

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5477472号  
(P5477472)

(45) 発行日 平成26年4月23日(2014.4.23)

(24) 登録日 平成26年2月21日(2014.2.21)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 M 4/505 (2010.01) HO 1 M 4/505  
 HO 1 M 4/525 (2010.01) HO 1 M 4/525

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2012-528637 (P2012-528637)	(73) 特許権者	000006231
(86) (22) 出願日	平成23年7月28日(2011.7.28)		株式会社村田製作所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/067203		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(87) 国際公開番号	W02012/020647	(74) 代理人	100134566
(87) 国際公開日	平成24年2月16日(2012.2.16)		弁理士 中山 和俊
審査請求日	平成24年12月7日(2012.12.7)	(72) 発明者	勝 弥生
(31) 優先権主張番号	特願2010-178502 (P2010-178502)		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(32) 優先日	平成22年8月9日(2010.8.9)		株式会社村田製作所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	高木 隆
			京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
			株式会社村田製作所内
		審査官	結城 佐織

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極活物質およびそれを備えた非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

空間群 R 3 m に帰属する六方晶系の層状岩塩型の結晶構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を含む電極活物質であって、

前記リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物が、一般式  $Li_{1+x} [Ni_x Mn_y Co_z] O_2$  (式中、 $x$  は  $0.1 < x < 0.3$ 、 $x$ 、 $y$  および  $z$  は  $x + y + z = 1$ 、 $0.075 < z < 0.250$ 、 $0.50 < x / y < 0.90$  を満たす) で表され、

前記リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の粉末について、CuK 線を用いて測定された粉末 X 線回折において、 $2\theta = 44.3 \pm 1.0^\circ$  付近に観測される回折ピーク強度 (B) に対する、 $2\theta = 18.6 \pm 0.2^\circ$  付近に観測される回折ピーク強度 (A) のピーク強度比 (A/B) が、0 を超え 1.0 未満である、電極活物質。

【請求項2】

タングステンを含み、ニッケルとマンガンとコバルトの含有量の合計に対するタングステンの含有量のモル比率が 0.005 以上 0.03 以下である、請求項1に記載の電極活物質。

【請求項3】

請求項1または請求項2に記載の電極活物質を含む電極を備えた、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、一般的には電極活物質およびそれを備えた非水電解質二次電池に関し、特定のには、空間群 R 3 m に帰属する六方晶系の層状岩塩型の結晶構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を含む電極活物質およびそれを備えた非水電解質二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ等の携帯用電子機器の市場拡大に伴い、これらの電子機器のコードレス電源としてエネルギー密度が大きく長寿命の二次電池が待望されている。そして、このような要求に応えるために、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンを荷電担体とし、その電荷授受に伴う電気化学反応を利用した二次電池が開発されている。その中でも、エネルギー密度の大きなリチウムイオン二次電池は広く普及している。

10

## 【0003】

上記のリチウムイオン二次電池では、電極材料として（主に正極活物質として）層状岩塩型の結晶構造を有するコバルト酸リチウム等のコバルト複合酸化物が用いられている。しかし、コバルト複合酸化物は、安全性に問題があり、高コストである。一方、コバルト複合酸化物と同じ構造を有するニッケル酸リチウム等のニッケル複合酸化物は、コバルト複合酸化物よりも安全であり、低コストであるが、合成が困難であるとともに、保管時に注意を払う必要がある。また、ニッケル複合酸化物は、その結晶構造が不安定であるので、電池の電極材料に用いた場合の安全性に問題がある。

20

## 【0004】

このような問題を解決するため、コバルト複合酸化物およびニッケル複合酸化物と同じ構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を電極材料に用いるための研究が近年盛んに行われている。

## 【0005】

たとえば、特開 2003 238165 号公報（以下、特許文献 1 という）と特開 2003 31219 号公報（以下、特許文献 2 という）では、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を非水電解質二次電池の正極活物質に用いた例が開示されている。

