

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6560917号
(P6560917)

(45) 発行日 令和1年8月14日(2019.8.14)

(24) 登録日 令和1年7月26日(2019.7.26)

(51) Int.Cl.	F I		
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M	4/525	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M	4/36	C
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M	4/36	E
CO 1 G 51/00 (2006.01)	HO 1 M	4/505	
	CO 1 G	51/00	A

請求項の数 7 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2015-137451 (P2015-137451)	(73) 特許権者	000005810
(22) 出願日	平成27年7月9日(2015.7.9)		マクセルホールディングス株式会社
(65) 公開番号	特開2017-21942 (P2017-21942A)		京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉1番地
(43) 公開日	平成29年1月26日(2017.1.26)	(74) 代理人	100091096
審査請求日	平成30年2月13日(2018.2.13)		弁理士 平木 祐輔
		(74) 代理人	100105463
			弁理士 関谷 三男
		(74) 代理人	100102576
			弁理士 渡辺 敏章
		(72) 発明者	廣岡 誠之
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
			式会社日立製作所内
		(72) 発明者	関谷 智仁
			大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立
			マクセル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極材料、および正極材料を用いた非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水電解質二次電池の正極に用いられる正極材料であって、
層状岩塩構造を有し、一般組成式 $Li_{1+x}Co_{1-y}M_yO_2$ (式中、MはN
 i 、Mn、Al、Mg、Zr、Ti、Si、Fe、P、F、Clのうち少なくとも一種以上
の元素を含み、 $0 < x < 0.05$ 、 $0 < y < 0.05$ 、 $0 < z < 0.02$ である)で表
されるリチウム含有コバルト酸化物を含み、

該リチウム含有コバルト酸化物の粒子表面にMgとAlが固溶しており、
前記MgとAlは、粒子深さ方向に深くなるのに応じて濃度が低下していることを特徴
とする正極材料。

【請求項2】

前記MgとAlは、前記リチウム含有コバルト酸化物の粒子表面から100nmまでの
深さの範囲に固溶していることを特徴とする請求項1に記載の正極材料。

【請求項3】

前記リチウム含有コバルト酸化物の粒子表面は、Li、Zr、Ti、Al、Mg、Ni
、Mn、Zn、Er、Sm、Pよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む非
固溶の酸化物またはフッ化物によって被覆されていることを特徴とする請求項1に記載の
正極材料。

【請求項4】

前記被覆は、厚さ50nm以下で前記粒子表面の全体に均一または部分的に設けられて

いることを特徴とする請求項3に記載の正極材料。

【請求項5】

前記被覆に含まれる上記元素の原子数は、前記リチウム含有コバルト酸化物の分子数の10mol%以下であることを特徴とする請求項4に記載の正極材料。

【請求項6】

一般組成式、 $Li_{1+a}Ni_{1-b-c-d}Co_bMn_cM'_dO_{2-e}$ （式中、 M' はAl, Mg, Zr, V, W, Mo, Cr, Ti, B, Si, Fe, P, F, S, Clのうち少なくとも一種の元素を表し、 $0.00 < a < 0.05$ 、 $0.00 < b < 0.02$ 、 $0.01 < c < 0.03$ 、 $0.001 < d < 0.03$ 、 $0 < e < 0.01$ である）で表されるリチウム含有ニッケル・コバルト・マンガン酸化物を、5重量%以上50重量%以下の割合で含むことを特徴とする請求項5に記載の正極材料。

10

【請求項7】

請求項1から請求項6のいずれか一項に記載の正極材料を用いた正極と、負極と、非水電解質と、セパレータ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】

【0001】

本発明は、正極材料にリチウム複合酸化物を用いる非水電解質二次電池用の正極材料、および、その正極材料を用いた非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

20

【0002】

近年、携帯電話、ノート型パソコンなどのポータブル電子機器に搭載されている非水電解質二次電池には、より長時間の駆動時間を確保するため、高容量化が求められている。例えば、充電終止電圧を高めることによって高エネルギー密度化、高出力化が可能となることが知られているが、正極劣化の加速による寿命低下が課題となっている。

【0003】

リチウム含有コバルト酸化物粒子は、リチウムイオン伝導性が高く、かつ平均電位が高いことから、高エネルギー密度かつ高出力な正極材料として、非水電解質二次電池に広く用いられている。リチウム基準で4.5V以上の充電終止電圧で、約190mAh/mgもの充電容量が得られる。

30

【0004】

しかしながら、構造相転移によるコバルト溶出や酸素脱離によって、充放電サイクルに応じて著しく容量が低下していく。そのため、劣化が最も進行する正極表面の化学状態を変化させることや元素置換によって改善が図られている。

【0005】

例えば、特開2011-96626号公報（特許文献1）には、高リチウム含有遷移金属酸化物粒子を正極材料として用いたリチウムイオン電池の技術として、正極材料の中心部から表面にいくにつれて結晶構造を層状岩塩構造からスピネル構造に徐々に変化させることで、Li基準で4.8Vもの高電圧充放電における負荷特性、放電容量、および充放電効率等の電池特性を向上させられることが提案されている。

40

【0006】

また、特開2008-293788号公報（特許文献2）には、化学式： $Li_aCo_{1-w-x-y-z}M_wMg_xMn_yAl_zO_2$ （式中、 M は、ZrまたはTiであり、 a 、 w 、 x 、 y 、 z は、それぞれ、 $0.9 < a < 1.2$ 、 $0 < w < 0.01$ 、 $0 < x < 0.03$ 、 $0 < y < 0.04$ 、 $0 < z < 0.02$ 、 $0.01 < w+x+y+z < 0.06$ を満たす。）で表されることを特徴とするリチウム含有コバルト酸化物粒子を正極材料に用いることによって、高電圧での、熱安定性を維持しつつ、高温でのサイクル特性および高温保存特性を向上させられることが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開 2 0 1 1 - 0 9 6 6 2 6 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 8 - 2 9 3 7 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 0 8 】

しかし、特許文献 1 に記載された高リチウム含有遷移金属酸化物粒子を正極材料として用いたリチウムイオン電池は、高電圧充電によって、高容量化できるものの、Li 含有容量が多いことから他の Li 含有遷移金属酸化物よりも真密度が低くなる。加えて、平均充放電電位が低いために、体積あたりのエネルギー密度と出力密度を向上させることが難しい。

10

【 0 0 0 9 】

また、特許文献 2 に記載されたりチウム含有コバルト酸化物粒子を正極材料として用いたリチウムイオン電池は、真密度が高いことに加え、広範囲の充電状態において電位が高いことから、高い充電終止電圧で充放電することで、高エネルギー化および高出力化が期待できる。しかしながら、特許文献 2 の Mg、Mn、Al を均一に固溶させたりチウム含有コバルト酸化物粒子を用いて、充放電サイクル試験した結果、充電終止電圧 4 . 5 V 以上では、充放電の可逆性が低下し、サイクル毎に容量が低下することがわかった。

【 0 0 1 0 】

そこで本発明は、充電終止電圧の上昇により、体積当たりのエネルギー密度および出力密度を向上しつつ、かつサイクル寿命に優れた非水電解質二次電池用の正極材料、および正極材料を用いた非水電解質二次電池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 1 】

上記課題を解決する本発明の正極材料は、非水電解質二次電池の正極に用いられる正極材料であって、リチウム含有コバルト酸化物を含み、該リチウム含有コバルト酸化物の粒子表面に Mg と Al が固溶しており、Mg と Al は粒子深さ方向に深くなるのに応じて濃度が低下していることを特徴としている。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、高容量であり、かつ 4 . 5 V 以上の充放電サイクル寿命に優れた非水電解質二次電池用正極材料を提供することができる。なお、上記した以外の課題、構成及び効果は、以下の実施形態の説明により明らかにされる。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 】

