

(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2010-211925

(P2010-211925A)

(43) 公開日 平成22年9月24日(2010.9.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
HO 1M 4/525 (2010.01)	HO 1M 4/52 1 O 2	5 H O 5 O
HO 1M 4/36 (2006.01)	HO 1M 4/36 C	
	HO 1M 4/36 E	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2009-53357(P2009-53357)  
 (22) 出願日 平成21年3月6日(2009.3.6)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成20年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発 要素技術開発 高耐久形高容量・高出力リチウム二次電池の研究開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願)

(71) 出願人 000005821  
 パナソニック株式会社  
 大阪府門真市大字門真1006番地  
 (74) 代理人 100072431  
 弁理士 石井 和郎  
 (74) 代理人 100117972  
 弁理士 河崎 真一  
 (72) 発明者 細川 尚士  
 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 岡田 行広  
 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

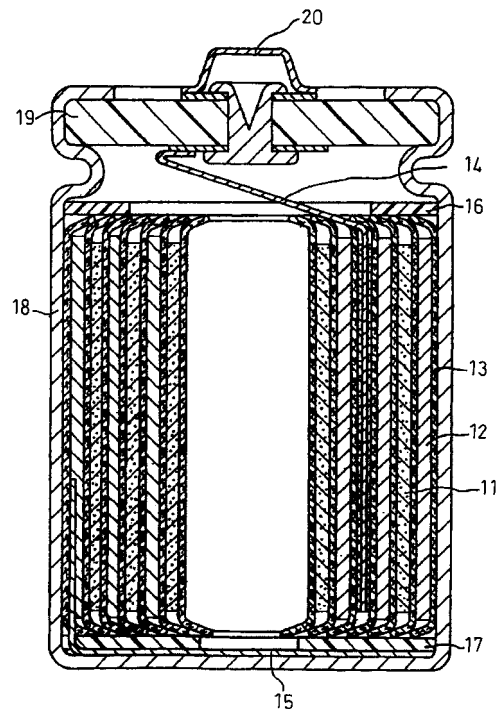
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質、その製造方法、および非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性および保存特性に優れ、幅広い充電状態での使用や高温環境下での使用に好適な非水電解質二次電池用正極活物質と、それを用いた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、リチウムと、ニッケルと、元素M(Mは、アルミニウムおよびコバルトの少なくとも一方を示す。)と、を含む複合酸化物からなる。この複合酸化物は、粒子表面層部における元素Mの含有割合が粒子内部における元素Mの含有割合に比べて高い一次粒子(A)を含んでおり、複合酸化物全体に占める上記一次粒子(A)の割合が80重量%以上である。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウムと、ニッケルと、元素 M とを含み、前記元素 M がアルミニウムおよびコバルトの少なくとも一方である複合酸化物を含み、

前記複合酸化物は、粒子表層部における前記元素 M の含有割合が粒子内部における前記元素 M の含有割合に比べて高い一次粒子 ( A ) を含み、

前記複合酸化物全体に占める前記一次粒子 ( A ) の割合が 80 重量% 以上である、非水電解質二次電池用正極活物質。

## 【請求項 2】

前記粒子表層部において、前記元素 M の含有割合  $R_s$  が、リチウム以外の金属元素全体の 5 ~ 50 モル% 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。 10

## 【請求項 3】

前記粒子内部において、前記元素 M の含有割合  $R_i$  が、リチウム以外の金属元素全体の 40 モル% 以下である、請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

## 【請求項 4】

前記粒子表層部における前記元素 M の含有割合  $R_s$  ( モル% ) と、前記粒子内部における前記元素 M の含有割合  $R_i$  ( モル% ) との差  $R_s - R_i$  が、2 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

## 【請求項 5】

前記一次粒子 ( A ) は、体積平均粒径が 1 ~ 10  $\mu\text{m}$  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用正極活物質。 20

## 【請求項 6】

ニッケル含有水酸化物を解砕し、前記ニッケル含有水酸化物の粒子全体に占める一次粒子の割合が 80 重量% 以上となるように調整する解砕工程と、

前記解砕工程で解砕されたニッケル含有水酸化物と、元素 M ( M は、アルミニウムおよびコバルトの少なくとも一方を示す。 ) を含む酸性溶液と、を含む水性媒体に塩基性溶液を加えて、前記元素 M を含む水酸化物が前記ニッケル含有水酸化物の粒子表面に付着している活物質前駆体を生成させる前駆体生成工程と、

前記前駆体生成工程で得られた活物質前駆体と、リチウムを含む化合物とを混合して焼成し、粒子表層部における前記元素 M の含有割合が粒子内部における前記元素 M の含有割合に比べて高い一次粒子 ( A ) を含む複合酸化物を生成させる複合酸化物生成工程と、を含む、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。 30

## 【請求項 7】

正極と、負極と、前記正極と前記負極とを隔離するセパレータと、非水電解質と、を備え、前記正極が、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用正極活物質を含んでいる、非水電解質二次電池。

## 【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と、その製造方法と、それを用いた非水電解質二次電池とに関し、具体的には、非水電解質二次電池に用いられる正極活物質の改良に関する。 40

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池は、作動電圧とエネルギー密度が高いことから、携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータ、ビデオカムコーダなどの各種携帯型電子機器の駆動用電源として実用化されている。さらに、非水電解質二次電池は、ハイブリッド電気自動車 ( HEV ) などのモータ駆動用電源としても展開されている。

## 【0003】

モータ駆動用電源は、高い出力特性が必要である。具体的に、HEV の加速性能、登坂 50

性能、および燃費を向上させるためには、短時間ではあるものの、時間率で20～40Cもの大電流が必要になる。このように大きな電流は、一般的な携帯型電子機器の駆動用電源に要求される電流の数十倍である。

【0004】

また、近年、温室効果ガスの排出量低減を目的として実用化が進められている、プラグインハイブリッド電気自動車(PHEV)は、従来のHEVとは異なり、エンジンを使用せずに、電力のみで走行することができる。さらに、PHEVに搭載されるモータ駆動用電源は、家庭用電源で充電することができる。

【0005】

このPHEVが、モータ駆動用電源からの電力のみで走行する場合、そのモータ駆動用電源の充電状態(SOC)は、PHEVの走行距離に応じて大きく低下する。それゆえ、PHEVのモータ駆動用電源として用いられる電池は、PHEVの走行距離を長く維持するため、SOCが広い範囲で、具体的には、SOCが30～90%の範囲で使用される。

なお、HEV用の非水電解質二次電池は、HEVの制御システムに依存するものの、一般に、SOCが比較的狭い範囲で、具体的には、SOCがおよそ60%±10%の範囲で使用されている。

【0006】

PHEVのモータ駆動用電源は、上記のとおり、SOCが広い範囲で使用されるため、例えば、充放電を繰り返すことによって放電容量が低下すると、走行距離を長く維持することができなくなる。このため、PHEVのモータ駆動用電源として用いられる電池には、SOCが広い範囲で使用される場合であっても、優れたサイクル特性を示すことが必要とされる。

【0007】

さらに、非水電解質二次電池は、高温環境下に長時間曝されることで、内部抵抗が大きく上昇する傾向がある。これは、高温環境下において、正極活物質の表面に、非水電解質に由来する被膜が形成されるからである。また、内部抵抗の上昇は、電池のサイクル特性を低下させる要因となる。このため、特に、非水電解質二次電池をPHEVのモータ駆動用電源として用いる場合には、正極活物質表面での非水電解質に由来する被膜形成を抑制し、これにより、非水電解質二次電池の内部抵抗の上昇を抑え、保存特性の低下を抑制する必要がある。

