

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6545711号
(P6545711)

(45) 発行日 令和1年7月17日(2019.7.17)

(24) 登録日 令和1年6月28日(2019.6.28)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 M 4/525 (2010.01) HO 1 M 4/525
 HO 1 M 4/36 (2006.01) HO 1 M 4/36 A

請求項の数 6 (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2016-565888 (P2016-565888) (86) (22) 出願日 平成27年12月7日 (2015.12.7) (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/006059 (87) 国際公開番号 W02016/103592 (87) 国際公開日 平成28年6月30日 (2016.6.30) 審査請求日 平成30年7月4日 (2018.7.4) (31) 優先権主張番号 特願2014-263109 (P2014-263109) (32) 優先日 平成26年12月25日 (2014.12.25) (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 000001889 三洋電機株式会社 大阪府大東市三洋町1番1号 (74) 代理人 110001210 特許業務法人YKI国際特許事務所 (72) 発明者 玉井 秀和 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 砂野 泰三 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ ソニック株式会社内 審査官 森 透</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質及び非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ハロゲン原子を含有するリチウム遷移金属酸化物と、前記リチウム遷移金属酸化物の粒子表面に付着した希土類化合物と、を含む正極活物質であって、

前記リチウム遷移金属酸化物の粒子表面に存在する、ハロゲン原子の量は、前記リチウム遷移金属酸化物の粒子に含有されたハロゲン原子総量の5質量%以下であり、

前記希土類化合物を構成する希土類元素は、イットリウム、スカンジウムを除く希土類元素である、正極活物質。

【請求項2】

前記ハロゲン原子を含有するリチウム遷移金属酸化物は、フッ素原子を含有するリチウムコバルト酸化物を含む、請求項1記載の正極活物質。

10

【請求項3】

前記ハロゲン原子を含有するリチウム遷移金属酸化物は、一般式 $Li_a Co_b A_c B_d O_e F_f$ (Aは、Al, Ti, Zr, Ni, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素を含み、BはMg, Caから選ばれる少なくとも1種の元素を含み、 $a = 0.8 \sim 1.2$ 、 $b = 0.75 \sim 1.0$ 、 $c = 0 \sim 0.25$ 、 $d = 0 \sim 0.03$ 、 $e = 1.9 \sim 2.1$ 、 $f = 0.0005 \sim 0.0035$) で表されるフッ素原子を含有するリチウムコバルト酸化物を含む、請求項1又は2記載の正極活物質。

【請求項4】

前記ハロゲン原子を含有するリチウム遷移金属酸化物は、粒子表面から粒子内部に向っ

20

てハロゲン原子濃度が増加する濃度勾配を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の正極活物質。

【請求項 5】

前記ハロゲン原子の濃度勾配は、粒子表面から深さ 1 μm までの範囲で形成されている、請求項 4 記載の正極活物質。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の正極活物質を含む正極を備える、非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、正極活物質及び非水電解質二次電池の技術に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の電子デバイス等の発展に伴って、その電子デバイス等の電源となる非水電解質二次電池に対する高エネルギー密度化、高出力化が強く要望されている。それに応えるための方策として、活物質の容量を高くする方策や、単位体積あたりの活物質の充填量を増やすといった方策の他、電池の充電電圧を高くするという方策がある。

【0003】

電池の充電電圧を高くする手法として、ハロゲン原子を含有するリチウム遷移金属酸化物を正極活物質として用いる方法が知られている（例えば、特許文献 1 ~ 4 参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 7 - 33443 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 225734 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 221235 号公報

【特許文献 4】特開 2009 - 104805 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0005】

しかし、特許文献 1 ~ 4 の正極活物質では、電池の充電電圧を高くした場合、非水電解質が分解され易いという問題がある。特に、高温（例えば 60 以上）での充電保存時において、非水電解質の分解による電池の容量低下や、ガス発生による電池膨れといった問題が生じる。

【0006】

そこで、本発明の目的は、高温での充電保存時における電池の容量低下、及びガス発生を抑制することができる正極活物質及び当該正極活物質を備える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】

40

【0007】

本発明に係る正極活物質は、ハロゲン原子を含有するリチウム遷移金属酸化物と、前記リチウム遷移金属酸化物の粒子表面に付着した希土類化合物と、を含む正極活物質であって、前記リチウム遷移金属酸化物の粒子表面に存在するハロゲン原子の量は、前記リチウム遷移金属酸化物の粒子に含有されたハロゲン原子総量の 5 質量% 以下であり、前記希土類化合物を構成する希土類元素は、イットリウム、スカンジウムを除く希土類元素である。

【発明の効果】

【0008】

本発明に係る正極活物質によれば、高温での充電保存時における電池の容量低下、及び

50

ガス発生を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本実施形態の一例である非水電解質二次電池の模式断面図である。

【図2】本実施形態の正極活物質粒子の模式断面図である。

【図3】(A)は、従来のハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物粒子の一部模式断面図であり、(B)は、従来のハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物粒子表面に希土類化合物を付着させた正極活物質粒子(従来の正極活物質粒子)の一部模式断面図であり、(C)は、高温での充電保存時における従来の正極活物質粒子の状態を示す一部模式断面図である。

