

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6874676号
(P6874676)

(45) 発行日 令和3年5月19日 (2021.5.19)

(24) 登録日 令和3年4月26日 (2021.4.26)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505
CO 1 G 53/00 (2006.01)	CO 1 G 53/00 A

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2017-500661 (P2017-500661)	(73) 特許権者	000166443
(86) (22) 出願日	平成28年2月15日 (2016.2.15)		戸田工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/054278		広島県広島市南区京橋町1番23号
(87) 国際公開番号	W02016/133042	(74) 代理人	100097928
(87) 国際公開日	平成28年8月25日 (2016.8.25)		弁理士 岡田 数彦
審査請求日	平成30年11月19日 (2018.11.19)	(72) 発明者	梶山 亮尚
(31) 優先権主張番号	特願2015-29055 (P2015-29055)		山口県山陽小野田市新沖一丁目1番1号
(32) 優先日	平成27年2月17日 (2015.2.17)		戸田工業株式会社小野田事業所内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	正木 竜太
			山口県山陽小野田市新沖一丁目1番1号
			戸田工業株式会社小野田事業所内
		(72) 発明者	脇山 剛
			山口県山陽小野田市新沖一丁目1番1号
			戸田工業株式会社小野田事業所内

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、非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成が $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ ($1.0 \leq a \leq 1.15$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$) で表されるリチウム遷移金属層状酸化物からなる非水電解質二次電池用正極活物質であって、前記正極活物質は一次粒子の凝集によって二次粒子が形成されており、一次粒子の平均粒子径である結晶子サイズが $100 \sim 600 \text{ nm}$ であり、該二次粒子の断面の組成比 Li/Me ($\text{Me} = \text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}$) の変動係数が 25% 以下であることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】

請求項1記載の非水電解質二次電池用正極活物質において、平均二次粒子径が $3.0 \sim 16 \mu\text{m}$ である非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項3】

請求項1又は2に記載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。

【請求項4】

原料となる、球状のニッケル・コバルト・マンガン系複合化合物粒子を得、この複合化合物粒子と水酸化リチウムとを、モル比で $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ を $1.00 \sim 1.20$ の範囲とした混合物を得、この混合物を酸素含有雰囲気中で $600 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度で焼成し、水洗処理することなく、 $500 \sim 750^\circ\text{C}$ で焼成温度よりも低温でアニール処理

することから成る請求項 1 又は 2 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【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に用いる正極活物質を提供する。具体的には、繰り返しの充放電に対して、劣化が少ない安定な充放電を行うことができる正極活物質を提供するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、A V 機器やパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高くなっている。また、近年地球環境への配慮から、電気自動車、ハイブリッド自動車の開発及び実用化がなされ、大型用途として耐久特性の優れたリチウムイオン二次電池への要求が高くなっている。このような状況下において、繰り返しの充放電寿命および出力特性に優れたリチウムイオン二次電池が注目されている。

10

【0003】

このようなニーズに対する手法として、通常、充放電中の L i イオンの挿入脱離に伴う、電極活物質と電解液の界面反応を制御する手段がとられる。その一例が活物質の各種表面処理であり、その効果が実証されている。

【0004】

20

また、活物質の出力や耐久性を向上させる目的で、活物質の結晶子を微細化し、且つ、それらの凝集体を挙動単位とした二次粒子状の粒子設計が主流となり、効果を示している。しかしながら、このような二次粒子を挙動単位とする活物質に特有な改善点として、充放電中の凝集形態の崩壊、すなわち粒界を起点とした挙動粒子の割れを挙げることが出来る。このような割れは導電パスの減少や電極密度の低下を招き、ひいては電池特性の急激な低下を招くものである。したがって、より一層の性能向上のためには、このような結晶界面の剥離等により、徐々にその特性が損なわれるという課題を克服する必要がある。

【0005】

二次粒子を挙動単位とする粒子に対し、凝集系活物質挙動単位の内側に形成される結晶粒界の組成制御に着目した先行事例としては、被膜を凝集粒子内部の結晶界面にまで生成させる例が報告されている。