【0008】

ところで、非水電解質二次電池の正極活物質1は、一般に、図1に示すように、複数の一次粒子3が凝集して形成された二次粒子2の状態で使用されている。

また、特許文献1に記載の非水二次電池用電極材料は、放電容量やサイクル特性を維持したうえで、安全性をより高めるために、活物質の表面の一部または全部が、少なくともアルミニウムと酸素を含む化合物で被覆されている。

【0009】

一方、特許文献2に記載のリチウム二次電池用正極活物質材料では、リチウム二次電池のサイクル特性を向上させるために、正極活物質として、リチウム遷移金属複合酸化物の粉末粒子が凝集塊を形成せず、ほとんど単独で存在しているものが用いられている。

【特許文献1】特開2003-257427号公報

【特許文献2】特開2003-68300号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、非水電解質二次電池の正極活物質は、充放電時のリチウムの吸蔵および放出に伴って膨張と収縮を繰り返し、一次粒子の粒界で応力が生じることから、二次粒子が崩壊しやすい。このため、特許文献1に記載の非水二次電池用電極材料では、充放電の繰返しによって活物質が崩壊し、このことに起因して電池の保存特性が低下する。

一方、特許文献2に記載のリチウム二次電池用正極活物質材料では、充放電の繰返しに

10

20

30

40

50

伴う粒子の崩壊という不具合を抑制できるものの、高温環境下に長時間曝されたときに内部抵抗が上昇し、保存特性が低下する傾向がある。特に、PHEVなどのモータ駆動用電源は、高温環境下で長期にわたって高出力を維持することが強く求められるため、特許文献2に記載のリチウム二次電池用正極活物質材料は、このような用途への使用に不十分である。

#### 【0011】

本発明の主な目的は、サイクル特性および保存特性に優れ、幅広い充電状態での使用や高温環境下での使用に好適な非水電解質二次電池用正極活物質と、それを用いた非水電解質二次電池を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、リチウムと、ニッケルと、元素Mとを含み、上記元素Mがアルミニウムおよびコバルトの少なくとも一方である複合酸化物を含み、上記複合酸化物は、粒子表層部における上記元素Mの含有割合が粒子内部における上記元素Mの含有割合に比べて高い一次粒子(A)を含み、上記複合酸化物全体に占める上記一次粒子(A)の割合が80重量%以上であることを特徴としている。

#### 【0013】

上記非水電解質二次電池用正極活物質では、元素Mの含有割合が、一次粒子の粒子内部に比べて粒子表層部において高い。このため、この正極活物質を用いて非水電解質二次電池の正極を形成した場合には、得られた正極を高温環境下で保存しても、正極活物質の表面に非水電解質に由来する被膜が形成されることを抑制することができる。それゆえ、上記正極を備える非水電解質二次電池は、高温環境下でのリチウムイオンの吸蔵および放出性の低下を抑制することができ、その結果、保存時における電池の内部抵抗の増加を抑制して、電池の保存特性を向上させることができる。このような作用効果は、特に、高温環境下において顕著である。

#### 【0014】

また、上記非水電解質二次電池用正極活物質は、その諸特性を向上させる目的で、複合酸化物の二次粒子の表面にアルミニウムやコバルトの被覆を形成するのではなく、個々の一次粒子について、粒子表層部の方が粒子内部より上記元素Mの含有割合が高くなるように設定されている。これにより、高温環境下での保存に起因する非水電解質由来の被膜形成を抑制する効果は、上記正極活物質の個々の一次粒子によって発揮される。

#### 【0015】

本発明において、一次粒子とは、単一の結晶子(結晶粒)で構成されている粒子をいう。それゆえ、一次粒子内には結晶粒界が存在しない。また、二次粒子とは、複数個の一次粒子が凝集して形成された粒子をいう。

#### 【0016】

上記非水電解質二次電池用正極活物質における上記複合酸化物は、その粒子表層部において、上記元素Mの含有割合 $R_s$ が、リチウム以外の金属元素全体の5~50モル%であることが好適である。

粒子表層部における元素Mの含有割合 $R_s$ を上記範囲に設定することで、正極活物質の表面に非水電解質に由来する被膜が形成されることを抑制できる。

#### 【0017】

上記非水電解質二次電池用正極活物質における上記複合酸化物は、その粒子内部において、上記元素Mの含有割合 $R_i$ が、リチウム以外の金属元素全体の40モル%以下であることが好適である。

粒子内部における元素Mの含有割合 $R_i$ を上記範囲に設定することで、正極活物質の容量を維持しつつ、保存時における電池の内部抵抗の増加を抑制することができる。

#### 【0018】

上記非水電解質二次電池用正極活物質における上記複合酸化物は、その粒子表層部における上記元素Mの含有割合 $R_s$ (モル%)と、その粒子内部における上記元素Mの含有割合

10

20

30

40

50

合  $R_i$  (モル%) との差  $R_s - R_i$  が、2 以上であることが好適である。

一次粒子の表層部と内部とでの上記元素 M の含有割合の差を上記範囲に設定することで、正極活物質の容量を維持しつつ、保存時における電池の内部抵抗の増加を抑制する効果を十分に発揮させることができる。

【0019】

上記非水電解質二次電池用正極活物質において、上記一次粒子 (A) は、正極活物質の充填密度などの観点より、その体積平均粒径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  であることが好適である。

【0020】

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、ニッケル含有水酸化物を解砕し、このニッケル含有水酸化物の粒子全体に占める一次粒子の割合が 80 重量% 以上となるように調整する解砕 (deagglomeration) 工程と、この解砕工程で解砕されたニッケル含有水酸化物と、元素 M (M は、アルミニウムおよびコバルトの少なくとも一方を示す。) を含む酸性溶液と、を含む水性媒体に塩基性溶液を加えて、上記元素 M を含む水酸化物が前記ニッケル含有水酸化物の粒子表面に付着している活物質前駆体を生成させる前駆体生成工程と、この前駆体生成工程で得られた活物質前駆体と、リチウムを含む化合物とを混合して焼成し、粒子表層部における上記元素 M の含有割合が粒子内部における上記元素 M の含有割合に比べて高い一次粒子 (A) を含む複合酸化物を生成させる複合酸化物生成工程と、を含んでいる。

10

【0021】

上記非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法によれば、本発明の非水電解質二次電池用正極活物質を効率よく製造することができる。

20

【0022】

本発明の非水電解質二次電池は、正極と、負極と、これら正極と負極とを隔離するセパレータと、非水電解質と、を備え、上記正極が、本発明の非水電解質二次電池用正極活物質を含んでいることを特徴としている。

【0023】

上記非水電解質二次電池によれば、特に高温環境下において、正極におけるリチウムイオンの吸蔵および放出性の低下を抑制することができ、その結果、保存時における電池の内部抵抗の増加を抑制し、電池の保存特性を向上させることができる。さらに、充放電の繰返しに伴う電池の内部抵抗の増加や、サイクル特性の低下といった不具合を抑制することができる。