【図 1】実施例 1 の充放電曲線。

【図 2】比較例 1 の充放電曲線。

【図 3】比較例 2 の充放電曲線。

【図 4】比較例 3 の充放電曲線。

【図 5】実施例におけるリチウムイオン電池の概略図。

40

【図 6】実施形態の正極材料の表面近辺の原子濃度分布を示す図。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明に係る正極材料と該正極材料を用いた非水電解質二次電池について説明する。尚、本発明は、下記に示した実施例の内容に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲内において適宜変更して実施できるものである。

【 0 0 1 5 】

本発明に係る正極材料は、リチウム含有コバルト酸化物を含んでおり、リチウム含有コバルト酸化物の粒子表面に、表面深さ 5 nm 以上 1 0 0 nm 以下の範囲で Mg と Al が固溶している。

50

【0016】

そして、リチウム含有コバルト酸化物は、

一般組成式 $Li_{1+x}Co_{1-y}M_yO_2 \dots (1)$

(式中、MはNi、Mn、Al、Mg、Zr、Ti、Si、Fe、P、F、Clのうち少なくとも一種以上の元素を含み、 $0 < x < 0.05$ 、 $0 < y < 0.05$ 、 $0 < z < 0.02$ である)

で表されることを特徴とする。

【0017】

正極材料に、上記一般組成式(1)で表されるリチウム含有コバルト酸化物を用いることによって、高容量であり、かつ4.5V以上の充放電サイクル寿命に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

10

【0018】

非水電解質二次電池用の正極は、上記正極材料を、バインダや導電助剤などと共に溶媒に分散させて正極合剤スラリーを調製し、その正極合剤スラリーを正極集電体の表面に塗布して正極合剤層を形成することにより作製される。

【0019】

本発明の正極材料は粒子状であり、1次粒子が凝集した2次粒子や、1次粒子により構成され、個々の形状は略球形である。上記形状は、走査型電子顕微鏡により所定領域に存在する粒子を観察することにより確認することができる。粒子の直径は、 $5 \mu m$ 以上 $50 \mu m$ 以下の範囲であることが好ましく、さらには $5 \mu m$ 以上 $15 \mu m$ 以下の範囲と、 $20 \mu m$ 以上 $50 \mu m$ 以下の範囲にそれぞれピークを有するように分布していることがより好ましい。上記粒度分布は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置により測定することができる。

20

【0020】

本発明の正極材料は、Coの溶出と酸素脱離を抑える観点から、非水電解質との接触界面を小さくする必要がある。そのため、BET比表面積が小さい方が有利であるが、粒子のBET比表面積が小さすぎると、積層した際の密度が小さく、そのために電池容量が小さくなったり、高負荷における放電特性が低下したりするという問題が生じる。このため、BET比表面積Sは $0.01 < S < 1.0 [m^2/g]$ であることが好ましい。BET比表面積は、多分子層吸着の理論式であるBET式を用いて表面積を測定して求められる。

30

【0021】

上記一般組成式(1)において、Liに関するxは、 $0 < x < 0.05$ であることが好ましく、 $0 < x < 0.03$ であることがより好ましい。xが0に満たない場合には、リチウムの挿入脱離反応に寄与しないスピネル構造が発現する。そのため、重量および体積当たりの電池容量が低下する。また、粒成長が進行しにくくなり、表面積が大きくなるため、酸素脱離やCo溶出反応による劣化が起こり易くなる。

【0022】

一方、xが0.05を超える場合には酸素欠損が生じる。このため、低充電状態における電位が低下して、低充電状態での出力低下を起こす。また、酸素が欠損しているために、構造が崩壊しやすくなり、サイクル寿命が短くなる。さらに、粒子表面のリチウムが多いために、このような正極材料を用いて調製した正極合剤スラリーはゲル状となり、形成した正極合剤層の抵抗が高くなったり、電池反応の際にガスが発生したりする。

40

【0023】

Liに関するxが $0 < x < 0.03$ の範囲であることは、化学量論組成よりも僅かにLiが過剰な状態を含むことを意味している。即ち、Coの一部の適量がLiで置き換えられた状態である。このような状態では、4.5V以上の高電圧における構造崩壊をとまなう相転移現象が抑制され、Coの溶出が防止される。一方で、サイクル特性が僅かに低下することから、 $0 < x < 0.02$ であることが更に好ましい。正極材料のCoの平均価数は、2.8以上かつ3.3以下であることが好ましい。Coの価数は、誘導結合プラズマ

50

発光分析とヨード滴定から計算され、LiとCoの原子数比および酸素量を定量することによって得られる。

【0024】

上記の一般組成式(1)において、M(Ni、Mn、Al、Mg、Zr、Ti、Si、Fe、P、F、Cl)に関するyは、 $0 < y < 0.1$ であることが好ましい。Ni、Mn、Al、Mg、Zr、Tiに関しては、Coの一部と置き換えることで種々の電池特性を改善することができる。また、Si、Fe、P、F、Clなどは不可避免的に不純物として含有する場合がある。

【0025】

MとしてNiの添加は、Co溶出を抑制する効果が大きい。他の元素置換によっても、リチウム含有コバルト酸化物の構造を安定化させCo溶出を抑制する効果があるものの、充放電容量が低下するという問題がある。一方で、Niは、本発明の範囲内であれば、添加量の増減による充放電容量の変化は極めて小さく、電池を高容量に維持しながらCo溶出を抑制する添加元素として好ましい。Niの添加量yは、 $0 < y < 0.05$ が好ましく、電位の低下を抑制するためには、 $0 < y < 0.02$ であることがより好ましい。

10

【0026】

MとしてMgの添加は、LiおよびCoのサイトに置換されることで、リチウム含有コバルト酸化物の構造を安定化させ、Coの溶出を抑制する効果が大きいことに加え、耐熱性を向上させる効果がある。過剰に添加すると、リチウム含有コバルト酸化物の結晶格子が歪んで、電池の容量低下とともに、Liの移動度低下による負荷特性の低下を引き起こす。また、Mgを過剰に含有した場合には、充放電サイクルに伴ってMgが溶出して電池の寿命低下を招くという問題があるため、Mgの添加量yは、 $0 < y < 0.05$ が好ましく、 $0.005 < y < 0.01$ であることがより好ましい。

20

【0027】

MとしてAlの添加は、6配位のCoイオンとAlイオンのイオン半径がほぼ同等であることから、Coのサイトに置換されてリチウム含有コバルト酸化物の構造を安定化させ、Coの溶出を抑制する効果がある。また、耐熱性を向上させる効果がある。しかし、Mgと同様に過剰に添加すると、リチウム含有コバルト酸化物の結晶格子が歪んで、電池の容量低下とともに、Liの移動度低下による負荷特性の低下を引き起こす。Alの添加量yは、 $0 < y < 0.05$ が好ましく、 $0 < y < 0.01$ であることがより好ましい。

30

【0028】

MとしてZrの添加は、低充電状態の電位を高め出力を向上する効果に加え、4.3V以上での高電圧充放電サイクル寿命を向上させる効果がある。Zrの量yは、 $0 < y < 0.05$ が好ましく、 $0.001 < y < 0.005$ がより好ましい。0.05を超えると、正極材料粒子の成長が抑制され、小さくなってしまふ。このような小さな粒子を用いて正極材料の層を形成すると、その密度が小さいために、十分な電池容量が得られない。また、表面積は大きくなることから、Co溶出が起こり易くなる。MとしてMn、Ti等の添加は、Zrと同様な効果を発現させることができる。

