

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7466211号
(P7466211)

(45)発行日 令和6年4月12日(2024.4.12)

(24)登録日 令和6年4月4日(2024.4.4)

(51)国際特許分類

F I

H O 1 M 4/131(2010.01) H O 1 M 4/131

H O 1 M 4/525(2010.01) H O 1 M 4/525

H O 1 M 4/62 (2006.01) H O 1 M 4/62 Z

請求項の数 5 (全13頁)

(21)出願番号	特願2021-513183(P2021-513183)	(73)特許権者	314012076
(86)(22)出願日	令和2年2月5日(2020.2.5)		パナソニックIPマネジメント株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/004331		大阪府門真市元町2 2 番 6 号
(87)国際公開番号	WO2020/208918	(74)代理人	110001210
(87)国際公開日	令和2年10月15日(2020.10.15)		弁理士法人Y K I 国際特許事務所
審査請求日	令和4年12月6日(2022.12.6)	(72)発明者	滝尻 学
(31)優先権主張番号	特願2019-75039(P2019-75039)		大阪府門真市大字門真1 0 0 6 番地 パ
(32)優先日	平成31年4月10日(2019.4.10)		ナソニック株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	小笠原 毅
			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	斉藤 元治
			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	青木 良憲
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極及び非水電解質二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

L i を除く金属元素の総モル数に対して8 0 モル%以上1 0 0 モル%未満のN i を含むリチウム含有複合酸化物粒子を含む正極活物質と、導電材とを備え、

前記リチウム含有複合酸化物粒子は、外縁の長さが1 μ m 以上である平面が3 段以上積層された階段状構造を有する粒子を含み、

前記導電材の平均粒子径は、3 0 n m 以下であり、

前記階段状構造の段差は、0 . 0 1 μ m 以上1 μ m 以下であり、

前記階段状構造を有する粒子は、粒径が1 . 5 μ m 以上であり、

前記階段状構造を有する粒子の割合は、前記リチウム複合酸化物粒子全体に対して、3 % 以上であり、

前記階段状構造を有する粒子は単粒子形状である、非水電解質二次電池用正極。

【請求項2】

前記階段状構造を有する粒子の粒子破壊強度は、2 3 0 M P a 以上である、請求項1 に記載の非水電解質二次電池用正極。

【請求項3】

前記導電材の平均粒子径は、1 n m 以上2 5 n m 以下である、請求項1 又は2 に記載の非水電解質二次電池用正極。

【請求項4】

前記導電材のB E T 比表面積は、8 0 m ² / g 以上である、請求項1 ～3 のいずれか1

項に記載の非水電解質二次電池用正極。

【請求項 5】

正極、負極、非水電解質を備え、

前記正極が、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用正極である、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の技術に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、高出力、高エネルギー密度の二次電池として、正極、負極、及び非水電解質を備え、正極と負極との間でリチウムイオン等を移動させて充放電を行う非水電解質二次電池が広く利用されている。

【0003】

非水電解質二次電池の正極に用いられる正極活物質としては、例えば、以下のものが知られている。

【0004】

例えば、特許文献 1 には、組成式： $Li_xNi_{1-y}MyO_{2+\alpha}$ （前記式において、M は Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Al、Bi、Sn、Mg、Ca、B 及び Zr から選択される 1 種以上であり、 $0.9 \leq x \leq 1.2$ であり、 $0 < y \leq 0.7$ であり、 $\alpha \geq 0$ である。）で表され、粒子断面を SIM（走査イオン顕微鏡）像で観察したときの平均結晶粒径が $1.2 \sim 5.0 \mu m$ である正極活物質が開示されている。

【0005】

また、例えば、特許文献 2 には、組成式： $Li_xNi_{1-y}MyO_{2+\alpha}$ （前記式において、M は Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Bi、Sn、Mg、Ca、B 及び Zr から選択される 1 種以上であり、 $0.9 \leq x \leq 1.2$ であり、 $0 < y \leq 0.7$ であり、 $\alpha > 0.1$ である。）で表され、一次粒子の平均粒径 D_{50} が $1.6 \sim 2.3 \mu m$ であり、2 段階中和滴定により測定された粒子表面のアルカリ量が 1.2 質量% 以下であり、該粒子表面のアルカリ量のうち、水酸化リチウムを A 質量%、炭酸リチウムを B 質量% とすると、 A/B が 1 以下である正極活物質が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特許第 5876739 号公報