30

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、特に高温での保存時や、充放電を繰り返したときの電池の内部抵抗の増加を抑制することができる。また、充放電の繰返しに伴うサイクル特性の低下を抑制することもできる。それゆえ、本発明によれば、サイクル特性および保存特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

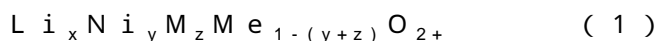
【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、リチウムと、ニッケルと、元素 M (M は、アルミニウムおよびコバルトの少なくとも一方を示す。) と、を含む複合酸化物を含んでいる。

40

上記複合酸化物としては、例えば、下記一般式 (1) で表される化合物が挙げられる。



【0026】

上記一般式 (1) において、x は、リチウム (Li) の原子割合を示し、好ましくは、 $1 \sim 1.20$  である。x の値は、充放電の程度に応じて変化する。

y は、ニッケル (Ni) の原子割合を示し、好ましくは、 $0.45 \sim 0.90$  である。

【0027】

M は、アルミニウム (Al) コバルト (Co) の少なくとも一方の元素を示す。z は、

50

Mの原子割合を示す。

上記複合酸化物において、リチウム以外の金属元素の合計量に占める元素Mの割合は、好ましくは、1～50モル%であり、さらに好ましくは、3～40モル%である。

【0028】

上記非水電解質二次電池用正極活物質によれば、元素Mの含有割合を上記範囲に設定することで、正極活物質の容量を維持しつつ、保存時における電池の内部抵抗の増加を抑制する効果を十分に発揮させることができる。

これに対し、元素Mの含有割合が上記範囲を下回ると、特に高温環境下での保存時において電池の内部抵抗が増加するおそれがある。逆に、元素Mの含有割合が上記範囲を上回ると、正極活物質の容量が低下するおそれがある。

10

【0029】

Meは、Li、Ni、M、および酸素(O)とは異なる元素を示し、具体的には、Mn、Mg、Zn、Fe、Cu、Mo、Zrなどの金属元素、Bなどの半金属元素(semimetal)、P、Sなどの非金属元素が挙げられる。これらの元素は、単独で含有されていてもよく、2種以上が含有されていてもよい。

1 - (y + z)の範囲は、Meの原子割合を示す範囲であって、好ましくは、0～0.45であり、さらに好ましくは、0～0.40である。

【0030】

は、酸素欠陥分または酸素過剰分を示す。酸素欠陥分または酸素過剰分は、通常、化学量論的組成の±1%である。すなわち、で示される値として、-0.01以上、+0.01以下である。

20

正極活物質に含まれる各元素の量は、例えば、誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法によって測定することができる。

【0031】

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質において、上記複合酸化物は、粒子表層部における元素Mの含有割合が粒子内部における元素Mの含有割合に比べて高い一次粒子(A)を、複合酸化物全体に対して、80重量%以上、好ましくは、90重量%以上、さらに好ましくは、95重量%以上含んでいる。

複合酸化物全体における上記一次粒子(A)の含有割合が上記範囲を下回ると、本発明の非水電解質二次電池用正極活物質を用いた非水電解質二次電池において、保存時における電池の内部抵抗の増加や、充放電の繰返しに伴う電池の内部抵抗の増加、およびサイクル特性の低下といった不具合を生じるおそれがある。

30

【0032】

上記一次粒子(A)の粒子表層部および粒子内部における元素Mの含有割合、上記一次粒子(A)全体における元素Mの含有割合、ならびに、上記一次粒子(A)の粒子表層部と粒子内部とでの元素Mの含有割合の差は、いずれも、EPM A (Electron Probe Micro Analyzer)で分析することによって求めることができる。但し、EPM Aでは、例えば、上記複合酸化物の粒子の断面において、元素の濃度分布を測定する。

また、上記複合酸化物の粒子が一次粒子であるか二次粒子であるかは、例えば、走査型電子顕微鏡(SEM)などによる観察で判別することができる。

40

【0033】

本発明において、複合酸化物の粒子表層部とは、粒子表面からの深さが、その粒子の最小径の20%以下である領域をいう。一方、複合酸化物の粒子内部とは、具体的には、粒子表面からの深さが、その粒子の最小径の20%を上回る領域をいう。

【0034】

上記複合酸化物の一次粒子は、その表層部における上記元素Mの含有割合Rsが、リチウム以外の金属元素全体に対して、好ましくは、5～50モル%であり、さらに好ましくは、10～40モル%である。

表層部での上記元素Mの含有割合が上記範囲を下回ると、正極活物質表面において非水電解質由来の被膜の形成を抑制する効果が低下するおそれがある。逆に、表層部での上記

50

元素Mの含有割合が上記範囲を上回ると、ニッケルの含有割合が相対的に低下し、正極活物質の容量低下を招くおそれがある。

【0035】

上記複合酸化物の一次粒子は、その内部における上記元素Mの含有割合 $R_i$ が、リチウム以外の金属元素全体に対して、好ましくは、40モル%以下であり、さらに好ましくは、3~35モル%である。

【0036】

一方、内部での上記元素Mの含有割合が上記範囲を上回ると、表層部と内部とで上記元素Mの含有割合に十分な差(濃度勾配)を設けることができなくなるか、あるいは、上記複合酸化物の一次粒子内での上記元素Mの含有割合が高くなって、正極活物質の容量が低下するおそれがある。

10

【0037】

上記複合酸化物の一次粒子において、その表層部における上記元素Mの含有割合 $R_s$ (モル%)と、その内部における上記元素Mの含有割合 $R_i$ (モル%)との差 $R_s - R_i$ は、好ましくは、2以上であり、さらに好ましくは、5~15である。

上記差 $R_s - R_i$ が上記範囲を下回ると、正極活物質表面において非水電解質由来の被膜の形成を抑制する効果が低下するおそれがある。

【0038】

上記複合酸化物の一次粒子は、その体積平均粒径が、好ましくは、1~10 $\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは、2~8 $\mu\text{m}$ である。

20

一次粒子の体積平均粒径が上記範囲を下回ると、上記複合酸化物を用いて非水電解質二次電池用の正極を形成した場合に、正極活物質の密度が低くなり、その結果、電池の容量密度が低下する。また、一次粒子の体積平均粒径が上記範囲を下回ると、比表面積が大きくなるため、電極を作製する際の結着剤の量を増やさなければならないといった不具合もある。逆に、一次粒子の体積平均粒径が上記範囲を上回ると、上記複合酸化物を用いて非水電解質二次電池を作製した場合に、十分な出力が得られなくなるといったおそれがある。また、体積平均粒径が上記範囲を上回るような一次粒子を得るための正極活物質前駆体を作製することは、困難である。

【0039】

上記複合酸化物の体積平均粒径は、例えば、レーザ回折式粒度分布計を用いて、レーザ回折散乱法によって測定することができる。

30

【0040】

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、例えば、

ニッケル含有水酸化物を解砕し、このニッケル含有水酸化物の粒子全体に占める一次粒子の割合が80重量%以上となるように調整する解砕工程と、

この解砕工程で解砕されたニッケル含有水酸化物と、元素M(Mは、アルミニウムおよびコバルトの少なくとも一方を示す。)を含む酸性溶液と、を含む水性媒体に塩基性溶液を加えて、上記元素Mを含む水酸化物が上記ニッケル含有水酸化物の粒子表面に付着している活物質前駆体を生成させる前駆体生成工程と、