10

【図4】(A)は、本実施形態のハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物粒子の一部模式断面図であり、(B)は、本実施形態のハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物粒子表面に希土類化合物を付着させた正極活物質粒子の一部模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の実施形態について以下説明する。本実施形態は本発明を実施する一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

【0011】

図1は、本実施形態の一例である非水電解質二次電池を示す断面図である。図1に示すように、非水電解質二次電池1は、正極10と、負極11と、正極10と負極11との間に介在する非水電解質二次電池用セパレータ19(以下、単に「セパレータ19」という)と、非水電解質(不図示)とを備える。正極10及び負極11は、セパレータ19を介して巻回され、セパレータ19と共に捲回型電極群を構成している。非水電解質二次電池1は、円筒型の電池ケース12と、封口板13とを備え、捲回型電極群及び非水電解質が電池ケース12内に收容されている。捲回型電極群の長手方向の両端部には、上部絶縁板14及び下部絶縁板15が設けられている。正極10には、正極リード16の一端が接続され、封口板13に設けられた正極端子18には正極リード16の他端が接続されている。負極11には、負極リード17の一端が接続され、電池ケース12の内底に負極リード17の他端が接続されている。電池ケース12の開口端部は、封口板13にかしめ付けられ、電池ケース12が封口されている。

20

30

【0012】

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

【0013】

以下に、本実施形態の非水電解質二次電池1の各部材について説明する。

【0014】

<正極>

正極10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、アルミニウムなど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。正極活物質層は、正極活物質を含み、その他に、導電材及び結着材を含むことが好適である。

40

【0015】

図2は、本実施形態の正極活物質粒子の模式断面図である。図2に示す正極活物質粒子20は、ハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物粒子21と、リチウム遷移金属酸化物粒子21の表面に付着した希土類化合物粒子22と、を含む。本実施形態では、リチウム遷移金属酸化物粒子21の内部にハロゲン原子が存在し、リチウム遷移金属酸化物粒子21の表面に存在するハロゲン原子の量は、リチウム遷移金属酸化物粒子21中に含まれるハロゲン原子総量の5質量%以下である。また、希土類化合物を構成する希土類元素はイットリウム、スカンジウムを除く希土類元素である。

50

【0016】

リチウム遷移金属酸化物粒子21の表面に存在するハロゲン原子とは、リチウム遷移金属酸化物を水に分散させ、粒子表面から溶出するハロゲン原子を意味する。また、リチウム遷移金属酸化物粒子21の表面に存在するハロゲン原子の量(C)は、上記水中に溶出したハロゲン原子の量をイオンクロマトグラフィーで定量分析した値(A)を用いて、以下の式で求められる。

$$C(\text{質量}\%) = A / B \times 100$$

ここで、式中のBは、リチウム遷移金属酸化物粒子21中に含まれるハロゲン原子の総量であり、ハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物の原料であるハロゲン化合物の添加量から求められる粒子中に理論上含有されたハロゲン原子の量である。なお、リチウム遷移金属酸化物粒子21の内部に存在するハロゲン原子の量(D)は、以下の式により求められる。

$$D(\text{質量}\%) = 100 - (A / B \times 100)$$

【0017】

本実施形態のリチウム遷移金属酸化物粒子21の表面に存在するハロゲン原子の量は、リチウム遷移金属酸化物粒子21中に含まれるハロゲン原子総量の5質量%以下であればよいが、結晶構造安定性等の観点から、リチウム遷移金属酸化物粒子21の表面から深さ10nmの範囲に存在するハロゲン原子の量は、リチウム遷移金属酸化物粒子21中に含まれるハロゲン原子総量の5質量%以下であることが好ましい。

【0018】

ハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物は、原料のリチウム酸化物、遷移金属酸化物、ハロゲン化合物等を含む混合物を焼成して、上記原料を固溶化させること等により製造されるため、通常、リチウム遷移金属酸化物の粒子表面には、未反応のハロゲン化合物や、固溶化する際に生成するハロゲン原子を含む副生成物が存在する。したがって、従来のハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物では、上記計算式から求められるリチウム遷移金属酸化物粒子の表面に存在するハロゲン原子の量が、粒子中に含まれるハロゲン原子総量の5%以上存在している。これに対して、本実施形態のハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物は、例えば上記原料を焼成して、固溶化させること等により得られた生成物を純水や酸性水溶液等により十分に洗浄し、粒子表面に存在する未反応のハロゲン化合物やハロゲン原子を含む副生成物を除去することにより製造される。そのため、ハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物粒子の表面に存在するハロゲン原子の量が、粒子中に含まれるハロゲン原子総量の5質量%以下、好ましくは1質量%以下となる。

【0019】

上記構成によれば、高温での充電保存時において、非水電解質の分解が抑制されるため、電池の容量低下、及びガス発生が抑制される。このメカニズムについては明らかではないが、以下の理由が推察される。

