgとW化合物の両方の効果が発揮され、高温充電保存後も高出力特性が得られる。

【0085】

また、リチウム含有遷移金属酸化物にMgを全固溶させてしまうと、粒子内部でのLi拡散が阻害されるため高温充電保存前の出力特性が基準となる比較例5よりも低下し、高温充電保存時に上記のMgとWの効果が発揮されても高温充電保存後の出力特性は比較例5と同程度にしかならない（比較例2）。

40

【0086】

以上より、正極活物質の二次粒子21の表面層にMgを偏在固溶させ、かつ、W化合物を付着させることで高温充電保存後の出力特性を向上できることが確認された。

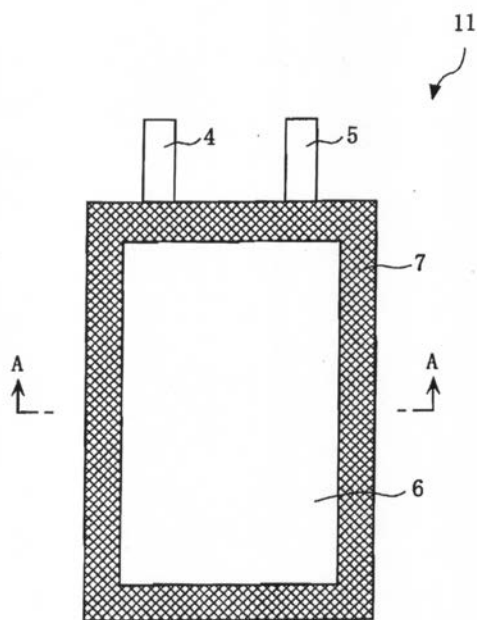
【符号の説明】

【0087】

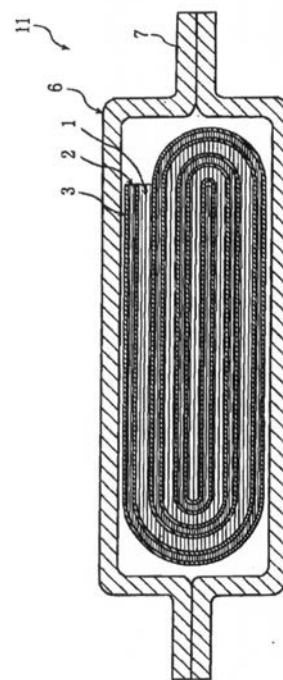
1 正極、2 負極、3 セパレータ、4 正極集電タブ、5 負極集電タブ、6 アルミラミネート外装体、7 閉口部、11 非水電解質二次電池、20 一次粒子、21 二次粒子。

50

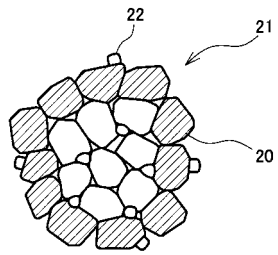
【図 1】



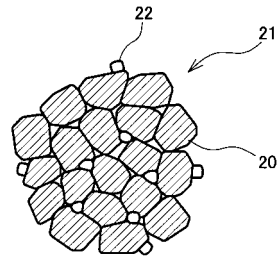
【図 2】



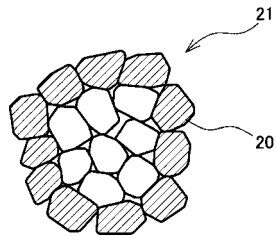
【図 3】



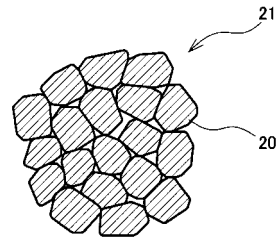
【図 5】



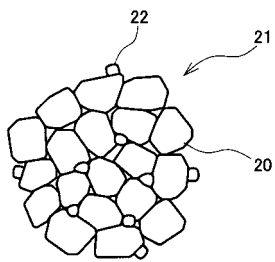
【図 4】



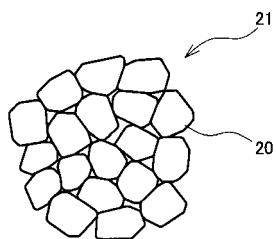
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA10 BA15 CA01 CA07 CA08 CA09 CA29 CB07 CB08 CB11
CB29 DA09 EA12 FA17 FA18 HA01 HA02 HA04