この前駆体生成工程で得られた活物質前駆体と、リチウムを含む化合物とを混合して焼成し、粒子表層部における上記元素Mの含有割合が粒子内部における上記元素Mの含有割合に比べて高い一次粒子(A)を含む複合酸化物を生成させる複合酸化物生成工程と、を経ることによって製造することができる。

40

【0041】

解砕工程では、ニッケル含有水酸化物に対し、機械的応力を負荷して粉碎した後に、分級する。機械的応力の付加は、乾式または湿式のボールミル、振動ミル、ジェットミルなどを用いて行うことができる。具体的には、例えば、ジルコニアビーズなどの媒体の存在下、遊星型ボールミルでニッケル含有水酸化物を粉碎すればよい。こうして、ニッケル含有水酸化物の粒子全体に占める一次粒子の割合を、重量基準で80%以上となるように調整する。

50

## 【0042】

この解砕工程に原料として用いられる、ニッケル含有水酸化物には、一次粒子が比較的大きく成長したものをを用いることが好ましい。

## 【0043】

前駆体生成工程において、元素Mを含む酸性溶液としては、例えば、硫酸アルミニウム水溶液、硫酸コバルト水溶液、硫酸アルミニウムと硫酸コバルトの混合水溶液などが挙げられる。

また、これら元素Mを含む酸性溶液を加えた後、水酸化ナトリウムなどの塩基性溶液を加えることにより、元素Mを含む水酸化物が、ニッケル含有水酸化物の表面に付着する。その後、得られた固形物を水洗し、乾燥することで、活物質前駆体を得ることができる。

10

## 【0044】

原料のニッケル含有水酸化物としては、これに限定されないが、例えば、ニッケルコバルト複合水酸化物、ニッケルマンガン複合水酸化物、ニッケルアルミニウム複合水酸化物、ニッケルマンガンコバルト複合水酸化物、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物などが挙げられる。

また、ニッケル含有水酸化物に含まれるニッケル、マンガン、アルミニウムおよびコバルト以外の元素としては、目的とする正極活物質の種類によって適宜選択される。このような元素としては、例えば、マグネシウム、亜鉛、鉄、銅、モリブデン、ジルコニウム、リン、ホウ素、硫黄などが挙げられる。

## 【0045】

複合酸化物生成工程では、活物質前駆体と、リチウムを含む化合物との混合物が熱処理される。

熱処理の温度は、好ましくは、740～1050 であり、さらに好ましくは、750～1000 である。また、熱処理の時間は、好ましくは、5～24時間であり、さらに好ましくは、10～20時間である。

20

## 【0046】

リチウムを含む化合物としては、例えば、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウム、オキシ水酸化リチウム、硫酸リチウムなどが挙げられる。

## 【0047】

上記複合酸化物生成工程を経ることによって、リチウムと、ニッケルと、上記元素Mとを含む複合酸化物であって、粒子表層部における上記元素Mの含有割合が粒子内部における上記元素Mの含有割合に比べて高い一次粒子(A)を得ることができる。

30

## 【0048】

上記複合酸化物生成工程において、熱処理温度および時間が上記範囲を外れると、一次粒子の表層部と内部とで、上記元素Mの濃度勾配を形成できなくなるといった不具合が生じる。特に、熱処理温度または熱処理時間が上記範囲を下回ると、上記元素Mの一次粒子内部への拡散が生じにくくなるため、上記元素Mは、これを含む被膜が正極活物質の表面において単に付着している状態となる。そして、このような状態では、元素Mを含む被膜が電池反応に寄与しないおそれが高く、この被膜が原因となって、電池の抵抗が増加する可能性がある。また、上記のように、元素Mが、これを含む被膜として正極活物質の表面に単に付着している状態では、正極活物質の膨張および収縮に伴って正極活物質から上記元素Mが脱落するおそれがある。

40

## 【0049】

なお、上記複合酸化物生成工程において、熱処理温度および時間が最適化できている場合には、概ね、凝集が生じず、活物質前駆体の粒径が維持された状態で、正極活物質を得ることができる。一方、熱処理によって凝集が生じる場合には、複合酸化物生成工程後において、再度、解砕工程を行えばよい。

## 【0050】

複合酸化物生成工程において、上記活物質前駆体と、リチウムを含む化合物との混合割合は、上記活物質前駆体における酸素および水素以外の元素と、上記リチウムを含む化合

50

物におけるリチウムとのモル比として、好ましくは、1 : 1 ~ 1 : 1 . 2 である。

【 0 0 5 1 】

上記複合酸化物に含まれる元素 M の量は、上記前駆体生成工程において、上記遷移金属水酸化物と、上記元素 M を含む酸性溶液との配合割合などによって、適宜調節することができる。

【 0 0 5 2 】

本発明の非水電解質二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、前記正極と負極との間に配置されたセパレータと、非水電解質とを含んでいる。

上記正極活物質は、リチウムと、ニッケルと、上記元素 M とを含む複合金属酸化物を含み、この複合酸化物は、粒子表層部における上記元素 M の含有割合が粒子内部における上記元素 M の含有割合に比べて高い一次粒子 ( A ) を含んでいる。

なお、上記正極活物質は、上記一次粒子 ( A ) が 8 0 重量 % 以上の割合で含有されていればよい。正極中において、一次粒子 ( A ) は、凝集して二次粒子 ( 凝集体 ) となってもよい。

【 0 0 5 3 】

本発明の非水電解質二次電池は、プラグインハイブリッド電気自動車用の電源として特に好適に用いることができる。この用途に用いる場合、非水電解質二次電池の容量は、1 0 A h ~ 3 0 A h であることが好ましい。

【 0 0 5 4 】

また、本発明の非水電解質二次電池は、上記のようにサイクル特性および保存特性が優れるため、例えば、ハイブリッド電気自動車などのモータ駆動用電源、民生用の各種携帯型電子機器の駆動用電源などとして用いることができる。モータ駆動用電源として用いる場合において、非水電解質二次電池の容量は、3 A h ~ 1 0 A h であることが好ましい。また、各種携帯型電子機器の駆動用電源として用いる場合において、非水電解質二次電池の容量は、2 A h ~ 4 A h であることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

以下に、本発明の非水電解質二次電池の正極活物質以外の構成要素について説明する。

正極は、正極集電体とその上に支持された正極活物質層とを含んでいる。正極活物質層は、本発明の非水電解質二次電池用正極活物質と、必要に応じて、導電剤と、結着剤とを含むことができる。

負極は、負極集電体と、その上に支持された負極活物質層とを含む。負極活物質層は、負極活物質と、必要に応じて結着剤および導電剤を含むことができる。

【 0 0 5 6 】

正極集電体を構成する材料としては、本発明の分野で公知の各種材料が挙げられる。具体的には、ステンレス鋼、アルミニウム、チタンなどが挙げられる。

負極集電体を構成する材料としては、本発明の分野で公知の各種材料が挙げられる。具体的には、銅、ニッケル、ステンレス鋼などを用いることができる。

【 0 0 5 7 】

負極活物質としては、例えば、天然黒鉛 ( 鱗片状黒鉛など ) 、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維、合金、リチウム金属、スズ化合物、ケイ素化合物などが挙げられる。これらの材料は、単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 5 8 】

正極および負極に用いられる結着剤には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン ( P T F E ) 、ポリフッ化ビニリデン ( P V D F ) 、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体 ( F E P ) 、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体などが用いられる。

