

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5370515号
(P5370515)

(45) 発行日 平成25年12月18日 (2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月27日 (2013.9.27)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/525
H O 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M 4/505
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M 4/62 Z
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36 B
C O 1 G 53/00 (2006.01)	C O 1 G 53/00 A
請求項の数 9 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2012-36344 (P2012-36344)	(73) 特許権者	000183303
(22) 出願日	平成24年2月22日 (2012.2.22)		住友金属鉱山株式会社
(65) 公開番号	特開2013-171785 (P2013-171785A)		東京都港区新橋5丁目11番3号
(43) 公開日	平成25年9月2日 (2013.9.2)	(74) 代理人	100123869
審査請求日	平成25年7月11日 (2013.7.11)		弁理士 押田 良隆
早期審査対象出願		(72) 発明者	小門 ▲礼▼
			愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属
			鉱山株式会社 電池研究所内
		(72) 発明者	森 建作
			愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属
			鉱山株式会社 電池研究所内
		(72) 発明者	高木 正徳
			愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属
			鉱山株式会社 電池研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 非水系電解質二次電池用正極材料とその製造方法、および該正極材料を用いた非水系電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2$ (ただし、 $0.10 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.97 \leq z \leq 1.20$ 、Mは添加元素であり、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素) で表され、一次粒子および前記一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウム金属複合酸化物粉末と、タングステン酸リチウムを混合すること特徴とする非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項2】

前記リチウム金属複合酸化物粉末とタングステン酸リチウムの混合前に、前記リチウム金属複合酸化物粉末を水洗する工程を含むことを特徴とする請求項1に記載の非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項3】

前記正極材料に含まれるタングステン量が、リチウム金属複合酸化物粉末に含まれるニッケル、コバルトおよびMの原子数の合計に対して、 $0.1 \sim 3.0$ 原子%であることを特徴とする請求項1または2に記載の非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項4】

前記タングステン酸リチウムが、 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 、 $Li_6W_2O_9$ から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法。

10

20

【請求項 5】

一般式 $\text{Li}_z \text{Ni}_{1-x-y} \text{Co}_x \text{M}_y \text{O}_2$ (ただし、 $0.10 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.97 \leq z \leq 1.20$ 、Mは添加元素であり、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素)で表され、一次粒子および前記一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウム金属複合酸化物粉末とタングステン酸リチウムの混合物を含むこと特徴とする非水系電解質二次電池用正極材料。

【請求項 6】

前記正極材料に含まれるタングステン量が、リチウム金属複合酸化物粉末に含まれるニッケル、コバルトおよびMの原子数の合計に対して、 $0.1 \sim 3.0$ 原子%であることを特徴とする請求項 5 に記載の非水系電解質二次電池用正極材料。

10

【請求項 7】

前記タングステン酸リチウムが、 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 、 $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ から選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の非水系電解質二次電池用正極材料。

【請求項 8】

前記タングステン酸リチウムが、 Li_4WO_5 を含むものであることを特徴とする請求項 7 に記載の非水系電解質二次電池用正極材料。

【請求項 9】

請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極材料を含む正極を有することを特徴とする非水系電解質二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解質二次電池用正極材料とその製造方法、および該正極材料を用いた非水系電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やノート型パソコンなどの携帯電子機器の普及に伴い、高いエネルギー密度を有する小型で軽量の非水系電解質二次電池の開発が強く望まれている。また、ハイブリット自動車をはじめとする電気自動車用の電池として高出力の二次電池の開発が強く望まれている。

30

このような要求を満たす二次電池として、リチウムイオン二次電池がある。

【0003】

このリチウムイオン二次電池は、負極および正極の活物質に、リチウムが脱離および挿入できる材料が用いられている。

このようなリチウムイオン二次電池については、現在研究、開発が盛んに行われているところであるが、中でも、層状またはスピネル型のリチウム金属複合酸化物を正極材料に用いたリチウムイオン二次電池は、4V級の高い電圧が得られるため、高いエネルギー密度を有する電池として実用化が進んでいる。

【0004】

40

これまでに提案されている活物質材料としては、合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) や、コバルトよりも安価なニッケルを用いたリチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2)、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)、マンガンを用いたリチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) などが挙げられる。

このうちリチウムニッケル複合酸化物、及びリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、サイクル特性が良く、低抵抗で高出力が得られ電池特性に優れた材料として注目され、近年、さらには高出力化に必要な低抵抗化が重要視されている。

【0005】

このような電池特性を改善する方法として、異元素の添加が用いられており、とりわけ

50

W、Mo、Nb、Ta、Reなどの高価数をとることができる遷移金属が有用とされている。

例えば、特許文献1には、Mo、W、Nb、Ta及びReから選ばれる1種以上の元素が、Mn、Ni及びCoの合計モル量に対して0.1～5モル%含有されているリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体が提案され、一次粒子の表面部分のLi並びにMo、W、Nb、Ta及びRe以外の金属元素の合計に対するMo、W、Nb、Ta及びReの合計の原子比が、一次粒子全体の該原子比の5倍以上であることが好ましいとされている。