【文献】特許第 6030546 号公報

【発明の概要】

【0007】

ところで、Ni の割合が Li を除く金属元素の総モル数に対して 80 モル% 以上 100 モル% 未満であるリチウム複合酸化物を正極活物質として用いると、非水電解質二次電池の高容量化を図ることができる反面、充放電サイクル特性が低下するという問題がある。

【0008】

そこで、本開示は、非水電解質二次電池の正極活物質として、Ni の割合が Li を除く金属元素の総モル数に対して 80 モル% 以上 100 モル% 未満であるリチウム複合酸化物を用いた場合において、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性の低下を抑制することを目的とする。

【0009】

本開示の一態様は、Li を除く金属元素の総モル数に対して 80 モル% 以上 100 モル% 未満の Ni を含むリチウム複合酸化物粒子を含む正極活物質と、導電材とを備え、前記

10

20

30

40

50

リチウム複合酸化物粒子は、外縁の長さが $1\mu\text{m}$ 以上である平面が3段以上積層された階段状構造を有する粒子を含み、前記導電材の平均粒子径は、 30nm 以下である、非水電解質二次電池用正極である。

【0010】

本開示の一態様によれば、非水電解質二次電池の正極活物質として、 Ni の割合が Li を除く金属元素の総モル数に対して80モル%以上100モル%未満であるリチウム複合酸化物を用いた場合において、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性の低下を抑制することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施形態の一例である非水電解質二次電池の断面図である。

【図2】リチウム複合酸化物粒子の形状の一例を示す模式図である。

【図3】実施例の正極のSEMの反射電子組成像（3000倍）である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明者らは、先の出願（特願2018-071818）において、 Li を除く金属元素の総モル数に対して80モル%以上100モル%未満の Ni を含むリチウム複合酸化物粒子を、外縁の長さが $1\mu\text{m}$ 以上である平面が3段以上積層された階段状構造とすることで、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性の低下を抑制できることを提案した。

【0013】

本発明者らは、更なる検討を行ったところ、上記階段状構造を有するリチウム複合酸化物粒子と、平均粒径 30nm 以下の導電材とを備える正極を用いることで、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性の低下を更に抑制できることを見出した。上記効果を奏する要因の一つとして、以下のことが推察される。正極を構成する正極活物質層に、上記階段状構造を有するリチウム複合酸化物粒子と共に平均粒径 30nm 以下の導電材が分散されることによって、正極活物質層に良好な導電ネットワークが形成される。その結果、上記階段状構造を有するリチウム複合酸化物粒子におけるリチウムイオンの挿入脱離反応をスムーズに継続させることが可能となり、充放電サイクル特性の低下を抑制することができる。

【0014】

以下に、本開示の一態様である非水電解質二次電池の一例について説明する。

【0015】

図1は、実施形態の一例である非水電解質二次電池の断面図である。図1に示す非水電解質二次電池10は、正極11及び負極12がセパレータ13を介して巻回されてなる巻回型の電極体14と、非水電解質と、電極体14の上下にそれぞれ配置された絶縁板18、19と、上記部材を収容する電池ケース15と、を備える。電池ケース15は、有底円筒形状のケース本体16と、ケース本体16の開口部を塞ぐ封口体17とにより構成される。なお、巻回型の電極体14の代わりに、正極及び負極がセパレータを介して交互に積層されてなる積層型の電極体など、他の形態の電極体が適用されてもよい。また、電池ケース15としては、円筒形、角形、コイン形、ボタン形等の金属製ケース、樹脂シートをラミネートして形成された樹脂製ケース（ラミネート型電池）などが例示できる。

【0016】

ケース本体16は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。ケース本体16と封口体17との間にはガスケット28が設けられ、電池内部の密閉性が確保される。ケース本体16は、例えば側面部の一部が内側に張出した、封口体17を支持する張り出し部22を有する。張り出し部22は、ケース本体16の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体17を支持する。

