

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7211900号  
(P7211900)

(45)発行日 令和5年1月24日(2023.1.24)

(24)登録日 令和5年1月16日(2023.1.16)

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525	
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	C
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505	
H 0 1 M	4/58 (2010.01)	H 0 1 M	4/58	

請求項の数 4 (全16頁)

(21)出願番号	特願2019-106059(P2019-106059)	(73)特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22)出願日	令和1年6月6日(2019.6.6)	(73)特許権者	504147243 国立大学法人 岡山大学 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号
(65)公開番号	特開2020-202022(P2020-202022 A)	(74)代理人	100117606 弁理士 安部 誠
(43)公開日	令和2年12月17日(2020.12.17)	(74)代理人	100136423 弁理士 大井 道子
審査請求日	令和3年10月11日(2021.10.11)	(74)代理人	100130605 弁理士 天野 浩治
		(72)発明者	堀川 大介 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池の正極材料、およびこれを用いた二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

表層部に、Tiが固溶し、表面から500nmの深さでのTi濃度よりもTi濃度が高い層を有する正極活物質粒子と、

前記正極活物質粒子の表面上の少なくとも一部を被覆する、チタン含有化合物を含む被覆と、

を備え、

前記被覆のチタン含有化合物は、TiO<sub>2</sub>、Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>（ここで、nは3以上の整数である）、およびLiとTiとを含有する酸化物からなる群より少なくとも1種の化合物である、

二次電池の正極材料。

【請求項2】

前記Ti濃度が高い層の厚さが、0.5nm以上100nm以下である、請求項1に記載の二次電池の正極材料。

【請求項3】

前記被覆のチタン含有化合物に含まれるTiと、前記Ti濃度が高い層に含まれるTiの合計量が、前記正極活物質粒子に対して、0.01質量%以上15質量%以下である、請求項1または2に記載の二次電池の正極材料。

【請求項4】

正極と、負極と、電解質とを備え、

前記正極が、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池の正極材料を含む、二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池の正極材料に関する。本発明はまた、当該正極材料を用いた二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウム二次電池等の二次電池は、パソコン、携帯端末等のポータブル電源や、電気自動車（EV）、ハイブリッド自動車（HV）、プラグインハイブリッド自動車（PHEV）等の車両駆動用電源などに好適に用いられている。

10

【0003】

リチウム二次電池等の二次電池は、その普及に伴いさらなる高性能化が望まれている。一般的に、リチウム二次電池の正極には、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な正極活物質が用いられている。リチウム二次電池の性能を向上させるために、正極活物質粒子の表面をチタン含有化合物で被覆した正極材料を用いる技術が知られている（例えば、特許文献 1 および 2 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0004】

【文献】特開 2015 - 099646 号公報  
特開 2004 - 103566 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者等が鋭意検討した結果、従来技術の正極材料を用いた二次電池においては、低温での抵抗が大きく、低温出力特性が不十分であることを見出した。また、当該二次電池を高温下で繰り返し充放電した際の容量劣化が大きく、高温サイクル特性が不十分であることを見出した。さらに、当該二次電池は、高電圧で作動した際の抵抗増加が大きく、高電圧耐性が不十分であることを見出した。

30

【0006】

そこで本発明は、二次電池に、優れた低温出力特性、優れた高温サイクル特性、および優れた高電圧耐性を付与することができる、正極材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

ここに開示される二次電池の正極材料は、正極活物質粒子と、前記正極活物質粒子の表面に、チタン含有化合物を含む被覆と、を備える。前記正極活物質粒子の表層部には、表面から 500 nm の深さでの Ti 濃度よりも Ti 濃度が高い層が形成されている。前記被覆のチタン含有化合物は、 $TiO_2$ 、 $Ti_nO_{2n-1}$ （ここで、 $n$  は 3 以上の整数である）、および Li と Ti とを含有する酸化物からなる群より少なくとも 1 種の化合物である。

40

このような構成によれば、二次電池に、優れた低温出力特性、優れた高温サイクル特性、および優れた高電圧耐性を付与することができる、正極材料が提供される。

【0008】

ここに開示される二次電池の正極材料の好ましい一態様では、前記 Ti 濃度が高い層の厚さが、0.5 nm 以上 100 nm 以下である。

このような構成によれば、低温出力特性向上効果、高温サイクル特性向上効果、および高電圧耐性向上効果が特に高くなる。

ここに開示される二次電池の正極材料の好ましい一態様では、前記被覆のチタン含有化合物に含まれる Ti と、前記 Ti 濃度が高い層に含まれる Ti の合計量が、前記正極活物

50

質粒子に対して、0.01質量%以上15質量%以下である。

このような構成によれば、低温出力特性向上効果、高温サイクル特性向上効果、および高電圧耐性向上効果が特に高くなる。

【0009】

ここに開示される二次電池は、正極と、負極と、電解質とを備え、前記正極は、上記の正極材料を含む。

このような構成によれば、二次電池は、優れた低温出力特性、優れた高温サイクル特性、および優れた高電圧耐性を有する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の一実施形態に係る正極材料の一例の模式断面図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る正極材料を用いて構築されるリチウム二次電池の構成を模式的に示す断面図である。

