

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7624632号  
(P7624632)

(45)発行日 令和7年1月31日(2025.1.31)

(24)登録日 令和7年1月23日(2025.1.23)

(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

請求項の数 7 (全14頁)

(21)出願番号	特願2021-555925(P2021-555925)	(73)特許権者	314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府門真市元町2番6号
(86)(22)出願日	令和2年9月17日(2020.9.17)	(74)代理人	110001210 弁理士法人Y K I 国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/035247	(72)発明者	松岡 理恵 大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内
(87)国際公開番号	WO2021/095360	(72)発明者	小笠原 毅 大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内
(87)国際公開日	令和3年5月20日(2021.5.20)	(72)発明者	井之上 勝哉 大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内
審査請求日	令和5年7月4日(2023.7.4)	(72)発明者	青木 良恵
(31)優先権主張番号	特願2019-206455(P2019-206455)		
(32)優先日	令和1年11月14日(2019.11.14)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

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、及び非水電解質二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

Liを除く金属元素の総モル数に対して80モル%以上96モル%以下のNiと、Alとを少なくとも含有するリチウム遷移金属複合酸化物と、  
前記リチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子の表面の上に形成され、Caを少なくとも含有する表面修飾層と、を含み、  
エネルギー分散型X線分光法(TEM-EDX)で組成分析を行った際の前記表面修飾層におけるLiを除く金属元素の総モル数に対するCaの含有量が、1.5モル%~2.0モル%であり、  
前記表面修飾層を含む前記リチウム遷移金属複合酸化物のX線回折測定により得られるX線回折パターンにCaOに由来するピークが存在しない、非水電解質二次電池用正極活物質。

10

【請求項2】

前記表面修飾層は、さらに、Alを含有する、請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項3】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式  $Li_aNi_xAl_yCo_zM_wO_{2-b}$  (式中、 $0.95 < a < 1.05$ 、 $0.8 < x < 0.96$ 、 $0 < y < 0.10$ 、 $0 < z < 0.15$ 、 $0 < w < 0.1$ 、 $0 < b < 0.05$ 、 $x + y + z + w = 1$ 、Mは、Mn、Fe、Ti、Si、Nb、Zr、Mo及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素)で表される、

20

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。

【請求項 4】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、表面から内部側に存在する表面層と、前記表面層の内部側に存在する本体部を有し、

エネルギー分散型 X 線分光法 (TEM-EDX) で組成分析を行った際の前記表面修飾層における Ni に対する Al のモル比が、前記本体部における Ni に対する Al のモル比よりも大きい、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

エネルギー分散型 X 線分光法 (TEM-EDX) で組成分析を行った際の前記表面修飾層における Ni に対する Al のモル比が、前記本体部における Ni に対する Al のモル比の 2 倍以上である、請求項 4 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

10

【請求項 6】

前記リチウム遷移金属複合酸化物における Li を除く金属元素の総モル数に対する Ni の含有量は、90 モル% 以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池用正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備える、非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本開示は、非水電解質二次電池用正極活物質、及び非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、Ni 含有量の多いリチウム遷移金属複合酸化物が、高エネルギー密度の正極活物質として注目されている。例えば、特許文献 1 には、一般式  $Li_x Ni_y Co_z M_m O_2$  (式中、M は Ba、Sr、B から選択される元素であり、 $0.9 < x < 1.1$ 、 $0.5 < y < 0.95$ 、 $0.05 < z < 0.5$ 、 $0.0005 < m < 0.02$ ) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物からなり、かつ BET 比表面積値が  $0.8 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下である非水電解質二次電池用正極活物質が開示されている。

30

【0003】

また、特許文献 2 には、 $-NaFeO_2$  構造を有し、遷移金属元素として Mn、Ni、及び Co からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を含み、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面にアルカリ土類金属と W が存在する非水電解質二次電池用正極活物質が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2003 - 100295 号公報

【文献】特開 2018 - 129221 号公報

40

【発明の概要】

【0005】

非水電解質二次電池の正極活物質に Ni 含有量の多いリチウム遷移金属複合酸化物を用いた場合、充電時の Li の引き抜き量が多いため、充放電を繰り返すことにより層状の結晶構造が壊れ、容量が低下するという課題がある。なお、特許文献 1、2 に開示された技術は、充放電サイクル特性について未だ改良の余地がある。

【0006】

本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質は、Li を除く金属元素の総モル数に対して 80 モル% 以上の Ni と、Al とを少なくとも含有するリチウム遷移金属複合酸化物と、リチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子の表面の上に形成され、Ca を少な

50

くとも含有する表面修飾層と、を含む。

【0007】

本開示の一態様である非水電解質二次電池は、上記非水電解質二次電池用正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備える。