この提案によれば、リチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体の低コスト化及び高安全性化と高負荷特性、粉体取り扱い性向上の両立を図ることができる。

10

【0006】

上記リチウム遷移金属系化合物粉体は、原料を液体媒体中で粉碎し、これらを均一に分散させたスラリーを噴霧乾燥し、得られた噴霧乾燥体を焼成することで得ている。このため、Mo、W、Nb、Ta及びReなどの異元素の一部が層状に配置されているNiと置換してしまい、電池の容量やサイクル特性などの電池特性が低下する問題を抱えている。

【0007】

また、特許文献2には、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、そのリチウム遷移金属複合酸化物は、一次粒子およびその凝集体である二次粒子の一方または両方からなる粒子の形態で存在し、その粒子の少なくとも表面に、モリブデン、バナジウム、タングステン、ホウ素およびフッ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する化合物を有するものである非水電解質二次電池用正極活物質が提案され、より一層厳しい使用環境下においても優れた電池特性を有する非水電解質二次電池用正極活物質が得られるとされている。

20

特に、粒子の表面にモリブデン、バナジウム、タングステン、ホウ素およびフッ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する化合物を有することにより、導電性が向上することにより、熱安定性、負荷特性および出力特性の向上を損なうことなく、初期特性が向上することが開示されている。

【0008】

しかしながら、選ばれた添加元素による効果は、初期特性、すなわち初期放電容量および初期効率の向上にあるとされ、出力特性に対する効果は、一次粒子のアスペクト比によるものとされている。

30

また、開示されている製造方法によれば、添加元素をリチウム化合物と同時に熱処理した水酸化物と混合して焼成するため、添加元素の一部が層状に配置されているニッケルと置換してしまい電池特性の低下を招く問題があった。

【0009】

さらに、正極活物質粒子表面に異元素とリチウムの化合物層を形成させることによる改善も提案されている。例えば、特許文献3には、Liイオンの吸蔵および放出が可能なりチウム複合酸化物粉末の表面に、MoおよびWからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素とLiとを含む表面層を有するリチウム二次電池用正極活物質が提案されている。

この提案は、リチウムイオン二次電池のさらなる高容量化・高エネルギー密度化や大型化に対応するため、高い初期放電容量を大きく劣化させずに、熱的な安定性が良好な正極活物質を提供することを目的としたものであって、出力特性の改善については何ら言及されていない。

40

【0010】

一方、活物質そのものを改善することなく、電池の構成材料に電池特性改善効果を有する物質を混合する試みも提案されている。

例えば、特許文献4には、金属酸化物担体と、その金属酸化物担体上に担持され、金属酸化物担体よりも酸性度の高い、リチウムイオン伝導性基又はリチウムイオン伝導性金属酸化物とを有することを特徴とするリチウムイオン伝導性向上材が提案されている。

この提案によれば、その伝導性向上材を用いることで効果的にリチウムイオン伝導性を

50

向上させ、電池におけるリチウムイオン抵抗を低減することができる。とある。

【 0 0 1 1 】

しかしながら、この提案は、リチウムイオン伝導性向上材を、正極層、負極層およびセパレータのいずれかに添加することにより、リチウムイオン伝導性の向上を図ると記載されていることからわかるように、電池構成材料間でのリチウムイオンの伝導性改善を目的としたものであり、正極活物質自体の充放電における抵抗の低減を目的としたものではない。また、開示されている実施例におけるリチウムイオン抵抗の改善効果も十分なものとは言えない。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

10

【 0 0 1 2 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 9 - 2 8 9 7 2 6 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 5 - 2 5 1 7 1 6 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 2 - 7 5 3 6 7 号 公 報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 8 - 2 8 5 3 8 8 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 3 】

本発明はかかる問題点に鑑み、正極に用いられた場合に高容量とともに高出力が得られる非水系電解質二次電池用正極材料合材を提供することを目的とする。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 4 】

本発明者らは、上記課題を解決するため、非水系電解質二次電池用正極活物質として用いられるリチウム金属複合酸化物の粉体特性および電池の正極抵抗に対する影響について鋭意研究したところ、リチウム金属複合酸化物粉末とタングステン酸リチウムを混合することで、電池の正極抵抗を大幅に低減して出力特性を向上させることが可能であることを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 1 5 】

すなわち、本発明の第 1 の発明である非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法は、一般式 $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2$ (ただし、 $0.10 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.97 \leq z \leq 1.20$ 、M は添加元素であり、Mn、V、Mg、Mo、Nb、Ti および Al から選ばれる少なくとも 1 種の元素) で表され、一次粒子および一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウム金属複合酸化物粉末と、タングステン酸リチウムを混合することを特徴とする。