【図3】本発明の一実施形態に係る正極材料を用いて構築されるリチウム二次電池の捲回電極体の構成を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明による実施の形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例えば、本発明を特徴付けない二次電池の正極材料の一般的な構成）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。以下の図面においては、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明している。また、各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は実際の寸法関係を反映するものではない。

【0012】

なお、本明細書において「二次電池」とは、繰り返し充放電可能な蓄電デバイス一般をいい、いわゆる蓄電池ならびに電気二重層キャパシタ等の蓄電素子を包含する用語である。

また、本明細書において「リチウム二次電池」とは、電荷担体としてリチウムイオンを利用し、正負極間におけるリチウムイオンに伴う電荷の移動により充放電が実現される二次電池をいう。

【0013】

本実施形態に係る二次電池の正極材料は、正極活物質粒子と、当該正極活物質粒子の表面に、チタン含有化合物を含む被覆と、を備える。当該正極活物質粒子の表層部には、表面から500nmの深さでのTi濃度よりもTi濃度が高い層が形成されている。

【0014】

本実施形態に係る正極材料に含まれる正極活物質としては、二次電池（特にリチウム二次電池）に用いられる公知の正極活物質を用いてよい。具体的に例えば、リチウム複合酸化物、リチウム遷移金属リン酸化合物等を用いることができる。正極活物質の結晶構造は、特に限定されず、層状構造、スピネル構造、オリビン構造等であってよい。

【0015】

リチウム複合酸化物としては、遷移金属元素として、Ni、Co、Mnのうちの少なくとも1種を含むリチウム遷移金属複合酸化物が好ましく、その具体例としては、リチウムニッケル系複合酸化物、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、リチウムニッケルコバルトアルミニウム系複合酸化物、リチウム鉄ニッケルマンガン系複合酸化物等が挙げられる。

初期抵抗が小さいことから、リチウム複合酸化物は、層状構造を有することが好ましく、層状構造のリチウムニッケルコバルトマンガン系複合酸化物であることがより好ましい。

【0016】

なお、本明細書において「リチウムニッケルコバルトマンガン系複合酸化物」とは、L

10

20

30

40

50

i、Ni、Co、Mn、Oを構成元素とする酸化物の他に、それら以外の1種または2種以上の添加的な元素を含んだ酸化物をも包含する用語である。かかる添加的な元素の例としては、Mg、Ca、Al、Ti、V、Cr、Si、Y、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Na、Fe、Zn、Sn等の遷移金属元素や典型金属元素等が挙げられる。また、添加的な元素は、B、C、Si、P等の半金属元素や、S、F、Cl、Br、I等の非金属元素であってもよい。このことは、上記したリチウムニッケル系複合酸化物、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、リチウムニッケルマンガン系複合酸化物、リチウムニッケルコバルトアルミニウム系複合酸化物、リチウム鉄ニッケルマンガン系複合酸化物等についても同様である。

#### 【0017】

リチウムニッケルコバルトマンガン系複合酸化物としては、下式(I)で表される組成を有するものが好ましい。



式(I)中、x、y、z、およびMは、 $0 < x < 0.7$ 、 $0.1 < y < 0.9$ 、 $0.1 < z < 0.4$ 、 $0 < Q < 0.5$ を満たす。Mは、Zr、Mo、W、Mg、Ca、Na、Fe、Cr、Zn、Si、Sn、およびAlからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。Qは、F、ClおよびBrからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。エネルギー密度および熱安定性の観点から、yおよびzはそれぞれ、 $0.3 < y < 0.5$ 、 $0.2 < z < 0.4$ を満たすことが好ましい。

#### 【0018】

リチウム遷移金属リン酸化合物としては、例えば、リン酸鉄リチウム(LiFePO<sub>4</sub>)、リン酸マンガンリチウム(LiMnPO<sub>4</sub>)、リン酸マンガン鉄リチウム等が挙げられる。

#### 【0019】

正極活物質粒子の形状は、特に限定されず、球状、板状、針状、不定形状等であってもよい。また、正極活物質粒子は、一次粒子が凝集した二次粒子の形態であってもよく、中空粒子の形態であってもよい。

正極活物質粒子の平均粒子径(D<sub>50</sub>)は、特に制限はないが、例えば、1 μm以上20 μm以下であり、好ましくは1.5 μm以上15 μm以下であり、より好ましくは3 μm以上15 μm以下である。

なお、正極活物質粒子の平均粒子径(D<sub>50</sub>)は、例えば、レーザー回折散乱法等により求めることができる。

#### 【0020】

正極活物質粒子の表層部には、表面から500 nmの深さでのTi濃度よりもTi濃度が高い層(以下、「Ti濃縮層」ともいう)が形成されている。通常、Ti濃縮層は、正極活物質粒子(特に一次粒子)の全面に形成されるが(すなわち、正極活物質粒子の表層のすべてがTi濃縮層であるが)、正極活物質粒子の表層部の一部に形成されていてもよい。表面から500 nmの深さのTi濃度を基準にしていることから、Ti濃縮層の厚みは、500 nm未満である。低温出力特性向上効果、高温サイクル特性向上効果、および高電圧耐性向上効果がより高くなることから、Ti濃縮層の厚みは、0.3 nm以上150 nm以下が好ましく、0.5 nm以上100 nm以下がより好ましい。