【0017】

封口体17は、電極体14側から順に、フィルタ23、下弁体24、絶縁部材25、上弁体26、及びキャップ27が積層された構造を有する。封口体17を構成する各部材は

10

20

30

40

50

、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材 25 を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体 24 と上弁体 26 は各々の中央部で互いに接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材 25 が介在している。内部短絡等による発熱で非水電解質二次電池 10 の内圧が上昇すると、例えば下弁体 24 が上弁体 26 をキャップ 27 側に押し上げるように変形して破断し、下弁体 24 と上弁体 26 の間の電流経路が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体 26 が破断し、キャップ 27 の開口部からガスが排出される。

【0018】

図 1 に示す非水電解質二次電池 10 では、正極 11 に取り付けられた正極リード 20 が絶縁板 18 の貫通孔を通して封口体 17 側に延び、負極 12 に取り付けられた負極リード 21 が絶縁板 19 の外側を通してケース本体 16 の底部側に延びている。正極リード 20 は封口体 17 の底板であるフィルタ 23 の下面に溶接等で接続され、フィルタ 23 と電氣的に接続された封口体 17 の天板であるキャップ 27 が正極端子となる。負極リード 21 はケース本体 16 の底部内面に溶接等で接続され、ケース本体 16 が負極端子となる。

【0019】

以下に、正極 11、負極 12、非水電解質、セパレータ 13 について詳述する。

【0020】

<正極>

正極 11 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、導電材を含む。正極活物質層は、正極集電体との結着性等から、結着材等を含むことが好ましい。

【0021】

正極 11 は、例えば、正極活物質、結着材、導電材等を含む正極合材スラリーを正極集電体上に塗布・乾燥することによって、正極集電体上に正極活物質層を形成し、当該正極活物質層を圧延することにより得られる。

【0022】

正極活物質は、Li を除く金属元素の総モル数に対して 80 モル%以上 100 モル%未満の Ni を含むリチウム複合酸化物粒子を含む。リチウム複合酸化物粒子は、Ni、Li 以外の他の元素を含んでもよく、例えば、Al、Co、Mn、Ti、Nb、Si、Mo、Zr、V、Fe、Mg、Cr、Cu、Sn、Ta、W、Na、K、Ba、Sr、Bi、Be、Zn、Ca 及び B から選ばれる少なくとも 1 種の元素等が挙げられる。これらの中では、充放電サイクル特性の低下抑制等の点で、Al、Mn 及び Co から選ばれる少なくとも 1 種の元素が好ましい。

【0023】

図 2 (A) 及び (B) は、リチウム複合酸化物粒子の形状の一例を示す模式図である。Li を除く金属元素の総モル数に対して 80 モル%以上 100 モル%未満の Ni を含むリチウム複合酸化物粒子は、図 2 (A) 及び (B) に示すように、外縁の長さ (A) が 1 μ m 以上である平面 30 が 3 段以上積層された階段状構造を有する粒子 32 を含む。なお、Li を除く金属元素の総モル数に対して 80 モル%以上 100 モル%未満の Ni を含むリチウム複合酸化物粒子は、粒子 32 のみから構成されてもよいし、粒子 32 の他に、他の公知の形状を有する粒子を含んで構成されてもよい。

【0024】

平面 30 の外縁の長さ (A) は、1 μ m 以上であればよく、例えば、2 μ m 以上が好ましい。外縁の長さ (A) の上限は、粒子の粒径にもよるが、例えば 15 μ m 以下である。平面 30 の外縁の形状は、多角形状、湾曲形状等特に制限されるものではない。平面 30 の積層数は、3 段以上であればよいが、充放電サイクル特性の低下がより抑制される点で、5 段以上であることが好ましい。平面 30 の積層数の上限は、粒子の粒径にもよるが、例えば、15 段以下である。階段状構造の段差 (1 つの平面 30 からその一段上の平面 30 までの高さ (B)) は、充放電サイクル特性の低下がより抑制される点で、例えば、0

10

20

30

40

50

・ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましく、 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲であることがより好ましい。

【0025】

粒子32の割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して80モル%以上100モル%未満のNiを含むリチウム複合酸化物粒子全体に対して、3%以上であることが好ましく、5%以上であることがより好ましい。粒子32の割合が上記範囲を満たす場合、上記範囲を満たさない場合と比較して、充放電サイクル特性の低下がより抑制される。