正極および負極に用いられる導電剤としては、例えば、天然黒鉛 ( 鱗片状黒鉛など ) 、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、

10

20

30

40

50

チャンネルブラック、ファーンブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅、ニッケル等の金属粉末類、ならびにポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料が挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0059】

正極集電体および負極集電体の厚さは、特に限定されないが、一般に1～500μmである。

【0060】

非水電解質としては、例えば、非水溶媒およびそれに溶解した溶質を含むことができる。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどを用いることができるが、これらに限定されない。これらの非水溶媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0061】

溶質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCl}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、およびイミド類が挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0062】

セパレータを構成する材料としては、当該分野で公知の材料を用いることができる。このような材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、あるいはポリエチレンとポリプロピレンの混合物、またはエチレンとプロピレンとの共重合体が挙げられる。

20

【0063】

以下、本発明を、実施例を参照しながら説明する。

【実施例】

【0064】

実施例1

(1) 正極の作製

まず、正極活物質を以下のように作製した。ニッケルコバルト複合水酸化物( $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ )とN-メチル-2-ピロリドン(NMP)とを、上記ニッケルコバルト複合水酸化物とNMPとの重量比が1:2となるように混合した。そして、直径2mmのジルコニアビーズとともに遊星型ボールミルに投入し、粉碎および分級することによって、一次粒子化した(解砕工程)。

30

この解砕工程で得られたニッケルコバルト複合水酸化物の粒子は、レーザ回折式粒度分布計で測定した体積平均粒径が、2μmであった。また、SEMによる観察の結果、80重量%以上の粒子が一次粒子であった。

【0065】

次に、解砕後のニッケルコバルト複合水酸化物を水中で攪拌しながら、硫酸アルミニウム水溶液(濃度1mol/L)と、水酸化ナトリウム水溶液(濃度1mol/L)とを滴下した。そして、得られた固形体を水洗し、乾燥することにより、表面が水酸化アルミニウムによって覆われたニッケルコバルト複合水酸化物(活物質前駆体)を得た(前駆体生成工程)。この前駆体生成工程で得られた活物質前駆体の粒子は、ニッケルとコバルトの合計量と、アルミニウムとのモル比が、93:7であった。

40

【0066】

さらに、前駆体生成工程で得られた活物質前駆体を、水酸化リチウム( $\text{LiOH}$ )と混合し、こうして得られた混合物において、活物質前駆体に含まれる金属元素(活物質前駆体における酸素および水素以外の元素)の合計量と、水酸化リチウムに含まれるリチウムとのモル比を、1:1.05とした。

こうして得られた混合物を、酸素雰囲気中、760で12時間焼成することにより(焼成工程)、複合酸化物(正極活物質No.1)を得た。

50

## 【 0 0 6 7 】

正極活物質 No. 1 の組成は、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{0.93}\text{Al}_{0.07}\text{O}_2$ であった。

正極活物質 No. 1 について、粒子の断面におけるアルミニウム（元素 M）の濃度分布を E P M A で分析した結果、粒子表層部におけるアルミニウムの含有割合  $R_s$  は、13 モル%であり、粒子内部におけるアルミニウムの含有割合  $R_i$  は、1 モル%であった。すなわち、粒子表層部におけるアルミニウムの含有割合は、粒子内部におけるアルミニウムの含有割合に比べて高くなっていた。また、 $R_s$  と  $R_i$  との差「 $R_s - R_i$ 」は、12 であった。

## 【 0 0 6 8 】

また、この正極活物質 No. 1 についての S E M による観察の結果、85 重量%の粒子が一次粒子であった。正極活物質 No. 1（一次粒子（A））の粒径は、レーザ回折式粒度分布計で測定した体積平均粒径として、2  $\mu\text{m}$  であった。

また、正極活物質 No. 1 に含まれるアルミニウムの量は、正極活物質に含まれる金属元素の合計量の 7 モル%であった。

## 【 0 0 6 9 】

次に、正極活物質 No. 1 を用いて、正極を以下のようにして作製した。

正極活物質 1 を 85 重量部と、導電剤である炭素粉末を 10 重量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン（以下、P V D F と略す）の N - メチル - 2 - ピロリドン（以下、N M P と略す）溶液とを混合して、正極合剤ペーストを得た。P V D F の添加量は、5 重量部とした。

得られた正極合剤ペーストを、厚み 15  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔（正極集電体）に塗布し、乾燥し、圧延して、厚み 100  $\mu\text{m}$  の正極を作製した。

## 【 0 0 7 0 】

## ( 2 ) 負極の作製

負極を、以下のようにして作製した。

負極活物質である人造黒鉛粉末を 95 重量部と、結着剤である P V D F の N M P 溶液とを混合して、負極合剤ペーストを得た。P V D F の添加量は、5 重量部とした。

得られた負極合剤ペーストを、厚み 10  $\mu\text{m}$  の銅箔（負極集電体）に塗布し、乾燥し、圧延して、厚み 110  $\mu\text{m}$  の負極を作製した。

## 【 0 0 7 1 】

## ( 3 ) 非水電解質の調製

非水電解質は、エチレンカーボネートと、エチルメチルカーボネートと、ジメチルカーボネート（D M C : 沸点 97  $^{\circ}\text{C}$ ）とを、1 : 1 : 8 の体積比で含む混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）を 1.5 mol / L の濃度で溶解させて調製した。

## 【 0 0 7 2 】

## ( 4 ) 密閉型二次電池の作製

図 2 に示すような円筒形の密閉型二次電池を作製した。

上記正極 11 と、上記負極 12 との間に、厚み 25  $\mu\text{m}$  のセパレータ 13 を配置し、積層体を得た。得られた積層体を渦巻状に捲回して、円柱状の 25.0 mm の極板群を作製した。そして、得られた極板群を、上記非水電解質 15 mL とともに、内径 25.5 mm、厚さ 0.25 mm のニッケルメッキされた鉄製の電池ケース 18 内に収容した。

次に、アルミニウム製の正極リード 14 の一端を、正極端子 20 に導通された封口板 19 の裏面に接続した。また、銅製の負極リード 15 の一端を、電池ケース 18 の底部に接続した。極板群の上部には上部絶縁板 16 を、下部には下部絶縁板 17 をそれぞれ設けた。さらに、電池ケース 18 の開口端部に封口板 19 にかしめつけて、電池ケース 18 を密封して、非水電解質二次電池を得た。密閉型二次電池の設計容量は、2000 mAh とした。

## 【 0 0 7 3 】

## 比較例 1

ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物（ $(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{0.93}\text{Al}_{0.07}(\text{O}$

10

20

30

40

50

H)<sub>2</sub>)とNMPとを、上記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物とNMPとの重量比が1:2となるよう混合した。そして、直径2mmのジルコニアビーズとともに遊星型ボールミルに投入し、粉碎および分級することによって、一次粒子化した(解砕工程)。

この解砕工程で得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物の粒子は、レーザー回折式粒度分布計で測定した体積平均粒径として、2μmであった。また、SEMによる観察の結果、80重量%以上の粒子が一次粒子であった。

#### 【0074】

次に、解砕後のニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物と、水酸化リチウムとを混合した。その際、上記複合水酸化物におけるNi、CoおよびAlの合計量と、リチウムとのモル比を、1:1.05とした。