なお、Ti濃縮層の厚みは、例えば、正極材料の断面を電子顕微鏡で観察することにより、求めることができる。

#### 【0021】

本実施形態においては、被覆に含まれるチタン含有化合物は、TiO<sub>2</sub>、Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>(ここで、nは3以上の整数である)、およびLiとTiとを含有する酸化物からなる群より少なくとも1種の化合物である。

#### 【0022】

Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>のnは、3以上の整数である限り特に制限はないが、好ましくは3以上9以下の整数であり、より好ましくは3以上5以下の整数である。すなわち、Ti<sub>n</sub>O<sub>2n</sub>

10

20

30

40

50

$n - 1$ は、より好ましくは $Ti_3O_5$ 、 $Ti_4O_7$ 、および $Ti_5O_9$ である。

$Li$ と $Ti$ とを含有する酸化物（すなわち、リチウムチタン複合酸化物、あるいはチタン酸リチウム）の $Ti$ に対する $Li$ の原子数比（ $Li/Ti$ ）としては、特に限定されないが、 $0.1$ 以上 $3$ 以下が好ましい。

なお、種々の $Li$ と $Ti$ との原子数比を有するリチウムチタン複合酸化物（あるいはチタン酸リチウム）の合成法が公知である。また、チタン酸化物、リチウム酸化物、およびリチウムチタン複合酸化物からなる群より選ばれる少なくとも $2$ 種を所定の混合比でメカノケミカル処理して複合化することにより、 $Li$ と $Ti$ との原子数比を調整することができる。

低温出力特性向上効果、高温サイクル特性向上効果、および高電圧耐性向上効果がより高くなることから、被覆は、チタン含有化合物として、 $Li$ と $Ti$ とを含有する酸化物と、 $TiO_2$ および $Ti_nO_{2n-1}$ の少なくとも一方とを含有することが好ましい。

#### 【0023】

被覆の厚みは、特に限定は無く、例えば、 $0.1\text{ nm}$ 以上 $100\text{ nm}$ 以下である。被覆の厚みは、例えば、正極材料の断面を電子顕微鏡で観察することにより求めることができる。

#### 【0024】

本実施形態においては、被覆のチタン含有化合物に含まれる $Ti$ 量および $Ti$ 濃縮層に含まれる $Ti$ 量については特に制限がない。低温出力特性向上効果、高温サイクル特性向上効果、および高電圧耐性向上効果がより高くなることから、被覆のチタン含有化合物に含まれる $Ti$ と、 $Ti$ 濃縮層に含まれる $Ti$ の合計量が、正極活物質粒子に対して、 $0.001$ 質量%以上 $25$ 質量%以下であることが好ましく、 $0.01$ 質量%以上 $15$ 質量%以下であることが好ましい。

なお、被覆のチタン含有化合物に含まれる $Ti$ と、 $Ti$ 濃縮層に含まれる $Ti$ の合計量は、例えば、エネルギー分散型X線分光法（TEM-EDX）により、求めることができる。

#### 【0025】

本実施形態に係る正極材料の一例を、図1に示す。図1は、当該例に係る正極材料10の模式断面図である。図示されるように、正極活物質粒子12は、表層部に $Ti$ 濃縮層12aを有している。また、正極活物質粒子12の表面上には、チタン含有化合物を含む被覆14が点在している。したがって、被覆14が、正極活物質粒子12の表面を部分的に被覆している。

#### 【0026】

図示例では、正極活物質粒子12の表面に被覆14が、島状に存在している（すなわち、点在している）が、被覆14が正極活物質粒子12の表面を覆う形態には特に制限はない。被覆14は一つの層を形成して、正極活物質粒子12の表面を完全に被覆していてもよい。しかしながら、電池特性の観点から、被覆14は、正極活物質粒子12の表面に点在して、正極活物質粒子12を部分的に被覆していることが好ましい。

#### 【0027】

以上のように、正極活物質粒子の表層部に $Ti$ 濃縮層が形成されており、正極活物質粒子の表面に、チタン含有化合物の被覆が形成されていることにより、二次電池の、低温出力特性、高温サイクル特性、および高電圧耐性を向上させることができる。これは、次の理由によるものと推測される。

#### 【0028】

二次電池の低温作動時においては、非水電解液または固体電解質での $Li$ キャリア移動度が低下して、正極活物質表面への $Li$ キャリアの到達が遅くなり、その結果、低温出力が低下する。しかしながら、本実施形態では、正極活物質粒子の $Ti$ 濃縮層および被覆の両方と近接する、非水電解液または固体電解質の領域において、 $Li$ キャリア濃度が特異的に増加する。この $Li$ キャリア濃度が高い領域がバッファとして作用し、活物質表面での $Li$ の欠乏を抑制することができ、その結果、低温出力の低下を抑制することができる

10

20

30

40

50

。また、本来、正極活物質中に固溶するTiは、電池反応過程の酸化還元反応にはほとんど寄与しないため、抵抗層として振る舞う。しかしながら、被覆によってTi濃縮層のレドックス活性が向上し、電池反応に寄与するようになり、抵抗を低減することができる。

また上記Liキャリア濃度が高い領域では、負電荷を帯びた酸素イオンおよび溶存酸素が同時に濃縮される。その結果、正極活物質表面での見かけの酸素分圧または酸素濃度が高まり、正極活物質からの酸素の放出が抑制され、その結果、高温サイクル特性が向上する。