【0008】

本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質は、Ni含有量が多いリチウム遷移金属複合酸化物を含み、電池の充放電サイクル特性の向上に寄与し得る。本開示の一態様である非水電解質二次電池用正極活物質によれば、充放電に伴う電池容量の低下を抑制した高容量の非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、実施形態の一例である非水電解質二次電池の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

正極活物質に含まれるリチウム遷移金属複合酸化物の層状構造には、Ni等の遷移金属層、Li層、酸素層が存在し、Li層に存在するLiイオンが可逆的に出入りすることで、電池の充放電反応が進行する。Ni含有量の多いリチウム遷移金属複合酸化物を用いた場合、電池の充電時にLi層から多くのLiイオンが引き抜かれるため層状構造が不安定になることがある。層状構造が不安定になったリチウム遷移金属複合酸化物の表面には、電解質との反応により変質層が形成される。変質層を起点としてさらにリチウム遷移金属複合酸化物の構造変化が進行するので、充放電に伴い電池容量が次第に低下する。

【0011】

そこで、本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、Alを所定量含有したリチウム遷移金属複合酸化物の表面にCaを含有する表面修飾層を備える正極活物質は、AlとCaとの相乗効果により、表面における電解質との反応を抑制しつつ、層状構造が安定化するため、充放電に伴う電池容量の低下を抑制することができることを見出した。Alは、充放電中にも酸化数変化が生じないため、遷移金属層に含有されることで遷移金属層の構造を安定化させると推察される。また、Caは、電子的相互作用により、電解質による表面修飾層の侵食を抑制すると推察される。

【0012】

以下、本開示に係る非水電解質二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。以下では、巻回型の電極体が円筒形の電池ケースに収容された円筒形電池を例示するが、電極体は、巻回型に限定されず、複数の正極と複数の負極がセパレータを介して交互に1枚ずつ積層されてなる積層型であってもよい。また、電池ケースは円筒形に限定されず、例えば角形、コイン形等であってもよく、金属層及び樹脂層を含むラミネートシートで構成された電池ケースであってもよい。

【0013】

図1は、実施形態の一例である非水電解質二次電池10の断面図である。図1に例示するように、非水電解質二次電池10は、電極体14と、非水電解質(図示せず)と、電極体14及び非水電解質を収容する電池ケース15とを備える。電極体14は、正極11と負極12とがセパレータ13を介して巻回された巻回構造を有する。電池ケース15は、有底円筒形状の外装缶16と、外装缶16の開口部を塞ぐ封口体17とで構成されている。

【0014】

電極体14は、長尺状の正極11と、長尺状の負極12と、長尺状の2枚のセパレータ13と、正極11に接合された正極タブ20と、負極12に接合された負極タブ21とで構成される。負極12は、リチウムの析出を防止するために、正極11よりも一回り大きな寸法で形成される。即ち、負極12は、正極11より長手方向及び幅方向(短手方向)に長く形成される。2枚のセパレータ13は、少なくとも正極11よりも一回り大きな寸法で形成され、例えば正極11を挟むように配置される。

【0015】

10

20

30

40

50

非水電解質二次電池 10 は、電極体 14 の上下にそれぞれ配置された絶縁板 18, 19 を備える。図 1 に示す例では、正極 11 に取り付けられた正極タブ 20 が絶縁板 18 の貫通孔を通して封口体 17 側に延び、負極 12 に取り付けられた負極タブ 21 が絶縁板 19 の外側を通して外装缶 16 の底部側に延びている。正極タブ 20 は封口体 17 の底板 23 の下面に溶接等で接続され、底板 23 と電氣的に接続された封口体 17 のキャップ 27 が正極端子となる。負極タブ 21 は外装缶 16 の底部内面に溶接等で接続され、外装缶 16 が負極端子となる。

#### 【0016】

外装缶 16 は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。外装缶 16 と封口体 17 との間にはガスケット 28 が設けられ、電池ケース 15 の内部空間が密閉される。外装缶 16 は、例えば側面部を外側からプレスして形成された、封口体 17 を支持する溝入部 22 を有する。溝入部 22 は、外装缶 16 の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体 17 を支持する。

10

#### 【0017】

封口体 17 は、電極体 14 側から順に、底板 23、下弁体 24、絶縁部材 25、上弁体 26、及びキャップ 27 が積層された構造を有する。封口体 17 を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材 25 を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体 24 と上弁体 26 は各々の中央部で互いに接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材 25 が介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、下弁体 24 が上弁体 26 をキャップ 27 側に押し上げるように変形して破断し、下弁体 24 と上弁体 26 の間の電流経路が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体 26 が破断し、キャップ 27 の開口部からガスが排出される。