【0026】

粒子32の割合は、以下の方法により求められる。電子顕微鏡を用いて、リチウム複合酸化物粒子の表面が十分に観察できる倍率で、ランダムに20視野を観察する。視野内で観察される全粒子数(M)、粒子32の数(N)を測定する。この測定を20視野で行い、全粒子数(M)に対する粒子32の数(N)の割合(N/M)を求める。この値の平均値を粒子32の割合とする。

【0027】

粒子32の粒径は、充放電サイクル特性等の点で、例えば、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。粒子32の粒径の上限は、例えば、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。粒子32の粒径が大き過ぎると、電池容量が低下する場合がある。粒子32の粒径は、電子顕微鏡を用いて、粒子32をランダムに20個特定し、特定した粒子32を画像解析して、20個の粒子32それぞれの最長径を求め、それらの平均値を粒子32の粒径とする。

【0028】

粒子32の粒子破壊強度は、例えば、 230 MPa 以上であることが好ましく、 300 MPa 以上であることがより好ましい。粒子32の粒子破壊強度が上記範囲を満たす場合、上記範囲を満たさない場合と比較して、充放電による粒子32の割れが抑制され、充放電サイクル特性の低下がより抑制される場合がある。粒子32の粒子破壊強度の上限値は、特に制限されるものではないが、例えば、 1000 MPa 以下であることが好ましい。粒子破壊強度は、JIS-R1639-5で規定される方法で測定される。但し、JIS-R1639-5では、 α (か粒内の位置によって変化する無次元数)を2.48としているが、本願においては2.8とする。

【0029】

Liを除く金属元素の総モル数に対して80モル%以上100モル%未満のNiを含むリチウム複合酸化物粒子の含有量は、例えば、電池容量の向上等の点で、正極活物質の総質量に対して90質量%以上であることが好ましく、99質量%以上であることが好ましい。

【0030】

正極活物質は、Liを除く金属元素の総モル数に対して80モル%以上100モル%未満のNiを含むリチウム複合酸化物粒子以外にその他のリチウム複合酸化物粒子を含んでもよい。その他のリチウム複合酸化物粒子としては、例えば、Niの割合が80モル%未満のリチウム複合酸化物粒子等が挙げられる。

【0031】

Liを除く金属元素の総モル数に対して80モル%以上100モル%未満のNiを含むリチウム複合酸化物粒子は、Ni含有酸化物と、Li化合物とを混合し、この混合物を焼成することにより得られる。ここで、外縁の長さ(A)が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上である平面30が3段以上積層された階段状構造を有する粒子32は、例えば、Ni含有酸化物とLi化合物との混合物に水酸化カリウム等の 600°C 以下の融点を持つアルカリ、アルカリ土類化合物を添加したり、混合物を2段階焼成したりすることにより得られる。2段階焼成の条件は、Ni含有酸化物の組成、Ni含有酸化物とLi化合物との混合比率、水酸化カリウム等の添加の有無等によって適宜設定されるものであるが、例えば、1段階目の焼成温度より、2段階目の焼成温度を低くすることが好ましい。1段階目の焼成温度は、例えば、 $700^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲であり、2段階目の焼成温度は、例えば、 $600^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$

の範囲である。また、1段階目及び2段階目の焼成時間は、例えば、各1～10時間である。なお、正極活物質を粒子成長させるには、添加する水酸化カリウムの粒子径は、3～20mmが好ましい。また、水酸化カリウムは大気中の二酸化炭素と反応して、炭酸カリウムとなるため、Ni含有酸化物とLi化合物を混合するタイミングで添加することが好ましい。

【0032】

正極活物質層に含まれる導電材としては、正極活物質より導電性の高い材料であり、例えば、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、黒鉛等の炭素粉末等が挙げられる、これらは、1種単独でもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0033】

導電材の平均粒径は、30nm以下であればよいが、充放電サイクル特性の低下をより抑制する等の点で、25nm以下であることが好ましく、23nm以下であることがより好ましい。導電材の平均粒径の下限値は、例えばハンドリング性等の点で、1nm以上であることが好ましく、5nm以上であることがより好ましい。導電材の平均粒径は、電子顕微鏡を用いて、導電材をランダムに20個特定し、特定した導電材を画像解析して、20個の導電材それぞれの最長径を求め、それらの平均値を算出することにより得られる。

【0034】

導電材のBET比表面積は、充放電サイクル特性の低下をより抑制する等の点で、例えば、 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $250\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。BET比表面積は、JIS R1626記載のBET法（窒素吸着法）に従って測定される。