30

例えば、N i を有する層状酸化物正極活物質の例としては、粒界に T i を存在させるもの（特許文献 1）、N b を存在させるもの（特許文献 2）、T i、Z r、H f、S i、G e、S n の少なくとも一種の元素を含む化合物を存在させるもの（特許文献 3）などが挙げられる。

【0006】

このような粒界の組成設計に関し、鋭意検討を行った結果、粒界に異なる化合物を存在させることだけでは性能向上は十分とはいえず、むしろ、原料である L i 成分の粒界析出が電池寿命の阻害因子になっていることが判明した。尚、このような L i 成分は、活物質合成の際の L i 余剰添加や原料の混合不良による局所的な L i 偏析、もしくは焼成中の N i 還元による熱分解によって生じるものである。

40

【0007】

本発明は、上記のような粒界の組成、特に余剰 L i 分に着目し、これが要因となっておこる、粒界の抵抗成分とその成長を抑制し、電池の高出力化と長寿命化を目指すものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】特開 2012-28163 号公報

【特許文献 2】特開 2002-151071 号公報

50

【特許文献3】特開2007-317576号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

非水電解質二次電池に用いる正極活物質を提供する。具体的には、向上し続ける品質要求、特に繰り返し充放電性能に対して、寿命特性を向上するための材料を提供するものである。

【0010】

即ち、前記特許文献1～3の技術のみでは、繰り返しの充放電に対して、劣化が少ない安定な充放電を行うことができる正極を得ることは困難であった。

10

また、特許文献1～3では、粒界と結晶におけるLi濃度変動については言及されていない。

【0011】

本発明では、粒界の組成、特に余剰Li分に着目し、この成分に起因する粒界の抵抗成分とその成長を抑制し、電池の高出力化と長寿命化を目指すものであり、繰り返しの充放電に対して、より劣化の少ない安定な充放電を行うことができる正極活物質を提供することを技術的課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

即ち、本発明は、組成が $Li_a(Ni_xCo_yMn_{1-x-y})O_2$ ($1.0 \leq a \leq 1.15$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$) で表されるリチウム遷移金属層状酸化物からなる非水電解質二次電池用正極活物質であって、前記正極活物質は一次粒子の凝集によって二次粒子が形成されており、該二次粒子の断面の組成比 Li/Me ($Me = Ni + Co + Mn$) の変動係数が25%以下であることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質である(本発明1)。

20

【0013】

また、本発明は、本発明1記載の非水電解質二次電池用正極活物質において、平均二次粒子径が $3.0 \sim 16 \mu m$ である非水電解質二次電池用正極活物質である(本発明2)。

【0014】

また、本発明は、本発明1又は2に記載の非水電解質二次電池用正極活物質において、一次粒子(結晶子サイズ)が $100 \sim 600 nm$ である非水電解質二次電池用正極活物質である(本発明3)。

30

【0015】

また、本発明は、本発明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を用いた非水電解質二次電池である(本発明4)。

【0016】

また、本発明は、原料となる、球状のニッケル・コバルト・マンガン系複合化合物粒子を得、この複合化合物粒子と水酸化リチウムとを、モル比で $Li/(Ni + Co + Mn)$ を $1.00 \sim 1.20$ の範囲とした混合物を得、この混合物を酸素含有雰囲気中で $600 \sim 900^\circ C$ の温度で焼成し、水洗処理することなく、 $500 \sim 750^\circ C$ で焼成温度よりも低温でアニール処理することから成る本発明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の製造方法である(本発明5)。

40

【発明の効果】

【0017】

本発明に係る正極活物質は、該正極活物質を用いた非水電解質二次電池が繰り返しの充放電に対して劣化が少ない安定な充放電を行うことができるので、非水電解質二次電池用正極活物質として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明において、二次粒子の断面の組成比を測定する際の概念図である。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の構成をより詳しく説明すれば次のとおりである。