20

#### 【0018】

以下、非水電解質二次電池 10 を構成する正極 11、負極 12、セパレータ 13 及び非水電解質について、特に正極 11 を構成する正極合材層 31 に含まれる正極活物質について詳説する。

#### 【0019】

##### [正極]

正極 11 は、正極集電体 30 と、正極集電体 30 の両面に形成された正極合材層 31 とを有する。正極集電体 30 には、アルミニウム、アルミニウム合金など、正極 11 の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合材層 31 は、正極活物質、導電材、及び結着材を含む。正極合材層 31 の厚みは、例えば正極集電体 30 の片側で  $10\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$  である。正極 11 は、正極集電体 30 の表面に正極活物質、導電材、及び結着材等を含む正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して正極合材層 31 を正極集電体 30 の両面に形成することにより作製できる。

30

#### 【0020】

正極合材層 31 に含まれる導電材としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料が例示できる。正極合材層 31 に含まれる結着材としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィンなどが例示できる。これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース (CMC) 又はその塩、ポリエチレンオキシド (PEO) などが併用されてもよい。

40

#### 【0021】

正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物と、リチウム遷移金属複合酸化物の一次粒子の表面の上に形成され、Ca を少なくとも含有する表面修飾層と、を含む。リチウム遷移金属複合酸化物は、Li を除く金属元素の総モル数に対して 80 モル% 以上の Ni と、Al とを少なくとも含有する。リチウム遷移金属複合酸化物における Li を除く金属元素の総モル数に対する Ni の含有量を 80 モル% 以上とすることで、高容量の電池が得られる。

50

## 【0022】

リチウム遷移金属複合酸化物におけるLiを除く金属元素の総モル数に対するNiの含有量は、90モル%以上であることが好ましい。これにより、より高容量の電池が得られる。一方、Niの含有量がLiを除く金属元素の総モル数に対して96モル%を超えると、Al及びCaの含有量が少なくなり過ぎてリチウム遷移金属複合酸化物の層状構造及び表面構造の安定性を確保できない。

## 【0023】

リチウム遷移金属複合酸化物は、層状構造を有する。リチウム遷移金属複合酸化物の層状構造は、例えば、空間群R-3mに属する層状構造、空間群C2/mに属する層状構造等が挙げられる。これらの中では、高容量化、結晶構造の安定性等の点で、空間群R-3mに属する層状構造であることが好ましい。

10

## 【0024】

リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式 $Li_aNi_xAl_yCo_zM_wO_{2-b}$ （式中、 $0.95 < a < 1.05$ 、 $0.8 < x < 0.96$ 、 $0 < y < 0.10$ 、 $0 < z < 0.15$ 、 $0 < w < 0.1$ 、 $0 < b < 0.05$ 、 $x + y + z + w = 1$ 、Mは、Mn、Fe、Ti、Si、Nb、Zr、Mo及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素）で表される複合酸化物とすることができる。なお、正極活物質には、本開示の目的を損なわない範囲で、上記の一般式で表される以外のリチウム遷移金属複合酸化物、或いはその他の化合物が含まれてもよい。リチウム遷移金属複合酸化物の粒子全体に含有される金属元素のモル分率は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）、電子線マイクロアナライザー（EPMA）、エネルギー分散型X線分析装置（EDX）等により測定することができる。

20

## 【0025】

リチウム遷移金属複合酸化物中のLiの割合を示すaは、 $0.95 < a < 1.05$ を満たすことが好ましく、 $0.97 < a < 1.03$ を満たすことがより好ましい。aが0.95未満の場合、aが上記範囲を満たす場合と比較して、電池容量が低下する場合がある。aが1.05以上の場合、aが上記範囲を満たす場合と比較して、Li化合物をより多く添加することになるため、生産コストの観点から経済的ではない場合がある。

## 【0026】

リチウム遷移金属複合酸化物中のLiを除く金属元素の総モル数に対するAlの含有量を示すyは、 $0 < y < 0.10$ を満たすことが好ましく、 $0.03 < y < 0.07$ を満たすことがより好ましい。Alは、充放電中にも酸化数変化が生じないため、遷移金属層に含有されることで遷移金属層の構造が安定化すると考えられる。一方、 $y > 0.10$ では、Al不純物が生成され電池容量が低下してしまう。Alは、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物の層状構造内に均一に分散していてもよいし、層状構造内の一部に存在していてもよい。

