

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-10841

(P2017-10841A)

(43) 公開日 平成29年1月12日(2017.1.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M 4/505	5 H O 5 0
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/525	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2015-126713 (P2015-126713)	(71) 出願人	000183303
(22) 出願日	平成27年6月24日 (2015. 6. 24)		住友金属鉱山株式会社
			東京都港区新橋5丁目11番3号
		(74) 代理人	100123869
			弁理士 押田 良隆
		(72) 発明者	松本 哲
			千葉県市川市中国分3-18-5 住友金
			属鉱山株式会社 市川研究所内
		Fターム(参考)	5H050 AA02 AA08 AA12 AA19 BA16
			BA17 CA08 CA09 CB07 CB08
			CB09 CB12 FA17 GA02 GA10
			GA14 GA27 HA01 HA02 HA05
			HA07 HA10 HA13 HA14

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

(57) 【要約】

【課題】 電池の正極活物質に用いた場合に、高容量と高い初期充放電効率が得られるとともに、高出力化する際に求められる低い正極抵抗が得られる非水系電解質二次電池用正極活物質とその工業的な製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式： $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{W}_t\text{O}_{2+\alpha}$ ($0.1 \leq u < 0.3$ 、 $0.03 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.4 \leq z < 0.6$ 、 $0 < x+y$ 、 $0.001 \leq t \leq 0.03$ 、 $x+y+z+u=1$ 、 $0 \leq \alpha < 0.3$) で表され、一次粒子が凝集した二次粒子で構成されたリチウム過剰系金属複合酸化物粒子からなる正極活物質で、その比表面積が $4.0 \sim 12.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、リートベルト解析で算定した Li 以外の金属元素を M および M' とした LiMO_2 の c 軸の格子定数が $1.425 \sim 1.430 \text{ nm}$ 、 $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ の c 軸の格子定数が $0.504 \sim 0.507 \text{ nm}$ である非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式： $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{W}_t\text{O}_{2+\alpha}$ ($0.1 \leq u < 0.3$ 、 $0.03 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.4 \leq z < 0.6$ 、 $0 < x+y$ 、 $0.001 \leq t \leq 0.03$ 、 $x+y+z+u=1$ 、 $0 \leq \alpha < 0.3$) で表され、一次粒子および一次粒子が凝集した二次粒子で構成されたりチウム過剰系金属複合酸化物粒子からなる非水系電解質二次電池用正極活物質であって、

前記正極活物質の比表面積が $4.0 \sim 12.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、

リートベルト解析によって算定される Li 以外の金属元素を M および M' とした LiMO_2 の c 軸の格子定数が $1.425 \sim 1.430 \text{ nm}$ 、

$\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ の c 軸の格子定数が $0.504 \sim 0.507 \text{ nm}$ であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

10

【請求項 2】

前記一次粒子が凝集した二次粒子において、前記一次粒子の粒界にタングステンの濃縮部が存在する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活物質。

【請求項 3】

前記タングステンの濃縮部が、タングステンとリチウムを含む化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記一次粒子の粒界に存在するタングステンの濃縮部の W 量が、リチウム過剰系金属複合酸化物粒子に含まれる Ni、Co および Mn 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 2 又は 3 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質。

20

【請求項 5】

一般式： $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{W}_t\text{O}_{2+\alpha}$ ($0.1 \leq u < 0.3$ 、 $0.03 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.4 \leq z < 0.6$ 、 $0 < x+y$ 、 $0.001 \leq t \leq 0.03$ 、 $x+y+z+u=1$ 、 $0 \leq \alpha < 0.3$) で表され、一次粒子および一次粒子が凝集した二次粒子で構成されたりチウム過剰系金属複合酸化物粒子からなる非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、

少なくともニッケル、コバルト、マンガンを含む水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物、及び炭酸塩の少なくとも 1 種からなる一次粒子が凝集した二次粒子で構成される原料化合物と、リチウム化合物及びタングステン化合物とを混合してリチウム混合物を得る混合工程と、

30

前記リチウム混合物を、酸化性雰囲気中にて $800 \sim 1050^\circ\text{C}$ の温度で焼成して焼成物を得る焼成工程と、

前記焼成物に酸を添加して形成したスラリーを用いて、酸洗前後での焼成物のリチウム含有量の差を酸洗前の焼成物のリチウム含有量で除したリチウム除去率が $10 \sim 30\%$ となるように制御して酸洗を前記焼成物に施した後、水洗し、乾燥する酸洗工程と、を含むことを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 6】

前記混合工程において、前記原料化合物に含まれる Ni、Co 及び Mn の原子数の合計に対して、タングステンが $0.1 \sim 3.0$ 原子%となるようにタングステン化合物を、前記原料化合物とリチウム化合物に混合す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活物質の製造方法。

40

【請求項 7】

前記混合工程において、混合するタングステン化合物の平均粒子径が、前記原料化合物の平均粒子径の 20% 以下であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 8】

前記混合工程において、リチウム混合物中のリチウムおよびタングステン以外の金属元

50

素の合計 (Me) に対するリチウム (Li) の比 (Li/Me) が、1.25～1.85 となるように原料化合物を混合することを特徴とする請求項 5～7 のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 9】

前記酸洗工程において、添加する酸が、塩酸、酢酸、硝酸、硫酸の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 5～8 のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 10】

前記酸洗工程において、酸洗する際のスラリーの濃度が、100～1500 g/Lであることを特徴とする請求項 5～9 のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 11】

前記酸洗工程において、150～500℃の温度で真空乾燥することを特徴とする請求項 5～10 のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1～4 に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質を含む正極を具備することを特徴とする非水系電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水系電解質二次電池用正極活物質とその製造方法、および該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池に関するものである。

【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、さらにはハイブリット自動車を始めとする電気自動車用の電池として高出力の二次電池が強く望まれている。

この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。このリチウムイオン二次電池は、負極および正極と電解液等で構成され、負極および正極の活物質は、リチウムを脱離および挿入することの可能な材料が用いられている。

【0003】

このリチウムイオン二次電池は、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り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。

これまで主に提案されている材料としては、合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO₂) や、コバルトよりも安価なニッケルを用いたりリチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO₂)、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 (LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂)、マンガンを用いたりリチウムマンガン複合酸化物 (LiMn₂O₄) などを挙げることができる。

【0004】

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る材料として注目されており、近年では高出力化に必要な低抵抗化が重要視されている。

このリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の中でもさらに高い容量が得られる材料として、リチウム過剰ニッケルコバルトマンガン複合酸化物が知られている。しかしながら、リチウム過剰ニッケルコバルトマンガン複合酸化物には、抵抗が高い課題以外にも初期の充放電効率が80%前後と他の正極活物質よりも10%以上低い問題があり、そのため余分な負極面積が必要となる課題があった。

【0005】

10

20

30

40

50

そこで、初期の充放電効率を改善したリチウム過剰ニッケルコバルトマンガン複合酸化物として、例えば、特許文献1では、リチウム過剰系正極活物質を水洗又は0.1MのHNO₃中で処理後、NH₃ガス流通下、200℃で還元処理した正極活物質が開示されている。

この発明によれば、初回の不可逆容量が減少して充放電効率が増加するとされているが、レート特性については記載されておらず、出力特性に対する効果は不明である。

【0006】

また、特許文献2では、リチウム過剰系正極活物質をpH5以上の溶液中で加熱処理した後、200℃以上、900℃以下の温度で24時間以内熱処理することによって得られた一次粒子表面の二乗平均平方根粗さ(RMS)が、1.5nm以下の正極活物質が開示されている。しかしながら、この発明においては、初回の充放電効率が高く、レート特性に優れるとされているが、充放電効率や出力特性の改善は十分なものとは言い難く、更なる改善が期待されている。

【0007】

一方、低抵抗化により高出力を実現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3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。

【0008】

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としている。

しかし、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。

そのため、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してしまう問題があった。

【0009】

また、特許文献4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、又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種を備える化合物を有する非水電解質二次電池用正極活物質が提案されている。

【0010】

これにより、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、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、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としている。

しかしながら、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種の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、出力特性に言及したものではない。

【0011】

特許文献 5 には、一次粒子と、その一次粒子が凝集して構成された二次粒子とからなるリチウム金属複合酸化物であって、そのリチウム金属複合酸化物の表面に、 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 、 $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$ のいずれかで表されるタングステン酸リチウムを含む微粒子を有する非水系電解質二次電池用正極活物質が提案され、高容量とともに高出力が得られるとされている。

しかしながら、高出力化については検討されているものの、高容量化については更なる改善が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

10

【特許文献 1】国際公開 WO 2004/097964 号

【特許文献 2】特開 2012-234772 号公報

【特許文献 3】特開 2009-289726 号公報

【特許文献 4】特開 2005-251716 号公報

【特許文献 5】特開 2013-125732 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、かかる問題点に鑑み、電池の正極活物質に用いた場合に、高容量と高い初期充放電効率が得られるとともに、高出力化する際に求められる低い正極抵抗が得られる非水系電解質二次電池用正極活物質を提供する。

20

さらに、本発明では、上記非水系電解質二次電池用正極活物質の工業的な製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者は、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ているリチウム過剰系のリチウム金属複合酸化物の粒子構造および粉体特性が、電池の正極抵抗、初期充放電効率に及ぼす影響について鋭意研究したところ、特定の結晶構造を有する Li_2MnO_3 と LiMO_2 とからなり、比表面積が大きいリチウム過剰系金属複合酸化物は、電池の正極活物質として用いた際に、高容量であると共に初期充放電効率が

30

高いとの知見を得た。

さらに、リチウム過剰系金属複合酸化物粉末を構成する二次粒子の粒界に、W の濃縮部を形成させることで、電池の正極抵抗を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、本発明を完成させるに至った。

【0015】

すなわち、本発明の第 1 の発明によれば、一般式： $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{W}_t\text{O}_{2+\alpha}$ ($0.1 \leq u < 0.3$ 、 $0.03 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.4 \leq z < 0.6$ 、 $0 < x+y$ 、 $0.001 \leq t \leq 0.03$ 、 $x+y+z+u=1$ 、 $0 \leq \alpha < 0.3$) で表され、一次粒子および該一次粒子が凝集した二次粒子で構成されたリチウム過剰系金属複合酸化物粒子からなる非水系電解質二次電池用正極活物質であって、前記正極活物質の比表面積が $4.0 \sim 12.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、リートベルト解析によって算定される Li 以外の金属元素を M および M' とした LiMO_2 の c 軸の格子定数が $1.425 \sim 1.430 \text{ nm}$ 、 $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ の c 軸の格子定数が $0.504 \sim 0.507 \text{ nm}$ であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

40

【0016】

本発明の第 2 の発明は、第 1 の発明における一次粒子が凝集した二次粒子において、その一次粒子の粒界にタングステンの濃縮部が存在することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0017】

本発明の第 3 の発明は、第 2 の発明におけるタングステンの濃縮部が、タングステンと

50

リチウムを含む化合物であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質である。

【0018】

本発明の第4の発明は、第2及び第3の発明における一次粒子の粒界に存在するタングステンの濃縮部のW量が、リチウム過剰系金属複合酸化物に含まれるNi、CoおよびMnの原子数の合計に対して、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活物質である。

【0019】

本発明の第5の発明は、一般式： $Li_{1+u}Ni_xCo_yMn_zW_tO_{2+\alpha}$ ($0.1 \leq u < 0.3$ 、 $0.03 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.4 \leq z < 0.6$ 、 $0 < x+y$ 、 $0.001 \leq t \leq 0.03$ 、 $x+y+z+u=1$ 、 $0 \leq \alpha < 0.3$)で表され、一次粒子および該一次粒子が凝集した二次粒子で構成されたりチウム過剰系金属複合酸化物粒子からなる非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、少なくともニッケル、コバルト、マンガンを含む水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物、及び炭酸塩の少なくとも1種からなる一次粒子が凝集した二次粒子で構成される原料化合物とリチウム化合物およびタングステン化合物とを混合してリチウム混合物を得る混合工程と、前記リチウム混合物を、酸化性雰囲気中にて800～1050℃の温度で焼成して焼成物を得る焼成工程と、その焼成物に酸を添加して形成したスラリーを用いて、酸洗前後での焼成物のリチウム含有量の差を酸洗前の焼成物のリチウム含有量で除したリチウム除去率が10～30%となるように制御して酸洗を前記焼成物に施した後、水洗し、乾燥する酸洗工程と、を含むことを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0020】

本発明の第6の発明は、第5の発明における混合工程において、その原料化合物に含まれるNi、CoおよびMnの原子数の合計に対して、タングステンが0.1～3.0原子%となるようにタングステン化合物を、その原料化合物とリチウム化合物に混合することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0021】