【0029】

前記の一般組成式(1)において、酸素に関するxは、 $0 < x < 0.02$ であることが好ましい。酸素の脱離による結晶構造の崩壊はCo溶出の一原因と考えられる。ヨード滴定とICPから算出されるxが0.02以下であれば酸素欠損は十分に小さい。

40

【0030】

一般組成式(1)で表されるリチウム含有コバルト酸化物の粒子の中心部は、空間群R3-m(-は通常、3の上方に表記される)に帰属される層状岩塩構造であり、粒子表面から100nmまでの深さにMgとAlが固溶している。この場合の固溶とは、LiやCoの代わりにイオン半径や価数が同程度のMgやAlが置き換わることである。表面のMgとAlの固溶の分布は、オージェ分光または、透過型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型X線分光法によって確認することができる。

【0031】

50

Mgイオンは、そのイオン半径がLiイオンのイオン半径に近い値を有していることから、主にLiサイトに置き換えられ、一部Coサイトにも置き換えられる。Mgは2価のカチオンでありLiは1価のカチオンであることから、LiサイトにMgが置き換わることで電荷補償のため、Coの価数は3価からわずかに低下する。表面のCo価数の低下は、He転換電子収量法を用いたX線吸収分光により、Co-K殻の吸収端が一般組成式 LiCoO_2 で表されるリチウム含有コバルト酸化物よりも低エネルギー側にシフトしていることを確認すればよい。

【0032】

Alイオンは、Coイオンとイオン半径が互いに近い値を有していることから、Coサイトに置き換えられる。表面でのCoサイトへのAl置換は、X線光電子分光法によって、Alの2p軌道に相当する結合エネルギーのピーク位置を一般組成式 LiAlO_2 で表されるリチウム含有アルミ酸化物と一致していることを確認すればよい。

10

【0033】

本発明の正極材料は、リチウム含有コバルト酸化物の粒子表面にMgとAlが固溶しており、それぞれがLiとCoとイオン半径に近いことから粒子内部と同じ層状岩塩構造を保持することができる。よって、内外の結晶構造に明確な境界は形成されず、Li拡散への影響は小さい。さらに、MgがLiサイトに置換されるので、4.5V以上の充電により発生するLi完全脱離状態でMgが存在することにより、酸素脱離やCo溶出等の電解液との副反応に起因するリチウム含有コバルト酸化物の粒子表面の劣化が抑制される。また、リチウム含有コバルト酸化物の粒子表面にAlが固溶していることで、Liの挿入脱離時の格子定数の変化が抑制される。その結果、4.5V以上の高電圧サイクル特性が飛躍的に向上する。

20

【0034】

本発明に係る正極材料は、Li、Zr、Ti、Al、Ni、Mn、Zn、Er、Sm、およびPよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む酸化物またはフッ化物で被覆されていてもよい。被覆は、厚さ50nm以下でリチウム含有コバルト酸化物の粒子表面の全体に均一または部分的に設けられている。この被覆により、電解液との接触面積を低減し、充放電サイクルによる劣化抑制効果が向上することに加えて、Co溶出抑制効果も向上する。ただし、上記被覆酸化物の量が多すぎると、抵抗が大きくなって電池容量が減少する。従って、被覆する酸化物またはフッ化物に含まれる上記元素は、一般組成式(1)の分子数の10mol%以下とすることが好ましい。

30

【0035】

<正極材料の作製>

本発明に係る正極材料は、例えば、Li化合物、Co化合物、M化合物などを適当な割合で混合した混合物粉末を焼成することにより作製できるが、特に限定されることなく、共沈法等によりLiを除く前駆体の水酸化物をLi化合物と混合して焼成することによって作成することも可能である。

【0036】

Li化合物としては LiOH や Li_2CO_3 、または LiCl を用いることができる。また、Co化合物、M化合物としては、これらの元素の水酸化物や酸化物などを用いる。合成時の温度は800~1100であり、温度の保持時間は5~48時間、加熱冷却速度 r は $1 \leq r \leq 5$ /min、合成時の雰囲気は大気または、酸素雰囲気が好ましい。

40

【0037】

リチウム含有コバルト酸化物の粒子表面にMgを固溶するためには、例えば次のような手順でおこなう。まず、合成後のリチウム含有コバルト酸化物に対して、 Mg(OH)_2 を分子量比で1%以上、10%以下の割合で混合する。次に、800以上1100以下の温度範囲で、5~48時間以内でアニール処理する。このときの、加熱冷却速度 r は $1 \leq r \leq 5$ /minで、アニール処理時の雰囲気は大気または、酸素雰囲気であることが好ましい。

【0038】

50

リチウム含有コバルト酸化物の粒子表面にAlを固溶するためには、例えば次のような手順でおこなう。まず、粒子表面にMgが固溶したリチウム含有コバルト酸化物と、エタノール溶媒中に均一に分散させた直径10nm以下の Al_2O_3 ナノ粒子を分子量比で1%以上、10%以下の割合で混合する。溶媒を飛ばして乾燥させた後、500以上800以下の温度範囲で、2~10時間以内でアニール処理する。このときの、加熱冷却速度rは $1 \text{ r } 5 / \text{min}$ で、アニール処理時の雰囲気は大気または、酸素雰囲気であることが好ましい。

【0039】

上述の工程によって、リチウム含有コバルト酸化物の粒子表面にMgとAlの両方が固溶した構造が得られる。

【0040】

そして、リチウム含有コバルト酸化物の粒子表面に、Li、Zr、Ti、Al、Ni、Mn、Zn、Er、Sm、およびPよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む酸化物、またはフッ化物をシート状(薄皮状)に被覆するには、例えば次の手順で行う。

【0041】

例えば、Zr、Ti、Al、Ni、Mn、Zn、Er、Sm酸化物を被覆する場合には、pH値が9以上11以下、温度が60以上80以下に調整された水酸化ナトリウムないしは水酸化リチウム水溶液中に本発明に係るリチウム含有コバルト酸化物の粒子粉末を攪拌し分散させた後、被覆元素の硝酸塩ないしは硫酸塩を滴下する。このときpH値が変化しないように、アンモニア水を同時に滴下することで共沈物が生成される。その後、共沈物と粒子粉末を5時間以上で攪拌しつづけ、随時水酸化ナトリウムないしは水酸化リチウムでpH値が変動しないように調整する。特にNi、Mn等の共沈物を得る場合には水溶液中の溶存酸素を窒素で置換することがより好ましい。

【0042】

次に、吸引ろ過によって、共沈物が付着した粒子粉末と水溶液を分離し、超純水で洗浄、乾燥させる。この粒子粉末を焼成することによって、リチウム含有コバルト酸化物の表面に、Zr、Ti、Al、Ni、Mn、Zn、Er、Sm酸化物による被覆層を形成することができる。Zr、Ti、Al、Ni、Mn、Zn、Er、Sm酸化物による被覆層を形成する他の方法としては、所望の元素のアルコキシドをアルコール溶媒に溶解させ、温度が60以上80以下で攪拌、乾燥させることでリチウム含有コバルト酸化物の粒子表面に付着させ、焼成する方法もある。

【0043】

Liを含むZr、Ti、Al、Ni、Mn、Zn、P、Er、Sm酸化物による被覆層を形成する場合には、上記いずれかの方法でリチウム含有コバルト酸化物の粒子表面に、被覆元素の前駆体を付着させた後、LiOHや Li_2CO_3 を混ぜて焼成すればよい。