30

## 【0027】

Co及びM（Mは、Mn、Fe、Ti、Si、Nb、Zr、Mo及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素）は、任意成分である。リチウム遷移金属複合酸化物中のLiを除く金属元素の総モル数に対するCo及びMの含有量を示すz及びwは、それぞれ、 $0 < z < 0.15$ 、 $0 < w < 0.1$ を満たすことが好ましい。Coは高価であるため、製造コストの観点から、Coの含有率を抑えることが好ましい。

40

## 【0028】

リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、複数の一次粒子が凝集してなる二次粒子である。二次粒子を構成する一次粒子の粒径は、例えば $0.05 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ である。一次粒子の粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）により観察される粒子画像において外接円の直径として測定される。表面修飾層は、一次粒子の表面の上に存在する。換言すれば、表面修飾層はリチウム遷移金属複合酸化物の二次粒子の表面、又は、一次粒子同士が接触する界面に存在する。

## 【0029】

リチウム遷移金属複合酸化物は、体積基準のメジアン径（D50）が、例えば $3 \mu\text{m} \sim$

50

30 μm、好ましくは5 μm～25 μm、特に好ましくは7 μm～15 μmの粒子である。D50は、体積基準の粒度分布において頻度の累積が粒径の小さい方から50%となる粒径を意味し、中位径とも呼ばれる。リチウム遷移金属複合酸化物の粒度分布は、レーザー回折式の粒度分布測定装置（例えば、マイクロトラック・ベル株式会社製、MT3000II）を用い、水を分散媒として測定できる。

【0030】

リチウム遷移金属複合酸化物は、表面から内部側に存在する表面層と、当該表面層の内部側に存在する本体部を有する。表面層の厚みは、例えば、1 nm～5 nmである。

【0031】

表面修飾層の厚さは、例えば、0.1 nm～5 nmである。この範囲であれば、リチウム遷移金属複合酸化物の表面における電解質との反応が抑制されるので、充放電に伴う電池容量の低下を抑制できる。

10

【0032】

表面修飾層は、Caを少なくとも含有する。表面修飾層は、例えば、Ca又はCaを含有する化合物を含んでもよい。Caを含有する化合物としては、CaO、Ca(OH)<sub>2</sub>、及びCaCO<sub>3</sub>を例示することができる。

【0033】

エネルギー分散型X線分光法（TEM-EDX）で組成分析を行った際の表面修飾層におけるLiを除く金属元素の総モル数に対するCaの含有量は、1.5モル%～20モル%とすることができる。この範囲であれば、Alとの相乗効果で、電池の充放電サイクル特性をより向上させることができる。ここで、正極活物質における表面修飾層の組成、並びに、リチウム遷移金属複合酸化物の本体部及び表面層の組成は、TEM-EDXを用いて、正極活物質の一次粒子の断面における各々の箇所を分析することで、Ni、Co、Al、M及びCaの含有量を測定することができる。なお、照射する電子線のスポット径よりも表面修飾層は薄いので、表面層の組成は隣接する表面修飾層の組成の影響を受けており、表面層の測定結果で微量のCaが検出されても、実際には表面層にCaは存在しないと考えられる。

20

【0034】

さらに、リチウム遷移金属複合酸化物のX線回折測定により得られるX線回折パターンにCaOに由来するピークが存在しないことが好ましい。CaOがX線回折測定で検出される程度含有されている場合、充放電容量の低下等が生じる場合がある。ここで、X線回折パターンは、例えば、粉末X線回折装置（株式会社リガク製、商品名「RINT-TTR」、線源Cu-K<sub>α</sub>）を用いて、以下の条件による粉末X線回折法によって得られる。

30

【0035】

測定範囲：15 - 120°

スキャン速度：4°/min

解析範囲：30 - 120°

バックグラウンド：B - スプライン

プロファイル関数：分割型擬Voigt関数

束縛条件：Li(3a) + Ni(3a) = 1

Ni(3a) + Ni(3b) = y (yは各々のNi含有割合)

ICSD No.: 98 - 009 - 4814

40

表面修飾層は、さらに、Alを含有してもよい。換言すれば、表面修飾層は、さらに、Al又はAlを含有する化合物、並びに、Ca及びAlを含有する化合物から選ばれる少なくとも1つ以上を含んでもよい。Alを含有する化合物としては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を例示することができる。また、Ca及びAlを含有する化合物としては、CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>及びCa<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>を例示することができる。表面修飾層は、さらにLiを含有してもよい。

【0036】

エネルギー分散型X線分光法（TEM-EDX）で組成分析を行った際の表面修飾層におけるNiに対するAlのモル比は、本体部におけるNiに対するAlのモル比よりも大

50

きくてもよい。これにより、Caとの相乗効果で、電池の充放電サイクル特性をより向上させることができる。

【0037】

また、エネルギー分散型X線分光法(TEM-EDX)で組成分析を行った際の表面修飾層におけるNiに対するAlのモル比は、本体部におけるNiに対するAlのモル比の2倍以上であることが好ましい。この範囲であれば、電池の充放電サイクル特性をより顕著に向上させることができる。