30

## 【0006】

ところで、現在、リチウムイオン二次電池は、ハイブリッド電気自動車（HEV）、電気自動車（EV）等にも搭載されるようになってきており、その用途が広がっている。これに伴い、リチウムイオン二次電池が使用される環境も多岐にわたり、高温環境下または低温環境下において電池の性能を維持することも重要な課題の一つとなっている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献 1】特開 2003 238165 号公報

【特許文献 2】特開 2003 31219 号公報

40

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

しかしながら、特許文献 1 と特許文献 2 に開示されているリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を非水電解質二次電池の正極活物質に用いても、低温環境下におけるレート特性が充分でないという問題がある。

## 【0009】

そこで、本発明の目的は、低温環境下においてレート特性を向上させることが可能な電極活物質およびそれを備え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】

50

## 【0010】

本発明に従った電極活物質は、空間群R3mに帰属する六方晶系の層状岩塩型の結晶構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を含む電極活物質である。上記のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物が、一般式 $Li_{1+x}[Ni_xMn_yCo_z]O_2$ （式中、 $0.1 < x < 0.3$ 、 $x$ 、 $y$ および $z$ は $x + y + z = 1$ 、 $0.075 < z < 0.250$ 、 $0.50 < x/y < 0.90$ を満たす）で表される。上記のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の粉末について、CuK $\alpha$ 線を用いて測定された粉末X線回折において、 $2\theta = 44.3 \pm 1.0^\circ$ 付近に観測される回折ピーク強度（B）に対する、 $2\theta = 18.6 \pm 0.2^\circ$ 付近に観測される回折ピーク強度（A）のピーク強度比（A/B）が、0を超え1.0未満である。

10

## 【0011】

本発明の電極活物質は、タングステンを含み、ニッケルとマンガンとコバルトの含有量の合計に対するタングステンの含有量のモル比率が0.005以上0.03以下であることが好ましい。

## 【0012】

本発明の非水電解質二次電池は、上記の電極活物質を含む電極を備える。

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明によれば、低温環境下においてレート特性を向上させることが可能な電極活物質を得ることができる。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0014】

本発明の電極活物質は、空間群R3mに帰属する六方晶系の層状岩塩型の結晶構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を含む電極活物質である。上記のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物が、一般式 $Li_{1+x}[Ni_xMn_yCo_z]O_2$ （式中、 $0.1 < x < 0.3$ 、 $x$ 、 $y$ および $z$ は $x + y + z = 1$ 、 $0.075 < z < 0.250$ 、 $0.50 < x/y < 0.90$ を満たす）で表される。上記のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の粉末について、CuK $\alpha$ 線を用いて測定された粉末X線回折において、 $2\theta = 44.3 \pm 1.0^\circ$ 付近に観測される回折ピーク強度（B）に対する、 $2\theta = 18.6 \pm 0.2^\circ$ 付近に観測される回折ピーク強度（A）のピーク強度比（A/B）が、0を超え1.0未満である。

30

## 【0015】

本発明の電極活物質を非水電解質二次電池に用いることにより低温環境下でのレート特性が改善される要因は明確ではない。しかし、ピーク強度比（A/B）が0を超え1.0未満であれば、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の結晶構造が充放電時に変化し難く、その結晶構造を壊れにくくすることができるものと考えられる。また、一般式中の $x$ の値を $0.1 < x < 0.3$ の範囲内にすることにより、Li元素が他の遷移金属元素（Ni、Mn、Co）との置換が起こらず、定サイトに存在しやすいため、抵抗の増加を抑制することができるものと考えられる。さらに、Mn元素の含有モル比率（ $y$ ）に対するNi元素の含有モル比率（ $x$ ）の比（ $x/y$ ）を $0.5 < x/y < 0.9$ の範囲内にして、反応性の高いMn元素の含有量を増加させることによって、より安定な結晶構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を合成することができるものと考えられる。 $x/y$ が0.9以上の場合、LiとNiの置換が起こりやすく、内部抵抗が増加する。また、 $x/y$ が0.5以下の場合には、異相が生成しやすく、内部抵抗が増加する。さらにまた、Co元素の含有モル比率（ $z$ ）を $0.075 < z < 0.250$ 、かつ、Mn元素の含有モル比率（ $y$ ）に対するNi元素の含有モル比率（ $x$ ）の比（ $x/y$ ）を $0.50 < x/y < 0.90$ にすることにより、粒子成長が抑制される傾向があり、それによって電解液との接触面積が増えることが拡散抵抗を減少させ得るものと考えられる。以上のことから、上記の限定された組成と特性を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を含む電極活物質を非水電解質二次電池に用いることにより、低温環境下におい