【0020】

図3(A)は、従来のハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物粒子の一部模式断面図であり、図3(B)は、従来のハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物粒子表面に希土類化合物を付着させた正極活物質粒子(以下、従来の正極活物質粒子)の一部模式断面図であり、図3(C)は、高温での充電保存時における従来の正極活物質粒子の状態を示す一部模式断面図である。粒子表面のハロゲン原子の量が5質量%を超えるような従来のリチウム遷移金属酸化物の場合には、図3(A)に示すように、リチウム遷移金属酸化物粒子23の表面に多くのハロゲン原子を含む化合物粒子24が存在している。このハロゲン原子を含む化合物粒子24は、前述したように、未反応のハロゲン化合物や、固溶化する際に生成する副生成物であると考えられる。そして、リチウム遷移金属酸化物粒子23の表面に多くのハロゲン原子を含む化合物粒子24が存在している状態で、希土類化合物粒子25を付着させると、図3(B)に示すように、ハロゲン原子を含む化合物粒子24上に希土類化合物粒子25が付着した正極活物質粒子が得られる。

【0021】

ハロゲン原子を含む化合物粒子24はリチウム遷移金属酸化物粒子23の表面との密着性が弱いため、電池の充放電に伴う正極活物質の膨張収縮により、粒子23の表面からハロゲン原子を含む化合物粒子24が剥離する。そうすると、図3(C)に示すように、リチウム遷移金属酸化物粒子23の表面に、希土類化合物粒子25が存在しない面(新生面)が形成される。通常、希土類化合物粒子25の存在により、リチウム遷移金属酸化物粒子23の表面にLiイオン伝導性の安定な膜が形成され、その膜により、非水電解質の分解が抑制される。しかし、上記新生面では、非水電解質の分解を抑制する膜が形成されないため、高温での充電保存時においては、その新生面で非水電解質の分解が促進され、電池の容量低下、及び非水電解質の分解によるガス発生が引き起こされると考えられる。

【0022】

図4(A)は、本実施形態のハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物粒子の一部模式断面図であり、図4(B)は、本実施形態のハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物粒子表面に希土類化合物を付着させた正極活物質粒子の一部模式断面図である。粒子表面のハロゲン原子の量が5%以下である本実施形態のリチウム遷移金属酸化物粒子21は、図4(A)に示すように、その粒子表面にハロゲン原子を含む化合物がほとんど存在していない。したがって、図4(B)に示すように、リチウム遷移金属酸化物粒子21の表面に希土類化合物粒子22を付着させた正極活物質は、電池の充放電に伴う正極活物質の膨張収縮によっても、希土類化合物粒子22が存在しない面(新生面)が形成されることはほとんどないと考えられる。そのため、高温での充電保存時においても、希土類化合物粒子22の存在により、非水電解質の分解が抑えられるため、電池の容量低下及び非水電解質の分解によるガス発生も抑えられると考えられる。

【0023】

また、本実施形態のハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物粒子21は、粒子内部にハロゲン原子が存在するため、リチウム遷移金属酸化物の構造安定化が図られ、リチウム遷移金属酸化物に対するリチウムの挿入・脱離がスムーズに行われる。その結果、電池の充電電圧を高くすることが可能となり、高エネルギー密度化、高出力化を図ることが可能となる。

【0024】

本実施形態で用いられる希土類化合物としては、希土類の水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物、炭酸化合物、リン酸化合物及びフッ素化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物であることが好ましい。これらの中でも、特に希土類の水酸化物及びオキシ水酸化物から選ばれた少なくとも1種の化合物であることが好ましく、これらの希土類化合物を用いると、非水電解質の分解がより抑制される。

【0025】

希土類化合物を構成する希土類元素は、イットリウム、スカンジウムを除く希土類元素であれば特に制限されるものではなく、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムから選択される少なくとも1種である。これらの中でも、ネオジウム、サマリウム、エルビウム、ランタンが特に好ましい。ネオジウム、サマリウム、エルビウム、ランタンの化合物は、他の希土類化合物に比べて、リチウム遷移金属酸化物粒子への付着性が高く、高温での充電保存時における非水電解質の分解がより抑制される。なお、イットリウム、スカンジウムの化合物は、他の希土類化合物に比べて、リチウム遷移金属酸化物粒子への付着性が低く、高温での充電保存時における非水電解質の分解抑制効果が十分に得られない。

【0026】

希土類化合物の具体例としては、水酸化ネオジウム、オキシ水酸化ネオジウム、水酸化サマリウム、オキシ水酸化サマリウム、水酸化エルビウム、オキシ水酸化エルビウム等の水酸化物やオキシ水酸化物の他、リン酸ネオジウム、リン酸サマリウム、リン酸エルビウム、炭酸ネオジウム、炭酸サマリウム、炭酸エルビウム等のリン酸化合物や炭酸化合物、酸化ネオジウム、酸化サマリウム、酸化エルビウム、フッ化ネオジウム、フッ化サマリウム、フッ化エ

10

20

30

40

50

ルビウム等の酸化物やフッ素化合物等が挙げられる。

【0027】

希土類化合物の平均粒径は、1 nm以上100 nm以下であることが好ましく、5 nm以上80 nm以下であることがより好ましい。希土類化合物の平均粒径が100 nmを超えると、リチウム遷移金属酸化物の粒子表面への付着部位に偏りが生じる場合があり、高温での充電保存時における非水電解質の分解抑制効果が十分に得られない場合がある。また、希土類化合物の平均粒径が1 nm未満であると、リチウム遷移金属酸化物の粒子表面を過剰に覆う虞があるため、リチウム遷移金属酸化物に対するリチウムの挿入・脱離がスムーズに行われない場合がある。