【0038】

次に、リチウム遷移金属複合酸化物及び表面修飾層を含む正極活物質の製造方法の一例について説明する。

【0039】

正極活物質の製造方法は、例えば、Ni、Al及び任意の金属元素を含む複合酸化物を得る第1工程と、第1工程で得られた複合酸化物とリチウム化合物とを混合して混合物を得る第2工程と、当該混合物を焼成する第3工程と、を備える。最終的に得られる正極活物質における表面層及び表面修飾層の組成や厚みの各パラメータは、例えば、第2工程における原料の混合割合、第3工程における焼成温度や時間、等を制御することにより調整される。

【0040】

第1工程においては、例えば、Ni、Al及び任意の金属元素(Co、Mn、Fe等)を含む金属塩の溶液を攪拌しながら、水酸化ナトリウム等のアルカリ溶液を滴下し、pHをアルカリ側(例えば8.5~12.5)に調整することにより、Ni、Al及び任意の金属元素を含む複合水酸化物を析出(共沈)させ、当該複合水酸化物を焼成することにより、Ni、Al及び任意の金属元素を含む複合酸化物を得る。焼成温度は、特に制限されるものではないが、例えば、300~600の範囲である。

【0041】

第2工程においては、第1工程で得られた複合酸化物と、リチウム化合物とカルシウム化合物とを混合して、混合物を得る。リチウム化合物としては、例えば、 $Li_2CO_3$ 、 $LiOH$ 、 $Li_2O_2$ 、 $Li_2O$ 、 $LiNO_3$ 、 $LiNO_2$ 、 $Li_2SO_4$ 、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 $LiH$ 、 $LiF$ 等が挙げられる。カルシウム化合物としては、 $Ca(OH)_2$ 、 $CaO$ 、 $CaCO_3$ 、 $CaSO_4$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 等が挙げられる。第1工程で得られた複合酸化物とリチウム化合物との混合割合は、上記各パラメータを上記規定した範囲に調整することを容易とする点で、例えば、Liを除く金属元素:Liのモル比が、1:0.98~1:1.1の範囲となる割合とすることが好ましい。また、第1工程で得られた複合酸化物とカルシウム化合物との混合割合は、上記各パラメータを上記規定した範囲に調整することを容易とする点で、例えば、Liを除く金属元素:Caのモル比が、1:0.0005~1:0.02の範囲となる割合とすることが好ましい。第2工程では、第1工程で得られた複合酸化物とリチウム化合物とカルシウム化合物とを混合する際、必要に応じて他の金属原料を添加してもよい。他の金属原料は、第1工程で得られた複合酸化物を構成する金属元素以外の金属元素を含む酸化物等である。

【0042】

第3工程においては、第2工程で得られた混合物を所定の温度及び時間で焼成し、本実施形態に係る正極活物質を得る。第3工程における混合物の焼成は、例えば焼成炉内で、酸素気流下、450~680の第1設定温度まで第1昇温速度で焼成する第1焼成工程と、第1焼成工程により得られた焼成物を、焼成炉内で、酸素気流下、680超800以下の第2設定温度まで第2昇温速度で焼成する第2焼成工程とを含む、多段階焼成工程を備える。ここで、第1昇温速度は1.5/min~5.5/minの範囲であり、第2昇温速度は、第1昇温速度より遅く、0.1/min~3.5/minの範囲である。このような多段階焼成により、最終的に得られる本実施形態の正極活物質において、表面層及び表面修飾層の組成や厚みの各パラメータ等を上記規定した範囲に調整することができる。なお、第1昇温速度、第2昇温速度は、上記規定した範囲内であれば、

10

20

30

40

50

温度領域毎に複数設定してもよい。第1焼成工程における第1設定温度の保持時間は、リチウム遷移金属複合酸化物の上記各パラメータを上記規定した範囲に調整する点で、5時間以下が好ましく、3時間以下がより好ましい。第1設定温度の保持時間とは、第1設定温度に達した後、第1設定温度を維持する時間である。第2焼成工程における第2設定温度の保持時間は、リチウム遷移金属複合酸化物の上記各パラメータを上記規定した範囲に調整する点で、1時間～10時間が好ましく、1時間～5時間がより好ましい。第2設定温度の保持時間とは、第2設定温度に達した後、第2設定温度を維持する時間である。混合物の焼成の際には、上記各パラメータを上記規定した範囲に調整する点で、例えば、酸素濃度60%以上の酸素気流中で行い、酸素気流の流量を、焼成炉10cm<sup>3</sup>あたり、0.2mL/min～4mL/minの範囲及び混合物1kgあたり0.3L/min以上とすることができる。