【0044】

また、例えば AlF_3 のようなフッ化物による被覆層を形成する場合には、pH値が9以上11以下、温度が60以上80以下に調整された水酸化ナトリウムないしは水酸化リチウム水溶液中にリチウム含有コバルト酸化物の粒子粉末を入れて攪拌し、分散させた後、窒化アルミニウム水和物を入れる。そこにフッ化アンモニウム水溶液を少しずつ滴下し、5時間以上攪拌した後、ろ過、乾燥させ、不活性ガス雰囲気中で焼成すればよい。

【0045】

被覆層を形成する際の焼成温度は400~600であることが好ましく、焼成時間は5~24時間であることが好ましい。焼成雰囲気は酸化物を得る場合は、空気または酸素などの酸化雰囲気、フッ化物を得る場合は窒素などの不活性雰囲気中であることが好ましい。

【0046】

正極は、上記構造のリチウム含有コバルト酸化物を含む正極材料を、バインダ、導電助剤などと混合して溶媒に分散させて正極合剤スラリーを調製し、この正極合剤スラリーを

10

20

30

40

50

正極集電体の表面に塗布して正極合剤層を形成することにより作製される。

【0047】

バインダとしては、非水電解質二次電池内で化学的に安定なものであれば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれを用いてもよい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、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）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体またはそのNa⁺イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体またはそのNa⁺イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体またはそのNa⁺イオン架橋体などが使用可能である。これらを単独で使用してもよく、また、2種以上を併用してもよい。これらの中では、非水電解質二次電池での安定性や、特性への影響などを考慮すると、PVDFまたはアクリル系の材料が好ましい。

10

20

【0048】

導電助剤としては、非水電解質二次電池内で化学的に安定なものであれば、無機材料、有機材料のいずれでもよい。例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などのグラファイト、単層または多層のカーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレン、VGCf、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（商品名）、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維、アルミニウム粉などの金属粉末、フッ化炭素、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどからなる導電性ウィスカー、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などが使用可能である。これらを単独で使用してもよく、また、2種以上を併用してもよい。これらの中では、導電性の高い黒鉛と、吸液性に優れたカーボンブラックが好ましい。

30

【0049】

導電助剤の形態としては、例えば、粒子状のものの場合、1次粒子のみに制限されず、2次粒子や鎖状構造などの集合体の形態を有するものも用いることができる。このような集合体の形態を有する導電助剤の場合、取り扱いがより容易であり、正極の生産性を高めることができる。

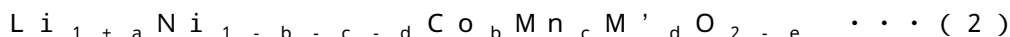
【0050】

正極合剤層に占める正極材料の質量は、85～99%であることが好ましい。正極材料の含有比率が85%より小さいと電池容量が小さくなり、逆に、99%より大きいと導電助剤の量が相対的に少なくなって正極の抵抗が高くなる。

40

【0051】

本発明に係る正極材料は、一般式(1)で表されるリチウム含有コバルト酸化物のみを用いてもよいが、他の正極活物質と組み合わせてもよく、5重量%以上50重量%以下の割合で含んでもよい。組み合わせる他の正極活物質としては、例えば一般組成式、



(式中、M'はAl, Mg, Zr, V, W, Mo, Cr, Ti, B, Si, Fe, P, F, S, Clのうち少なくとも一種の元素を表し、0.00 ≤ a ≤ 0.05, 0.00 ≤ b ≤ 0.02, 0.01 ≤ c ≤ 0.03, 0.001 ≤ d ≤ 0.03, 0 ≤ e ≤ 0.01である)で表されるリチウム含有ニッケル・コバルト・マンガン酸化物が挙げられる。

【0052】

50

一般式(1)で表されるリチウム含有コバルト酸化物に、一般式(2)で表されるような他の正極材料を組み合わせることで、非水電解質二次電池としての電気化学特性や安全性が向上する。

【0053】

正極合剤層に占めるバインダの質量は、0.2~5%であることが好ましい。また、正極合剤層に占める導電助剤の質量は、0.5~8%であることが好ましい。

【0054】

本発明に係る正極材料、バインダ、および導電助剤などを含む正極合剤を、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと記載)に分散させてスラリー状の合剤組成物を調製する。この合剤組成物を正極集電体の片面または両面に塗布した後、NMPを蒸発させ、さらにプレス処理を行って集電体表面に正極合剤層を形成する。プレス処理は、正極合剤層の厚みや密度を調節するためのもので、例えば、ロールプレス機や油圧プレス機を用いて行うことができる。このようにして作製された正極合剤層の密度は 3.5 g/cm^3 以上、 4.5 g/cm^3 以下であることが好ましい。正極の作製方法は上記に限定されず、他の作製方法で行ってもよい。

【0055】

正極集電体の材料は、非水電解質二次電池において化学的に安定な電子伝導体であれば特に限定されない。例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼の表面に炭素層またはチタン層を形成した複合材などを用いることができる。上記材料の中では、軽量で導電性が高いことから、アルミニウムまたはアルミニウム合金が好ましい。正極集電体の材料としては、例えば、前記材料のフォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども使用できる。また、正極集電体の表面に、表面処理を施して凹凸を付けることもできる。正極集電体の厚みは特に限定されないが、 $1\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

【0056】

集電体表面に正極合剤含有組成物を塗布する方法としては、スピンコーティング、ディッピング、スクリーン印刷などの各種の方法を用いることができる。

【0057】

本発明に係る非水電解質二次電池は、本発明に係る正極材料を用いた正極を有する。正極以外の構成、構造については特に制限はなく、公知のものを用いることができる。

【0058】

[実施例1]

<正極材料の合成>

Li化合物として Li_2CO_3 、Co化合物として Co_3O_4 、を適当な混合割合で乳鉢に収容して混合した後、ペレット状に固め、マッフル炉を用いて、大気圧の大気雰囲気中にて、 1000°C で20時間熱処理することで、一般組成式 LiCoO_2 で表されるリチウム含有コバルト酸化物を合成した。

【0059】

組成は、ICP(Inductivity Coupled Plasma:誘導結合プラズマ発光分析)法およびヨード滴定法により測定した。粒子サイズは、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置により測定し、平均直径が $20\text{ }\mu\text{m}$ であることを確認した。また、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いてBET比表面積を求めた結果、比表面積は $0.10\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0060】

次に、ペレットを乳鉢で粉碎し、該リチウム含有コバルト酸化物に対して、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を分子量比で2%加えて、マッフル炉を用いて、大気圧の大気雰囲気中にて、再度 1000°C で20時間熱処理をすることによって、リチウム含有コバルト酸化物の粒子表面にMgを固溶したMg固溶層を形成した。

【0061】

そして、該リチウム含有コバルト酸化物に対して、 Al_2O_3 ナノ粒子(直径約 5 nm)

10

20

30

40

50

)を分子量比で3%をエタノールに超音波ホモジナイザーを用いて均一に分散し、該リチウム含有コバルト酸化物と混合した後、エタノールを蒸発させて乾燥する。最後にマッフル炉を用いて、大気圧の大気雰囲気中にて、700 で5時間熱処理することによってリチウム含有コバルト酸化物の粒子表面にAlを固溶したAl固溶層を形成した。

【0062】

粒子表面にMgとAlを固溶した後の粒子サイズは、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置により測定し、平均直径が変化しないことを確認した。また、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いてBET比表面積を求めた結果、比表面積は $0.25 \text{ m}^2 / \text{g}$ と大きくなった。