30

【 0 0 1 6 】

本発明の第 2 の発明は、第 1 の発明におけるリチウム金属複合酸化物粉末とタングステン酸リチウムの混合前に、そのリチウム金属複合酸化物粉末を水洗する工程を含むことを特徴とする非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法である。

【 0 0 1 7 】

本発明の第 3 の発明は、第 1 及び第 2 の発明における非水系電解質二次電池用正極材料に含まれるタングステン量が、リチウム金属複合酸化物粉末に含まれるニッケル、コバルトおよび M の原子数の合計に対して、 $0.1 \sim 3.0$ 原子%であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法である。

40

【 0 0 1 8 】

本発明の第 4 の発明は、第 1 から第 3 の発明におけるタングステン酸リチウムが、 $Li_2 WO_4$ 、 $Li_4 WO_5$ 、 $Li_6 W_2 O_9$ から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法である。

【 0 0 1 9 】

本発明の第 5 の発明である非水系電解質二次電池用正極材料は、一般式 $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2$ (ただし、 $0.10 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.97 \leq z \leq 1.20$ 、M は添加元素であり、Mn、V、Mg、Mo、Nb、Ti および Al から選ばれる少なくとも 1 種の元素) で表され、一次粒子および一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウム金属複合酸化物粉末と、タングステン酸リチウムを混合することを特徴とする。

50

$z = 1.20$ 、Mは添加元素であり、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素)で表され、一次粒子および一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウム金属複合酸化物粉末とタングステン酸リチウムの混合物を含むことを特徴とする非水系電解質二次電池用正極材料である。

【0020】

本発明の第6の発明は、第5の発明における非水系電解質二次電池用正極材料に含有されるタングステン量が、リチウム金属複合酸化物粉末に含まれるニッケル、コバルトおよびMの原子数の合計に対してタングステンの原子数が0.1~3.0原子%であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極材料である。

【0021】

本発明の第7の発明は、第5及び第6の発明におけるタングステン酸リチウムが、 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 、 $Li_6W_2O_9$ から選択される少なくとも1種であることを特徴とし、さらに Li_4WO_5 を含むものであることが好ましいことを特徴とする非水系電解質二次電池用正極材料である。

【0022】

本発明の第8の発明は、本発明の第5から第7の発明による非水系電解質二次電池用正極材料を含む正極を有することを特徴とする非水系電解質二次電池である。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、電池の正極材に用いられた場合に高容量とともに高出力が実現可能な非水系電解質二次電池用正極活物質が得られる。また、その製造方法は、容易で工業的規模での生産に適したものであり、その工業的価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】インピーダンス評価の測定例と解析に使用した等価回路の概略説明図である。

【図2】電池評価に使用したコイン型電池1の概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本発明について詳細に説明するが、まず本発明の正極活物質について説明した後、その製造方法および該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池について説明する。

【0026】

(1) 正極活物質

本発明の非水系電解質二次電池用正極材料は、一般式 $Li_zNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2$ (ただし、 $0.10 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.97 \leq z \leq 1.20$ 、Mは添加元素であり、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素)で表され、一次粒子および前記一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウム金属複合酸化物粉末とタングステン酸リチウムの混合物を含むことを特徴とするものである。

本発明においては、母材となる正極活物質として上記一般式で表されるリチウム金属複合酸化物粉末を用いることにより、高い充放電容量を得る。さらに、リチウム金属複合酸化物粉末とタングステン酸リチウムを混合することにより、充放電容量を維持しながら出力特性を向上させるものである。

【0027】

通常、正極活物質の表面が異種化合物により完全に被覆されてしまうと、リチウムイオンの移動(インターカレーション)が大きく制限されるため、結果的にリチウム複合酸化物の持つ高容量という長所が消されてしまう。また、リチウム複合酸化物中に異種元素を固溶させることは、容量の低下を招きやすい。

一方で、リチウムイオン伝導率が高い化合物は、リチウムイオンの移動を促す効果があるため、正極活物質の表面をこのような化合物で被覆することで、逆に正極活物質の表面におけるインターカレーションの促進が可能であるが、被覆するためには熱処理等の後処

10

20

30

40

50

理が必要であり、正極活物質が有する優れた電池特性の劣化を招く恐れもある。

【0028】

タングステン酸リチウムもリチウムイオン伝導率が高い化合物であるが、タングステン酸リチウムは、リチウム金属複合酸化物と単に混合して、リチウム金属複合酸化物の粒子間に分散させるのみで、リチウムの移動を促進して、大幅に正極抵抗を低減できる。このタングステン酸リチウムが正極材料中に均一に存在することで、電解液もしくは正極活物質に作用して、電解液と正極活物質界面との間でリチウムの伝導パスが形成され、活物質の反応抵抗を低減して出力特性を向上させることができる。