【0028】

本明細書における平均粒径とは、レーザー回折散乱法で測定される粒度分布において体積積算値が50%となる粒径(体積平均粒径; Dv_{50})を意味する。 Dv_{50} は、例えばHORI B A製「LA-750」を用いて測定できる。

【0029】

希土類化合物の割合(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希土類元素換算で、0.005質量%以上0.5質量%以下が好ましく、0.05質量%以上0.3質量%以下であることがより好ましい。上記割合が0.005質量%未満であると、リチウム含有遷移金属酸化物の粒子表面に付着する希土類化合物の量が少なくなるため、高温での充電保存時における非水電解質の分解抑制効果が十分に得られない場合がある。また、上記割合が0.5質量%を超えると、リチウム含有遷移金属酸化物の粒子表面を過剰に覆ってしまうため、リチウム遷移金属酸化物に対するリチウムの挿入・脱離がスムーズに行われない場合がある。

【0030】

ハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物は、粒子の表面から粒子内部に向かってハロゲン原子濃度(質量%)が増加する濃度勾配を有することが好ましい。粒子の最表面におけるハロゲン原子濃度が最も高く、粒子の表面から粒子内部に向かってハロゲン原子濃度が減少する濃度勾配を有するリチウム遷移金属酸化物と比較して、電解液との反応を抑制する効果が高く、サイクル特性等の電池特性の低下を抑制することが可能となる。また、ハロゲン原子の濃度勾配は、粒子表面から深さ1 μm までの範囲で形成されることが好ましい。ハロゲン原子の濃度勾配が粒子表面から深さ1 μm を超える範囲で形成される場合と比較して、サイクル特性等の電池特性においては同等の性能を維持することが可能である。ハロゲン原子の濃度勾配はEDX(エネルギー分散型X線分析)により測定することができる。

【0031】

本実施形態のハロゲン原子を含有するリチウム遷移金属酸化物は、リチウム遷移金属酸化物の構造安定性等の点から、フッ素原子を含有するリチウムコバルト酸化物(リチウムコバルト含有フッ素化酸化物)を含むことが好ましく、特に、一般式 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$ (Aは、Al, Ti, Zr, Ni, Mnから選ばれる少なくとも1種の元素を含み、BはMg, Caから選ばれる少なくとも1種の元素を含み、 $a = 0.8 \sim 1.2$ 、 $b = 0.75 \sim 1.0$ 、 $c = 0 \sim 0.25$ 、 $d = 0 \sim 0.03$ 、 $e = 1.9 \sim 2.1$ 、 $f = 0.0005 \sim 0.0035$)で表されるリチウムコバルト含有フッ素化酸化物を含むことが好ましい。リチウムコバルト含有フッ素化酸化物は、構造安定性の点で、上記Aの元素(Al, Ti, Zr, Ni, Mn)を含むことが好ましいが、上記Aの組成比(c)が0.25を超えると、電池のエネルギー密度が低下する場合がある。また、リチウムコバルト含有フッ素化酸化物は、構造安定性の点で、上記Bの元素(Mg, Ca)を含むことが好ましいが、上記Bの組成比(d)が0.03を超えると、電池のエネルギー密度が低下する場合がある。また、リチウムコバルト含有フッ素化酸化物中のフッ素の組成比(f)が0.0005未満であると、構造安定性が低下する場合があり、0.0035を超えると、電池のエネルギー密度が低下する場合がある。

【0032】

10

20

30

40

50

ハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物の製造方法の一例を説明する。まず、原料となるリチウム化合物、遷移金属化合物、ハロゲン化合物とを、Li原子に対するモル比で、遷移金属原子、ハロゲン原子が所定量となるように混合し、所定温度で焼成を行うことにより、Li、遷移金属、ハロゲンを含む固溶化物が得られる。この固溶化物を水や酸性水溶液等で十分に洗浄することで、固溶化物の粒子表面に存在するハロゲン原子を含む化合物が除去され、粒子表面のハロゲン原子の量が5質量%以下である本実施形態のリチウム遷移金属酸化物が得られる。洗浄に用いる水溶液のpHは5以上10未満の範囲であることが好ましい。水溶液のpHが5未満であると、固溶化物の粒子表面に存在するフッ素原子だけでなく、粒子内部に存在するフッ素原子も除去される場合がある。

【0033】

ハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物において、粒子表面から粒子の内部に向けてハロゲン原子濃度(質量%)が増加する濃度勾配を形成する方法は、例えば、pHを制御した水溶液などでハロゲン化合物を選択的に除去する方法が挙げられる。例えば、弱酸性の水溶液を用いることでLiFを選択的に除去することで、上記濃度勾配が形成される。