加えて、二次電池を高電圧（例えば4.5V以上）で作動させた場合、正極活物質の結晶構造が崩壊して、高抵抗化が進む。しかしながら、本実施形態に係る正極材料を用いた二次電池を高電圧で作動させた後、その結晶性を透過型電子顕微鏡で確認すると、結晶構造がほとんど維持されていることが確認された。したがって、本実施形態に係る正極材料では、Ti濃縮層および被覆によって正極活物質の結晶構造の崩壊が抑制され、高抵抗化が抑制される。また、本来、正極活物質からのTiの溶出によって、耐久性が低下するが、本実施形態においては、Ti濃縮層からのTiの溶出も抑制される。その結果、高電圧耐性が向上する。

#### 【0029】

本実施形態に係る正極材料は、例えば、次のようにして製造することができる。

まず、正極活物質粒子と、焼成によりチタン酸化物に変換される化合物（例、チタニウムアルコキシド）とを混合し、焼成する。これにより、正極活物質粒子にTi濃縮層を形成する。

次いで、被覆の構成材料を、メカノケミカル処理、バレルスパッタ処理等によって、上記正極活物質粒子の表面に付着させることにより、作製することができる。

#### 【0030】

本実施形態に係る正極材料は、二次電池用であり、公知方法に従って、本実施形態に係る正極材料を用いて二次電池を構築することができる。二次電池は、好適には、リチウム二次電池である。そこで、以下、本実施形態に係る正極材料を含む正極を備えるリチウム二次電池の具体的な構成例を、図面を参照しながら説明する。なお、当該リチウム二次電池は、以下説明する例に限定されない。

#### 【0031】

図2に示すリチウム二次電池100は、扁平形状の捲回電極体20と非水電解液（図示せず）とが扁平な角形の電池ケース（即ち外装容器）30に收容されることにより構築される密閉型電池である。電池ケース30には、外部接続用の正極端子42および負極端子44と、電池ケース30の内圧が所定レベル以上に上昇した場合に該内圧を開放するように設定された薄肉の安全弁36とが設けられている。正負極端子42, 44はそれぞれ正負極集電板42a, 44aと電気的に接続されている。電池ケース30の材質には、例えば、アルミニウム等の軽量で熱伝導性の良い金属材料が用いられる。

#### 【0032】

捲回電極体20は、図2および図3に示すように、長尺状の正極集電体52の片面または両面（ここでは両面）に長手方向に沿って正極活物質層54が形成された正極シート50と、長尺状の負極集電体62の片面または両面（ここでは両面）に長手方向に沿って負極活物質層64が形成された負極シート60とが、2枚の長尺状のセパレータシート70を介して重ね合わされて長手方向に捲回されている。なお、捲回電極体20の捲回軸方向（上記長手方向に直交するシート幅方向をいう。）の両端から外方にはみ出すように形成された正極活物質層非形成部分52a（即ち、正極活物質層54が形成されずに正極集電体52が露出した部分）と負極活物質層非形成部分62a（即ち、負極活物質層64が形成されずに負極集電体62が露出した部分）には、それぞれ正極集電板42aおよび負極集電板44aが接合されている。

#### 【0033】

正極シート50を構成する正極集電体52としては、例えばアルミニウム箔等が挙げられる。正極活物質層54は、正極活物質を含む材料である上述の本実施形態に係る正極材

10

20

30

40

50

料を含む。また正極活物質層54は、導電材、バインダ等をさらに含み得る。導電材としては、例えばアセチレンブラック（AB）等のカーボンブラックやその他（グラファイト等）の炭素材料を好適に使用し得る。バインダとしては、例えばポリフッ化ビニリデン（PVDF）等を使用し得る。

#### 【0034】

負極シート60を構成する負極集電体62としては、例えば銅箔等が挙げられる。負極活物質層64は、負極活物質を含む。負極活物質としては、例えば黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン等の炭素材料を使用し得る。負極活物質層64は、バインダ、増粘剤等をさらに含み得る。バインダとしては、例えばスチレンブタジエンラバー（SBR）等を使用し得る。増粘剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース（CMC）等を使用し得る。

10

#### 【0035】

セパレータ70としては、従来からリチウム二次電池に用いられるものと同様の各種多孔質シートを用いることができ、その例としては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等の樹脂から成る多孔質樹脂シートが挙げられる。かかる多孔質樹脂シートは、単層構造であってもよく、二層以上の複層構造（例えば、PE層の両面にPP層が積層された三層構造）であってもよい。セパレータ70は、耐熱層（HRL）を備えていてもよい。

#### 【0036】

非水電解液は従来のリチウム二次電池と同様のものを使用可能であり、典型的には有機溶媒（非水溶媒）中に、支持塩を含有させたものを用いることができる。非水溶媒としては、カーボネート類、エステル類、エーテル類等の非プロトン性溶媒を用いることができる。なかでも、カーボネート類、例えば、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等を好適に採用し得る。或いは、モノフルオロエチレンカーボネート（MFE）、ジフルオロエチレンカーボネート（DFEC）、モノフルオロメチルジフルオロメチルカーボネート（F-DMC）、トリフルオロジメチルカーボネート（TFDMC）のようなフッ素化カーボネート等のフッ素系溶媒を好ましく用いることができる。このような非水溶媒は、1種を単独で、あるいは2種以上を適宜組み合わせることで用いることができる。支持塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、リチウムビス（フルオロスルホン）イミド（ $\text{LiFSI}$ ）等のリチウム塩を好適に用いることができる。支持塩の濃度は、 $0.7\text{ mol/L}$ 以上 $1.3\text{ mol/L}$ 以下が好ましい。