【0063】

ここで、実施例1に係るリチウム含有コバルト酸化物の粒子表面のオージェ電子分光スペクトルを、電界放出型の電子銃にて該リチウム含有コバルト酸化物の粒子の表面の一点に照射して測定した。深さ方向分析は、着目するMgとAlとCoとOのオージェピーク強度測定とArイオンスパッタリングを繰り返すことで、行った。

【0064】

図6は、実施例1に係るリチウム含有コバルト酸化物の表面近辺の原子濃度分布を示す図である。複数箇所から導出した粒子表面のMgとAlの濃度は、それぞれ約4at%、3at%であった。また、粒子表面に固溶しているMgとAlは、厚さ約50nmの範囲で粒子深さ方向に深くなるにつれて徐々に濃度が低下することがわかった。

【0065】

また、実施例1に係るリチウム含有コバルト酸化物について、He転換電子収量法を用いたX線吸収分光により、その吸収端のエネルギーを測定した。Co-K殻の吸収端が一般組成式 LiCoO_2 で表されるリチウム含有コバルト酸化物よりも低エネルギー側にシフトしていたことからMgはLiサイトに置換されていることがわかった。

【0066】

また、実施例1に係るリチウム含有コバルト酸化物をX線光電子分光法によって、Alの2p軌道に相当する結合エネルギーのピーク位置が一般組成式 LiAlO_2 で表されるリチウム含有アルミ酸化物と一致していることを確認した。このことから、AlはCoサイトに置換されていることがわかった。

【0067】

<正極の作製>

正極材料である表面にMgとAlが固溶されたリチウム含有コバルト酸化物の粒子粉末を、バインダであるPVDFを含有したNMP溶液中に分散させて混合液を調製した。NMP溶液の質量に占めるPVDFの質量は10%である。また、上記組成のリチウム含有コバルト酸化物とNMP溶液の質量比は、95:5とした。この混合液に、導電助剤としてカーボンブラックを2.5質量部添加し、乳鉢内で混練し、さらにNMPを加えて粘度を調節して正極合剤スラリーを調製した。

【0068】

そして、その正極合剤スラリーを、ベーカー式アプリケーターを用いて、ギャップ(隙間)を $200 \mu\text{m}$ に調整して、厚さ $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔による正極集電体に塗布した後、80 で1時間乾燥させて正極合剤層を形成した。正極合剤層が形成された正極集電体を、直径 15 mm の円盤状に加工した後、約 30 MPa の圧力でプレスし、さらに真空乾燥機にて100 で20時間乾燥させた。このような工程により正極を作製した。

【0069】

<負極の作製>

所定の厚さの金属リチウム圧延板を直径 16 mm の円盤状に加工して負極を作製した。

【0070】

<非水電解質>

体積比で1:2のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを混合した溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を1モル濃度(mol/l)となるように溶解させ

10

20

30

40

50

て非水電解質を調製した。

【0071】

<電池の組立>

上記説明の正極、負極、および非水電解質を用いて、扁平形の電池を組み立てた。図5は、組み立てた非水電解質二次電池1の断面を模式的に示したものである。組み立ては次のように行った。

【0072】

ステンレススチール製の容器13の側面に絶縁リング8を挿入した後、負極4、セパレータ3、正極2の順番に積層し、さらに、非水電解質をセパレータ3に含浸させた。セパレータ3としては、ポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。正極2の上に、アルミニウム製の押さえ板5と板ばね6を順に重ね、絶縁パッキン9を介してステンレススチール製の蓋7を乗せ、絶縁スリーブ10を介して、ボルト12とナット11により締め付け、扁平形の電池を構成した。

【0073】

正極2は、押さえ板5と板ばね6を介して蓋7に電氣的に接続され、負極4は、容器13を介してボルト12に電氣的に接続されている。これにより、蓋7およびボルト12を端子として、電池内部から電気エネルギーを取り出せる。

【0074】

[実施例2]

実施例1のAl固溶層の作製方法を変えて、該リチウム含有コバルト酸化物に対して、 Al_2O_3 ナノ粒子(直径約5nm)を分子量比で10%をエタノールに超音波ホモジナイザーを用い均一に分散し、該リチウム含有コバルト酸化物と混合した後、エタノールを蒸発させて乾燥する。最後にマッフル炉を用いて、大気圧の大気雰囲気中にて、700で5時間熱処理することによって、リチウム含有コバルト酸化物の粒子表面にAl固溶層を形成した。

【0075】

このように、実施例1よりも Al_2O_3 ナノ粒子を多く添加することで、該リチウム含有コバルト酸化物の粒子表面を、固溶しきれなかった Al_2O_3 ナノ粒子で被覆した。X線光電子分光法によって、Alの2p軌道に相当する結合エネルギーのピーク位置を一般組成式 $LiAlO_2$ で表されるリチウム含有アルミ酸化物と、 Al_2O_3 の両方で一致していることを確認した。

【0076】

この正極材料を用いて、上記実施例1と同様の手順で実施例2にかかる非水電解質二次電池を作製した。

【0077】

[実施例3]

実施例1に記載の最初の熱処理時に、Ni化合物として $Ni(OH)_2$ を添加して、一般組成式 $LiCo_{0.98}Ni_{0.02}O_2$ で表されるリチウム含有コバルト酸化物を合成した。それ以外は実施例2と同様の手順で、MgとAlを粒子表面に固溶させ、固溶しきれなかった Al_2O_3 ナノ粒子で被覆されたリチウム含有コバルト酸化物を合成した。このリチウム含有コバルト酸化物を正極材料として用いて、上記実施例1と同様の手順で実施例3にかかる非水電解質二次電池を作製した。

【0078】

[実施例4]

実施例3に記載の最初の熱処理時に用いたNi化合物に変えて、Mg化合物として $Mg(OH)_2$ を添加して、一般組成式 $LiCo_{0.99}Mg_{0.01}O_2$ で表されるリチウム含有コバルト酸化物を合成した。それ以外は実施例2と同様の手順で、MgとAlを粒子表面に固溶させ、固溶しきれなかった Al_2O_3 ナノ粒子で被覆されたリチウム含有コバルト酸化物を合成した。このリチウム含有コバルト酸化物を正極材料として用いて、上記実施例1と同様の手順で実施例4にかかる非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 7 9 】

[実施例 5]

実施例 3 に記載の最初の熱処理時に用いた Ni 化合物に変えて、Al 化合物として Al (OH)₃ を添加して、一般組成式 LiCo_{0.99}Al_{0.01}O₂ で表されるリチウム含有コバルト酸化物を合成した。それ以外は実施例 2 と同様の手順で、Mg と Al を粒子表面に固溶させ、固溶しきれなかった Al₂O₃ ナノ粒子で被覆されたリチウム含有コバルト酸化物を合成した。このリチウム含有コバルト酸化物を正極材料として用いて、上記実施例 1 と同様の手順で実施例 5 にかかる非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 8 0 】

[実施例 6]

実施例 3 に記載の最初の熱処理時に用いた Ni 化合物に代えて、Mn 化合物として Mn (OH)₂ を添加して、一般組成式 LiCo_{0.995}Mn_{0.005}O₂ で表されるリチウム含有コバルト酸化物を合成した。それ以外は実施例 2 と同様の手順で、Mg と Al を粒子表面に固溶させ、固溶しきれなかった Al₂O₃ ナノ粒子で被覆されたリチウム含有コバルト酸化物を合成した。このリチウム含有コバルト酸化物を正極材料として用いて、上記実施例 1 と同様の手順で実施例 6 にかかる非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 8 1 】

[実施例 7]