本発明の第7の発明は、第5及び第6の発明における混合工程において、混合するタングステン化合物の平均粒子径が、原料化合物の平均粒子径の20%以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0022】

本発明の第8の発明は、第5～第7の発明における混合工程において、リチウム混合物中のリチウムおよびタングステン以外の金属元素の合計(Me)に対するリチウム(Li)の比(Li/Me)が、1.25～1.85となるように原料化合物を混合することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0023】

本発明の第9の発明は、第5～第8の発明における酸洗工程において、添加する酸が、塩酸、酢酸、硝酸、硫酸の少なくとも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活物質の製造方法である。

【0024】

本発明の第10の発明は、第5～第9の発明における酸洗工程において、酸洗する際のスラリーの濃度が、100～1500g/Lであることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0025】

本発明の第11の発明は、第5～第10の発明における酸洗工程において、150～500℃の温度で真空乾燥することを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【0026】

本発明の第12の発明は、第1～第4の発明における非水系電解質二次電池用正極活物質を含む正極を具備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】

【0027】

本発明によれば、電池の正極活物質に用いた場合に、高容量と高い初期充放電効率、さらに低い正極抵抗と示す非水系電解質二次電池用正極活物質が得られることから、高容量と高出力を有し、高い初期充放電効率を示す優れた電池特性を示す非水系電解質二次電池が得られる。

さらに、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、工業的価値が極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【0028】

10

【図1】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】

【0029】

以下、本発明について、まず本発明の正極活物質について説明した後、その製造方法と本発明による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。

【0030】

(1) 正極活物質

本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質（以下、単に正極活物質という）は、一般式： $Li_{1+u}Ni_xCo_yMn_zW_tO_{2+a}$ （ $0.1 \leq u < 0.3$ 、 $0.03 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.4 \leq z < 0.6$ 、 $0 < x+y$ 、 $0.001 \leq t \leq 0.03$ 、 $x+y+z+u=1$ 、 $0 \leq a < 0.3$ ）で表され、一次粒子および該一次粒子が凝集した二次粒子で構成されたりチウム過剰系金属複合酸化物粒子からなるもので、ほぼ全量を一次粒子が凝集した二次粒子で構成されるが、その二次粒子から剥がれた一次粒子の存在を含む一次粒子および該一次粒子が凝集した二次粒子で構成されている。

20

【0031】

このリチウム過剰系金属複合酸化物粒子は、 Li 以外の金属元素を M および M' とした一般式によって表される「 $Li_2M'O_3$ と $LiMO_2$ 」とからなり、好ましくは $Li_2M'O_3$ の M' を Mn とした Li_2MnO_3 と $LiMO_2$ とからなり、より好ましくはこれらの固溶体であり、 $LiMO_2$ に含有されるリチウムの過剰量を低減したものである。

その作用は、 $LiMO_2$ に含有されるリチウムの過剰量を低減することにより、初期充電時にリチウム過剰系金属複合酸化物粒子から引き抜くことが必要なリチウム原子の量と放電時にリチウム過剰系金属複合酸化物粒子に挿入されるリチウム原子の量との差を抑制することが可能となり、高い初期充放電効率を得ることができる。

30

【0032】

すなわち、 $LiMO_2$ に含有されるリチウムの過剰量が多いと、初期充電時に引き抜くことが必要なリチウム原子の量が、本来 $LiMO_2$ の Li 席からリチウムを引き抜いて充電するために必要な量より、過剰分だけ多くなり、充電量が多くなってしまふ。一方、放電時は Li 席にリチウムが挿入されるのみであるため、放電量が少なくなり、初期の充電量に対する放電量の効率である初期充放電効率が低下する。

したがって、リチウムの過剰量を低減することにより、充電時に過剰なりチウムを引き抜くために用いられる充電量を抑制することができ、 Li 席からリチウムを引く抜くことに充電量が効率的に用いられ、初期充放電効率を向上することが可能となる。

40

【0033】

そこで、正極活物質全体としてのリチウム（ Li ）の過剰量を示す上記一般式における u を 0.1 以上、 0.3 未満の範囲とすることで、 $Li_2M'O_3$ と $LiMO_2$ とからなり、 $LiMO_2$ に含有されるリチウムの過剰量を、高い初期充放電効率を得られるまでに低減することができる。

その u が 0.1 未満になると、正極活物質を構成するリチウム過剰系金属複合酸化物粒子中の層状化合物（ $LiMO_2$ ）のリチウム含有量が少なくなり過ぎて、高い放電容量が得られない。一方、 u が 0.3 以上では、正極活物質全体としてのリチウムの過剰量が

50

きくなりすぎるため、初期充電時にリチウム過剰系金属複合酸化物粒子から過大に過剰量のリチウム原子を引き抜くことが必要となつて、放電時にリチウム過剰系金属複合酸化物粒子に挿入されるリチウム原子の量との差が大きくなり、初期充放電効率が低下する。

【0034】

さらに、本発明の正極活物質は、上記 $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ と LiMO_2 とからなるリチウム過剰系金属複合酸化物粒子で構成されたものであるが、リートベルト解析によって算定される LiMO_2 の c 軸の格子定数が $1.425 \sim 1.430 \text{ nm}$ 、 $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ の c 軸の格子定数が $0.504 \sim 0.507 \text{ nm}$ である。

ところで、 LiMO_2 に含有されるリチウムの過剰量を低減する前の状態では、リートベルト解析によって算定される LiMO_2 の c 軸の格子定数が $1.423 \sim 1.424 \text{ nm}$ 、 $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ の c 軸の格子定数が $0.502 \sim 0.503 \text{ nm}$ であり、リチウムの過剰量を低減することで、 LiMO_2 の c 軸の格子定数および $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ の c 軸の格子定数のいずれもが大きくなっている。

したがって、充電時に過剰なリチウムを引き抜くために用いられる充電量を抑制して初期効率を改善することができるとともに、c 軸の格子定数が大きくなることで、結晶からのリチウム (Li) の挿抜性が向上して、電池容量や出力特性に有利に作用していると考えられる。

【0035】

上記一般式における x は、正極活物質全体としてのニッケル (Ni) の含有量を示すものである。

x を 0.03 以上、 0.3 以下の範囲とすることで、電池に用いた際に高容量と高出力が得られる。x が 0.03 未満になると、 Li_2MO_3 が多くなり過ぎ、電池に用いた際に抵抗が増加するため高出力が得られない。一方、x が 0.3 を超えると、 $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ が少なくなり過ぎ、電池に用いた際に高容量が得られない。