20

なお、上記非水電解液は、本発明の効果を著しく損なわない限りにおいて、上述した非水溶媒および支持塩以外の成分、例えば、ガス発生剤、被膜形成剤、分散剤、増粘剤等の各種添加剤を含み得る。

30

#### 【0037】

リチウム二次電池100は、各種用途に利用可能である。好適な用途としては、プラグインハイブリッド自動車（PHV）、ハイブリッド自動車（HV）、電気自動車（EV）等の車両に搭載される駆動用電源が挙げられる。リチウム二次電池100は、複数個が電氣的に接続された組電池の形態で使用することもできる。

40

#### 【0038】

以上、例として扁平形状の捲回電極体を備える角型のリチウム二次電池について説明した。しかしながら、本実施形態に係る正極材料は、公知方法に従い、他の種類のリチウム二次電池にも使用可能である。例えば、本実施形態に係る正極材料を用いて、積層型電極体を備えるリチウム二次電池を構築することもできる。また、本実施形態に係る正極材料を用いて、円筒型リチウム二次電池、ラミネート型リチウム二次電池等を構築することもできる。

また、非水電解液に代えて固体電解質を用い、公知方法に従って、本実施形態に係る正極材料を用いて、全固体リチウム二次電池を構築することもできる。

また、公知方法に従い、本実施形態に係る正極材料を用いて、リチウム二次電池以外の

50

二次電池を構築することができる。

【0039】

以下、本発明に関する実施例を説明するが、本発明をかかると実施例に示すものに限定することを意図したものではない。

【0040】

〔実施例1〕

<正極材料の作製>

まず、正極活物質粒子として層状構造を有する  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粒子を、常法に従い作製した。

具体的には、Ni、Co、およびMnの硫酸塩をそれぞれ、NiとCoとMnのモル比が1:1:1になるように水に溶解させた。そこへNaOHを添加して中和することにより、正極活物質の前駆体である、Ni、Co、およびMnを含む複合水酸化物を析出させた。得られた複合水酸化物と炭酸リチウムとを、これらのモル比が1:1となるように混合した。混合物を800℃で15時間焼成して、層状構造を有する  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粒子を得た。レーザー回折散乱法により、この  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粒子の平均粒子径(D50)を測定したところ、10μmであった。

次に、層状構造を有する  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粒子を、チタンアルコキシド水溶液と混合し、乾燥した後、550℃で焼成した(処理1)。このとき、チタンアルコキシドの使用量は、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粒子に対するTiの量が、1質量%となるようにした。

得られた粒子を、TiO<sub>2</sub>粉末と共にメカノケミカル装置に投入し、6000rpmで30分間、メカノケミカル処理した(処理2)。TiO<sub>2</sub>粉末の使用量は、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粒子に対するTiの量が、1質量%となるようにした。

このようにして、正極活物質粒子の表層部にTi濃縮層が設けられ、かつ表面に被覆が設けられた正極材料を得た。

【0041】

<評価用リチウム二次電池の作製>

上記作製した正極材料と、導電材としてのアセチレンブラック(AB)と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを、正極材料:AB:PVDF=80:8:2の質量比でN-メチルピロリドン(NMP)中でプラネタリミキサを用いて混合し、固形分濃度56質量%の正極活物質層形成用スラリーを調製した。このスラリーを、ダイコータを用いてアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥した後、プレスすることにより正極シートを作製した。

また、負極活物質としての天然黒鉛(C)と、バインダとしてのスチレンブタジエンラバー(SBR)と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルローズ(CMC)とを、C:SBR:CMC=98:1:1の質量比でイオン交換水中で混合して、負極活物質層形成用スラリーを調製した。このスラリーを、銅箔の両面に塗布し、乾燥した後、プレスすることにより負極シートを作製した。

また、2枚のセパレータシート(多孔性ポリオレフィンシート)を用意した。

作製した正極シートと負極シートと用意した2枚のセパレータシートとを重ね合わせ、捲回して捲回電極体を作製した。作製した捲回電極体の正極シートと負極シートにそれぞれ電極端子を溶接により取り付け、これを、注液口を有する電池ケースに収容した。

続いて、電池ケースの注液口から非水電解液を注入し、当該注液口を気密に封止した。なお、非水電解液には、エチレンカーボネート(EC)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1:1:1の体積比で含む混合溶媒に、支持塩としてのLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/Lの濃度で溶解させたものを用いた。

以上のようにして、実施例1の評価用リチウム二次電池を得た。

【0042】

〔比較例1〕

実施例1で作製した層状構造を有する  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粒子をそ

のまま正極材料として用いた以外は、実施例 1 と同様にして、評価用リチウム二次電池を作製した。

【 0 0 4 3 】

〔 比較例 2 ~ 1 3 〕

処理 1 を行わず、処理 2 として  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粒子を、表 1 に記載のチタン酸化物またはリチウムチタン複合酸化物とメカノケミカル処理した以外は、実施例 1 と同様にして、被覆のみを有する正極材料を得た。次いで、この正極材料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、評価用リチウム二次電池を作製した。