こうして得られた混合物を、酸素雰囲気中、760℃で12時間焼成することにより、複合酸化物(正極活物質No.2)を得た。

#### 【0075】

正極活物質No.2の組成は、 $Li(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{0.93}Al_{0.07}O_2$ であった。

正極活物質No.2について、粒子の断面における元素の濃度分布をEPMAで分析した結果、粒子表層部におけるアルミニウム(元素M)の含有割合 $R_s$ は、7モル%であり、粒子内部におけるアルミニウムの含有割合 $R_i$ は、7モル%であった。すなわち、粒子表層部におけるアルミニウムの含有割合と、粒子内部におけるアルミニウムの含有割合とはほとんど同じであって( $R_s - R_i = 0$ )、アルミニウムが粒子の内部で均一に固溶していた。

#### 【0076】

また、この正極活物質No.2についてのSEMによる観察の結果、83重量%の粒子が一次粒子であった。正極活物質No.2の粒径は、レーザー回折式粒度分布計で測定した体積平均粒径として、2μmであった。

#### 【0077】

次いで、上記正極活物質No.2を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、非水電解質二次電池を作製した。

#### 【0078】

##### 比較例2

比較例1の解砕工程において、原料と、粉碎および分級の条件と、を調整して、二次粒子からなるニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物( $(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{0.93}Al_{0.07}(OH)_2$ )を作製した。そして、得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物と、水酸化リチウムとを混合した。その際、上記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物に含まれるNi、CoおよびAlの合計量と、リチウムとのモル比を、1:1.05とした。

こうして得られた混合物を、酸素雰囲気中、760℃で12時間焼成することにより、複合酸化物(正極活物質No.3)を得た。

#### 【0079】

正極活物質No.3の組成は、 $Li(Ni_{0.85}Co_{0.15})_{0.93}Al_{0.07}O_2$ であった。

正極活物質No.3について、粒子の断面における元素の濃度分布をEPMAで分析した結果、粒子表層部におけるアルミニウム(元素M)の含有割合 $R_s$ は、7モル%であり、粒子内部におけるアルミニウムの含有割合 $R_i$ は、6モル%であった。すなわち、粒子表層部におけるアルミニウムの含有割合と、粒子内部におけるアルミニウムの含有割合とはほとんど同じであって( $R_s - R_i = 1$ )、アルミニウムが粒子の内部で均一に固溶していた。

#### 【0080】

また、この正極活物質No.3についてのSEMによる観察の結果、98重量%の粒子が二次粒子であった。正極活物質No.3の粒径は、レーザー回折式粒度分布計で測定した体積平均粒径として、2μmであった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 1 】

次いで、上記正極活物質 No. 3 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水電解質二次電池を作製した。

## 【 0 0 8 2 】

[ 評価 ]

## ( 1 ) サイクル特性

実施例 1 および比較例 1 ~ 2 で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性を以下のようにして評価した。

各電池を、25℃ で、2000 mA の定電流で、電池電圧が 4.2 V になるまで充電した。次いで、4.2 V の定電圧で、電流値が 100 mA となるまで充電した。充電後の電池を、2000 mA の電流で、電池電圧が 2.5 V に低下するまで放電した。この充放電サイクルを繰り返し行い、1 サイクル目の放電容量に対する 500 サイクル目の放電容量の割合を容量維持率 [% ] とした。その結果を表 1 に示す。

10

## 【 0 0 8 3 】

## ( 2 ) 保存特性

実施例 1 および比較例 1 ~ 2 で得られた非水電解質二次電池の高温保存特性を以下のようにして評価した。

各電池を、25℃ で、2000 mA の定電流で、電池電圧が 4.2 V になるまで充電し、次いで、4.2 V の定電圧で、電流値が 100 mA となるまで充電した。充電後、電池の内部抵抗 ( 初期内部抵抗 ) を測定した。

20

## 【 0 0 8 4 】

さらに、各実施例および比較例について、別の電池を、上記と同様にして充電した。充電後の各電池を、60℃ の環境下で、20 日間保存した。保存後に、各電池の内部抵抗 ( 保存後の内部抵抗 ) を、上記と同様にして測定した。

## 【 0 0 8 5 】

初期内部抵抗  $R_0$  [ Ω ] に対する保存後の内部抵抗  $R$  [ Ω ] の増加率を、内部抵抗増加率とした。結果を表 2 に示す。内部抵抗増加率  $R$  [% ] は、下記式を用いて求めた。

$$R = [ ( R - R_0 ) / R_0 ] \times 100$$

## 【 0 0 8 6 】

以下に、内部抵抗  $R$  [ Ω ] の測定法を示す。

30

各電池を、25℃ にて、2000 mA ( 2 A ) の電流で充電し、1000 mAh まで充電した時点で充電を終了した。充電後の電池を 1 時間放置し、1 時間後の電池の電圧  $V_0$  [ V ] を測定した。この後、前記電池を、25℃ にて、2000 mA の電流で放電した。放電開始から 10 秒後の電池の電圧  $V_1$  [ V ] を測定した。内部抵抗  $R$  [ Ω ] は、下記式を用いて求めた。

$$R = ( V_0 - V_1 ) / 2$$

用いた正極活物質とその特徴を表 1 に示す。

## 【 0 0 8 7 】

【表 1】

正極活物質：		容量	内部抵抗	
Li (Ni <sub>0.85</sub> Co <sub>0.15</sub> ) <sub>0.93</sub> Al <sub>0.07</sub> O <sub>2</sub>		維持率	増加率	
No.	詳細	[%]	ΔR [%]	
実施例 1	No.1 前駆体生成工程前の 解砕 あり Al の含有割合 粒子表層部 > 粒子内部	91	9	10
比較例 1	No.2 前駆体生成工程前の 解砕 あり Al の含有割合 粒子表層部 ≒ 粒子内部	90	23	
比較例 2	No.3 前駆体生成工程前の 解砕 なし Al 含有割合 粒子表層部 ≒ 粒子内部	75	24	20

## 【0088】

表 1 に示されるように、正極活物質が一次粒子化されており、かつ、粒子表層部におけるアルミニウムの含有割合が、粒子内部におけるアルミニウムの含有割合よりも大きい正極活物質 No. 1 (一次粒子 (A)) を用いた実施例 1 の非水電解質二次電池は、サイクル特性および保存特性がいずれも良好であった。 30

また、実施例 1 の正極活物質 No. 1 は、正極活物質が一次粒子で構成されているため、充放電サイクルに伴い正極活物質が膨張および収縮した場合でも、正極活物質の体積変化の影響を小さくすることができた。その結果、充放電サイクル後の容量維持率が高くなったと考えられる。

さらに、実施例 1 の正極活物質 No. 1 は、アルミニウムの含有割合が一次粒子の内部に比べて表層部で高い。このように、アルミニウムの含有割合を、正極活物質の表面側で高くすることにより、高温環境下で保存した場合でも、正極活物質の表面に、非水電解質に由来する被膜が形成されることを抑制することができる。このため、高温保存時の電池の内部抵抗の増加が抑制され、電池の保存特性が向上したと考えられる。 40