【0034】

原料のリチウム化合物としては、例えば、水酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、塩化リチウム等が挙げられる。また、原料の遷移金属化合物としては、例えば、Co、Ni、Mn等の遷移金属の水酸化物、硝酸塩、炭酸塩、塩化物塩等が挙げられる。また、原料のハロゲン化合物としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素等のリチウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。リチウム遷移金属酸化物の結晶構造安定性の点から、フッ化リチウム(LiF)、フッ化マグネシウム(MgF₂)、フッ化カルシウム(CaF₂)等を原料として用いることが好ましい。

【0035】

ハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物の粒子表面に希土類化合物を付着させる方法としては、例えば、ハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物を含む懸濁液に、希土類元素を含む水溶液を加える方法や、ハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物の粒子を混合しながら、希土類化合物を含む水溶液を添加(噴霧)する方法等が挙げられる。

【0036】

上記のような方法を用いることにより、ハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物の粒子表面に希土類の水酸化物を付着させることができる。また、熱処理を行えば、固着した希土類の水酸化物、希土類のオキシ水酸化物は酸化物に変化する。さらに、粒子表面に希土類化合物を付着させる際に、二酸化炭素雰囲気下にしたたり、リチウム遷移金属酸化物を含む懸濁液中に二酸化炭素を溶解させたりすることで、希土類の炭酸化合物を付着させることができる。

【0037】

希土類化合物が付着したリチウム遷移金属酸化物の粒子は、例えば80以上500以下で熱処理することが好ましい。80未満であると、熱処理により得られた正極活物質を十分に乾燥するのに過剰な時間がかかる虞がある。また、500を超えると、希土類水酸化物やオキシ水酸化物は酸化物となるが、その一方で、表面に付着した希土類化合物の一部がリチウム遷移金属酸化物の粒子内部に拡散し、非水電解質の分解抑制効果が低下する虞がある。

【0038】

希土類化合物を含む水溶液としては、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酸化物又は塩化物等を水や有機溶媒に溶解したものを用いることができる。溶解度が高いことなどから水に溶解したものをを用いることが好ましい。

【0039】

正極活物質は、上記説明したハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物を単独で用いる場合に限定されず、他の正極活物質と混合させて使用してもよい。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

10

20

30

40

50

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、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムなどの層状構造を有するものや、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などのスピネル構造を有するものや、オリビン構造を有するもの等を用いることができる。

【0040】

本実施形態のハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物と他の正極活物質とを混合する場合、高温での充電保存時における電池容量の低下及びガス発生を抑制する観点等から、本実施形態のハロゲン原子を含むリチウム遷移金属酸化物の含有量は、正極活物質の総量に対して50質量%以上とすることが好ましく、80質量%以上とすることがより好ましい。尚、同種の正極活物質のみを用いる場合や異種の正極活物質を用いる場合において、正極活物質としては、同一の粒径のものを用いても良く、また、異なる粒径のものを用いてもよい。

10

【0041】

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。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。

【0042】

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、且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)、又はこれらの変性体等が例示できる。結着材は、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリエチレンオキシド(PEO)等の増粘剤と併用されてもよい。これらは、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0043】

<負極>

負極11は、例えば金属箔等の負極集電体と、負極集電体上に形成された負極活物質層とを備える。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、銅などの負極の電位範囲で安定な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。負極活物質層は、リチウムイオンを吸蔵・脱離可能な負極活物質の他に、結着剤を含むことが好適である。結着剤としては、正極の場合と同様にPTFE等を用いることもできるが、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)又はこの変性体等を用いることが好ましい。結着剤は、CMC等の増粘剤と併用されてもよい。

30

【0044】

上記負極活物質としては、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料、あるいはリチウムと合金を形成することが可能な金属またはその金属を含む合金化合物が挙げられる。炭素材料としては、天然黒鉛や難黒鉛化性炭素、人造黒鉛等のグラファイト類、コークス類等を用いることができ、合金化合物としては、リチウムと合金形成可能な金属を少なくとも1種類含むものが挙げられる。特に、リチウムと合金形成可能な元素としてはケイ素やスズであることが好ましく、これらが酸素と結合した、酸化ケイ素や酸化スズ等も用いることもできる。また、上記炭素材料とケイ素やスズの化合物とを混合したものを用いることができる。上記の他、エネルギー密度は低下するものの、負極材料としてはチタン酸リチウム等の金属リチウムに対する充放電の電位が、炭素材料等より高いものも用いることができる。

40

【0045】

<セパレータ>

セパレータ19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が好適である。

【0046】

<非水電解質>

50

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水電解質の電解質塩としては、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロポランリチウム、ホウ酸塩類、イミド塩類などを用いることができる。この中でも、イオン伝導性と電気化学的安定性の観点から、 LiPF_6 を用いることが好ましい。電解質塩は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これら電解質塩は、非水電解質 1 L に対し 0.8 ~ 1.5 mol の割合で含まれていることが好ましい。

【0047】

非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルなどが用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、などが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジメチルカーボネート (DMC) などが挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン (GBL)、 γ -バレロラクトン (GVL) などが挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、メチルプロピオネート (MP)、フルオロメチルプロピオネート (FMP) が挙げられる。非水溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【実施例】

【0048】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0049】

<実施例 1>

[正極の作製]