【0035】

導電材の含有量は、充放電サイクル特性の低下をより抑制する等の点で、例えば、正極活物質100質量部に対して、0.1質量%以上5質量%以下が好ましく、0.2質量%以上3質量%以下であることがより好ましい。

【0036】

正極活物質層に含まれる結着材としては、例えば、フッ素系高分子、ゴム系高分子、PAN、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。フッ素系高分子としては、例えば、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）、またはこれらの変性体等が挙げられ、ゴム系高分子としては、例えば、エチレン-プロピレン-イソプレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブタジエン共重合体等が挙げられる。これらは、1種単独でもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0037】

<負極>

負極12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、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。負極活物質層は、例えば、負極活物質、結着材、増粘材等を含む。

【0038】

負極12は、例えば、負極活物質、結着材を含む負極合材スラリーを負極集電体上に塗布・乾燥することによって、負極集電体上に負極活物質層を形成し、当該負極活物質層を圧延することにより得られる。

【0039】

負極活物質層に含まれる負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な材料であれば特に制限されるものではなく、例えば、炭素材料、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等が挙げられる。炭素材料としては、天然黒鉛、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

10

20

30

40

50

含むものが挙げられる。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ができる。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、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。

【0040】

負極活物質層に含まれる結着材としては、例えば、正極の場合と同様にフッ素系高分子、ゴム系高分子、PAN、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等を用いることができる。なお、水系溶媒を用いて負極合材スラリーを調製する場合等は、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)又はその塩、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)、ポリエチレンオキシド(PEO)等を用いることが好ましい。

【0041】

<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電解質塩とを含む。非水電解質は、液体電解質(非水電解液)に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、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子で置換したハロゲン置換体を含有していてもよい。

【0042】

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)、エチルメチルカーボネート(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(GBL)、 γ -バレロラクトン(GVL)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、 γ -ブチロラクトン等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

【0043】

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エーテル等の鎖状エーテル類などが挙げられる。

【0044】

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。

【0045】

電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、LiBF₄

10

20

30

40

50

、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n は1又は2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等のホウ酸塩類、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{2l+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (l, m は0以上の整数)等のイミド塩類などが挙げられる。リチウム塩は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。これらのうち、イオン伝導性、電気化学的安定性等の観点から、 LiPF_6 を用いることが好ましい。リチウム塩の濃度は、非水溶媒1L当たり0.8~1.8molとすることが好ましい。

10

【0046】

＜セパレータ＞

セパレータ13は、例えば、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オレフィン系樹脂、セルロースなどが好適である。

【実施例】

【0047】

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。

20

【0048】

＜実施例1＞

〔Ni含有リチウム複合酸化物粒子の作製〕

共沈法により得られた $[\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}](\text{OH})_2$ で表される複合水酸化物を500℃で10時間焼成し、Ni、Co及びAl含有複合酸化物を得た。この複合酸化物の平均粒径(D50)は、12μmであった。次に、 LiOH と、Ni、Co及びAl含有複合酸化物とを、Liと、Ni、Co及びAlの総量とのモル比が1.03:1となるように混合した後、当該混合物に対して10質量%となる量の KOH を加えた。この混合物を90%酸素気流中にて750℃で40時間焼成した後、水洗により不純物を除去し、Ni含有リチウム複合酸化物粒子を得た。

30

【0049】

〔正極の作製〕

正極活物質としての上記Ni含有リチウム複合酸化物粒子が100質量%、導電材としてのアセチレンブラック(平均粒径23nm)が1質量%、結着材としてのポリフッ化ビニリデンが0.9質量%となるように混合した後、N-メチル-2-ピロリドンを適量加えて、正極合材スラリーを調製した。次いで、正極合材スラリーを厚さ15μmのアルミニウム製の正極集電体の両面に塗布し、塗膜を圧延して、正極集電体の両面に厚さ70μmの正極活物質層を形成した。これを実施例の正極とした。

【0050】

図3は、実施例で得られた正極のSEMの反射電子組成像(3000倍)である。実施例で得られたNi含有リチウム複合酸化物粒子には、図3に示すように、外周の長さが1μm以上である平面が3段以上積層された段階状構造を有する粒子が含まれていた。また、この段階状構造を有する粒子の割合は、実施例で得られたNi含有リチウム複合酸化物粒子全体に対して90%であった。測定方法は前述した通りである。