40

50

てレート特性が向上するものと考えられる。

【0016】

本発明の電極活物質は、タングステンを含むことが好ましい。この場合、ニッケルとマンガンとコバルトの含有量の合計に対するタングステンの含有量のモル比率が0.005以上0.03以下であることが好ましい。すなわち、ニッケルとマンガンとコバルトの含有モル比率の合計( $x + y + z$ )に対するタングステンの含有モル比率( )の比( / ( $x + y + z$ ))が0.005 / ( $x + y + z$ ) 0.03であることが好ましい。上記の比( / ( $x + y + z$ ))の値が0.005以上0.03以下の範囲内にある場合、低温環境下におけるレート特性をさらに向上させることができる。

【0017】

本発明の電極活物質の製造方法は、少なくとも、リチウム含有原料とニッケル含有原料とマンガン含有原料とコバルト含有原料とを混合して混合物を得る混合工程と、上記の混合物を焼成する焼成工程とを備える。

【0018】

本発明の一実施の形態として、上記のリチウム含有原料としては、リチウムの酸化物、炭酸塩、無機酸塩、有機酸塩、塩化物等が挙げられる。具体的には、リチウム含有原料としては、炭酸リチウムおよび水酸化リチウムから選ばれた少なくとも一種を使用することが好ましい。

【0019】

上記のニッケル含有原料としては、ニッケルの酸化物、炭酸塩、無機酸塩、有機酸塩、塩化物等が挙げられる。具体的には、ニッケル含有原料としては、金属ニッケル、酸化ニッケルおよび水酸化ニッケルから選ばれた少なくとも一種を使用することが好ましい。

【0020】

上記のマンガン含有原料としては、マンガンの酸化物、炭酸塩、無機酸塩、有機酸塩、塩化物等が挙げられる。具体的には、マンガン含有原料としては、二酸化マンガン、四三酸化マンガンおよび炭酸マンガンから選ばれた少なくとも一種を使用することが好ましい。

【0021】

コバルト含有原料としては、コバルトの酸化物、炭酸塩、無機酸塩、有機酸塩、塩化物等が挙げられる。具体的には、コバルト含有原料としては、水酸化コバルトおよび四三酸化コバルトから選ばれた少なくとも一種を使用することが好ましい。

【0022】

上記の混合工程における混合方法と混合条件、および、上記の焼成工程における焼成方法と焼成条件は、非水電解質二次電池の要求特性、生産性等を考慮して任意に設定することができる。たとえば、電極活物質を製造する際、リチウム含有原料と遷移金属含有原料を水などの溶媒に混合して分散させることにより、得られたスラリーを噴霧乾燥した後、焼成することが好ましい。

【0023】

次に、本発明の電極活物質を正極活物質に用いた場合の非水電解質二次電池の製造方法の一例を以下で詳細に説明する。

【0024】

まず、正極を形成する。たとえば、正極活物質を導電剤および結着剤とともに混合し、有機溶剤または水を加えて負極活物質スラリーとし、この正極活物質スラリーを電極集電体上に任意の塗工方法で塗工し、乾燥することにより正極を形成する。

【0025】

次に、負極を形成する。たとえば、負極活物質を導電剤および結着剤とともに混合し、有機溶剤または水を加えて負極活物質スラリーとし、この負極活物質スラリーを電極集電体上に任意の塗工方法で塗工し、乾燥することにより負極を形成する。

【0026】

本発明において、負極活物質は特に限定されるものではないが、球状黒鉛等の炭素材料

10

20

30

40

50

、スピネル型構造のチタン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) 等のリチウムチタン複合酸化物を使用することができる。基準電位の高いリチウムチタン複合酸化物を負極活物質に用いても、上記の本発明の効果を得ることができる。