【0020】

本発明に係る正極活物質は、バルク主要成分である遷移金属に対するLi濃度の変動係数が25%以下であって、化学式： $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ ($1.0 \leq a \leq 1.15$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)を示される層状酸化物である。

このような結晶構造を有する層状酸化物は、例えば LiMn_2O_4 スピネル酸化物のような全率固溶体とは異なり、Liの固溶領域が極めて小さい。このため、合成直後の結晶中におけるLiと遷移元素(Me)との比(Li/Me)は1.0から大きく外れることはない。一方で、凝集挙動粒子の内部において、遷移金属の濃度が低い部分が存在する場合は、そこに結晶粒界が存在することを意味する。本発明は、Li/Meの変動がこのような粒界部分におけるMe濃度の低下と、析出したLiによって上昇することを見出し、その範囲を制御することを目的とするものである。本発明におけるLi/Meの変動係数が25%以下であることによって、Li/Meの変動が少なく局所的な組成のずれが抑制され、凝集粒子の全体で平均的な組成を有することを示している。

10

【0021】

より好ましい組成は、 $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ において、aの範囲(Li/Me)が1.0~1.15であり、より好ましいaの範囲は1.02~1.12であり、xの範囲が0.1~0.8、yの範囲が0.1~0.4であり、さらにより好ましくはNi、Co及びMnの比率が同比率($x=1/3$ 、 $y=1/3$)か、 $x=0.5$ 、 $y=0.2$ である。

20

【0022】

また、本発明に係る正極活物質は、F、Mg、Al、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce等の異種元素を含有してもよい。

【0023】

本発明に係る正極活物質を構成するリチウム遷移金属酸化物は、Li/Meの変動係数が25%以下であり、これによって、二次粒子内部の初期抵抗、ならびにサイクル途中の抵抗成分の生成を低減することによって、繰り返し充放電の凝集形態の割れやそれに伴う電池性能劣化を低減することが出来る。より好ましい変動係数は20%以下、更により好ましくは18%以下である。下限値はゼロである。但し、下限値について、粒界のLi/Meが結晶内部のそれよりも下回る場合はこの限りではない。

30

【0024】

本発明に係る正極活物質の平均二次粒子径は3.0~16 μm が好ましい。上限値が16 μm を超える場合、充放電に伴うLiの拡散が阻害され電池の入出力低下の要因となる。下限値は3.0 μm が好ましい。これを下回る場合、活物質と電解液界面が増加し、好ましくない副反応の増加につながる。より好ましい平均二次粒子径は4.0~14 μm である。

【0025】

本発明に係る正極活物質の一次粒子の平均粒子径(結晶子サイズ)は100 nm~600 nmが好ましい。上限値が600 nmを超える場合、二次粒子の機械的な凝集強度が低下し、凝集体の割れの要因になる。下限値が100 nmを下回る場合、二次凝集体構造内の粒界面積が増加し、副反応による電池性能劣化要因が支配的となる。より好ましい一次粒子の平均粒子径(結晶子サイズ)は150~500 nmである。

40

【0026】

次に、本発明に係る正極活物質の製造方法について述べる。

【0027】

本発明に係る正極活物質の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、まず、最適なpH値に調整した水溶液にコバルト、ニッケル、マンガンの混合硫酸水溶液を、連続的供給することで、原料となる、球状のニッケル・コバルト・マンガン系複合化合物粒

50

子を得る。このニッケル・コバルト・マンガン系複合化合物粒子は複合水酸化物であることが好ましい。次いで、この複合化合物粒子と水酸化リチウムとを、モル比で $Li / (Ni + Co + Mn)$ を所定の範囲とした混合物を得、これを酸素含有雰囲気下、 $600 \sim 900^\circ C$ にて焼成して得る。尚、この焼成後の冷却途中、もしくは一旦冷却した後に $500 \sim 750^\circ C$ にてアニールを行うことが好ましい。