40

【0051】

〔負極の作製〕

負極活物質としての黒鉛が100質量%、結着材としてのスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)が1質量%となるように混合した後、水を適量加えて、負極合材スラリーを調製した。次いで、負極合材スラリーを厚さ10μmの銅製の負極集電体の両面に塗布し、塗膜を圧延して、負極集電体の両面に厚さ100μmの負極活物質層を形成した。これ

50

を負極とした。

【0052】

〔電解液の調製〕

フッ素化エチレンカーボネート（FEC）と、エチルメチルカーボネート（EMC）と、ジメチルカーボネート（DMC）とを、15：45：40の体積比で混合した混合溶媒に、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て、電解液を調製した。

【0053】

〔非水電解質二次電池の作製〕

上記正極及び上記負極を、それぞれ所定の寸法にカットして、電極タブを取り付けた後、これらの電極の間にセパレータを介在させて巻回することにより巻回型の電極体を作製した。電極体の上下に絶縁板を配置した状態で、Niめっきを施したスチール製のケース本体（直径18mm、高さ65mm）に収容し、負極タブをケース本体の底部に溶接し、正極タブを封口体に溶接した。そして、ケース本体内に上記電解液を注入した後、ケース本体を封口体で密閉して、非水電解質二次電池を作製した。

【0054】

＜実施例2＞

共沈法により得られた[Ni_{0.91}Co_{0.045}Al_{0.045}](OH)₂で表される複合水酸化物を用いたこと以外は、実施例（実施例1）と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0055】

＜比較例1＞

正極の作製において、導電材として平均粒径35nmのアセチレンブラックを用いたこと以外は、実施例と同様にして、非水電解質二次電池を作製した。

【0056】

＜比較例2＞

Ni含有リチウム複合酸化物粒子の作製において、KOHを添加しなかったこと以外は、実施例と同様にして、非水電解質二次電池を作製した。なお、比較例2で得られたNi含有リチウム複合酸化物粒子を電子顕微鏡により確認したところ、実施例のような段階状構造を有する粒子は確認されなかった。

【0057】

＜比較例3＞

Ni含有リチウム複合酸化物粒子の作製において、KOHを添加しなかったこと、正極の作製において、導電材として平均粒径35nmのアセチレンブラックを用いたこと以外は、実施例と同様にして、非水電解質二次電池を作製した。なお、比較例3で得られたNi含有リチウム複合酸化物粒子を電子顕微鏡により確認したところ、実施例のような段階状構造を有する粒子は確認されなかった。

【0058】

〔充放電サイクル特性における容量維持率の測定〕

環境温度45℃の下、実施例及び各比較例の非水電解質二次電池を0.5Cの定電流で電池電圧が4.15Vになるまで定電流充電した後、0.5Cの定電流で電池電圧が3.0Vになるまで定電流放電した。この充放電サイクルを100サイクル行い、以下の式により、実施例及び各比較例の非水電解質二次電池の充放電サイクルにおける容量維持率を求めた。なお、容量維持率が高いほど、充放電サイクル特性の低下が抑制されていることを示している。

【0059】

容量維持率＝（100サイクル目の放電容量／1サイクル目の放電容量）×100

【0060】

10

20

30

40

50

【表 1】

	Ni 比率	階段状構造	導電材 平均粒子径	容量維持率 45℃ 2H サイクル@100cyc
実施例 1	88	有無 有り	23 nm	98.8
実施例 2	91	有り	23 nm	98.2
比較例 1	88	有り	35 nm	95.7
比較例 2	88	無し(凝集粒子)	23 nm	95.3
比較例 3	88	無し(凝集粒子)	35 nm	95.4

【0061】

表 1 に示すように、実施例 1 の非水電解質二次電池の容量維持率は 98.8%であり、実施例 2 の非水電解質二次電池の容量維持率は 98.2%であり、比較例 1 の非水電解質二次電池の容量維持率は 95.7%であり、比較例 2 の非水電解質二次電池の容量維持率は 95.3%であり、比較例 3 の非水電解質二次電池の容量維持率は 95.4%であった。すなわち、外縁の長さが 1 μm 以上である平面が 3 段以上積層された階段状構造を有する粒子を含む Ni 含有リチウム複合酸化物粒子及び平均粒子径 30 nm 以下の導電材を備える正極を用いることで、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性の低下を抑制することができると言える。