【0027】

本発明において結着剤は特に限定されるものではなく、ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンオキサイド、カルボキシメチルセルロース等の各種樹脂を使用することができる。

【0028】

また、有機溶剤についても、特に限定されるものではなく、たとえば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の塩基性溶媒、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、アセトン等の非水溶媒、メタノール、エタノール等のプロトン性溶媒等を使用することができる。また、有機溶剤の種類、有機化合物と有機溶剤との配合比、添加剤の種類とその添加量等は、二次電池の要求特性と生産性等を考慮し、任意に設定することができる。

【0029】

次いで、上記で得られた正極と負極とを、セパレータを介して積層し、内部空間に電解質を注入した容器に入れて密閉し、封止することによって非水電解質二次電池が作製される。

【0030】

なお、電解質は、正極と対向電極である負極との間に介在して両電極間の荷電担体輸送を行う。このような電解質としては、室温で  $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$  のイオン伝導度を有するものを使用することができる。たとえば、電解質塩を有機溶剤に溶解させた電解液を使用することができる。ここで、電解質塩としては、たとえば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$  等を使用することができる。

【0031】

上記の有機溶剤としては、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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等を使用することができる。

【0032】

また、電解質には、固体電解質を使用してもよい。固体電解質に用いられる高分子化合物としては、たとえば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-モノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体等のフッ化ビニリデン系重合体、アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ビニルアセテート共重合体等のアクリロニトリル系重合体、さらにはポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、およびこれらのアクリレート体、メタクリレート体の重合体等を挙げることができる。また、これらの高分子化合物に電解液を含ませてゲル状にしたものを電解質として使用してもよい。あるいは電解質塩を含有させた高分子化合物のみをそのまま電解質に使用してもよい。なお、電解質として、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系に代表される硫化物ガラス、ペロブスカイト構造を有する酸化物、ナシコン構造を有する酸化物等の無機固体電解質を用いてもよい。

【0033】

10

20

30

40

50

上記の実施の形態では、電池形状は特に限定されるものでないというまでもなく、円筒型、角型、シート型等にも適用できる。また、外装方法も特に限定されず、金属ケース、モールド樹脂、アルミニウムラミネートフィルム等を使用してもよい。

【0034】

また、上記の実施の形態では、本発明の電極活物質を正極に使用したが、負極にも適用可能である。

【0035】

さらに、上記の実施の形態では、電極活物質を非水電解質二次電池に使用した場合について述べたが、一次電池にも使用することが可能である。

【0036】

次に、本発明の実施例を具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は一例であり、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0037】

以下、本発明の電極活物質として、空間群 R 3 m に帰属する六方晶系の層状岩塩型の結晶構造を有し、一般式  $Li_{1+x} [Ni_x Mn_y Co_z] O_2$  (式中、 $x$  は  $0.1 < x < 0.3$ 、 $x$ 、 $y$  および  $z$  は  $x + y + z = 1$ 、 $0.075 < z < 0.25$ 、 $0.5 < x/y < 0.9$  を満たす) で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を作製し、それを用いた非水電解質二次電池の実施例 1 ~ 3 と比較例 1 ~ 6 について説明する。

【0038】

(実施例 1)

【0039】

(リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の作製)

【0040】

ニッケル含有原料としてニッケル金属粉と、マンガン含有原料として四三酸化マンガン ( $Mn_3O_4$ ) と、コバルト含有原料として四三酸化コバルト ( $Co_3O_4$ ) と、リチウム含有原料として炭酸リチウム ( $Li_2CO_3$ ) とを準備した。これらの原料を、モル比で  $Li / (Ni + Mn + Co) = 1.15$ 、 $Ni : Mn : Co = 0.35 : 0.45 : 0.20$  となるように秤量した。秤量した原料を、溶媒に水を用いてボールミルにより混合してスラリーを作製した。得られたスラリーを噴霧乾燥し、乾燥粉を得た。得られた乾燥粉を、酸素ガス雰囲気中で  $950$  の温度にて  $20$  時間焼成することにより、リチウムニッケルマンガンコバルト酸複合酸化物としての  $Li_{1+0.15} [Ni_{0.35} Mn_{0.45} Co_{0.20}] O_2$  を作製した。