## 【0089】

一方で、正極活物質が一次粒子で構成されているが、アルミニウム原子が一次粒子内に均一に固溶している比較例 1 の正極活物質 No. 2 を用いた非水電解質二次電池では、高温保存後の内部抵抗が大きく増加していた。これは、高温環境下で保存したときに、正極活物質 No. 2 の表面に、非水電解質に由来する被膜が形成され、その結果、リチウムイオンの吸蔵および放出性が低下し、電池の内部抵抗が増加したと考えられる。

## 【0090】

また、比較例 2 では、充放電サイクル後、高温保存後ともに電池の劣化が大きかった。比較例 2 の正極活物質 No. 3 は、正極活物質が二次粒子からなり、かつ、二次粒子内にアルミニウム原子が均一に固溶している。正極活物質 No. 3 は二次粒子で構成されてい 50

るため、充放電サイクルに伴う正極活物質の膨張収縮によって、一次粒子同士の離間（二次粒子割れ）が生じたことにより、サイクル後に容量維持率が低下したと考えられる。また、保存後の内部抵抗上昇に関しては、比較例 1 の場合と同様に、正極活物質表面に、非水電解質に由来する被膜が形成され、その結果、リチウムイオンの吸蔵および放出性が低下したことが要因であると考えられる。

#### 【0091】

##### 実施例 2

##### (1) 正極板の作製

まず、正極活物質を以下のように作製した。ニッケルマンガン複合水酸化物 ( $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$ ) と NMP とを、上記ニッケルマンガン複合水酸化物と NMP との重量比が 1 : 2 となるように混合した。そして、直径 2 mm のジルコニアビーズとともに遊星型ボールミルに投入し、粉碎および分級することによって、一次粒子化した（解砕工程）

10

。この解砕工程で得られたニッケルマンガン複合水酸化物の粒子は、レーザ回折式粒度分布計で測定した体積平均粒径が  $2\ \mu\text{m}$  であった。また、SEM による観察の結果、80 重量% 以上の粒子が一次粒子であった。

#### 【0092】

次に、解砕後のニッケルマンガン複合水酸化物を水中で攪拌しながら、硫酸コバルト水溶液（濃度  $1\ \text{mol/L}$ ）と、水酸化ナトリウム水溶液（濃度  $1\ \text{mol/L}$ ）とを滴下した。そして、得られた固形体を水洗し、乾燥することにより、表面が水酸化コバルトによって覆われたニッケルマンガン複合水酸化物（活物質前駆体）を得た（前駆体生成工程）。この前駆体生成工程で得られた活物質前駆体の粒子は、ニッケルとマンガンの合計量と、コバルトとのモル比が、93 : 7 であった。

20

#### 【0093】

さらに、前駆体生成工程で得られた活物質前駆体を、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と混合し、こうして得られた混合物において、活物質前駆体に含まれる金属元素（活物質前駆体における酸素および水素以外の元素）の合計量と、炭酸リチウムに含まれるリチウムとのモル比を、1 : 1.05 とした。

こうして得られた混合物を、大気雰囲気中、900 で 10 時間焼成することにより（焼成工程）、複合酸化物（正極活物質 No. 4）を得た。

30

#### 【0094】

正極活物質 No. 4 の組成は、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}_2$  であった。

正極活物質 No. 4 について、粒子の断面におけるコバルト（元素 M）の濃度分布を EPM A で分析した結果、粒子表層部におけるコバルトの含有割合  $R_s$  は、12 モル% であり、粒子内部におけるコバルトの含有割合  $R_i$  は、2 モル% であった。すなわち、粒子表層部におけるコバルトの含有割合は、粒子内部におけるコバルトの含有割合に比べて高くなっていた。また、 $R_s$  と  $R_i$  との差「 $R_s - R_i$ 」は、10 であった。

#### 【0095】

また、この正極活物質 No. 4 についての SEM による観察の結果、83 重量% の粒子が一次粒子であった。正極活物質 No. 4（一次粒子（A））の粒径は、レーザ回折式粒度分布計で測定した体積平均粒径として、 $2\ \mu\text{m}$  であった。

40

また、正極活物質 No. 4 に含まれるコバルトの量は、正極活物質に含まれる金属元素の合計量の 7 モル% であった。

#### 【0096】

そして、正極活物質 No. 4 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水電解質二次電池を作製した。

#### 【0097】

##### 比較例 3

ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 ( $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.93}\text{Co}_{0.07}(\text{OH})_2$ ) と NMP とを、上記ニッケルマンガン複合水酸化物と NMP との重量比が 1 : 2 となる

50

ように混合した。そして、直径 2 mm のジルコニアビーズとともに遊星型ボールミルに投入し、粉碎および分級することによって、一次粒子化した（解砕工程）。

この解砕工程で得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の粒子は、レーザ回折式粒度分布計で測定した体積平均粒径として、2  $\mu\text{m}$  であった。また、SEM による観察の結果、80 重量% 以上の粒子が一次粒子であった。

#### 【0098】

次に、解砕後のニッケルコバルトマンガン複合水酸化物と、炭酸リチウムとを混合した。その際、上記複合水酸化物における Ni、Mn および Co の合計量と、リチウムとのモル比を、1 : 1.05 とした。

そして、得られた混合物を、酸素雰囲気中、900 で 10 時間焼成することにより、複合酸化物（正極活物質 No. 5）を得た。

#### 【0099】

正極活物質 No. 5 の組成は、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}_2$  であった。

正極活物質 No. 5 について、粒子の断面における元素の濃度分布を EPMA で分析した結果、粒子表層部におけるコバルト（元素 M）の含有割合  $R_s$  は、7 モル% であり、粒子内部におけるコバルトの含有割合  $R_i$  は、6 モル% であった。すなわち、粒子表層部におけるコバルトの含有割合と、粒子内部におけるコバルトの含有割合とはほとんど同じであって ( $R_s - R_i = 1$ )、コバルトが粒子の内部で均一に固溶していた。

#### 【0100】

また、この正極活物質 No. 5 についての SEM による観察の結果、84 重量% の粒子が一次粒子であった。正極活物質 No. 5 の粒径は、レーザ回折式粒度分布計で測定した体積平均粒径として、2  $\mu\text{m}$  であった。

#### 【0101】

次いで、上記正極活物質 No. 5 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水電解質二次電池を作製した。

#### 【0102】

##### 比較例 4

比較例 3 の解砕工程において、原料と、粉碎および分級の条件と、を調整して、二次粒子からなるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 ( $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.93}\text{Co}_{0.07}$ ) ( $\text{OH}$ )<sub>2</sub> を作製した。そして、得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物と、炭酸リチウムと混合した。その際、上記ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物に含まれる Ni、Mn および Co の合計量と、リチウムとのモル比を、1 : 1.05 とした。

こうして得られた混合物を、酸素雰囲気中、900 で 10 時間焼成することにより、複合酸化物（正極活物質 No. 6）を得た。

#### 【0103】

正極活物質 No. 6 の組成は、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}_2$  であった。

正極活物質 No. 6 について、粒子の断面における元素の濃度分布を EPMA で分析した結果、粒子表層部におけるコバルト（元素 M）の含有割合  $R_s$  は、7 モル% であり、粒子内部におけるコバルトの含有割合  $R_i$  は、7 モル% であった。すなわち、粒子表層部におけるコバルトの含有割合と、粒子内部におけるコバルトの含有割合とはほとんど同じであって ( $R_s - R_i = 0$ )、コバルトが粒子の内部で均一に固溶していた。