【0036】

また、正極活物質全体としてのコバルト (Co) の含有量を示す上記一般式における y の範囲を 0.03 以上、 0.3 以下とすることで、電池に用いた際に優れたサイクル特性と高出力が得られる。

y が 0.03 未満になると、 LiMO_2 の結晶構造の安定に寄与するコバルトが少なくなり、サイクル特性が悪化する。一方、y が 0.3 を超えると、 $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ が少なくなり過ぎ、電池に用いた際に高容量が得られない。

【0037】

さらに、正極活物質全体としてのマンガン (Mn) の含有量を示す z を、 0.4 以上、 0.6 未満の範囲とすることで、電池に用いた際に高容量と高出力が得られる。

z が 0.4 未満になると、 $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ が少なくなり過ぎ、電池に用いた際に高容量が得られない。一方、z が 0.8 以上では、 $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ 、特に Li_2MnO_3 が多くなり過ぎ、電池に用いた際に抵抗が増加するため高出力が得られない。

【0038】

次に、上記一般式における t は、正極活物質全体としてのタングステン (W) の含有量を示すものである。

タングステンは、正極抵抗を低減して出力特性を改善するために添加されるものであるが、t が 0.001 未満では十分な正極抵抗の低減効果が得られず、t が 0.03 を超えると、タングステンを入れると焼結防止効果を発現するが焼結防止効果が進み過ぎ、二次粒子を形成する一次粒子が小さくなり過ぎて抵抗の原因となる粒界が増えすぎるほか、W の単独粒子や表面残留が起こるため、抵抗は再び上昇してしまい、放電容量の低下にもつながる。

【0039】

さらに、固溶するタングステンが増加すると電池特性が低下することから、リチウム過剰系金属複合酸化物粒子、すなわち、一次粒子が凝集した二次粒子において、タングステンが一次粒子の粒界に濃縮して存在することが好ましい。

このタングステンの濃縮部が存在することで、リチウム過剰系金属複合酸化物粒子へのタングステンの固溶を抑制しながら、高い正極抵抗の低減効果を得ることができ、タングステンの添加効果をさらに高めることができる。このタングステンによる正極抵抗の低減効果は、以下のように発現するものと推定される。

【0040】

一般的に、正極活物質の粒界に異種化合物が挟まると、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、正極活物質の正極抵抗が増加して出力特性が低下する。

対して、本発明においては、リチウム過剰系金属複合酸化物の一次粒子の粒界にタングステンが存在することで、リチウムイオンの移動を促す効果があると考えられ、Wおよびリチウム（Li）を含む化合物が形成されることで、この化合物のリチウムイオン伝導率が高く、リチウムイオンの移動をさらに促す効果がある。このため、前記粒界にタングステンが存在、好ましくはタングステンの濃縮部、さらに好ましくはWおよびLiを含む化合物が存在することで、Li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。

【0041】

すなわち、正極抵抗が低減されることで、電池内で損失される電圧が減少し、実際に負荷側に印加される電圧が相対的に高くなるため、高出力が得られる。

また、負荷側への印加電圧が高くなることで、正極でのリチウムの挿抜が十分に行われるため、電池容量も向上するものである。本発明においては、粒界にWおよびLiを含む化合物が形成された場合においても、WおよびLiを含む化合物を含めてリチウム過剰系金属複合酸化物粒子として取り扱うものである。

さらに、前記粒界に存在するW量が、リチウム過剰系金属複合酸化物に含まれるNi、CoおよびMnの原子数の合計に対して、0.1～3.0原子%であることが好ましい。これにより、タングステンの固溶を抑制しながら、高い正極抵抗の低減効果を得ることができる。

【0042】

前記粒界に存在するWとLiを含む化合物は、WおよびLiを含むものであればよいが、WおよびLiがタングステン酸リチウムの形態となっていることが好ましい。

このタングステン酸リチウムが形成されることで、リチウムイオン伝導度がさらに高まり、反応抵抗の低減効果がより大きなものとなる。

【0043】

リチウム過剰系金属複合酸化物粒子を構成する二次粒子における一次粒子は、板状粒子であることが好ましく、その一次粒子の平均長軸方向径が0.3 μm～2.0 μmであることがより好ましい。

一次粒子が板状粒子であることで、比表面積が大きくなり一次粒子間に電解液が侵入可能な間隙が形成され、二次粒子内部まで電解液の浸透が可能であり、電解液とリチウム過剰系金属複合酸化物粒子の反応面積が増加するため、高い電池容量と出力特性が得られる。また、板状粒子は、粒子径が大きくなっても粒子内部から電解液と反応する粒子表面までの距離が短く維持されるとともに粒子間の接触面積も高くすることが可能であるため、高い電池容量と出力特性を得るために有利である。

【0044】

その一次粒子の平均長軸方向径を、上記範囲とすることで、比表面積、すなわち電解液とリチウム過剰系金属複合酸化物粒子の反応面積を十分なものとするとともに、一次粒子間の接触面積も高く維持することができる。

【0045】

本発明に係る正極活物質の比表面積は、4.0～12.0 m²/gであり、電解液とリチウム過剰系金属複合酸化物粒子の反応面積が大きく、界面抵抗が小さくなるため、高い電池容量と出力特性を得ることができる。

比表面積が4.0 m²/g未満では、反応面積が不足して高い電池容量と出力特性を得

10

20

30

40

50

ることができない。一方、比表面積が $12.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、正極を得る際に電極に塗布するスラリーの製造における混練工程において、ゲル化を引き起こしやすくなる。また、NMPに代表される有機溶剤を多量に使うことになり、工業的に適さない。

さらに、この正極活物質においては、二次粒子の平均粒径 D_{50} が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、最大径 D_{max} が $50 \mu\text{m}$ 未満であり、タップ密度が $1.5 \sim 2.4 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。

【0046】

この二次粒子の平均粒径 D_{50} 及び最大径 D_{max} 、タップ密度を上記範囲とすることで、充填性を高めて電池の容積当たりの充放電容量を高めるとともに、反応面積を確保して優れた出力特性を得ることができる。

二次粒子の平均粒径 D_{50} が $3 \mu\text{m}$ 未満では、充填性が低下して電池の容積当たりの電池容量が低下することがある。また、二次粒子間の接触面積が少なくなる問題も生じる。一方、平均粒径 D_{50} が $10 \mu\text{m}$ を超えると、電解液と接触面積が少なくなつて前記反応面積が不足することがある。