実施例 3 に記載の最初の熱処理時に用いた Ni 化合物に代えて、Ti 化合物として Ti O₂ を添加して、一般組成式 LiCo_{0.995}Ti_{0.005}O₂ で表されるリチウム含有コバルト酸化物を合成した。それ以外は実施例 2 と同様の手順で、Mg と Al を粒子表面に固溶させ、固溶しきれなかった Al₂O₃ ナノ粒子で被覆されたリチウム含有コバルト酸化物を合成した。このリチウム含有コバルト酸化物を正極材料として用いて、上記実施例 1 と同様の手順で実施例 7 にかかる非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 8 2 】

[実施例 8]

実施例 3 に記載の最初の熱処理時に用いた Ni 化合物に代えて、Zr 化合物として Zr O₂ を添加して、一般組成式 LiCo_{0.995}Zr_{0.005}O₂ で表されるリチウム含有コバルト酸化物を合成した。それ以外は実施例 2 と同様の手順で、Mg と Al を粒子表面に固溶させ、固溶しきれなかった Al₂O₃ ナノ粒子で被覆されたリチウム含有コバルト酸化物を合成した。このリチウム含有コバルト酸化物を正極材料として用いて、上記実施例 1 と同様の手順で実施例 8 にかかる非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 8 3 】

[実施例 9]

実施例 3 に記載の最初の熱処理時に用いた Ni 化合物に代えて、Al 化合物として Al (OH)₃ を添加し、Mg 化合物として Mg (OH)₂ を添加し、Zr 化合物として Zr O₂ を添加して、一般組成式 LiCo_{0.975}Al_{0.01}Mg_{0.01}Zr_{0.005}O₂ で表されるリチウム含有コバルト酸化物を合成した。それ以外は実施例 2 と同様の手順で、Mg と Al を粒子表面に固溶させ、固溶しきれなかった Al₂O₃ ナノ粒子で被覆されたリチウム含有コバルト酸化物を合成した。このリチウム含有コバルト酸化物を正極材料として用いて、上記実施例 1 と同様の手順で実施例 9 にかかる非水電解質二次電池を作製した。

【 0 0 8 4 】

[実施例 10]

実施例 9 に記載の方法で Li₂CO₃ と Co₃O₄ を Li と Co のモル比が 1.02 ~ 1.05 となるように混合して、一般組成式 Li_{1.02}Co_{0.975}Al_{0.01}Mg_{0.01}Zr_{0.005}O_{1.99} で表されるリチウム含有コバルト酸化物を合成した。それ以外は実施例 2 と同様の手順で、Mg と Al を粒子表面に固溶させ、固溶しきれなかった Al₂O₃ ナノ粒子で被覆したリチウム含有コバルト酸化物を合成した。このリチウム含有コバルト酸化物を正極材料として用いて、上記実施例 1 と同様の手順で実施例 1

10

20

30

40

50

0 にかかる非水電解質二次電池を作製した。

【0085】

[実施例11]

実施例9に記載の最初の熱処理時に用いたAl化合物に代えて、Ni化合物としてNi(OH)₂を添加して、一般組成式LiCo_{0.965}Ni_{0.02}Mg_{0.01}Zr_{0.005}O₂で表されるリチウム含有コバルト酸化物を合成した。それ以外は実施例2と同様の手順で、MgとAlを粒子表面に固溶させ、固溶しきれなかったAl₂O₃ナノ粒子で被覆されたりチウム含有コバルト酸化物を合成した。このリチウム含有コバルト酸化物を正極材料として用いて、上記実施例1と同様の手順で実施例11にかかる非水電解質二次電池を作製した。

10

【0086】

[実施例12]

実施例1と同様の手順で、正極材料として表面にMgとAlが固溶した一リチウム含有コバルト酸化物を合成した。そして、pH値が9以上11以下、温度が60℃に調整された水酸化リチウム水溶液中に上記正極材料の粉末を攪拌し分散させた後、窒化アルミニウム水和物を入れる。そこへフッ化アンモニウム水溶液を少しずつ滴化し、10時間以上攪拌した後、吸引ろ過し、超純水で洗浄してから80℃で24時間真空乾燥させた。この粉末を窒素ガス雰囲気中で10時間焼成した。このような工程により一リチウム含有コバルト酸化物の粒子表面に形成されたフッ化物被膜において、AlF₃が、リチウム含有コバルト酸化物に対するモル比率で、1mol%含有されたものを作製した。このリチウム含有コバルト酸化物を正極材料として用いて、実施例1と同様の手順で実施例12にかかる非水電解質二次電池を作製した。

20

【0087】

[実施例13]

実施例1と同様の手順で、正極材料として表面にMgとAlが固溶した一リチウム含有コバルト酸化物を合成した。そして、ジルコニウムイソプロポキシドをイソプロピルアルコール溶媒に溶解させ、上記正極材料の粒子粉末と共に温度が60℃で10時間攪拌させ、80℃で乾燥させた。この粒子粉末を400℃、大気雰囲気中で10時間焼成した。このような工程により一リチウム含有コバルト酸化物の表面に形成された酸化物被膜において、ZrO₂が、リチウム含有コバルト酸化物に対するモル比率で、1mol%含有されたものを作製した。このリチウム含有コバルト酸化物を正極材料として用いて、実施例1と同様の手順で実施例13にかかる非水電解質二次電池を作製した。

30

【0088】

[比較例1]

実施例1におけるMgとAlの表面固溶は行わずに、Li化合物としてLi₂CO₃、Co化合物としてCo₃O₄、を適当な混合割合で乳鉢に収容して混合した後、ペレット状に固め、マッフル炉を用いて、大気圧の大気雰囲気中で、1000℃で20時間熱処理することで、一般組成式LiCoO₂で表されるリチウム含有コバルト酸化物を合成した。このリチウム含有コバルト酸化物を正極材料として用いて、実施例1と同様の手順で比較例1に係る非水電解質二次電池を作製した。

40

【0089】

[比較例2]

実施例1におけるMgの表面固溶は行わずに、リチウム含有コバルト酸化物を合成した。このリチウム含有コバルト酸化物を正極材料として用いて、実施例1と同様の手順で比較例2に係る非水電解質二次電池を作製した。

【0090】

[比較例3]

実施例1におけるAlの表面固溶は行わずに、リチウム含有コバルト酸化物を合成した。このリチウム含有コバルト酸化物を正極材料として用いて、実施例1と同様の手順で比較例3に係る非水電解質二次電池を作製した。

50

【0091】

[比較例4]

実施例2におけるMgの表面固溶は行わずに、リチウム含有コバルト酸化物を合成した。このリチウム含有コバルト酸化物を正極材料として用いて、実施例1と同様の手順で比較例4に係る非水電解質二次電池を作製した。

【0092】

[比較例5]

実施例9に記載の方法において、MgとAlを表面に固溶させず、一般組成式 $\text{LiCo}_{0.975}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有コバルト酸化物を合成した。

10

【0093】

次に、pH値が9以上11以下、温度が60以上80以下に調整された水酸化リチウム水溶液中に上記リチウム含有コバルト酸化物の粒子粉末を攪拌し分散させた後、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を滴下した。このときpH値が変化しないように、アンモニア水を同時に滴下することで $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共沈物が生成された。その後、5時間以上が攪拌しつづけ、随時水酸化リチウムでpH値が変動しないように調整した。