【符号の説明】

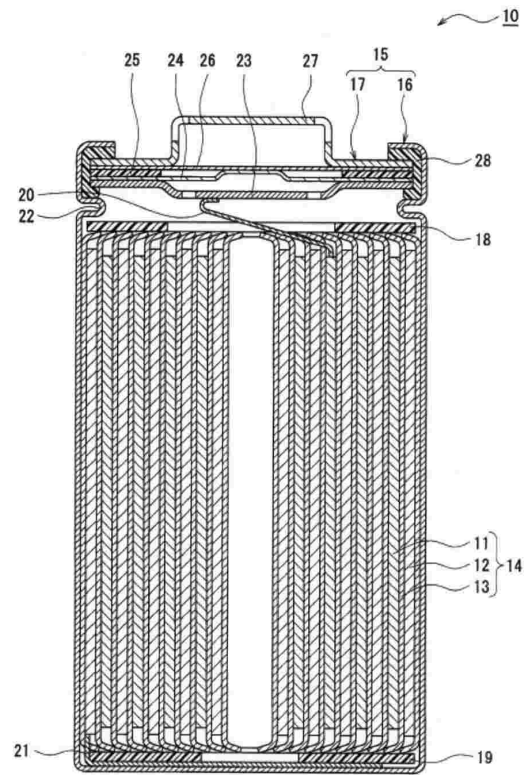
【0062】

- 10 非水電解質二次電池
- 11 正極

- 1 2 負極
- 1 3 セパレータ
- 1 4 電極体
- 1 5 電池ケース
- 1 6 ケース本体
- 1 7 封口体
- 1 8 , 1 9 絶縁板
- 2 0 正極リード
- 2 1 負極リード
- 2 2 張り出し部
- 2 3 フィルタ
- 2 4 下弁体
- 2 5 絶縁部材
- 2 6 上弁体
- 2 7 キャップ
- 2 8 ガスケット

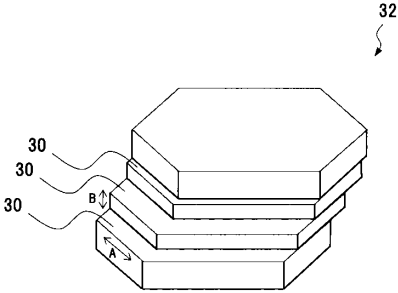
【図面】

【図 1】

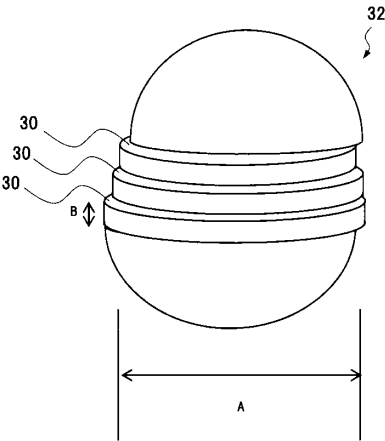


【図 2】

(A)



(B)



10

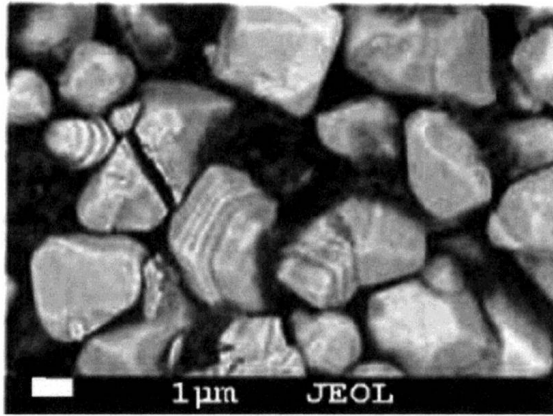
20

30

40

50

【図 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

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 小森 重樹

- (56)参考文献 特開２００２－２７９９８５（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１５１５４６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０２２６９３（ＪＰ，Ａ）
中国特許出願公開第１０８１５５３５７（ＣＮ，Ａ）
- (58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
H 0 1 M 4／1 3 1
H 0 1 M 4／5 2 5
H 0 1 M 4／6 2