また、最大径 D_{max} が $50 \mu\text{m}$ 以上になると、電池を製造する際に均一な正極膜を得ることができず、電池特性が低下することがある。

【0047】

さらに、タップ密度が 1.5 g/cm^3 未満になると、正極への充填性が十分に得られないことがある。一方、タップ密度が 2.4 g/cm^3 を超えると、一次粒子間の空隙が少なくなり、電解液とリチウム過剰系金属複合酸化物粒子の接触面積が十分に得られないことがある。

【0048】

(2) 正極活物質の製造方法

本発明に係る製造方法は、一般式： $\text{Li}_{1+u}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{W}_t\text{O}_{2+\alpha}$ ($0.1 \leq u < 0.3$ 、 $0.03 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.4 \leq z < 0.6$ 、 $0 < x+y$ 、 $0.001 \leq t \leq 0.03$ 、 $x+y+z+u=1$ 、 $0 \leq \alpha < 0.3$) で表され、一次粒子および該一次粒子が凝集した二次粒子で構成されたりリチウム過剰系金属複合酸化物粒子からなる非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法であつて、少なくともニッケル、コバルト、マンガンを含む水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物、及び炭酸塩の少なくとも1種からなる一次粒子が凝集した二次粒子で構成される遷移金属化合物とリチウム化合物およびタンゲステン化合物とを混合して得たりチウム混合物を、酸化性雰囲気中にて $800 \sim 1050^\circ\text{C}$ の温度で焼成し、得られた焼成物を、無機酸を用いて、酸洗前後での焼成物のリチウム含有量の差を酸洗前の焼成物のリチウム含有量で除したりチウム除去率が $10 \sim 30\%$ となるように制御して酸洗した後、水洗し、乾燥することに特徴を有するものである。

【0049】

特に、無機酸による洗浄で、活物質全体のリチウム濃度を酸洗前後で $10 \sim 30\%$ 下げ、リチウム過剰系金属複合酸化物粒子を得るために過剰に添加されたりチウムを粒子表面及び粒内から除去することで、充電時に過剰なりチウムを引き抜くために用いられる充電量を抑制することができ、初期充放電効率の向上を可能とするものである。

さらに、この酸洗により、一次粒子径を小さくすることなく比表面積を $4.0 \sim 12.0 \text{ m}^2/\text{g}$ と高くすることもできる。

【0050】

これらにより、リチウム過剰系金属複合酸化物を用いることにより得られる高い充放電容量と、界面抵抗を下げるだけでなく、初期充放電効率も向上させるものである。

リチウム除去率が 10% 未満の場合、洗浄不足で充電容量はあまり改善されず、初期充放電効率は高くない。また、 30% を超えた洗浄をすると初期充放電効率は 100% を超えるまでに達するが、過度の洗浄によってプロトン置換が激しく起こり始め、充電容量が抑制されるとともに放電容量まで大幅に低下してしまうため、本来有する高容量の優位性を失ってしまう。

【0051】

一般的に、比表面積を高める手法としては、焼成温度を下げるあるいは焼結防止剤を添加して一次粒子径を小さくする、二次粒子径を小さくするといった方法が挙げられる。しかし、これらの方法では高出力、高容量を引き出せなくなる問題が生じてしまう。

【0052】

そこで、本発明においては、リチウム過剰系金属複合酸化物粒子を強酸で酸洗することで二次粒子を形成する一次粒子の表面を溶解し、凹凸を形成させることで、抵抗に大きく影響する比表面積を飛躍的に上昇させ、電解液との接触面を増やすことで高出力に係わる界面抵抗を下げることを可能とするものである。また、二次粒子径を構成する要素である、一次粒子径や二次粒子径自体に変化を与えないため、出力特性や電池容量を阻害することはない。

10

さらに、本発明に係る製造方法においては、タングステン化合物を添加したリチウム混合物を焼成することで、正極活物質にタングステンを含有させ、さらに正極抵抗を低減して高い出力特性を得るものである。

【0053】

以下、本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法を工程ごとに詳細に説明する。

【0054】

[混合工程]

混合工程は、少なくともニッケル、コバルト、マンガンを含む水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物、炭酸塩の少なくとも1種からなる一次粒子が凝集した二次粒子とリチウム化合物およびタングステン化合物を混合してリチウム混合物を得る工程である。

20

【0055】

本発明の正極活物質は、一次粒子が凝集した二次粒子で構成されたリチウム過剰系金属複合酸化物粒子からなるものである。このような正極活物質の粒子構造は、原料となる水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物、炭酸塩（以下、これらを合わせて原料化合物という）の構造を継承するため、原料化合物の構造を一次粒子が凝集した二次粒子とすることが必要である。原料化合物の中でも、上記構造を有するものが容易に得られる水酸化物、オキシ水酸化物、酸化物の少なくとも1種が好ましい。

さらに、これらの原料化合物の粒子構造を制御することにより、正極活物質としての好ましい態様を実現することができる。すなわち、一次粒子の平均長軸方向径を $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。また、二次粒子の平均粒径 D_{50} が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、最大径 D_{max} が $50 \mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。

30

【0056】

上記正極活物質は、上記一般式にあるようにマンガンを含むため、例えば、晶析法により金属塩水溶液を中和して水酸化物粒子を得る際に、非酸化性にして一次粒子を発達させることで、上記構造を有する水酸化物粒子が得られ、その晶析条件を制御することにより上記特性を有する粒子とすることができる。さらに、この水酸化物粒子を酸化させることで、オキシ水酸化物粒子あるいは酸化物粒子を得ることができる。

また、この正極活物質は、リチウム混合物中の金属元素の組成比も継承するため、リチウム混合物中の組成比を、前記一般式における金属元素の組成比と同様にする。一般式にはWが含まれるため、Wを含む一般式と同様の組成比を有する原料化合物を用いることも可能であるが、タングステン化合物として添加することが得ることが容易である。すなわち、WおよびLi以外の金属元素が一般式と同様の組成比を有する原料化合物とタングステン化合物を混合することが容易である。

40

【0057】

リチウム混合物に混合するタングステン化合物の平均粒子径は、原料化合物の平均粒子径に対して20%以下であることが好ましい。

タングステン化合物の平均粒子径が20%を超えると、リチウム過剰系金属複合酸化物粒子中にタングステンが拡散せず、タングステン酸リチウム単独で存在する粒子を生成す

50

るほか、局所的な濃度の偏りが生じて、電池特性が低下することがある。また、タングステン化合物としては、有害が元素を含有せず、取り扱いが容易な酸化タングステンをを用いることが好ましい。