【0028】

ニッケル・コバルト・マンガン系複合化合物粒子は、一次粒子の平均粒子径（結晶子サイズ）が $100 \sim 600 \mu m$ 、平均二次粒子径が $3 \sim 20 \mu m$ 、BET比表面積が $0.2 \sim 1.0 m^2 / g$ であることが好ましい。

【0029】

前記混合物における Li / Me はモル比で $1.00 \sim 1.20$ が好ましい。 Li / Me が 1.00 よりも小さい場合、結晶構造の Ni サイトに Li が混入し、単一結晶相が得られず、変動係数が 25% 以下を満足できないことがあり、電池性能の低下要因になる。 Li / Me が 1.20 よりも大きい場合には、両論組成よりも過剰分の Li が抵抗成分の要因となり電池性能の低下を引き起こす。より好ましい Li / Me はモル比で $1.02 \sim 1.12$ であり、更により好ましくは $1.05 \sim 1.08$ である。

【0030】

混合物を焼成する際の雰囲気は酸素含有雰囲気であり、好ましい酸素含有量は $20 vol\%$ 以上である。酸素含有量が前記範囲を下回る場合、 Li イオンが遷移金属サイトに混入し、電池性能の低下につながる。酸素含有率の上限は特に制限されない。

【0031】

焼成温度は $600 \sim 900^\circ C$ が好ましい。焼成温度が $600^\circ C$ を下回る場合、元素の拡散エネルギーが不足するため、目的とする熱平衡状態の結晶構造に到達することが出来ず、単相を得ることが出来ない。そのため、変動係数が 25% 以下を満足できないことがある。また、焼成温度が $900^\circ C$ を上回る場合、遷移金属の還元による結晶の酸素欠損が生じ、目的とする結晶構造の単層を得ることが出来ない。そのため、同様に変動係数が 25% 以下を満足できないことがある。

【0032】

焼成後にアニール処理する際には $500 \sim 750^\circ C$ の温度範囲が好ましく、雰囲気は酸素含有雰囲気が好ましい。アニール温度が $500^\circ C$ 未満の場合には、元素の拡散エネルギーが不足するため、粒界の余剰リチウムを結晶内に拡散することが出来ないため、目的とする組成変動を低減できない。そのため、変動係数が 25% 以下を満足できないことがある。アニール温度が $750^\circ C$ を超える場合には、酸素の活性が不足し、不純物相である遷移金属の岩塩構造酸化物が生成する。そのため、変動係数が 25% 以下を満足できないことがある。より好ましいアニール温度は $550 \sim 730^\circ C$ 、更により好ましくは $580 \sim 700^\circ C$ である。

なお、アニール温度は焼成温度よりも低温であることが好ましく、より好ましくは焼成温度よりも $30^\circ C$ 以上低温でアニールすることが好ましい。

アニール処理前に、上記の様々な要因で変動係数が 25% 以下を満足できない場合でも、アニール処理によって変動係数が 25% 以下を満足できる場合がある。

【0033】

本発明においては、焼成とアニールとの間で水洗処理を行わない方が好ましい。水洗処理を行った場合、二次粒子表面の Li 溶出が起こりやすく、組成の変動が大きくなる場合がある。

【0034】

本発明においては、所定の原料組成比を有する混合物を所定の条件で焼成、熱処理することによって、 Li / Me の変動係数が 25% 以下の正極活物質を得ることができる。

【0035】

次に、本発明に係る非水電解質二次電池について述べる。

【0036】

本発明に係る非水電解質二次電池は、前記正極合剤を含む正極、負極及び電解質から構成される。本発明に係る非水電解質二次電池は、作動電圧もしくは初期の結晶相転移に伴う電圧がリチウム基準で4.5V以下であっても使用することができる。