【0029】

正極材料内でタングステン酸リチウムが不均一に分布された場合は、リチウム金属複合酸化物の粒子間でリチウムイオンの移動が不均一となるため、特定のリチウム金属複合酸化物粒子に負荷がかかり、サイクル特性の悪化や反応抵抗の上昇を招きやすい。したがって、正極材料内において均一にタングステン酸リチウムが分布されていることが好ましい。

【0030】

したがって、上記タングステン酸リチウムを正極材料内で均一に分散させる必要があり、タングステン酸リチウムの平均粒子径を $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ とすることがより好ましい。その平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、十分なリチウムイオン伝導度を有しない微細なタングステン酸リチウムの粒子が含まれ、このような微粒子が多く存在する部分では上記効果が得られず、結果的に不均一に分散された場合と同様にサイクル特性の悪化や反応抵抗の上昇が起きることがある。

また、粒子径が $10 \mu\text{m}$ を超えると、正極材料内にタングステン酸リチウムを均一に分散させることができず、反応抵抗の低減効果が十分に得られない場合がある。平均粒径は、レーザー回折散乱法における体積積算平均値を用いて測定することができる。

なお、粒子径が上記範囲を超える場合には、混合前に粉砕することが好ましい。

【0031】

この正極材料に含まれるタングステン量は、混合するリチウム金属複合酸化物に含まれるニッケル、コバルトおよびMの原子数の合計に対して、 $0.1 \sim 3.0$ 原子%とすることが好ましい。これにより、高い充放電容量と出力特性を両立することができる。タングステン量が 0.1 原子%未満では、出力特性の改善効果が十分に得られない場合があり、タングステン量が 3.0 原子%を超えると、タングステン酸リチウムが多くなり過ぎてリチウム金属複合酸化物と電解液のリチウム伝導が阻害され、充放電容量が低下することがある。

【0032】

このタングステン酸リチウムは、 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 もしくは $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ から選択される少なくとも1種であることが好ましく、 Li_4WO_5 を含むものであることがより好ましい。タングステン酸リチウム中に Li_4WO_5 が $50 \text{ mol}\%$ 以上含まれることが特に好ましい。これらのタングステン酸リチウムは、高いリチウムイオン伝導度を有するものであり、リチウム金属複合酸化物粉末と混合することで上記効果が十分に得られる。

【0033】

リチウム金属複合酸化物のリチウム量は、リチウム金属複合酸化物中のニッケル、コバルトおよびMの原子数の和(Me)とリチウム(Li)の原子数との比(Li/Me)で $0.97 \sim 1.20$ である。

Li/Meが 0.97 未満であると、上記正極材料を用いた非水系電解質二次電池における正極の反応抵抗が大きくなるため、電池の出力が低くなってしまう。また、Li/Meが 1.20 を超えると、正極活材料の放電容量が低下するとともに、正極の反応抵抗も増加してしまう。より大きな放電容量を得るためには、Li/Meを 1.10 以下とすることが好ましい。

【0034】

Coおよび添加元素Mは、サイクル特性や出力特性などの電池特性を向上させるために添加するものであるが、これらの添加量を示すxおよびyが0.35を超えると、Redox反応に貢献するNiが減少するため、電池容量が低下する。

一方、Coの添加量を示すxが0.10未満になると、サイクル特性や熱安定性が十分に得られない。電池に用いたときに十分な電池容量を得るためには、Mの添加量を示すyを0.15以下とすることが好ましい。

【0035】

また、電解液との接触面積を多くすることが、出力特性の向上に有利であることから、一次粒子および一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウム金属複合酸化物粒子を用いる。

【0036】

本発明の正極材料は、リチウム金属複合酸化物粉末とタングステン酸リチウムを混合することにより出力特性を改善したものであり、正極活物質としてのリチウム金属複合酸化物の粒径、タップ密度などの粉体特性は、通常に用いられる正極活物質の範囲内であればよい。また、リチウム金属複合酸化物は、公知の方法で得られたものでよく、上記組成および粉体特性を満たすものを用いることができる。

リチウム金属複合酸化物粉末とタングステン酸リチウムを混合することにより得られる効果は、たとえば、リチウムコバルト系複合酸化物、リチウムマンガン系複合酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン系複合酸化物など、本発明で掲げた正極活物質だけでなく一般的に使用されるリチウム二次電池用正極活物質にも適用できる。

【0037】

本発明の非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法においては、母材としての正極活物質として一般式 $Li_zNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2$ （ただし、 $0.10 \leq x \leq 0.35$ 、 $0 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.97 \leq z \leq 1.20$ 、Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素）で表され、一次粒子および前記一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウム金属複合酸化物粉末とタングステン酸リチウムを混合する。