タングステン化合物の平均粒子径の下限は、特に限定されないが、平均粒子径が小さくなり過ぎると、タングステン化合物同士が凝集して均一な混合ができなくなることがある。また、取り扱い上も問題が生じることがあることから、タングステン化合物の平均粒子径は、原料化合物の平均粒子径に対して1%以上であることが好ましい。

【0058】

また、リチウム混合物中に混合されるタングステン量は、混合する原料化合物に含まれるニッケル、コバルトおよびマンガンの原子数の合計に対して、0.1～3.0原子%とすることが好ましい。これにより、正極活物質中に必要量のタングステンを含有させることができ、リチウム過剰系金属複合酸化物粒子中へのタングステンの固溶を抑制しながら、出力特性などの電池特性を向上させることができる。

【0059】

本発明の正極活物質においては、電池特性を向上させるための添加元素をリチウム過剰系金属複合酸化物粒子に含有させることも可能である。W以外の添加元素を加える場合には、添加元素などで被覆され、粒子全体として得ようとするリチウム過剰系金属複合酸化物粒子と同様の組成比を有するものを用いることもでき、リチウム混合物中に添加元素の化合物を別途添加して組成を調整することも可能である。

【0060】

さらに、本発明の製造方法においては、リチウム過剰系金属複合酸化物粒子から余剰のリチウムの酸洗による除去を特徴とするものであり、焼成物中に $Li_2M'O_3$ が生成されればよいが、リチウム混合物中のリチウム以外の金属元素、すなわちニッケル、コバルトおよびマンガンの合計(Me)に対するリチウム(Li)の比(Li/Me)が1.25～1.85となるようにリチウム化合物を混合することが好ましい。これにより、焼成物中に $Li_2M'O_3$ を十分に生成させ、得られた正極活物質を電池に用いた際に高い放電容量が得られる。

【0061】

Li/Meが1.25未満であると、得られた正極活物質中の $Li_2M'O_3$ が少なくなりすぎて、放電容量が低下してしまうことがある。また、Li/Meが1.85を超えると、不活性な $Li_2M'O_3$ が多くなって電気的特性が落ちて正極活物質の初期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ことがある。

さらに、リチウム混合物中のタングステン化合物がタングステン酸リチウムを生成するために必要なリチウム量に相当するリチウム化合物を追加して混合することが好ましく、この追加混合されたリチウムは、焼成から洗浄工程の乾燥の過程でタングステンと反応して、WとLiを含む化合物、より好ましくはタングステン酸リチウムを生成する。

【0062】

混合機については、均一にする必要があるため、一般的な混合機を使用することも可能であるが、シェーカーミキサーやVブレンダーではなく、ジュリアミキサーやスパルタンリユーザーやノビルタといった攪拌羽根を有し高速精密混合が可能な装置を用いることがより好ましい。

【0063】

〔焼成工程〕

焼成工程は、混合工程で得られたリチウム混合物を、酸化性雰囲気中にて800～1050℃の温度で焼成して焼成物を得る工程である。

この工程により、一次粒子が凝集した二次粒子で構成されたリチウム過剰系金属複合酸化物粒子が得られる。また、タングステンは、焼成の過程でリチウム過剰系金属複合酸化物の一次粒子焼結部の粒界に濃縮され析出する。特にタングステン添加量を適正に制御することで、ほぼ全量が粒界に析出し、一次粒子同士の粒界にタングステンの濃縮部が形成される。

10

20

30

40

50

【0064】

焼成温度が800℃未満になると、結晶性が非常に低く、電池特性として放電容量の低い正極活物質となる。また、1050℃を超えると、焼結による粒成長が激しくなり、比表面積が大幅に低下し、放電容量が低い正極活物質になってしまう。

焼成時の雰囲気は、酸化性雰囲気であればよいが、安価で取扱いが容易な大気雰囲気とすることが好ましい。

焼成時に用いられる炉は、通常のリチウム過剰系金属複合酸化物が製造可能な炉であればよく、バッチ式の焼成炉やローラーハースキルンなどの連続炉を用いることができる。

【0065】

〔酸洗工程〕

10

酸洗工程は、焼成工程で得られた焼成物を、酸洗前後での焼成物のリチウム含有量の差を酸洗前の焼成物のリチウム含有量で除したリチウム除去率を10～30%に制御して酸洗した後、水洗する工程で、得られた焼成物を酸により洗浄することで、充電容量を抑制し、90%以上という高い初期充放電効率に至らせる。また、二次粒子を形成する一次粒子の表面に凹凸を形成させることで、一次粒子を微細化することなく比表面積を高くすることを可能とし、界面抵抗の小さい活物質が得られるものである。

【0066】

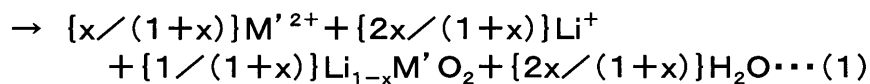
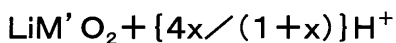
ここで、リチウム除去率は、下記化学式(1)により算出した過剰なLiの溶解に用いられる酸の量を、予備実験により補正して酸洗における酸の必要量を求め、その求めた酸の必要量を焼成物に混合して酸洗することにより制御することができる。

20

予備実験によって決定されれば、酸の必要量は安定しており、酸濃度とスラリー濃度により容易にリチウム除去率を制御することが可能である。

【0067】

〔化1〕



ここで、M'は、リチウム過剰金属複合酸化物を、 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ と表した際の $\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z$ を示し、 $2x/(1+x)$ がリチウム除去率に相当する。

30

【0068】

この酸洗に用いる酸は、塩酸、酢酸、硝酸、硫酸の少なくとも1種であることが好ましい。使用する酸は、解離定数の高い強酸性を示す酸が好ましく、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸のいずれかとすることがより好ましく、塩酸、硫酸のいずれかとすることがさらに好ましい。

塩酸、硫酸は非酸化性の酸であり、酸化性の酸である硝酸より焼成物に対する溶解力が弱く、余剰リチウムを焼成物から引き抜いて除去するが、焼成物自体の溶解を抑えるため、より好ましい。一方、硝酸を用いると焼成物自体を溶解して十分な比表面積が得られないおそれがある。