【0037】

次に、本発明における正極合剤について述べる。

【0038】

本発明における正極合剤としては、特に限定されるものではないが、たとえば活物質：導電剤：バインダーの比率が90：5：5で混練することで得られる。

【0039】

負極活物質としては、リチウム金属、リチウム／アルミニウム合金、リチウム／スズ合金、ケイ素、ケイ素／カーボン複合体、グラファイト等を用いることができる。

10

【0040】

また、電解液の溶媒としては、炭酸エチレン（EC）と炭酸ジエチル（DEC）の組み合わせ以外に、炭酸プロピレン（PC）、炭酸ジメチル（DMC）等を基本構造としたカーボネート類や、ジメトキシエタン（DME）等のエーテル類の少なくとも1種類を含む有機溶媒を用いることができる。

【0041】

さらに、電解質としては、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）以外に、過塩素酸リチウム（LiClO₄）、四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF₄）等のリチウム塩の少なくとも1種類を上記溶媒に溶解して用いることができる。

20

【0042】

<作用>

本発明において重要な点は、本発明に係る正極活物質を用いた非水電解質二次電池は、低温から高温までの繰り返し充放電において、容量劣化が少ない安定な充放電を行うことができるという事実である。

【0043】

本発明においては、凝集二次粒子を挙動単位とするリチウム遷移金属酸化物の繰り返し充放電において、結晶表面で起こる副反応が抑制されたために、容量劣化の低減が出来たものと推定している。副反応の一例としては、余剰リチウムと電解液中のフッ素イオンとの反応、または余剰リチウムと活物質や電解液中に含まれる硫黄イオンとの反応、更にはLi欠損相の高抵抗が引き起こす電気二重層増大に起因する副反応等である。これらが原因となる副作用としては、粒界中での副反応生成物による粒界の剥離、更には、それによる二次粒子挙動単位内での導電性の低下、有機不純物の分解、金属不純物の溶解析出などであり、マクロ的には電極の膨張等である。

30

【0044】

本発明では、原料由来のLi成分の粒界析出が電池寿命の阻害因子になっていることを見出し、粒界の組成、特に余剰Li分に着目し、凝集二次粒子の内部（後述する実施例では凝集二次粒子の破断面）において、Liと遷移金属とのモル比（Li／Me）が極力均一になるようにし局所的なLi過剰成分を低減することができたので、粒界の抵抗成分が低減され、低温から高温までの繰り返し充放電において、容量劣化が少ない安定な充放電を行うことができるものと本発明者らは推定している。

40

【実施例】

【0045】

本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

【0046】

結晶粒界箇所の確認および粒界近傍の結晶粒子内部の結晶構造は、Arイオンミリングで得た断面を、加速電圧300keVにてTEM Image多干渉像、および制限視野電子回折パターンで同定した。

【0047】

結晶粒界箇所および粒界を含んだ二次粒子断面内のイオン分布の確認は、二次イオン質

50

量分析法によって行った。具体的には、二次イオン質量分析装置Nano-SIMS 50 L (AETEK CAMECA製)を用い、Cs⁺イオンを8 keVで加速し、直径100 nm以下に絞り、削りだした観察断面に60 nm刻みで照射し、サンプルから発せられる二次イオンを同定した。これによって60ないし100ナノオーダーの微細な空間分解能を持つLiを含めた主要元素Ni等の分布状態を測定した。

なお、凝集粒子の観察面は、樹脂に封入した正極活物質をイオンミリングにて削り出して行った。このときの断面は少なくとも直径が3 μmとなるようにし、凝集粒子の一端から反対側の一端までの少なくとも3 μmの直線部分について連続的に組成比を測定し、標準偏差値、平均値を算出し、変動係数(標準偏差/平均値)とした。

測定の概念図を図1に示す。本発明に係る正極活物質は、多数の一次粒子(結晶粒子)1が凝集した二次粒子2である。樹脂に封入した二次粒子2の観察断面について、所定の長さとなる直線部分3を選択し、組成比を測定した。

更に、補助的な分析として、事前にFIB-SIM像と上記NanoSIMSのNi分布を比較し、NanoSIMSで得られるNi分布と、実際の粒界位置が一致することを確認した。