【 0 0 4 4 】

〔 比較例 1 4 〕

処理 2 を行わず、処理 1 のみを行った以外は、実施例 1 と同様にして、Ti 濃縮層のみを有する正極材料を得た。次いで、この正極材料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、評価用リチウム二次電池を作製した。

【 0 0 4 5 】

〔 比較例 1 5 〕

Ni、Co、および Mn の硫酸塩をそれぞれ、Ni と Co と Mn のモル比が 1 : 1 : 1 になるように水に溶解させた。さらに硫酸チタンを添加して溶解させた。このとき、硫酸チタンの添加量は、正極活物質に対する Ti の量が 2 質量% となるようにした。そこへ NaOH を添加して中和することにより、正極活物質の前駆体である、Ni、Co、Mn、および Ti を含む複合水酸化物を析出させた。得られた複合水酸化物と炭酸リチウムとを、これらのモル比が 1 : 1 となるように混合した。混合物を 800 で 15 時間焼成して、Ti が粒子全体に均一に固溶した  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粒子を得た。

この粒子をそのまま正極材料として用いた以外は、実施例 1 と同様にして、評価用リチウム二次電池を作製した。

【 0 0 4 6 】

〔 実施例 2 ~ 1 3 〕

処理 2 において表 1 に記載のチタン酸化物および / またはリチウムチタン複合酸化物を用いた以外は実施例 1 と同様にして、正極材料を作製した。次いで、この正極材料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、評価用リチウム二次電池を作製した。

なお、実施例 1 3 では、チタン酸化物およびリチウムチタン複合酸化物を併用した。

【 0 0 4 7 】

〔 実施例 1 4 ~ 2 2 〕

処理 1 において、チタンアルコキシドの使用量を変化させ、処理 2 において、 $\text{Ti}_3\text{O}_5$  を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、評価用リチウム二次電池を作製した。

【 0 0 4 8 】

〔 実施例 2 3 ~ 3 0 〕

処理 1 において、チタンアルコキシドの使用量を変化させ、処理 2 において、 $\text{Ti}_3\text{O}_5$  を用い、かつその使用量を変化させた以外は、実施例 1 と同様にして、評価用リチウム二次電池を作製した。

【 0 0 4 9 】

< 正極材料の分析 >

各実施例および各比較例で作製した正極材料の断面を STEM で観察した。その結果、比較例 2 ~ 1 3 では、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粒子の表面に被覆が形成されていることが確認できた。比較例 1 4 では、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粒子の表層部に Ti 濃縮層が形成されていることが確認できた、比較例 1 5 では、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粒子の粒子全体に Ti が同じ濃度で存在していることが確認できた。実施例 1 ~ 1 3 では、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粒子の表層部に Ti 濃縮層が形成され、表面に被覆が形成されていることが確認できた。

また、Ti 濃縮層が形成されているものについては、その厚さを求め、さらに、各実施例および各比較例で作製した正極材料について、TEM-EDX 法により、被覆のチタン

10

20

30

40

50

含有化合物に含まれるTiと、Ti濃縮層に含まれるTiの合計量の正極活物質に対する割合(質量%)を求めた。結果を表1および2に示す。

【0050】

<活性化および初期容量測定>

上記作製した各評価用リチウム二次電池を25℃の環境下に置いた。活性化(初回充電)は、定電流-定電圧方式とし、各評価用リチウム二次電池を1/3Cの電流値で4.2Vまで定電流充電を行った後、電流値が1/50Cになるまで定電圧充電を行い、満充電状態にした。その後、各評価用リチウム二次電池を1/3Cの電流値で3.0Vまで定電流放電した。そして、このときの放電容量を測定して初期容量を求めた。

【0051】

<低温抵抗測定>

活性化した各評価用リチウム二次電池を、3.70Vの電圧(開放電圧)に調製した後、-25℃の環境下に置いた。この各評価用リチウム二次電池に対し、20Cの電流値で8秒間の放電を行った。このときの電圧降下量Vを取得し、電流値とVを用いて電池抵抗を算出した。比較例1の正極を用いた評価用リチウム二次電池の抵抗を1.00とした場合の、他の比較例および実施例の正極を用いた評価用リチウム二次電池の抵抗の比を求めた。結果を表1および2に示す。

【0052】

<高温サイクル特性評価>

活性化した各評価用リチウム二次電池を60℃の環境下に置き、10Cで4.2Vまで定電流充電および10Cで3.3Vまで定電流放電を1サイクルとする充放電を200サイクル繰り返した。500サイクル目の放電容量を、初期容量と同様の方法で求めた。高温サイクル特性の指標として、(充放電500サイクル目の放電容量/初期容量)×100より、容量維持率(%)を求めた。結果を表1および2に示す。

【0053】

<高電圧作動評価>

活性化した各評価用リチウム二次電池を、25℃の環境下に置き、1/3Cで4.6Vまで定電流充電および1/3Cで3Vまで定電流放電を1サイクルとする充放電を10サイクル繰り返した。10サイクル目の電池抵抗を、上記と同じ方法で測定した。比較例1の正極を用いた評価用リチウム二次電池の抵抗を1.00とした場合の、他の比較例および実施例の正極を用いた評価用リチウム二次電池の抵抗の比を求めた。結果を表1および2に示す。