40

【0069】

そこで、強酸を用いない場合、一次粒子の表面に微細な凹凸を形成するだけの溶解を引き起こせないため、界面抵抗を下げることは出来ないことがある。さらに、酢酸以上に分子量の大きい有機酸を用いた場合は粒子表面にカーボン由来の不純物が付着・残留して抵抗成分となることがあり好ましくない。カーボン付着を防止するためには無機酸を用いることが好ましい。

【0070】

また、無機酸を用いた場合、0.5～5Nの濃度とすることが好ましい。

この濃度の無機酸を用いることで、粒子表面への不純物の付着を抑制することができる

50

。0.5 N未満の濃度の無機酸では、酸の溶解力が低く、 $4.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の比表面積が得られないことがある。また、5 Nを越える濃度の無機酸では、酸の溶解力が高く、比表面積が $12.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上となってしまうことがある。あるいは、プロトン交換が起こりやすくなるため、放電容量が低下するなどの問題が生じるおそれがある。

【0071】

さらに、酸洗工程においては、酸洗終了時の焼成物と酸からなるスラリーのpHが1～4となるように調整することが好ましい。

酸洗終了時のpHを1～4に調整することで、プロトン交換が起こることによる放電容量の低下を抑制しながら、十分な比表面積による出力特性や初期効率の改善効果が得られる。

酸洗終了時のスラリーのpHが4を超える条件では、酸の溶解力が低く、十分な比表面積が得られないことがある。一方、酸洗終了時のスラリーのpHが1未満となる条件では、プロトン交換が起こりやすくなるため、放電容量がさらに低下することがある。

【0072】

また、酸洗する際のスラリーの濃度は、 $100 \sim 1500 \text{ g} / \text{L}$ とすることが好ましい。

スラリーの濃度を $100 \sim 1500 \text{ g} / \text{L}$ とすることで、酸洗浄時間を適切なものとしてプロトン交換反応と酸局所反応を抑制することができる。

スラリーの濃度を薄くしすぎると、酸洗浄に長い時間がかかりプロトン交換が進んで放電容量の低下が起こることがある。一方、濃すぎると、酸の反応が局所的に激しく起こりやすく、全体が均一なリチウム濃度になるのを妨げる要因になるため好ましくない。

【0073】

さらに、水洗、ろ過後に、 $150 \sim 500^\circ\text{C}$ で真空乾燥することが好ましい。

この温度で乾燥することで、粒界に存在するタングステンとリチウム過剰系金属複合酸化物粒子の余剰リチウムが反応してWとLiを含む化合物が形成される。また、二次粒子の再焼結を抑制しながら、残留水分率を低減することができる。

乾燥温度が 150°C 未満では、残留水分率が高すぎて電池製造工程におけるペースト混練の際にゲル化したり、電解液と反応して沸酸を発生するなどの問題を生ずることがある。一方、 500°C を超えた場合は粒子の焼結が再び起こり、粉碎等の必要が生じて工程を1つ増やす必要が出るほか、比表面積が小さくなり抵抗が増す要因になるため好ましくない。

【0074】

(3) 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。

【0075】

(a) 正極

先に述べた非水系電解質二次電池用正極活物質を用いて、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、粉末状の正極活物質、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。

その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。溶剤を除いた正極合材の固形分の全質量を100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60～95質量部とし、導電材の含有量を1～20質量部とし、結着剤の含有量を1～20質量部とすることが望ましい。

【0076】

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。

このシート状の正極は、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、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。

【0077】

正極の作製にあたって、導電材としては、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（登録商標）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（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、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。

なお、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。

【0078】

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。

【0079】

(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、乾燥して必要に応じ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。

【0080】

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、PVDF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。

【0081】

(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。

使用するセパレータは、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。

【0082】

(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、ジプ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。

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。

10

20

30

40

50

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。

【0083】

(e) 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。

10

【0084】

(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本発明による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、250mAh/g以上の高い初期放電容量が得られ、さらに低い抵抗、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といえる。

【0085】

なお、本発明における正極抵抗は、例示すれば、電気化学的評価手法として一般的なD C-I R法、およびインピーダンス測定法にて測定することができる。

20

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。

【実施例】

【0086】

(電池の製造および評価)

正極活物質の評価には、図1に示す2032型コイン電池1（以下、コイン型電池と称す）を使用した。

図1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内に収容された電極3とから構成されている。

30

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を収容する空間が形成されるように構成されている。

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に収容されている。

なお、ケース2はガスケット2cを備えており、このガスケット2c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、ガスケット2c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。

40

【0087】

図1に示すコイン型電池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活物質52.5mg、アセチレンブラック15mg、およびポリテトラフッ化エチレン樹脂(PTFE)7.5mgを混合し、100MPaの圧力で直径11mm、厚さ100μmにプレス成形して、正極3aを作製した。作製した正極3aを真空乾燥機中120℃で12時間乾燥した。

この正極3aと、負極3b、セパレータ3cおよび電解液とを用いて、上述したコイン型電池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。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。

50

セパレータ 3 c には膜厚 25 μm のポリエチレン多孔膜を用いた。電解液には、1 M の LiClO_4 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。

【0088】

製造したコイン型電池 1 の性能を示す初期放電容量、初期充放電効率、正極抵抗は、以下のように評価した。

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 ($\text{Open Circuit Voltage}$) が安定した後、正極に対する電流密度を $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ としてカットオフ電圧 4.8 V まで充電し、1 時間の休止後、カットオフ電圧 2.5 V まで放電したときの容量を初期放電容量とし、充電に対する放電の容量比を初期充放電効率とした。

10

【0089】

正極抵抗 (界面抵抗) の測定は、 DC-IR 法により評価した。

すなわち、定電流-低電圧充電を行い、電位を 4.0 V に合わせた後、1.3 mA の電流を 10 秒間放電し、4.0 V から 10 秒後の電位を引いて ΔV を求め、 ΔV を流した電流値である 1.3 mA で割ることで抵抗 (Ω) を算出した。また、正極抵抗については、酸洗浄を行っていない活物質を用いた場合を基準とし、これに対する抵抗削減率によって評価した。

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。

20

【実施例 1】

【0090】

予め 40 $^{\circ}\text{C}$ に加温した純水の入った反応槽に硫酸ニッケルと硫酸コバルト、硫酸マンガンの水和物の結晶を純水に溶解した混合原液 (金属元素モル比で $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=2:1:7$)、アンモニア水を規定の流量で滴下しつつ pH を 11.5 に維持するよう水酸化ナトリウム水溶液を滴下することで反応晶析によって、まず前駆体であるニッケルコバルトマンガン複合水酸化物スラリーを生成させた。