【0048】

同じく、粒界近傍すなわち結晶表面近傍の遷移金属の状態分析は、STEM-EELSを用い、加速電圧200 keV、ビーム径0.2 nm、照射電流1.00 nAで行った。

【0049】

本発明に係る正極合剤の繰り返し充放電特性測定においては、2032サイズのコインセルを用い、充電レート0.5 C、放電レート1 Cの条件で100サイクル行った。

【0050】

電池評価に係るコインセルについては、正極活物質粒子粉末として複合酸化物を90重量%、導電剤としてカーボンブラックを6重量%、バインダーとしてN-メチルピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン4重量%とを混合した後、Al金属箔に塗布し110℃にて乾燥した。このシートをφ16 mmに打ち抜いた後、3.0 t/cm²で圧着したものを正極に用いた。負極には金属リチウム箔を用いた。電解液には、ECとDMCを体積比1:2で混合した溶媒に1 mol/LのLiPF₆を溶解したのを用い、上記サイズのコインセルを作製した。

【0051】

繰り返し充放電特性の測定については、コインセルを0.5 Cレートで4.3 Vまで(CC-CV)で充電し、その後1 Cレートにて3.0 Vまで放電(CC)し、これを100サイクル繰り返し、容量維持率を算出した。尚、この試験は60℃の恒温槽の中で実施した。

【0052】

実施例1:

羽根型攪拌機を具備した反応器内に、pH=12.0となるような水酸化ナトリウム水溶液を調整した。ここにアンモニア濃度が0.80 mol/lとなるようにアンモニア水溶液を滴下した。硫酸コバルト、硫酸ニッケル、硫酸マンガン混合水溶液を、連続的に反応器に供給した。この間、反応溶液のpHが12、アンモニア濃度が0.8 mol/lとなるように水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を連続的に供給して、目標平均二次粒子径まで成長させた。この間、懸濁液に機械的なせん断力を加えることで球状の複合遷移金属の沈殿物を得た。

【0053】

反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いて水洗を行った後、150℃で12時間乾燥を行い、ニッケル・コバルト・マンガン系化合物粒子(ニッケル・コバルト・マンガン複合水酸化物粒子)を得た。この複合水酸化物と水酸化リチウム・1水塩とをモル比でLi/(Ni+Co+Mn)=1.01となるように混合した。

混合物は、酸素雰囲気下、750℃にて10時間焼成し、その後酸素雰囲気下、600℃にて4時間の熱処理(アニール処理)を行った後に解砕した。得られた焼成物の化学組

10

20

30

40

50

成は、ICP分析の結果、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ であり、平均二次粒子径は $10\mu\text{m}$ であり、一次粒子（結晶子サイズ）は 462nm であった。

この粒子の断面に関して、NanoSIMSにて元素分布分析を行ったところ、結晶と粒界を含めたLi/Meの変動係数は 24.6% であった。

補助的な測定として、高分解能TEMにて多波干渉像並びに制限視野電子線回折パターン、更にSTEM-EELS分析を、粒界から結晶内部にかけて、 20nm 間隔で行った。結果、粒界近傍における結晶構造はバルクと同じく $R-3\text{m}$ 構造を持ち、且つ、遷移金属の還元もないことを確認した。

これを正極活物質としたコインセルを作成し、その充放電サイクル測定を行った結果、 98.7% の維持率を得た。

10

【0054】

実施例2：

Ni/Co/Mnを $1.0/1.0/1.0$ に変更し、Li原料と遷移金属混合球状酸化物の混合物を酸素雰囲気下、 750°C にて 10 時間焼成し、これを解砕して正極活物質粉末を得た以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

この粒子の断面に関して、NanoSIMSにて元素分布分析を行ったところ、結晶と粒界を含めたLi/Meの変動係数は 18.7% であった。

補助的な測定として、高分解能TEMにて多波干渉像並びに制限視野電子線回折パターン、更にSTEM-EELS分析を、粒界から結晶内部にかけて、 20nm 間隔で行った。結果、粒界近傍における結晶構造はバルクと同じく $R-3\text{m}$ 構造を持ち、且つ、遷移金属の還元もないことを確認した。