【0054】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1

	被覆の組成	Ti濃縮層の厚み (nm)	正極活物質 に対する 合計Ti量 (質量%)	低温 抵抗比	容量 維持率 (%)	高電圧 作動後 抵抗比
比較例1	なし	なし	0	1.00	40	1.00
比較例2	TiO2	なし	1	0.95	50	1.14
比較例3	Ti3O5	なし	1	0.94	51	1.13
比較例4	Ti4O7	なし	1	0.96	52	1.15
比較例5	Ti5O9	なし	1	0.97	52	1.16
比較例6	LTO(Li/Ti=0.1)	なし	1	0.92	50	1.10
比較例7	LTO(Li/Ti=0.8)	なし	1	0.95	50	1.14
比較例8	LTO(Li/Ti=0.9)	なし	1	0.95	53	1.14
比較例9	LTO(Li/Ti=1)	なし	1	0.98	55	1.18
比較例10	LTO(Li/Ti=2)	なし	1	0.96	54	1.15
比較例11	LTO(Li/Ti=2.5)	なし	1	0.94	56	1.13
比較例12	LTO(Li/Ti=2.6)	なし	1	0.93	53	1.12
比較例13	LTO(Li/Ti=3)	なし	1	0.96	57	1.15
比較例14	なし	2	1	0.89	63	1.07
比較例15	TiO2	(均一にTi含有)	2	0.90	64	1.08
実施例1	TiO2	2	2	0.61	92	0.73
実施例2	Ti3O5	2	2	0.63	91	0.76
実施例3	Ti4O7	2	2	0.65	90	0.78
実施例4	Ti5O9	2	2	0.63	89	0.76
実施例5	LTO(Li/Ti=0.1)	2	2	0.63	91	0.76
実施例6	LTO(Li/Ti=0.8)	2	2	0.62	93	0.74
実施例7	LTO(Li/Ti=0.9)	2	2	0.65	92	0.77
実施例8	LTO(Li/Ti=1)	2	2	0.63	91	0.76
実施例9	LTO(Li/Ti=2)	2	2	0.62	94	0.74
実施例10	LTO(Li/Ti=2.5)	2	2	0.61	93	0.73
実施例11	LTO(Li/Ti=2.6)	2	2	0.63	91	0.76
実施例12	LTO(Li/Ti=3)	2	2	0.64	93	0.77
実施例13	TiO2/LTO(Li/Ti=1)	2	2	0.59	95	0.71

\*「LTO」は、リチウムチタン複合酸化物を表し、Li/Ti比は原子数比である。

【 0 0 5 5 】

【表 2】

表2

	被覆の組成	Ti濃縮層の厚み (nm)	正極活物質 に対する 合計Ti量 (質量%)	低温 抵抗比	容量 維持率 (%)	高電圧 作動後 抵抗比
実施例14	Ti3O5	0.4	0.1	0.71	85	0.83
実施例15	Ti3O5	0.5	0.1	0.63	94	0.76
実施例16	Ti3O5	1	0.5	0.64	91	0.77
実施例17	Ti3O5	5	1	0.62	93	0.74
実施例18	Ti3O5	10	2	0.61	94	0.75
実施例19	Ti3O5	30	3	0.66	94	0.73
実施例20	Ti3O5	50	5	0.62	91	0.75
実施例21	Ti3O5	100	10	0.66	92	0.74
実施例22	Ti3O5	110	13	0.73	86	0.84
実施例23	Ti3O5	0.5	0.005	0.72	86	0.83
実施例24	Ti3O5	0.5	0.01	0.64	91	0.74
実施例25	Ti3O5	0.5	0.1	0.63	92	0.73
実施例26	Ti3O5	0.5	1	0.61	94	0.75
実施例27	Ti3O5	0.5	5	0.64	90	0.72
実施例28	Ti3O5	0.5	10	0.62	93	0.76
実施例29	Ti3O5	0.5	15	0.66	93	0.73
実施例30	Ti3O5	0.5	20	0.73	87	0.85

【 0 0 5 6 】

表 1 および 2 の結果より、正極活物質粒子の表層部に Ti 濃縮層が設けられ、かつ表面に被覆が設けられた正極材料によれば、優れた低温出力特性、優れた高温サイクル特性、および優れた高電圧耐性を有するリチウム二次電池が得られることがわかる。

また、実施例 2 および実施例 14 ~ 22 の結果より、Ti 濃縮層の厚さが、0.5 nm 以上 100 nm 以下である場合に、低温出力特性向上効果、高温サイクル特性向上効果、および高電圧耐性向上効果が特に高いことがわかる。

また、実施例 2 および実施例 23 ~ 30 の結果より、被覆のチタン含有化合物に含まれる Ti と、Ti 濃縮層に含まれる Ti の合計量が、正極活物質粒子に対して、0.01 質量% 以上 15 質量% 以下である場合に、低温出力特性向上効果、高温サイクル特性向上効果、および高電圧耐性向上効果が特に高いことがわかる。