【0038】

リチウム金属複合酸化物粉末とタングステン酸リチウムは、タングステン酸リチウムの正極材料内での分散を均一にするため十分混合する。

その混合には、一般的な混合機を使用することができ、例えば、シェーカーミキサーやレーディゲミキサー、ジュリアミキサー、Vブレンダーなどを用いてリチウム金属複合酸化物粒子の形態が破壊されない程度でタングステン酸リチウムと十分に混合してやればよい。これにより、タングステン酸リチウムを、リチウム金属複合酸化物粉末に均一に分布させることができる。

【0039】

本発明の製造方法においては、正極材料の電池容量および安全性を向上させるために、上記混合工程の前に、さらにリチウム金属複合酸化物粉末を水洗することができる。

水洗は、公知の方法および条件でよく、リチウム金属複合酸化物粉末から過度にリチウムが溶出して電池特性が劣化しない範囲で行えばよい。

水洗した場合には、乾燥してからタングステン酸リチウムと混合しても、固液分離のみで乾燥せずにタングステン酸リチウムと混合した後乾燥しても、いずれの方法でもよい。乾燥は、公知の方法および条件でよく、リチウム金属複合酸化物の電池特性が劣化しない範囲で行えばよい。

【0040】

(2) 非水系電解質二次電池

本発明の非水系電解質二次電池は、正極、負極および非水系電解液などからなり、一般の非水系電解質二次電池と同様の構成要素により構成される。なお、以下で説明する実施形態は例示に過ぎず、本発明の非水系電解質二次電池は、本明細書に記載されている実施形態を基に、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した形態で実施することがで

10

20

30

40

50

きる。また、本発明の非水系電解質二次電池は、その用途を特に限定するものではない。

【 0 0 4 1 】

(a) 正極

本発明による非水系電解質二次電池用正極材料を用いて、例えば、以下のようにして、非水系電解質二次電池の正極を作製する。

まず、粉末状の正極材料、導電材、結着剤を混合し、さらに必要に応じて活性炭、粘度調整等の目的の溶剤を添加し、これを混練して正極合材ペーストを作製する。

ここで、正極合材ペースト中のそれぞれの混合比も、非水系電解質二次電池の性能を決定する重要な要素となる。そのため、溶剤を除いた正極合材の固形分の全質量を 1 0 0 質量部とした場合、一般の非水系電解質二次電池の正極と同様、正極活物質の含有量を 6 0 ~ 9 5 質量部とし、導電材の含有量を 1 ~ 2 0 質量部とし、結着剤の含有量を 1 ~ 2 0 質量部とすることが望ましい。

10

【 0 0 4 2 】

得られた正極合材ペーストを、例えば、アルミニウム箔製の集電体の表面に塗布し、乾燥して、溶剤を飛散させる。必要に応じ、電極密度を高めるべく、ロールプレス等により加圧することもある。

このようにして、シート状の正極を作製することができる。

作製したシート状の正極は、目的とする電池に応じて適当な大きさに裁断等をして、電池の作製に供することができる。ただし、正極の作製方法は、前記例示のものに限られることなく、他の方法によってもよい。

20

【 0 0 4 3 】

正極の作製にあたって、導電剤としては、例えば、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛など）や、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック系材料などを用いることができる。

結着剤は、活物質粒子をつなぎ止める役割を果たすもので、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ P V D F ）、ポリテトラフルオロエチレン（ P T F E ）、フッ素ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、スチレンブタジエン、セルロース系樹脂、ポリアクリル酸などを用いることができる。

必要に応じ、正極活物質、導電材、活性炭を分散させ、結着剤を溶解する溶剤を正極合材に添加する。溶剤としては、具体的には、N - メチル - 2 - ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。また、正極合材には、電気二重層容量を増加させるために、活性炭を添加することができる。

30

【 0 0 4 4 】

(b) 負極

負極には、金属リチウムやリチウム合金等、あるいは、リチウムイオンを吸蔵および脱離できる負極活物質に、結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布し、乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成したものを使用する。

【 0 0 4 5 】

負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の炭素物質の粉状体を用いることができる。この場合、負極結着剤としては、正極同様、P V D F 等の含フッ素樹脂等を用いることができ、これらの活物質および結着剤を分散させる溶剤としては、N - メチル - 2 - ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

40

【 0 0 4 6 】

(c) セパレータ

正極と負極との間には、セパレータを挟み込んで配置する。

セパレータは、正極と負極とを分離し、電解質を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い膜で、微少な孔を多数有する膜を用いることができる。

【 0 0 4 7 】

50

(d) 非水系電解液

非水系電解液は、支持塩としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解したものである。

有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート等の環状カーボネート、また、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジブロピルカーボネート等の鎖状カーボネート、さらに、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル化合物、エチルメチルスルホン、ブタンスルトン等の硫黄化合物、リン酸トリエチル、リン酸トリオクチル等のリン化合物等から選ばれる1種を単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