出発原料として、リチウム源に炭酸リチウム (Li_2CO_3) を用い、コバルト源に四酸化三コバルトを Al で複合化した ($\text{Co}_{0.99}\text{Al}_{0.01}$) $_3\text{O}_4$ を用いた。この四酸化三コバルトを Al で複合化したものは、酸溶液に溶解したコバルトと Al とを複合水酸化物として沈殿させ、300 で仮焼することで得たものである。次に、上記炭酸リチウムと四酸化三コバルトを Al で複合化したものとを、 $\text{Li}/(\text{Co} + \text{Al})$ のモル比が 1.05 になるように秤量後、更に正極活物質の ($\text{Co} + \text{Al}$) に対するフッ素元素の量が 1.0 mol % となるように LiF を加えて、これらを混合した。次いで、この混合物を空気雰囲気下で焼成し、平均粒径 10 μm 以下のフッ素を含む層状岩塩構造のリチウムコバルト含有フッ素化酸化物を得た。次に、リチウムコバルト含有フッ素化酸化物の粒子表面に存在する未反応物 (LiF)、もしくは副生成物 (LiF , AlF 等) を、pH 6 に調整された HCl 水溶液を用いて除去した。

【0050】

次に、上記リチウムコバルト含有フッ素化酸化物の粒子に、エルビウム水和物 0.068 質量% を溶解させた水溶液 15 mL 溶液を噴霧した後、吸引濾過し、更に水洗を行い、得られた粉末を 120 で乾燥することで、リチウムコバルト含有フッ素化酸化物の粒子表面に、エルビウム化合物を付着させた。その後、得られた粉末を 300、5 時間空气中で熱処理した。これを正極活物質とした。

【0051】

ここで、得られた正極活物質を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察したところ、正極活物質の表面に、平均粒子径 1 nm 以上 100 nm 以下の希土類化合物が固着していることが認められた。また、希土類化合物の固着量を ICP により測定したところ、希土類元素換算で、コバルト酸リチウムに対して 0.068 質量% であった。また、正極活物質の粒子断面を EDX により測定したところ、粒子表面から粒子内部に向けて深さ 1 μm 程度までの範囲においてフッ素原子濃度が増加する濃度勾配を有していることが確認された。なお、1 μm を超える深さでは、EDX によるフッ素原子はほぼ検出されなかったため、

10

20

30

40

50

微量のフッ素原子がほぼ均一に存在しているものと推測された。また、上記正極活物質を水中に分散させ、1時間攪拌した後、正極活物質をろ過して得られたる液をICPにより測定したところ、正極活物質の粒子表面のフッ素原子の量は正極活物質粒子中のフッ素原子の総量に対して5質量%以下であり、正極活物質の粒子内部のフッ素原子の量は正極活物質粒子中のフッ素原子の総量に対して95質量%であった。

【0052】

上記正極活物質粒子と、導電剤としてのカーボンブラック（アセチレンブラック）粉末（平均粒径：40nm）と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを、質量比が95：2.5：2.5となるように秤量し、これらをNMP溶液中で混練し正極合剤スラリーを調製した。この正極合剤スラリーを、アルミニウム箔から成る正極集電体の両面に塗布、乾燥した後、圧延ローラにより圧延することにより、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極を作製した。正極の充填密度は3.4g/ccであった。

10

【0053】

[負極の作製]

負極活物質の人造黒鉛と、分散剤としてのカルボキシメチルセルロースナトリウムと、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴムとを98：1：1の質量比で水溶液中において混合し、負極合剤スラリーを調製した。次に、この負極合剤スラリーを銅箔から成る負極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥させ、圧延ローラにより圧延することにより、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極を得た。この負極における負極活物質の充填密度は1.65g/cm³であった。

20

【0054】

[非水電解質の作製]

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）とジエチルカーボネート（DEC）とを、3：5：2の体積比で混合した混合溶媒に対し、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を1.0mol/リットルの濃度になるように溶解させて、非水電解液を調製した。

【0055】

[試験セル]

上記正負極それぞれにリード端子を取り付け、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き状の電極体を作製し、更にこの電極体を押し潰して、扁平型の電極体を得た。次に、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、封止して電池を作製した。電池の設計容量（4.40Vまで充電し、2.75Vまで放電したときの放電容量）は750mAhであった。

30

【0056】

<実施例2>

LiFの添加量を1.0mol%から0.25mol%としたこと以外は、実施例1と同様に電池を作製した。実施例2の正極活物質の粒子表面のフッ素原子の量は正極活物質粒子中のフッ素原子の総量に対して1質量%以下であり、正極活物質の粒子内部のフッ素原子の量は正極活物質粒子中のフッ素原子の総量に対して99質量%であった。

40

【0057】

<実施例3>

LiFの添加量を1.0mol%から5.0mol%としたこと以外は、実施例1と同様に電池を作製した。実施例3の正極活物質の粒子表面のフッ素原子の量は正極活物質粒子中のフッ素原子の総量に対して5質量%以下であり、正極活物質の粒子内部のフッ素原子の量は正極活物質粒子中のフッ素原子の総量に対して95質量%であった。