【0094】

次に、吸引ろ過によって、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ が付着したリチウム含有コバルト酸化物の粉末と水溶液を分離し、超純水で洗浄、80で24時間真空乾燥させた。この粉末を400で10時間、大気雰囲気中で焼成した。このような工程によりリチウム含有コバルト酸化物の粒子の表面に形成された酸化物被膜において、Alが、リチウム含有コバルト酸化物に対するモル比率で、1mol%含有されたものを作製した。このリチウム含有コバルト酸化物を正極材料として用いて、実施例1と同様の手順で比較例5に係る非水電解質二次電池を作製した。

20

【0095】

[比較例6]

実施例11に記載の方法において、MgとAlを表面に固溶させず、一般組成式 $\text{LiCo}_{0.965}\text{Ni}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有コバルト酸化物を合成した。比較例5と同様にAl酸化物を被覆した後、このリチウム含有コバルト酸化物を正極材料として用いて、実施例1と同様の手順で比較例6に係る非水電解質二次電池を作製した。

30

【0096】

実施例1～13の表面固溶処理前の正極材料の組成、および表面固溶状態、被覆材料について表1に一覧表示する。そして、比較例1～6の正極材料の組成、および正極材料の表面を被覆した元素について表1に一覧表示する。

【0097】

【表 1】

	一般組成式 (1)	x	M	y	δ	表面固溶層の厚さ [nm]	表面固溶層のMg濃度 [at%]	表面固溶層のAl濃度 [at%]	表面被覆														
実施例1	LiCoO_2	0	-	0	0	40	4	3	-														
実施例2	LiCoO_2		-	0		50	4	4															
実施例3	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_2$		Ni	0.02																			
実施例4	$\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$		Mg	0.02																			
実施例5	$\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$		Al	0.01																			
実施例6	$\text{LiCo}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_2$		Mn	0.005																			
実施例7	$\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$		Ti	0.005																			
実施例8	$\text{LiCo}_{0.995}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$		Zr	0.03																			
実施例9	$\text{LiCo}_{0.975}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$		Al/Mg/Zr	0.025																			
実施例10	$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.975}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.99}$	0.02	Al/Mg/Zr	0.025	0.01				0	4	4	Al_2O_3											
実施例11	$\text{LiCo}_{0.965}\text{Ni}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$	0	Ni/Mg/Zr	0.035	0	0	0	0															
実施例12	LiCoO_2		-	0									0	40	0	4	AlF_3						
実施例13	LiCoO_2																ZrO_2						
比較例1	LiCoO_2																0	0	0	0	0	0	-
比較例2	LiCoO_2																0	0	0	40	0	4	
比較例3	LiCoO_2																0	0	0	50	4	0	
比較例4	LiCoO_2																0	0	0	50	0	4	
比較例5	$\text{LiCo}_{0.975}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$																0	Al/Mg/Zr	0.025	0	0	0	0
比較例6	$\text{LiCo}_{0.965}\text{Ni}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$								Ni/Mg/Zr	0.035													

10

【 0 0 9 8 】

20

< 電池の評価 >

実施例 1 ~ 13 および比較例 1 ~ 6 の各非水電解質二次電池について、次の要領で初期放電容量とサイクル特性を測定した。

【 0 0 9 9 】

< 初期放電容量の測定 >

室温 (25) にて、 0.25 mA/cm^2 の電流で電池電圧が 4.6 V となるまで定電流で充電し、その後、 4.6 V の定電圧で電流が 0.025 mA/cm^2 になるまで充電した。次に、 3.0 V となるまで電流 0.25 mA/cm^2 の電流で放電した。上記、充放電を 2 サイクル繰り返し、初期放電容量を測定した結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 0 】

30

< サイクル特性の評価 >

初期放電容量測定後、24 時間放置し、負荷率 0.05 C の定電流で充電を開始し、電池電圧が 4.5 V または 4.6 V になるまで充電し、定電圧で電流が負荷率 0.005 C になるまで充電した。次に、1 時間放置し、負荷率 0.05 C の電流で電池電圧が 3 V となるまで定電流で放電を行った。上記充放電サイクルを 10 サイクル繰り返し、初期放電容量に対する 10 サイクル目の放電容量の維持率を評価した。その評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 1 】

【表 2】

	4.6-3V 初期放電容量 [mAh/g]	4.5-3V 容量維持率 [%]	4.6-3V 容量維持率 [%]
実施例 1	222	97	93
実施例 2	220	98	95
実施例 3	200	95	92
実施例 4	210	97	95
実施例 5	220	98	96
実施例 6	199	95	90
実施例 7	206	96	92
実施例 8	220	97	95
実施例 9	215	97	94
実施例 10	218	95	91
実施例 11	196	93	90
実施例 12	223	97	96
実施例 13	215	98	95
比較例 1	220	90	85
比較例 2	222	95	85
比較例 3	220	97	89
比較例 4	225	98	76
比較例 5	218	97	70
比較例 6	198	91	68

10

20

30

【 0 1 0 2 】

表 2 に示した結果から以下のことが分かる。

実施例 1、2、および比較例 1～4 に係る非水電解質二次電池は、いずれも初期放電容量が 220 mAh/g を超える大容量が得られる。しかしながら、サイクル特性を比較すると、実施例 1、2 の場合は充電終止電圧に依らず、容量維持率が 90% よりも高い値を示したものの、比較例 1～4 の場合は、試験後の容量維持率は 90% を下回った。

【 0 1 0 3 】

また、図 1～4 は、それぞれ実施例 1、比較例 1、2、3 の充放電曲線を示している。この充放電曲線の比較から、実施例 1 のように Mg と Al の両方がリチウム含有コバルト酸化物の粒子表面に固溶している場合は、図 1 に示すように充放電曲線の形状が殆ど変化せず、サイクル数が増加するに従って、容量が少しずつ低下していくことがわかった。

40

【 0 1 0 4 】

一方、比較例 1 のように Mg と Al がリチウム含有コバルト酸化物の粒子表面に固溶していない場合は、図 2 に示すように充放電曲線の形状がサイクルを重ねるにつれて大きく変化し、サイクル数が増加するに従って、容量が大きく低下していくことがわかった。また、比較例 2 のように Al のみがリチウム含有コバルト酸化物の粒子表面に固溶している場合は、図 3 に示すように充放電曲線の形状の変化が、図 2 に示す比較例 1 より抑制されるものの、サイクルを重ねるにつれて変化し、容量の低下は比較例 1 と同様であることがわかった。また、比較例 3 のように Mg のみがリチウム含有コバルト酸化物の粒子表面に固溶している場合は、図 4 に示すように充放電曲線の形状の変化がかなり抑制されるも

50

の、サイクル数が増加による容量の低下は実施例 1 よりも著しいことがわかった。

【0105】

充放電形状の変化から、Mg の固溶によって構造変化の可逆性が向上していることを示唆している。4.6V では LiCoO_2 は六方晶の O_3 構造から単斜晶の H1-3 構造に相転移する。これは Li が完全に脱離した層が周期的に発生することによって起こる。Mg が Li サイトに置き換えられることで、不安定な Li 完全脱離層の構造崩壊を抑制しているものと考えられる。Mg の固溶による効果は大きく、Mg と Al の組合せによって容量低下が抑制された。

【0106】

実施例 3 ~ 11 は、いずれも Co サイトを別の元素で置き換え、リチウム含有コバルト酸化物の粒子表面に Mg と Al を固溶させ、さらに固溶しきれなかった Al_2O_3 粒子で被覆した正極材料を用いた非水電解質二次電池である。一部の Co を他の元素に置き換えた場合は、バルクの構造が安定化して高温耐久性や、安全性向上の効果がある。Co サイトを元素置換すると初期放電容量が低下するものの、サイクル特性に関しては、充電終止電圧に依らず 90% 以上を保持することがわかった。