【0048】

支持塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等、およびそれらの複合塩を用いることができる。

さらに、非水系電解液は、ラジカル捕捉剤、界面活性剤および難燃剤等を含んでいてもよい。

【0049】

(e) 非水系電解質二次電池の形状、構成

以上のように説明してきた正極、負極、セパレータおよび非水系電解液で構成される本発明の非水系電解質二次電池の形状は、円筒型、積層型等、種々のものとすることができる。

いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極を、セパレータを介して積層させて電極体とし、得られた電極体に、非水系電解液を含浸させ、正極集電体と外部に通ずる正極端子との間、および、負極集電体と外部に通ずる負極端子との間を、集電用リード等を用いて接続し、電池ケースに密閉して、非水系電解質二次電池を完成させる。

【0050】

(f) 特性

本発明の正極活物質を用いた非水系電解質二次電池は、高容量で高出力となる。

特により好ましい形態で得られた正極活物質を用いた非水系電解質二次電池は、例えば、2032型コイン電池の正極に用いた場合、 165mAh/g 以上の高い初期放電容量と低い正極抵抗が得られ、さらに高容量で高出力である。また、熱安定性が高く、安全性においても優れているものである。

【0051】

なお、本発明における正極抵抗の測定方法を以下に例示する。

電気化学的評価手法として一般的な交流インピーダンス法にて電池反応の周波数依存性について測定を行うと、溶液抵抗、負極抵抗と負極容量、および正極抵抗と正極容量に基づくナイキスト線図が図1のように得られる。

【0052】

この電極における電池反応は電荷移動に伴う抵抗成分と電気二重層による容量成分とからなり、これらを電気回路で表すと抵抗と容量の並列回路となり、電池全体としては溶液抵抗と負極、正極の並列回路を直列に接続した等価回路で表される。

この等価回路を用いて測定したナイキスト線図に対してフィッティング計算を行い、各抵抗成分、容量成分を見積もることができる。

【0053】

正極抵抗は、得られるナイキスト線図の低周波数側の半円の直径と等しい。

以上のことから、作製される正極について、交流インピーダンス測定を行い、得られたナイキスト線図に対し等価回路でフィッティング計算することで、正極抵抗を見積もることができる。

【実施例】

【0054】

本発明により得られた正極材料を用いた正極を有する非水系電解質二次電池について、その性能（初期放電容量、正極抵抗）を確認した。

10

20

30

40

50

以下、本発明の実施例を用いて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0055】

(電池の製造および評価)

正極材料の評価には、図2に示す2032型コイン電池(以下、コイン型電池1という)を使用した。

図2に示すように、コイン型電池1は、ケース2と、このケース2内に收容された電極3とから構成されている。

ケース2は、中空かつ一端が開口された正極缶2aと、この正極缶2aの開口部に配置される負極缶2bとを有しており、負極缶2bを正極缶2aの開口部に配置すると、負極缶2bと正極缶2aとの間に電極3を收容する空間が形成されるように構成されている。

10

【0056】

電極3は、正極3a、セパレータ3cおよび負極3bとからなり、この順で並ぶように積層されており、正極3aが正極缶2aの内面に接触し、負極3bが負極缶2bの内面に接触するようにケース2に收容されている。

なお、ケース2はガasket2cを備えており、このガasket2cによって、正極缶2aと負極缶2bとの間が非接触の状態を維持するように相対的な移動が固定されている。また、ガasket2cは、正極缶2aと負極缶2bとの隙間を密封してケース2内と外部との間を気密液密に遮断する機能も有している。

【0057】

20

用いたコイン型電池1は、以下のようにして製作した。

まず、非水系電解質二次電池用正極材料52.5mg、アセチレンブラック15mg、およびポリテトラフルオロエチレン樹脂(PTFE)7.5mgを混合し、100MPaの圧力で直径11mm、厚み100μmにプレス成形して、正極3aを作製した。次に作製した正極3aを真空乾燥機中120℃で12時間乾燥した。

乾燥した正極3aと、負極3b、セパレータ3cおよび電解液とを用いて、図2のコイン型電池1を、露点が-80℃に管理されたAr雰囲気グローブボックス内で作製した。

【0058】

なお、負極3bには、直径14mmの円盤状に打ち抜かれた平均粒径20μm程度の黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンが銅箔に塗布された負極シートを用いた。

30

また、セパレータ3cには、膜厚25μmのポリエチレン多孔膜を用いた。

電解液は、1MのLiClO₄を支持電解質とするエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の等量混合液(富山薬品工業株式会社製)を用いた。