10

## 【0043】

上記で得られた正極活物質に含有される金属元素のモル分率は、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析により測定され、一般式 $Li_aNi_xAl_yCo_zM_wCa_{O_2-b}$ (式中、 $0.95 < a < 1.05$ 、 $0.8 < x < 0.96$ 、 $0 < y < 0.10$ 、 $0 < z < 0.15$ 、 $0 < w < 0.1$ 、 $0.0005 < 0 < 0.02$ 、 $0 < b < 0.05$ 、 $x + y + z + w = 1$ 、Mは、Mn、Fe、Ti、Si、Nb、Zr、Mo及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素)で表すことができる。なお、Caはリチウム遷移金属複合酸化物に固溶しているのではなく、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在する表面修飾層に含有されている。また、Alの一部は表面修飾層に含有されてもよい。

20

## 【0044】

## [負極]

負極12は、負極集電体40と、負極集電体40の両面に形成された負極合材層41とを有する。負極集電体40には、銅、銅合金等の負極12の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルムなどを用いることができる。負極合材層41は、負極活物質、及び結着材を含む。負極合材層41の厚みは、例えば負極集電体40の片側で10μm～150μmである。負極12は、負極集電体40の表面に負極活物質、結着材等を含む負極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して負極合材層41を負極集電体40の両面に形成することにより作製できる。

## 【0045】

負極合材層41に含まれる負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであれば特に限定されず、一般的には黒鉛等の炭素材料が用いられる。黒鉛は、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ等の人造黒鉛のいずれであってもよい。また、負極活物質として、Si、Sn等のLiと合金化する金属、Si、Sn等を含む金属化合物、リチウムチタン複合酸化物などを用いてもよい。また、これらに炭素被膜を設けたものを用いてもよい。例えば、 $SiO_x$ ( $0.5 < x < 1.6$ )で表されるSi含有化合物、又は $Li_2ySiO_{(2+y)}$ ( $0 < y < 2$ )で表されるリチウムシリケート相中にSiの微粒子が分散したSi含有化合物などが、黒鉛と併用されてもよい。

30

## 【0046】

負極合材層41に含まれる結着材には、正極11の場合と同様に、PTFE、PVdF等の含フッ素樹脂、PAN、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィンなどを用いてもよいが、好ましくはスチレン-ブタジエンゴム(SBR)が用いられる。また、負極合材層41には、CMC又はその塩、ポリアクリル酸(PAA)又はその塩、ポリビニルアルコール(PVA)などが含まれていてもよい。

40

## 【0047】

## [セパレータ]

セパレータ13には、例えば、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータ13の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロ

50

ースなどが好適である。セパレータ13は、単層構造であってもよく、積層構造を有していてもよい。また、セパレータ13の表面には、アラミド樹脂等の耐熱性の高い樹脂層、無機化合物のフィラーを含むフィラー層が設けられていてもよい。

#### 【0048】

##### [非水電解質]

非水電解質は、例えば、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、及びこれらの2種以上の混合溶媒等を用いることができる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含むしていてもよい。ハロゲン置換体としては、フルオロエチレンカーボネート( F E C )等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル( F M P )等のフッ素化鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

10

#### 【0049】

上記エステル類の例としては、エチレンカーボネート( E C )、プロピレンカーボネート( P C )、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート( D M C )、エチルメチルカーボネート( E M C )、ジエチルカーボネート( D E C )、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、 $\gamma$ -ブチロラクトン( G B L )、 $\gamma$ -バレロラクトン( G V L )等の環状カルボン酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル( M P )、プロピオン酸エチル( E P )等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。

20

#### 【0050】

上記エーテル類の例としては、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ジオキサソラン、1,4-ジオキサソラン、1,3,5-トリオキサソラン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテル等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、*o*-ジメトキシベンゼン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1,1-ジメトキシメタン、1,1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等の鎖状エーテルなどが挙げられる。

30

#### 【0051】

電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩の例としては、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_6 \cdot x(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x$  ( $1 < x < 6$ ,  $n$ は1又は2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロポランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等のホウ酸塩類、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_2\text{SO}_2)_{m+1}$  ( $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2$ ) ( $\{1, m$ は0以上の整数})等のイミド塩類などが挙げられる。リチウム塩は、これらを1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。これらのうち、イオン伝導性、電気化学的安定性等の観点から、 $\text{LiPF}_6$ を用いることが好ましい。リチウム塩の濃度は、例えば非水溶媒1L当り0.8モル~1.8モルである。また、さらにビニレンカーボネートやプロパンスルトン系添加剤を添加してもよい。