【0058】

<実施例4>

LiFの添加量を1.0mol%から10.0mol%としたこと以外は、実施例1と同様に電池を作製した。実施例4の正極活物質の粒子表面のフッ素原子の量は正極活物質

50

粒子中のフッ素原子の総量に対して5質量%以下であり、正極活物質の粒子内部のフッ素原子の量は正極活物質粒子中のフッ素原子の総量に対して95質量%であった。

【0059】

<比較例1>

LiFを添加しなかったこと以外は、実施例1と同様に電池を作製した。

【0060】

<比較例2>

フッ素を含む層状岩塩構造の正極活物質を得た後、上記正極活物質の粒子表面に存在する未反応物(LiF)、もしくは副生成物(LiF, AlF等)を除去することなく、上記正極活物質の粒子表面に希土類化合物を付着させたこと以外は、実施例1と同様に電池

10

を作製した。比較例2の正極活物質の粒子表面のフッ素原子の量は正極活物質粒子中のフッ素原子の総量に対して70質量%であり、正極活物質の粒子内部のフッ素原子の量は正極活物質粒子中のフッ素原子の総量に対して30質量%であった。

【0061】

<比較例3>

正極活物質の粒子表面に希土類化合物を付着させなかったこと以外は、実施例1と同様に電池を作製した。比較例3の正極活物質の粒子表面のフッ素原子の量は正極活物質粒子中のフッ素原子の総量に対して5質量%であり、正極活物質の粒子内部のフッ素原子の量は正極活物質粒子中のフッ素原子の総量に対して95質量%であった。

【0062】

<実施例5～8及び比較例4～5>

実施例5～8は、実施例1のエルビウム化合物に代えてサマリウム化合物を付着させたこと以外、実施例5は実施例1と同様の条件で、実施例6は実施例2と同様の条件で、実施例7は実施例3と同様の条件で、実施例8は実施例4と同様の条件で、電池を作製した。実施例5～8のフッ素原子量は、対応する実施例1～4と同じであった。比較例5は、LiFを添加しなかったこと以外は実施例5と同様に電池を作成し、比較例5は、粒子表面のフッ素を除去しなかったこと以外は、実施例5と同様に電池を作製した。比較例5のフッ素原子量は、比較例2と同じであった。

20

【0063】

<実施例9～12及び比較例6～7>

実施例9～12は、実施例1のエルビウム化合物に代えてランタン化合物を付着させたこと以外、実施例9は実施例1と同様の条件で、実施例10は実施例2と同様の条件で、実施例11は実施例3と同様の条件で、実施例12は実施例4と同様の条件で、電池を作製した。実施例9～12のフッ素原子量は、対応する実施例1～4と同じであった。比較例6は、LiFを添加しなかったこと以外は実施例9と同様に電池を作成し、比較例7は、粒子表面のフッ素を除去しなかったこと以外は、実施例9と同様に電池を作製した。比較例7のフッ素原子量は、比較例2と同じであった。

30

【0064】

<実施例13～16及び比較例8～9>

実施例13～16は、実施例1のエルビウム化合物に代えてネオジム化合物を付着させたこと以外、実施例13は実施例1と同様の条件で、実施例14は実施例2と同様の条件で、実施例15は実施例3と同様の条件で、実施例16は実施例4と同様の条件で、電池を作製した。実施例13～16のフッ素原子量は、対応する実施例1～4と同じであった。比較例8は、LiFを添加しなかったこと以外は実施例13と同様に電池を作成し、比較例9は、粒子表面のフッ素を除去しなかったこと以外は、実施例13と同様に電池を作製した。比較例9のフッ素原子量は、比較例2と同じであった。

40

【0065】

<トリクル充電の評価>

上記の各電池について、以下の条件のトリクル充電を行った。すなわち、60の環境下、1.0It(750mA)の電流で電池電圧が4.40Vとなるまで定電流充電を行

50

い、更に、4.40Vの電圧で65時間定電圧充電を行った。上記トリクル充電後の電池の厚み、及び放電容量を測定した。トリクル充電前と後の電池の厚みから電池の厚み変化率を求め、電池の初期容量とトリクル充電後の放電容量から放電容量維持率を求めた。

【0066】

表1～4に実施例1～16及び比較例1～9の電池の厚み変化率及び放電容量維持率の結果をまとめた。電池の厚み変化率が低いほど、高温での充電保存において、非水電解質の分解によるガス発生量が低いことを示しており、また、放電容量維持率が高いほど、高温での充電保存において、電池の容量低下が低いことを示している。また、表1に、実施例及び比較例の正極活物質中のフッ素の組成比(f値)を示す。

【0067】

【表1】

	条件			60℃高温充電保存後		f 値
	LiF 混合量	粒子表面のF 除去	Er 付着	厚み変化率 (%)	放電容量維持率 (%)	
実施例1	1mol%	○	○	29	80	0.00005
実施例2	0.25mol%	○	○	54	75	0.0003
実施例3	5mol%	○	○	11	84	0.0016
実施例4	10mol%	○	○	26	84	0.0035
比較例1	0	×	○	88	48	0
比較例2	1mol%	×	○	164	21	0.01
比較例3	1mol%	○	×	62	29	0.0001