【0059】

製造したコイン型電池1の性能を示す初期放電容量、正極抵抗は、以下の方法により評価した。

初期放電容量は、コイン型電池1を製作してから24時間程度放置し、開回路電圧OCV(open circuit voltage)が安定した後、正極に対する電流密度を0.1mA/cm²としてカットオフ電圧4.3Vまで充電し、1時間の休止後、カットオフ電圧3.0Vまで放電したときの容量を初期放電容量とした。

40

【0060】

正極抵抗は、コイン型電池1を充電電位4.1Vで充電して、周波数応答アナライザおよびポテンショガルバノスタット(ソーラトロン社製、1255B)を使用して交流インピーダンス法により測定して図1に示すナイキストプロットを得た。得られたナイキストプロットは、溶液抵抗、負極抵抗とその容量、および、正極抵抗とその容量を示す特性曲線の和として表しているため、このナイキストプロットに基づき等価回路を用いてフィッティング計算して、正極抵抗の値を算出した。

なお、本実施例では、複合水酸化物製造、正極活物質および二次電池の作製には、和光純薬工業株式会社製試薬特級の各試料を使用した。

50

【実施例 1】

【0061】

ニッケルを主成分とする酸化物と水酸化リチウムを混合して焼成する公知の技術で得られた $\text{Li}_{1.060}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ で表されるリチウム金属複合酸化物粉末を正極材料の母材とした。このリチウム金属複合酸化物粉末の平均粒径は $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 、その比表面積は $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ であった。なお、組成は ICP 法により分析し、平均粒径はレーザー回折散乱法における体積積算平均値を用い、比表面積は窒素ガス吸着 BET 法を用いて評価した。

【0062】

作製したリチウム金属複合酸化物粉末 15 g に、タングステン酸リチウム (Li_2WO_4) 粉末 0.19 g を添加し、さらに、シェーカーミキサー装置 (ウィリー・エ・バコーフエン (WAB) 社製 TURBULA Type T2C) を用いて十分に混合して、タングステン酸リチウムとリチウム金属複合酸化物粉末の混合物を得て正極材料とした。

この正極材料中のタングステン含有量を ICP 法により分析したところ、ニッケル、コバルトおよび M の原子数の合計に対して 0.50 原子% の組成であることを確認した。これより、タングステン酸リチウム粉末とリチウム金属複合酸化物粉末の混合物の配合と正極材料の組成が同等であることも確認した。

【0063】

(電池評価)

得られた正極材料を用いて形成された正極を有するコイン型電池 1 について、電池特性を評価した。なお、正極抵抗の評価に際しては、この実施例 1 を 100 とした相対値を評価値として用いた。

実施例 1 における初期放電容量は 182.7 mAh/g 、 500 サイクル後の放電容量は 170.6 mAh/g であった。

【0064】

以下、実施例 2 ~ 7 および比較例 1 については、実施例 1 から変更した物質、条件のみを示す。また、実施例 1 ~ 7 および比較例 1 の初期放電容量および正極抵抗の評価値を表 1 に示す。

【実施例 2】

【0065】

用いたタングステン酸リチウムを 0.57 g とした以外は実施例 1 と同様にして作製した非水系電解質二次電池用正極材料を用いてコイン型電池を作製し、その電池評価を行った。

【実施例 3】

【0066】

母材として組成が $\text{Li}_{1.060}\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表され、平均粒径が $13.2\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積が $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ のリチウム金属複合酸化物粉末を正極材料の母材に用いた以外は実施例 1 と同様にして作製した非水系電解質二次電池用正極材料を用いてコイン型電池を作製し、その電池評価を行った。

【実施例 4】

【0067】

母材として組成が $\text{Li}_{1.150}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ で表され、平均粒径が $4.1\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ のリチウム金属複合酸化物粉末を正極材の母材に用いた以外は実施例 1 と同様にして作製した非水系電解質二次電池用正極材料を用いてコイン型電池を作製し、その電池評価を行った。

【実施例 5】

【0068】

母材となるリチウム金属複合酸化物粉末をタングステン酸リチウムとの混合前に 1.5 g/ml の条件で水洗した以外は実施例 1 と同様にして作製した非水系電解質二次電池用正極材料を用いてコイン型電池を作製し、その電池評価を行った。

10

20

30

40

50

【実施例 6】

【0069】

用いたタングステン酸リチウムを Li_4WO_5 を主成分（含有量 50 mol % 以上）とするものとした以外は実施例 1 と同様にして作製した非水系電解質二次電池用正極材料を用いてコイン型電池を作製し、その電池評価を行った。

【実施例 7】

【0070】

用いたタングステン酸リチウムを 1.33 g とした以外は実施例 1 と同様にして作製した非水系電解質二次電池用正極材料を用いてコイン型電池を作製し、その電池評価を行った。