【0041】

(正極の作製)

【0042】

上記で作製された正極活物質としてのリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物と、導電剤としての炭素材料と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVDF (Polyvinylidene Difluoride)) とを重量比で  $88 : 6 : 6$  になるように秤量し、混合して正極合材を作製した。この正極合材を、溶媒としての N-メチル-2-ピロリドン中に分散させて混練することにより正極スラリーを作製した。作製された正極スラリーを、集電体としての厚みが  $20 \mu m$  のアルミニウム箔の両面に片面あたり  $6.6 mg/cm^2$  となるように塗布し、 $130$  の温度で乾燥させた後、ロールプレスで圧延することによって正極シートを作製した。

【0043】

(負極の作製)

【0044】

負極活物質としての球状黒鉛と、結着剤としての PVDF とを重量比で  $93 : 7$  になるように秤量し、混合して負極合材を作製した。この負極合材を、溶媒としての N-メチル-2-ピロリドン中に分散させて混練することにより負極スラリーを作製した。作製され

10

20

30

40

50

た負極スラリーを、集電体としての厚みが  $10 \mu\text{m}$  の銅箔の両面に片面あたり  $3.2 \text{ mg/cm}^2$  となるように塗布し、 $140^\circ\text{C}$  の温度で乾燥させた後、 $1 \text{ トン/cm}^2$  の圧力でプレスすることによって負極シートを作製した。

【0045】

(電池の作製と評価)

【0046】

上述のようにして作製された正極シートと負極シートを、セパレーターとしてのポリエチレン多孔膜を介して重ね合わせたものと、電解液として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に、溶媒 1 リットル当たり 1 モルの六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を混合したものとを、アルミニウムラミネートフィルム製容器に入れて密閉し、ラミネート型電池を作製した。

10

【0047】

以上のようにして作製されたラミネート型電池を用いて低温環境下の放電特性を評価した。まず、 $75 \text{ mA}$  の電流値で  $4.2 \text{ V}$  まで充電した。その後、 $4.2 \text{ V}$  の電圧で 5 時間保持した後、ラミネート型電池のアルミニウムラミネートフィルム製容器の一部を切断し、内部に発生したガスを除去した。その後、ガスが除去されたラミネート型電池を再び密閉し、 $75 \text{ mA}$  の電流値、 $2.5 \sim 4.2 \text{ V}$  の電圧範囲で充放電を 3 回繰り返し行った。このときの 3 回目の放電容量から、 $1 \text{ C}$  と  $10 \text{ C}$  における各電流値 ( $1 \text{ C} : 250 \text{ mA}$ 、 $10 \text{ C} : 25 \text{ A}$ ) を算出し、温度が  $-30^\circ\text{C}$  の低温環境下において各電流値での放電試験を行った。

20

【0048】

なお、ここで、上述したように  $1.0 \text{ C}$  は 1 時間で充電または放電が終了する電流値であり、 $10 \text{ C}$  は 6 分で充電または放電が終了する電流値である。

【0049】

(実施例 2)

【0050】

実施例 1 と同様の方法でリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を作製した。ただし、モル比で  $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co}) = 1.15$ 、 $\text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co} = 0.425 : 0.475 : 0.10$  となるように原料を秤量した。

【0051】

得られたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物としての  $\text{Li}_{1+0.15} [\text{Ni}_{0.425} \text{Mn}_{0.475} \text{Co}_{0.10}] \text{O}_2$  を正極活物質として用いて、実施例 1 と同様の方法でラミネート型電池を作製した。作製されたラミネート型電池を用いて実施例 1 と同様の方法で低温環境下の放電特性を評価した。

30

【0052】

(実施例 3)