40

#### 【0052】

##### <実施例>

50

以下、実施例及び比較例により本開示をさらに説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

【0053】

[正極活物質の作製]

<実施例1>

一般式 $Ni_{0.90}Co_{0.05}Al_{0.05}O_2$ で表される金属複合酸化物のNi、Co、及びAlの総量に対してCaの含有量が0.1モル%となるように、金属複合酸化物と水酸化カルシウム( $Ca(OH)_2$ )を混合し、さらにNi、Co、Al、及びCaの総量と、Liのモル比が1:1.02となるように水酸化リチウム一水和物( $LiOH \cdot H_2O$ )を混合した。当該混合物を酸素濃度95%の酸素気流下(混合物1kgあたり10 L/minの流量)、昇温速度2 /minで、室温から650 まで焼成した後、昇温速度1 /minで、650 から720 まで焼成した。この焼成物を水洗により不純物を除去し、実施例1の正極活物質を得た。ICP-AESにより、実施例1の正極活物質の組成を分析した結果、 $Li_{0.99}Ni_{0.899}Co_{0.05}Al_{0.05}Ca_{0.001}O_2$ であった。

10

【0054】

<実施例2>

一般式 $Ni_{0.90}Co_{0.05}Al_{0.05}O_2$ で表される金属複合酸化物のNi、Co、及びAlの総量に対してCaの含有量が0.15モル%となるように、金属複合酸化物と水酸化カルシウム( $Ca(OH)_2$ )を混合したこと以外は実施例1と同様にして実施例2の正極活物質を得た。得られた実施例2の正極活物質の組成は $Li_{0.99}Ni_{0.899}Co_{0.05}Al_{0.05}Ca_{0.0015}O_2$ であった。

20

【0055】

<比較例>

水酸化カルシウム( $Ca(OH)_2$ )を混合しなかったこと、昇温速度3.0 /minで、室温から650 まで焼成した後、昇温速度1 /minで、650 から720 まで焼成したこと以外は実施例1と同様にして正極活物質を得た。得られた正極活物質の組成は $Li_{0.99}Ni_{0.90}Co_{0.05}Al_{0.05}O_2$ であった。これを比較例の正極活物質とした。なお、比較例から0.01モル%のCaが検出された。この程度のCaであれば、実施例1, 2で含有するCaに比べて非常に少ないので、実験結果に影響はないと考えられる。

30

【0056】

実施例1, 2及び比較例の正極活物質に対してTEM-EDX測定を行い、リチウム遷移金属複合酸化物の本体部及び表面層、並びに表面修飾層の各々で組成分析を行った。本体部は、リチウム遷移金属複合酸化物の表面から内部側に15nm以上離れた内部の位置で測定を行った。実施例1, 2については、それぞれ第1観測点と第2観測点の異なる2点で測定を行った。その結果を表1に示す。表1中のNi、Co、Alのモル%は、NiとCoとAlの合計を100として記載した。なお、実施例1, 2及び比較例について、X線回折測定を行ったが、いずれについてもX線回折パターンにCaOに由来するピークは存在しなかった。

40

【0057】

【表 1】

	Ca 添加量 (モル%)	測定位置	分析領域	リチウム遷移金属複合酸化物の組成				表面修飾層の Al/Ni / 本体部の Al/Ni
				Ni (モル%)	Co (モル%)	Al (モル%)	Ca (Ni+Co+Al)	
実施例 1	0.1	第 1 測定点	表面修飾層	82.8	3.9	13.3	3.1	4.6
			表面層	90.0	5.4	4.6	不検出	
			本体部	91.7	5.1	3.2	不検出	
		第 2 測定点	表面修飾層	87.9	4.5	7.6	4.2	3.2
			表面層	89.5	5.5	5.0	0.5	
			本体部	91.3	6.2	2.5	不検出	
実施例 2	0.15	第 1 測定点	表面修飾層	85.0	4.6	10.4	4.0	3.5
			表面層	87.7	4.3	8.0	0.6	
			本体部	91.1	5.7	3.2	不検出	
		第 2 測定点	表面修飾層	87.0	4.1	8.9	6.5	2.9
			表面層	90.4	5.1	4.5	0.6	
			本体部	90.9	5.9	3.2	不検出	
比較例	-	第 1 測定点	表面修飾層	84.1	12.4	3.5	不検出	1.0
			表面層	88.6	7.0	4.4	不検出	
			本体部	89.6	6.5	3.9	不検出	