【0091】

次に得られた複合水酸化物を、ろ過、乾燥して粉末を得た。得られた粉末化した複合水酸化物中のニッケル、コバルト、マンガンの原子数の総量に対して 1.2 原子% となるように計算、秤量した酸化タングステンと、複合水酸化物中のニッケル、コバルト、マンガンの原子数の総量に対して 150 原子% の量とさらに添加する酸化タングステンをタングステン酸リチウムにするために必要な量の合計を計算、秤量した炭酸リチウムを、スパルタンユーザーで複合水酸化物と混合してリチウム化合物を作製した。

30

このときの複合水酸化物の平均粒子径は 6.4 μm であり、酸化タングステンの平均粒子径は 840 nm であり、複合水酸化物の平均粒子径に対する酸化タングステンの平均粒子径の比 (以下、単に平均粒子径の比という。) は 13.2% であった。

【0092】

次に、雰囲気を大気とし、950 $^{\circ}\text{C}$ で 10 時間保持するように焼成を行い、リチウム過剰系金属複合酸化物を得た。このリチウム過剰系金属複合酸化物に対し、1 N 塩酸を用い、スラリー濃度 500 g/L でリチウムを 10% 除去するように洗浄し、さらにろ過を行い真空乾燥器で 200 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して乾燥させ、正極活物質を得た。

40

【0093】

得られた正極活物質を用いてコイン型電池 1 を作製し、電池評価測定を行い、その結果を表 1 に示す。

初期放電容量は 263.5 mAh/g 、初期充放電効率は 90.4%、 DC-IR による 3 C での抵抗値は比較例 1 を基準とした相対値を抵抗削減率として算出し、74% であった。

【実施例 2】

【0094】

50

酸洗時のスラリー濃度を調整して塩酸によりリチウムを除去する量を10%から20%に変更した以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得て、特性評価した。

初期放電容量は259.2 mAh/g、初期充放電効率は95.1%、抵抗削減率は73%であった。その評価結果を表1に示す。

【実施例3】

【0095】

酸洗時のスラリー濃度を調整して塩酸によるリチウムの除去する量を10%から29%に変更した以外は実施例1と同様にして正極活物質を得て、特性評価した。

初期放電容量は253.7 mAh/g、初期充放電効率は99.6%、抵抗削減率は74%であった。その評価結果を表1に示す。

【実施例4】

【0096】

混合工程において複合水酸化物と混合する酸化タングステンの量を1.2原子%から2.5原子%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て、特性評価した。

初期放電容量は258.6 mAh/g、初期充放電効率は94.8%、抵抗削減率は72%であった。その評価結果を表1に示す。

【実施例5】

【0097】

混合工程において複合水酸化物と混合する酸化タングステンの量を1.2原子%から0.7原子%に変更したこと、平均粒子径比5.9%の酸化タングステンを用いたこと以外は、実施例2と同様にして正極活物質を得て、特性評価した。

初期放電容量は260.1 mAh/g、初期充放電効率は95.0%、抵抗削減率は73%であった。その評価結果を表1に示す。

【0098】

(比較例1)

混合工程において酸化タングステンを加えなかったこと、洗浄工程を実施しなかったこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得て、特性評価した。

初期放電容量は268.8 mAh/g、初期充放電効率は78.4%、抵抗削減率は0%（基準値）であった。その評価結果を表1に示す。

【0099】

(比較例2)

混合工程において酸化タングステンを加えなかったこと以外は実施例2と同様にして正極活物質を得て、特性評価した。

初期放電容量は258.8 mAh/g、初期充放電効率は95.2%、抵抗削減率は59%であった。その評価結果を表1に示す。

【0100】

(比較例3)

混合工程において複合水酸化物と混合する酸化タングステンの量を1.2原子%から4.7原子%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て、特性評価した。

初期放電容量は260.1 mAh/g、初期充放電効率は94.7%、抵抗削減率は61%であった。その評価結果を表1に示す。

【0101】

(比較例4)

混合工程において複合水酸化物と混合する酸化タングステンの量を1.2原子%から0.05原子%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て、特性評価した。

初期放電容量は259.4 mAh/g、初期充放電効率は95.0%、抵抗削減率は60%であった。その評価結果を表1に示す。

【0102】

(比較例5)

10

20

30

40

50

酸洗時のスラリー濃度を調整して塩酸によるリチウムの除去する量を10%から40%に変更した以外は実施例1と同様にして正極活物質を得て、特性評価した。

初期放電容量は215.6 mAh/g、初期充放電効率は112.1%、抵抗削減率は73%であった。その評価結果を表1に示す。

【0103】

(比較例6)

洗浄工程を実施しなかったこと以外は、実施例1と同様にして正極活物質を得て、特性評価した。

初期放電容量は271.9 mAh/g、初期充放電効率は79.6%、抵抗削減率は73%であった。その評価結果を表1に示す。

【0104】

【表1】

	W添加量 [原子%]	平均粒径比 [%]	Li 除去率 [%]	比表面積 [m ² /g]	初期 放電容量 [mAh/g]	初期 充放電効率 [%]	抵抗 削減率 [%]
実施例1	1.2	13.2	10	5.9	263.5	90.4	74
実施例2	1.2	13.2	20	6.0	259.2	95.1	73
実施例3	1.2	13.2	29	8.3	253.7	99.6	74
実施例4	2.5	13.2	20	5.8	258.6	94.8	72
実施例5	0.7	5.9	20	6.2	260.1	95.0	73
比較例1	0	—	0	1.6	268.8	78.4	0
比較例2	0	—	20	7.4	258.8	95.2	59
比較例3	4.7	13.2	20	5.5	260.1	94.7	61
比較例4	0.05	13.2	20	7.2	259.4	95.0	60
比較例5	1.2	13.2	40	12.2	215.6	112.1	73
比較例6	1.2	13.2	0	1.8	271.9	79.6	73

【産業上の利用可能性】

【0105】

本発明の非水系二次電池は、高容量の優れた電気特性を有することから、最近の携帯電話やノート型パソコンなどの携帯電子機器などの高エネルギー密度が要求される小型電源装置として好適である。

また、本発明の非水系二次電池は、優れた安全性を有することから、純粋に電気エネルギーで駆動される電気自動車、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ハイブリッド自動車もしくはプラグインハイブリッド自動車などの大型電源装置としても好適に用いることができる。

【符号の説明】

【0106】

- 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

【図 1】