【0053】

ニッケル含有原料としてニッケル金属粉と、マンガン含有原料として四三酸化マンガン ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) と、コバルト含有原料として四三酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) と、タングステン含有原料として三酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ ) と、リチウム含有原料として炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを準備した。これらの原料を、モル比で  $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co}) = 1.15$ 、 $\text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co} = 0.35 : 0.45 : 0.20$ 、 $(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co}) : \text{W} = 1.0 : 0.01$  となるように秤量した。秤量した原料を、溶媒に水を用いてボールミルにより混合してスラリーを作製した。以下、実施例と同様の方法で、タングステンを含有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を作製した。

40

【0054】

得られたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物として、タングステンを含有する  $\text{Li}_{1+0.15} [\text{Ni}_{0.35} \text{Mn}_{0.45} \text{Co}_{0.20}] \text{O}_2$  を正極活物質として用いて、実施例 1 と同様の方法でラミネート型電池を作製した。作製されたラミネート型電池を用いて実施例 1 と同様の方法で低温環境下の放電特性を評価した。

50

## 【 0 0 5 5 】

( 比較例 1 )

## 【 0 0 5 6 】

実施例 1 と同様の方法でリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を作製した。ただし、モル比で  $Li / ( Ni + Mn + Co ) = 1.15$ 、 $Ni : Mn : Co = 0.40 : 0.40 : 0.20$  となるように原料を秤量した。

## 【 0 0 5 7 】

得られたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物としての  $Li_{1+0.15} [ Ni_{0.40} Mn_{0.40} Co_{0.20} ] O_2$  を正極活物質として用いて、実施例 1 と同様の方法でラミネート型電池を作製した。作製されたラミネート型電池を用いて実施例 1 と同様の方法で低温環境下の放電特性を評価した。

10

## 【 0 0 5 8 】

( 比較例 2 )

## 【 0 0 5 9 】

実施例 1 と同様の方法でリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を作製した。ただし、モル比で  $Li / ( Ni + Mn + Co ) = 1.05$ 、 $Ni : Mn : Co = 0.45 : 0.45 : 0.10$  となるように原料を秤量した。

## 【 0 0 6 0 】

得られたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物としての  $Li_{1+0.05} [ Ni_{0.45} Mn_{0.45} Co_{0.10} ] O_2$  を正極活物質として用いて、実施例 1 と同様の方法でラミネート型電池を作製した。作製されたラミネート型電池を用いて実施例 1 と同様の方法で低温環境下の放電特性を評価した。

20

## 【 0 0 6 1 】

( 比較例 3 )

## 【 0 0 6 2 】

実施例 1 と同様の方法でリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を作製した。ただし、モル比で  $Li / ( Ni + Mn + Co ) = 1.15$ 、 $Ni : Mn : Co = 0.45 : 0.45 : 0.10$  となるように原料を秤量した。

## 【 0 0 6 3 】

得られたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物としての  $Li_{1+0.15} [ Ni_{0.45} Mn_{0.45} Co_{0.10} ] O_2$  を正極活物質として用いて、実施例 1 と同様の方法でラミネート型電池を作製した。作製されたラミネート型電池を用いて実施例 1 と同様の方法で低温環境下の放電特性を評価した。

30

## 【 0 0 6 4 】

( 比較例 4 )

## 【 0 0 6 5 】

実施例 1 と同様の方法でリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を作製した。ただし、モル比で  $Li / ( Ni + Mn + Co ) = 1.15$ 、 $Ni : Mn : Co = 0.33 : 0.33 : 0.33$  となるように原料を秤量した。

## 【 0 0 6 6 】

得られたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物としての  $Li_{1+0.15} [ Ni_{0.33} Mn_{0.33} Co_{0.33} ] O_2$  を正極活物質として用いて、実施例 1 と同様の方法でラミネート型電池を作製した。作製されたラミネート型電池を用いて実施例 1 と同様の方法で低温環境下の放電特性を評価した。

40

## 【 0 0 6 7 】

( 比較例 5 )

## 【 0 0 6 8 】

実施例 1 と同様の方法でリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を作製した。ただし、モル比で  $Li / ( Ni + Mn + Co ) = 1.15$ 、 $Ni : Mn : Co = 0.30 : 0.40 : 0.30$  となるように原料を秤量した。