#### 【0104】

また、この正極活物質 No. 6 についての SEM による観察の結果、99 重量% の粒子が二次粒子であった。正極活物質 No. 6 の粒径は、レーザ回折式粒度分布計で測定した体積平均粒径として、2  $\mu\text{m}$  であった。

#### 【0105】

次いで、上記正極活物質 No. 6 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、非水電解質二次電池を作製した。

#### 【0106】

[ 評価 ]

10

20

30

40

50

実施例 2 および比較例 3 ~ 4 で得られた非水電解質二次電池について、実施例 1 および比較例 1 ~ 2 の場合と同様に、サイクル特性および保存特性の評価を行った。結果を、用いた正極活物質とその特徴とともに、表 2 に示す。

【 0 1 0 7 】

【表 2】

正極活物質：		容量	内部抵抗
$\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}_2$		維持率	増加率
No.	詳細	[%]	$\Delta R$ [%]
実施例 2	前駆体生成工程前の 解砕 あり Co の含有割合 粒子表層部 > 粒子内部	92	11
比較例 3	前駆体生成工程前の 解砕 あり Co の含有割合 粒子表層部 ≒ 粒子内部	90	25
比較例 4	前駆体生成工程前の 解砕 なし Co の含有割合 粒子表層部 ≒ 粒子内部	72	24

【 0 1 0 8 】

表 2 に示されるように、実施例 1 の場合と同様に、正極活物質が一次粒子化されており、かつ、粒子表層部におけるコバルトの含有割合が、粒子内部におけるコバルトの含有割合よりも大きい正極活物質 No. 4 (一次粒子 (A)) を用いた実施例 2 の非水電解質二次電池は、サイクル特性および保存特性がいずれも良好であった。

また、実施例 2 の正極活物質 No. 4 は、正極活物質が一次粒子で構成されているため、充放電サイクルに伴い正極活物質が膨張および収縮した場合でも、正極活物質の体積変化の影響を小さくすることができた。その結果、充放電サイクル後の容量維持率が高くなったと考えられる。

さらに、実施例 2 の正極活物質 No. 4 は、コバルトの含有割合が一次粒子の内部に比べて表層部で高い。このように、コバルトの含有割合を、正極活物質の表面側で高くすることにより、高温環境下で保存した場合でも、正極活物質の表面に、非水電解質に由来する被膜が形成されることを抑制することができる。このため、高温保存時の電池の内部抵抗の増加が抑制され、電池の保存特性が向上したと考えられる。

【 0 1 0 9 】

一方で、正極活物質が一次粒子で構成されているが、コバルト原子が一次粒子内に均一に固溶している比較例 3 の正極活物質 No. 5 を用いた非水電解質二次電池では、高温保存後の内部抵抗が大きく増加していた。これは、高温環境下で保存したときに、正極活物質 No. 5 の表面に、非水電解質に由来する被膜が形成され、その結果、リチウムイオンの吸蔵および放出性が低下し、電池の内部抵抗が増加したと考えられる。

【 0 1 1 0 】

10

20

30

40

50

また、比較例 4 では、充放電サイクル後、高温保存後ともに電池の劣化が大きかった。比較例 4 の正極活物質 No. 6 は、正極活物質が二次粒子からなり、かつ、二次粒子内にコバルト原子が均一に固溶している。正極活物質 No. 6 は二次粒子で構成されているため、充放電サイクルに伴う正極活物質の膨張収縮によって、一次粒子同士の離間（二次粒子割れ）が生じたことによりサイクル後に容量維持率が低下したと考えられる。また、保存後の内部抵抗上昇に関しては、比較例 1 の場合と同様に、正極活物質表面に、非水電解質に由来する被膜が形成され、その結果、リチウムイオンの吸蔵および放出性が低下したことが要因であると考えられる。

【0111】

なお、本実施例では、ニッケルを含むリチウム複合金属酸化物として、ニッケル、コバルト、アルミニウムを含むリチウム複合金属酸化物や、ニッケル、マンガン、コバルトを含むリチウム複合金属酸化物を例示した。しかしながら、本発明はこれらに限定されるものではなく、リチウム複合金属酸化物は、上記以外の他の元素を有するものであってもよい。

10

【産業上の利用可能性】

【0112】

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質およびこれを用いた非水電解質二次電池は、例えば、ハイブリッド電気自動車（特に、プラグインハイブリッド自動車用）などにおけるモータ駆動用電源、携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータ、ビデオカムコーダなどの各種携帯型電子機器における駆動用電源、家庭用電力貯蔵装置における大型電源、な

20

【図面の簡単な説明】

【0113】

【図 1】従来例の非水電解質二次電池に含まれる正極活物質 1 を概略的に示す縦断面図である。

【図 2】本発明の非水電解質二次電池の一例を示す縦断面図である。

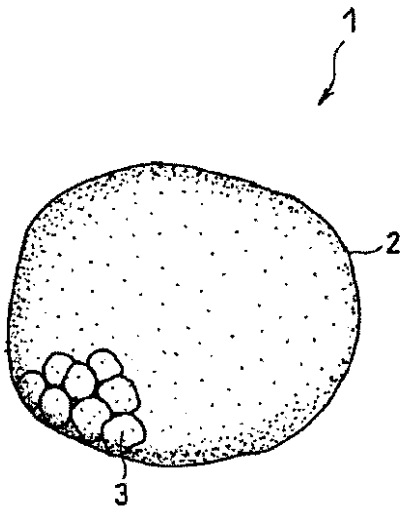
【符号の説明】

【0114】

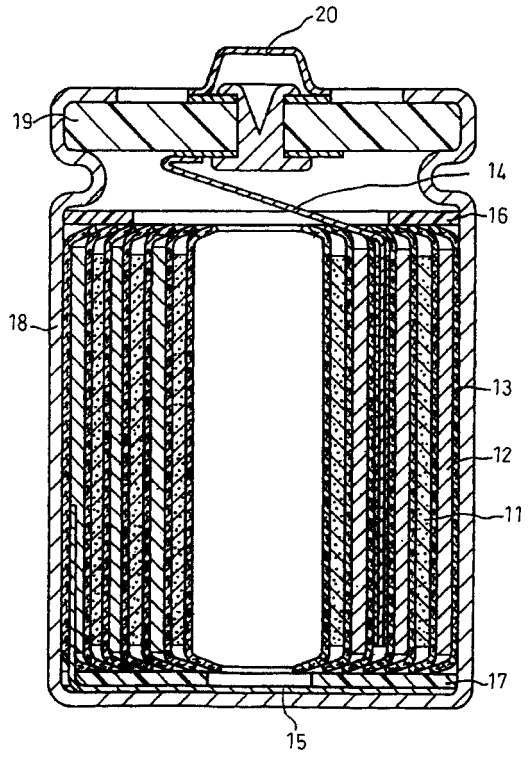
1 正極活物質、 2 二次粒子、 3 一次粒子、 11 正極、 12 負極、  
13 セパレータ、 14 正極リード、 15 負極リード、 16 上部絶縁板、  
17 下部絶縁板、 18 電池ケース、 19 封口板、 20 正極端子

30

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 藤田 秀明

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 有元 真司

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA09 AA10 BA16 BA17 CA08 CB07 CB08 CB09 CB11  
CB12 EA08 EA24 FA17 GA02 GA05 GA10 GA14 GA22 HA01  
HA02 HA05