【0071】

（比較例 1）

実施例 1 で母材として用いたリチウム金属複合酸化物粉末を正極活物質（正極材料）に用いてコイン型電池を作成し、その電池評価を行った。

【0072】

【表 1】

	W 添加量 [原子%]	初期放電容量 [mAh/g]	正極抵抗
実施例 1	0.50	182.7	100
実施例 2	1.50	176.0	89
実施例 3	0.50	190.2	120
実施例 4	0.50	175.2	92
実施例 5	0.50	188.6	125
実施例 6	0.50	182.9	90
実施例 7	3.50	165.5	145
比較例 1	—	185.6	199

【0073】

（評価）

実施例 1 ～ 7 の正極材料は、本発明に従って製造されたため、この正極材料を用いた非水系電解質二次電池は、初期放電容量が高く、正極抵抗も低いものとなっており、優れた特性を有した電池が得られることが確認された。特に、添加したタングステン酸リチウム量を好ましい条件で実施した実施例 1 ～ 6 は、初期放電容量と正極抵抗がさら良好であり、非水系電解質二次電池用正極材料として一層好適なものとなっている。特に実施例 6 は、初期放電容量と正極抵抗がともに良好である。

【0074】

実施例 7 は、添加したタングステン酸リチウム量が多いため、正極材料中のリチウム金属複合酸化物と電解液のリチウム伝導が阻害され、初期放電容量、正極抵抗が実施例 1 ～ 6 と比べるとやや劣った結果となった。

【0075】

比較例 1 は、タングステン酸リチウムが混合されていないため、正極抵抗が大幅に高く、高出力化の要求に対応することは困難である。

以上の結果より、本発明の正極材料を用いた非水系電解質二次電池は、初期放電容量が高く、正極抵抗も低いものとなり、優れた特性を有した電池となることが確認できる。

【産業上の利用可能性】

【0076】

本発明の非水系電解質二次電池は、常に高容量を要求される小型携帯電子機器（ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話端末など）の電源に好適であり、高出力が要求される電気自動車用電池にも好適である。

また、本発明の非水系電解質二次電池は、優れた安全性を有し、小型化、高出力化が可能であることから、搭載スペースに制約を受ける電気自動車用電源として好適である。

なお、本発明は、純粹に電気エネルギーで駆動する電気自動車用の電源のみならず、ガソリンエンジンやディーゼルエンジンなどの燃焼機関と併用するいわゆるハイブリッド車用の電源としても用いることができる。

10

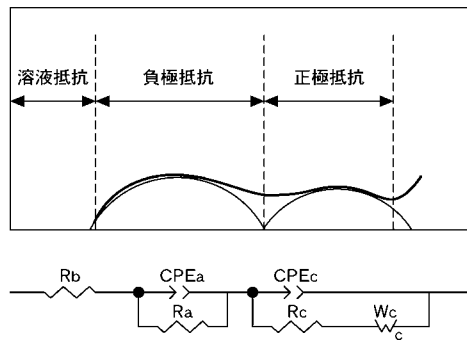
【符号の説明】

【0077】

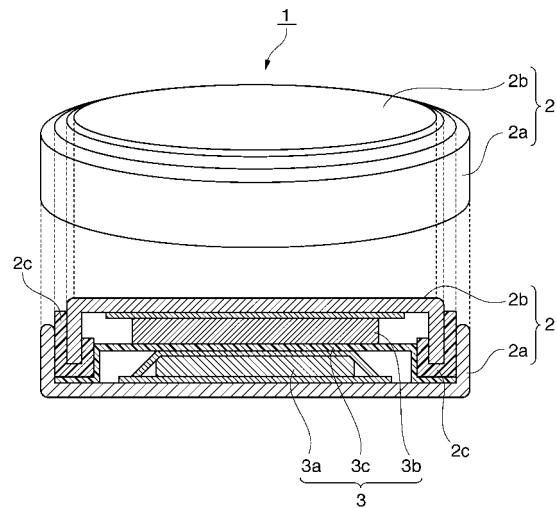
- 1 コイン型電池
- 2 ケース
- 2 a 正極缶
- 2 b 負極缶
- 2 c ガスケット
- 3 電極
- 3 a 正極
- 3 b 負極
- 3 c セパレータ

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 1 G 41/00 (2006.01) C 0 1 G 41/00 B

(72)発明者 林 徹太郎
愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 5 住友金属鉱山株式会社 電池研究所内

審査官 井上 能宏

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 0 7 9 4 6 4 (J P , A)
特許第 4 9 1 5 4 8 8 (J P , B 1)
特開 2 0 1 2 - 0 9 9 2 7 1 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 2 1 6 2 1 4 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 0 4 0 3 8 3 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 2 8 9 7 2 6 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 8 5 3 8 8 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 3 2 0 1 8 4 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 5 1 7 1 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 7 5 3 6 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 0 0 ~ 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 ~ 1 0 / 0 5 8 7
C 0 1 G 4 1 / 0 0 ~ 4 1 / 0 4
C 0 1 G 5 3 / 0 0 ~ 5 3 / 1 2