50

## 【0069】

得られたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物としての  $\text{Li}_{1+0.15}[\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.40}\text{Co}_{0.30}]\text{O}_2$  を正極活物質として用いて、実施例1と同様の方法でラミネート型電池を作製した。作製されたラミネート型電池を用いて実施例1と同様の方法で低温環境下の放電特性を評価した。

## 【0070】

(比較例6)

## 【0071】

実施例1と同様の方法でリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を作製した。ただし、モル比で  $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co}) = 1.15$ 、 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co} = 0.30:0.60:0.10$  となるように原料を秤量した。得られた焼成粉末について、下記の測定条件で粉末X線回折測定を行った。その結果、空間群  $R\bar{3}m$  に帰属する六方晶系の層状岩塩型の結晶構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の他に、異相が存在していることが明らかになった。

10

## 【0072】

(考察)

## 【0073】

上記の実施例1～3、比較例1～5で作製されたりチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の粉末X線回折測定を下記の測定条件で行った。

## 【0074】

(測定装置：XRD装置(RINT2500)、測定条件X線源：CuK線 50kV/250mA、発散スリット：0.5°、散乱スリット：1°、受光スリット：0.15mm、走査スピード1°/min、ステップ幅：0.01°)

20

## 【0075】

粉末X線回折測定の結果から算出された、 $2\theta = 44.3 \pm 1.0^\circ$  付近に観測される回折ピーク強度(B)に対する  $2\theta = 18.6 \pm 0.2^\circ$  付近に観測される回折ピーク強度(A)のピーク強度比(A/B)と、仕込み組成の  $x$ 、 $y$ 、 $z$  の値と、低温環境下における電池特性についての評価結果として、1Cでの放電容量に対する10Cでの放電容量の比率(放電容量維持率)とを表1に示す。

## 【0076】

30

【表 1】

	組成							XRD A/B	10C/1C 放電容量比
	$\alpha$	x	y	z	x/y	W/(Ni+Co+Mn)モル比			
実施例1	0.15	0.35	0.45	0.20	0.78	なし	0.96	55.6	
実施例2	0.15	0.425	0.475	0.10	0.89	なし	0.96	50.1	
実施例3	0.15	0.35	0.45	0.20	0.78	1	0.93	57.3	
比較例1	0.15	0.40	0.40	0.20	1.00	なし	1.12	45.1	
比較例2	0.05	0.45	0.45	0.10	1.00	なし	0.94	28.3	
比較例3	0.15	0.45	0.45	0.10	1.00	なし	0.98	33.9	
比較例4	0.15	0.33	0.33	0.33	1.00	なし	1.20	33.8	
比較例5	0.15	0.30	0.40	0.30	0.75	なし	1.10	47.2	

【0077】

表1に示す結果から、実施例1～3においては、空間群R3mに帰属する六方晶系の層状岩塩型の結晶構造を有し、回折ピーク強度比が $0 < A/B < 1.0$ であるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を含む本発明の電極活物質は、低温環境下において優れたレート特性を示すことがわかる。なお、回折ピーク強度比が $A/B \geq 1.0$ であるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の場合、結晶が壊れやすくなり、低温環境下におけるレート特性が悪くなる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 8 】

今回開示された実施の形態と実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は以上の実施の形態と実施例ではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての修正と変形を含むものであることが意図される。

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 0 7 9 】

本発明の電極活物質は、空間群 R 3 m に帰属する六方晶系の層状岩塩型の結晶構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を含み、非水電解質二次電池の低温環境下でのレート特性を向上させることが可能な電極活物質であるので、非水電解質二次電池の製造に有用である。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2011-96650(JP,A)  
特開2008-305777(JP,A)  
特開2003-151548(JP,A)  
特開2000-243394(JP,A)  
特開平5-290845(JP,A)  
国際公開第2010/074314(WO,A1)  
国際公開第2008/126370(WO,A1)  
国際公開第2003/044881(WO,A1)  
国際公開第2002/073718(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/505

H01M 4/525