## 【0058】

実施例 1 の第 2 測定点、及び実施例 2 の第 1 測定点、第 2 測定点の表面層で少量の Ca が検出されたが、上述の通り、実際には表面層に Ca は存在しないと考えられる。別途実施した電子エネルギー損失分光法 (TEM-EELS) においても表面修飾層にのみ Ca の存在を確認した。換言すれば、実施例 1, 2 において、Ca は表面修飾層にのみ存在した。一方、Ca を添加していない比較例ではいずれの部位からも Ca は検出されなかった。また、実施例 1, 2 において、Al は、表面修飾層、表面層、本体部の順に多く含有されていた。一方、比較例ではいずれの部位でも Al の含有量は略同じであった。

## 【0059】

次に、実施例 1, 2 及び比較例の正極活物質を用いて、以下のように試験セルを作製した。

## 【0060】

## [正極の作製]

実施例 1, 2 及び比較例の正極活物質を 95 質量部、導電材としてアセチレンブラックを 3 質量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 2 質量部の割合で混合し、これを N-メチル-2-ピロリドン (NMP) と混合して正極スラリーを調製した。次いで、当該スラリーを厚み 15 μm のアルミニウム箔からなる正極集電体に塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延ローラーにより、塗膜を圧延して、所定の電極サイズに切断して、正極芯体の両面に正極合材層が形成された正極を得た。なお、正極の一部に正極芯体の表面が露出した露出部を設けた。その他の実施例及び比較例も同様にして正極を作製した。

## 【0061】

## [負極の作製]

負極活物質として天然黒鉛を用いた。負極活物質と、カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC-Na) と、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) を、100:1:1 の固形分質量比で水溶液中において混合し、負極合材スラリーを調製した。当該負極合材ス

ラリーを銅箔からなる負極芯体の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延ローラーを用いて塗膜を圧延し、所定の電極サイズに切断して、負極芯体の両面に負極合材層が形成された負極を得た。なお、負極の一部に負極芯体の表面が露出した露出部を設けた。

【0062】

[非水電解質の調製]

エチレンカーボネート( EC )と、メチルエチルカーボネート( MEC )と、ジメチルカーボネート( DMC )とを、3 : 3 : 4の体積比で混合した。当該混合溶媒に対して、六フッ化リン酸リチウム( LiPF<sub>6</sub> )を1.2モル/リットルの濃度となるように溶解させて、非水電解質を調製した。

【0063】

[試験セルの作製]

実施例1, 2及び比較例の正極活物質を含む正極の露出部にアルミニウムリードを、上記負極の露出部にニッケルリードをそれぞれ取り付け、ポリオレフィン製のセパレータを介して正極と負極を渦巻き状に巻回した後、径方向にプレス成形して扁平状の巻回型電極体を作製した。この電極体を外装体内に収容し、上記非水電解質を注入した後、外装体の開口部を封止して試験セルを得た。

【0064】

[容量維持率の評価]

実施例1, 2及び比較例の正極活物質を含む正極を組み込んで作製した電池について、下記サイクル試験を行なった。サイクル試験の1サイクル目の放電容量と、30サイクル目の放電容量を求め、下記式により容量維持率を算出した。

【0065】

$$\text{容量維持率}(\%) = (\text{30サイクル目放電容量} \div \text{1サイクル目放電容量}) \times 100$$

<サイクル試験>

試験セルを、25の温度環境下、0.2Itの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電を行い、4.2Vで電流値が1/100Itになるまで定電圧充電を行った。その後、0.2Itの定電流で電池電圧が2.5Vになるまで定電流放電を行った。この充放電サイクルを30サイクル繰り返した。

【0066】

実施例1, 2及び比較例の容量維持率を表2に示す。表2に示した実施例1, 2の試験セルの容量維持率は、比較例1の試験セルの容量維持率を100%として、相対的に表したものである。

【0067】

【表2】

	容量維持率比 (%)
実施例1	106
実施例2	106
比較例	100

【0068】

表2に示すように、表面修飾層にCaを含有する正極活物質を用いた実施例1, 2は、表面修飾層にCaを含有しない正極活物質を用いた比較例よりも容量維持率が高かった。

【符号の説明】

【0069】



## フロントページの続き

大阪府守口市松下町1番1号 パナソニックエナジー株式会社内

審査官 川口 陽己

- (56)参考文献 特開2009-032467(JP,A)  
特開2006-302880(JP,A)  
国際公開第2019/131234(WO,A1)  
中国特許出願公開第109065868(CN,A)  
中国特許出願公開第108682842(CN,A)  
中国特許出願公開第103367723(CN,A)  
特開2001-291518(JP,A)  
国際公開第2018/025795(WO,A1)  
特開2012-079703(JP,A)  
特開2005-310744(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
H01M 4/00-4/62