20

これを正極活物質としたコインセルを作成し、その充放電サイクル測定を行った結果、 99.5% の維持率を得た。

【0055】

実施例3：

Ni/Co/Mnを $1.0/1.0/1.0$ 、Li/Me= 1.00 に変更した以外は、実施例2と同様にして正極活物質を得た。

この粒子の断面に関して、NanoSIMSにて元素分布分析を行ったところ、結晶と粒界を含めたLi/Meの変動係数は 7.1% であった。

補助的な測定として、高分解能TEMにて多波干渉像並びに制限視野電子線回折パターン、更にSTEM-EELS分析を、粒界から結晶内部にかけて、 20nm 間隔で行った。結果、粒界近傍における結晶構造はバルクと同じく $R-3\text{m}$ 構造を持ち、且つ、遷移金属の還元もないことを確認した。

30

これを正極活物質としたコインセルを作成し、その充放電サイクル測定を行った結果、 100.3% の維持率を得た。

【0056】

比較例1：

焼成条件を酸素雰囲気下、 750°C にて 10 時間とし、その後（アニール処理することなく）解砕して活物質粉末を得た以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得た。

この粒子の断面に関して、NanoSIMSにて元素分布分析を行ったところ、結晶と粒界を含めたLi/Meの変動係数は 26.1% であった。

40

補助的な測定として、高分解能TEMにて多波干渉像並びに制限視野電子線回折パターン、更にSTEM-EELS分析を、粒界から結晶内部にかけて、 20nm 間隔で行った。結果、粒界近傍以外における結晶構造はバルクと同じく $R-3\text{m}$ 構造を持ち、且つ、遷移金属の還元もないことを確認したが、粒界最近傍部のみ、遷移金属のLiサイトへの混入が認められ、同時に、遷移金属の還元を示唆するEELSのエネルギーシフトを確認した。

これを正極活物質としたコインセルを作成し、その充放電サイクル測定を行った結果、 95.5% の維持率を得た。

【0057】

50

得られた正極活物質の Li / Me の変動係数及び充放電特性について表 1 に示す。

【0058】

【表 1】

	Li/Me 変動係数	平均二次粒子径 μm	結晶子サイズ nm	cycle 101st/1st %
実施例 1	24.6	10.4	462	98.7
実施例 2	17.6	9.5	500	99.5
実施例 3	7.1	9.13	556	101.3
比較例 1	26.1	10.5	667	95.5

10

20

【0059】

以上の結果から、本発明に係る正極活物質粒子粉末を用いて作製した二次電池は繰り返し充放電特性に優れることから、非水電解質二次電池用正極活物質として有効であることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0060】

本発明に係る正極活物質粒子粉末は、放電容量が大きくサイクル特性に優れているので、非水電解質二次電池用の正極活物質粒子粉末として好適である。

【符号の説明】

【0061】

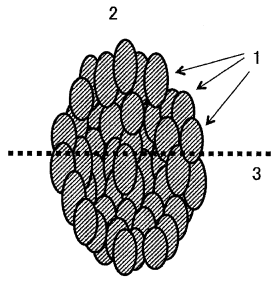
1：一次粒子

2：二次粒子

3：組成比を測定する目安となる直線

30

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 鹿島 徹也
山口県山陽小野田市新沖一丁目1番1号 戸田工業株式会社小野田事業所内
- (72)発明者 藤野 昌市
山口県山陽小野田市新沖一丁目1番1号 戸田工業株式会社小野田事業所内
- (72)発明者 佐々木 修
山口県山陽小野田市新沖一丁目1番1号 戸田工業株式会社小野田事業所内
- (72)発明者 松本 和順
山口県山陽小野田市新沖一丁目1番1号 戸田工業株式会社小野田事業所内

審査官 富士 美香

- (56)参考文献 特開2010-047466 (JP, A)
特開2015-118801 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00-4/62
C01G 53/00