【0057】

〔比較例 16 ~ 21〕

表 3 に示す正極活物質を正極材料としてそのまま用いた以外は、実施例 1 と同様にして、評価用リチウム二次電池を作製した。

〔実施例 31 ~ 36〕

表 3 に示す正極活物質を用いた以外は、実施例 16 と同様にして、正極活物質粒子の表層部に Ti 濃縮層が設けられ、かつ表面に被覆が設けられた正極材料を作製した。この正極材料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、評価用リチウム二次電池を作製した。

< 特性評価 >

比較例 16 ~ 21 および実施例 31 ~ 36 で用いた正極材料の分析を上記と同様にして行った。さらに、比較例 16 ~ 21 および実施例 31 ~ 36 の評価用リチウム二次電池に対し、上記と同様にして、活性化、初期容量測定、低温抵抗測定、高電圧作動評価を行った。

低温抵抗測定および高電圧作動評価については、同じ組成の活物質を用いた試験例において、比較例の抵抗値を 1 とした場合の、実施例の抵抗値の比を求めた。評価結果を表 3 に示す。

【0058】

10

20

30

40

50

## 【表 3】

表3

	正極活物質組成	被覆の組成	Ti濃縮層の厚み (nm)	正極活物質 に対する 合計Ti量 (質量%)	低温 抵抗比	容量 維持率 (%)	高電圧 作動後 抵抗比
比較例16	LiCoO <sub>2</sub>	なし	なし	0	1	41	1
実施例31	LiCoO <sub>2</sub>	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	1	0.5	0.64	93	0.74
比較例17	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	なし	なし	0	1	42	1
実施例32	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	1	0.5	0.63	92	0.73
比較例18	LiNiO <sub>2</sub>	なし	なし	0	1	45	1
実施例33	LiNiO <sub>2</sub>	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	1	0.5	0.65	93	0.75
比較例19	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	なし	なし	0	1	43	1
実施例34	LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	1	0.5	0.62	95	0.76
比較例20	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	なし	なし	0	1	45	1
実施例35	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	1	0.5	0.63	92	0.74
比較例21	LiFePO <sub>4</sub>	なし	なし	0	1	42	1
実施例36	LiFePO <sub>4</sub>	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	1	0.5	0.65	92	0.72

10

20

30

40

## 【0059】

表3の結果より、比較例16～21および実施例31～36をそれぞれ比較することにより、正極活物質の組成および結晶構造によらず、低温出力特性向上効果、高温サイクル特性向上効果、および高電圧耐性向上効果が得られていることがわかる。

## 【0060】

以上のことから、本実施形態に係る二次電池の正極材料によれば、二次電池に、優れた低温出力特性、優れた高温サイクル特性、および優れた高電圧耐性を付与することができることがわかる。

## 【0061】

50

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

【符号の説明】

【 0 0 6 2 】

1 0	正極材料	
1 2	正極活物質粒子	
1 2 a	T i 濃縮層	
1 4	被覆	
2 0	捲回電極体	10
3 0	電池ケース	
3 6	安全弁	
4 2	正極端子	
4 2 a	正極集電板	
4 4	負極端子	
4 4 a	負極集電板	
5 0	正極シート（正極）	
5 2	正極集電体	
5 2 a	正極活物質層非形成部分	
5 4	正極活物質層	20
6 0	負極シート（負極）	
6 2	負極集電体	
6 2 a	負極活物質層非形成部分	
6 4	負極活物質層	
7 0	セパレータシート（セパレータ）	
1 0 0	リチウム二次電池	

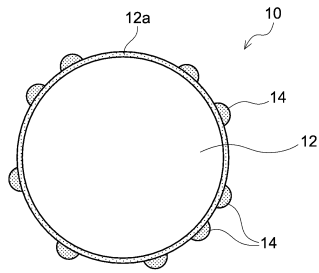
30

40

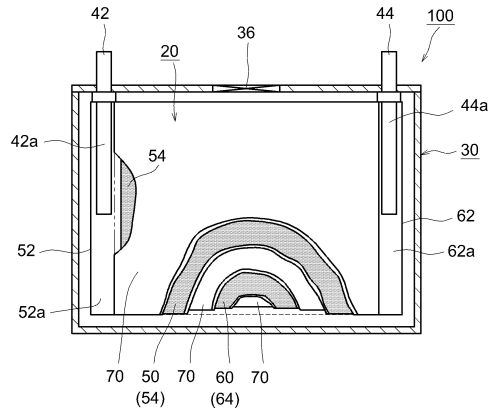
50

【 図面 】

【 図 1 】

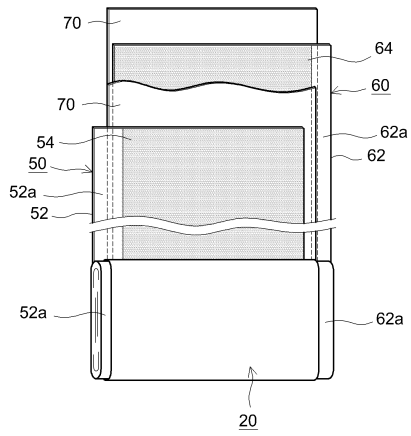


【 図 2 】



10

【 図 3 】



20

30

40

50

---

フロントページの続き

(72)発明者 山本 雄治

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 寺西 貴志

岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 国立大学法人岡山大学内

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 国際公開第2009/057722(WO, A1)

特開2015-099646(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M 4/36

H01M 4/525

H01M 4/505

H01M 4/58