【0068】

【表2】

	条件			60℃高温充電保存後		f 値
	LiF 混合量	粒子表面のF 除去	Sm 付着	厚み変化率 (%)	放電容量維持率 (%)	
実施例5	1mol%	○	○	35	78	0.00005
実施例6	0.25mol%	○	○	58	75	0.0003
実施例7	5mol%	○	○	14	83	0.0016
実施例8	10mol%	○	○	28	80	0.0035
比較例4	0	×	○	102	42	0
比較例5	1mol%	×	○	186	20	0.01

【0069】

【表3】

	条件			60℃高温充電保存後		f 値
	LiF 混合量	粒子表面のF 除去	La 付着	厚み変化率 (%)	放電容量維持率 (%)	
実施例9	1mol%	○	○	33	80	0.00005
実施例10	0.25mol%	○	○	56	78	0.0003
実施例11	5mol%	○	○	10	86	0.0016
実施例12	10mol%	○	○	30	82	0.0035
比較例6	0	×	○	90	30	0
比較例7	1mol%	×	○	156	28	0.01

【0070】

【表 4】

	条件			60°C高温充電保存後		f 値
	LiF 混合量	粒子表面の F 除去	Nd 付着	厚み変化率 (%)	放電容量維持率(%)	
実施例13	1mol%	○	○	35	81	0.00005
実施例14	0.25mol%	○	○	58	85	0.0003
実施例15	5mol%	○	○	16	78	0.0016
実施例16	10mol%	○	○	35	75	0.0035
比較例8	0	×	○	100	25	0
比較例9	1mol%	×	○	181	17	0.01

10

【0071】

表1～4から分かるように、粒子表面に存在するフッ素原子の量が5質量%以下であるリチウムコバルト含有フッ素化酸化物に希土類化合物を付着させた実施例1～16は、フッ素を含有していないリチウムコバルト含有酸化物に希土類化合物を付着させた比較例1, 4, 6, 8、粒子表面に存在するフッ素原子の量が70質量%以上であるリチウムコバルト含有フッ素化酸化物に希土類化合物を付着させた比較例2, 5, 7, 9、粒子表面に存在するフッ素原子の量が5質量%以下であるリチウムコバルト含有フッ素化酸化物に希土類化合物を付着させていない比較例3と比べて、電池の厚み変化率が低く、放電容量維持率が高い結果となった。すなわち、実施例1～16は、比較例1～9と比べて、高温での充電保存時における電池の容量低下、及びガス発生を抑制することができたと言える。

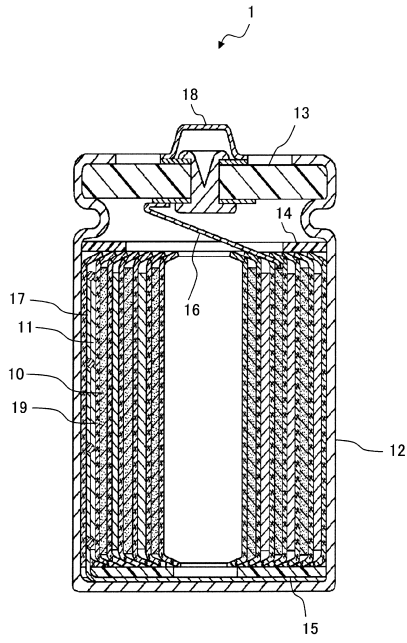
20

【符号の説明】

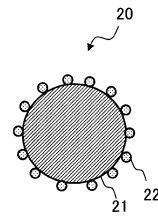
【0072】

1 非水電解質二次電池、10 正極、11 負極、12 電池ケース、13 封口板、14 上部絶縁板、15 下部絶縁板、16 正極リード、17 負極リード、18 正極端子、19 非水電解質二次電池用セパレータ、20 正極活物質粒子、21, 23 リチウム遷移金属酸化物粒子、22, 25 希土類化合物粒子、24 ハロゲン原子を含む化合物粒子。

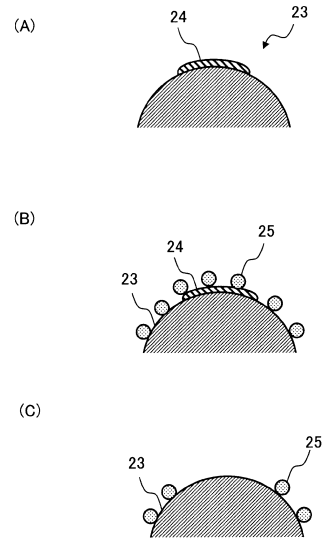
【図1】



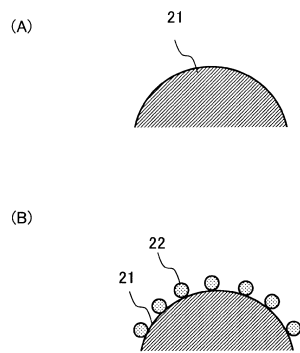
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2009/157524(WO, A1)
国際公開第2014/049958(WO, A1)
国際公開第2014/156024(WO, A1)
特開2006-351487(JP, A)
特許第4217712(JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M4/00-4/62