10

【0107】

一方、比較例 5、6 も Co サイトを別の元素で置き換えており、さらに表面を Al_2O_3 で被覆したりチウム含有コバルト酸化物を正極材料として用いた非水電解質二次電池である。4.5V 充放電サイクル試験後の容量維持率は 90% を超えて良好であるものの、4.6V 充放電サイクルの試験後の容量維持率が極めて低いことがわかった。

20

【0108】

実施例 12、13 は、リチウム含有コバルト酸化物の被覆材料に AlF_3 や ZrO_2 を用いた非水電解質二次電池である。初期放電容量は実施例 1 と同程度であり、4.6V サイクル試験後の容量維持率はわずかに改善する傾向がみられた。これは、 AlF_3 や ZrO_2 が Al_2O_3 と比較して、電気化学的に不活性であることに起因していると考えられる。

【0109】

上述したとおり、本発明によれば、充電終止電圧の上昇により、体積当たりのエネルギー密度および出力密度を向上しつつ、かつサイクル寿命に優れた非水電解質二次電池用の正極材料、および正極材料を用いた非水電解質電池を提供することができる。

30

【0110】

以上、本発明の実施形態について詳述したが、本発明は、前記の実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の精神を逸脱しない範囲で、種々の設計変更を行うことができるものである。例えば、前記した実施の形態は本発明を分かりやすく説明するために詳細に説明したものであり、必ずしも説明した全ての構成を備えるものに限定されるものではない。また、ある実施形態の構成の一部を他の実施形態の構成に置き換えることが可能であり、また、ある実施形態の構成に他の実施形態の構成を加えることも可能である。さらに、各実施形態の構成の一部について、他の構成の追加・削除・置換をすることが可能である。

【産業上の利用可能性】

40

【0111】

本発明の正極材料を用いた非水電解質二次電池は、例えば携帯電話やノート型パソコン等のポータブル電子機器に用いられる小型民生用のリチウムイオン二次電池に利用することができる。

【符号の説明】

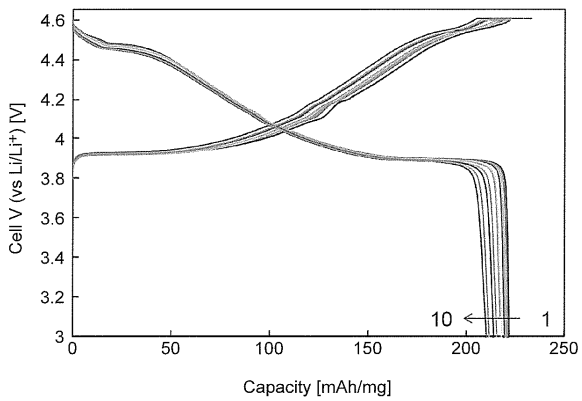
【0112】

- 1 非水電解質二次電池
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 負極

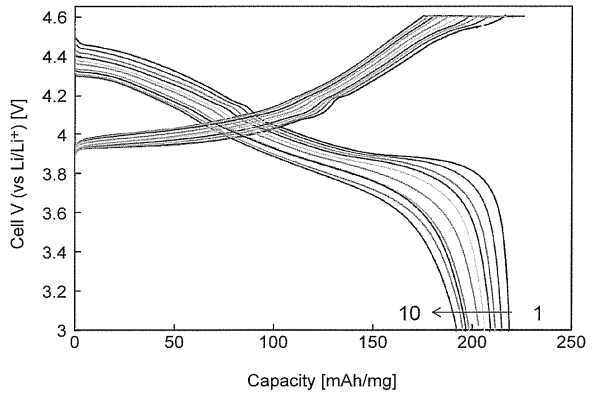
50

- 5 押さえ板
- 6 板ばね
- 7 蓋
- 8 絶縁リング
- 9 絶縁パッキン
- 10 絶縁スリーブ
- 11 ナット
- 12 ボルト
- 13 容器

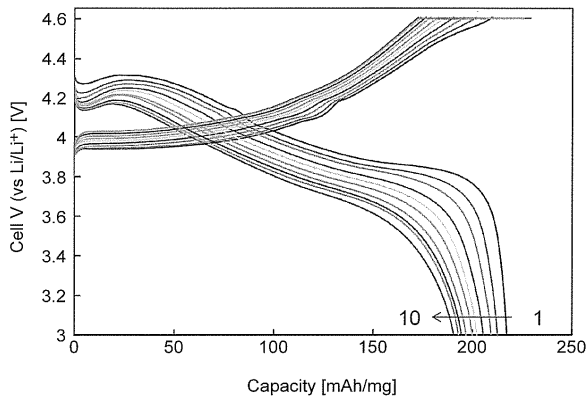
【 図 1 】



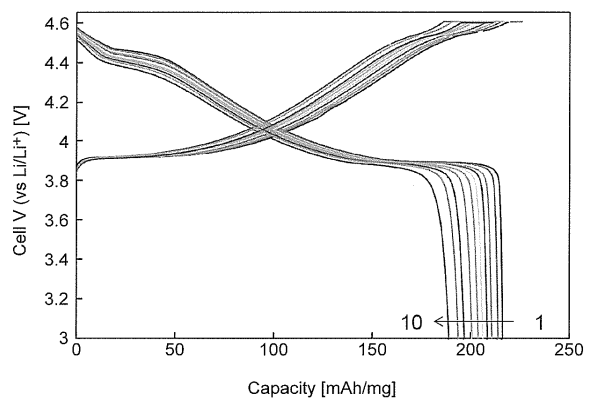
【 図 3 】



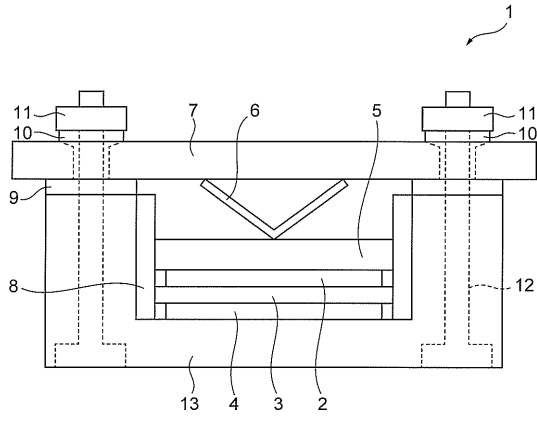
【 図 2 】



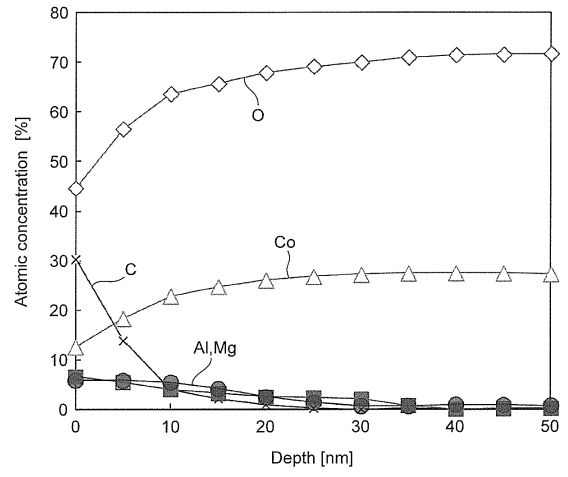
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 青木 潤珠
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
- (72)発明者 大桃 義智
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
- (72)発明者 山田 將之
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

審査官 宮田 透

- (56)参考文献 特開2001-196063(JP,A)
特開2011-028976(JP,A)
国際公開第2006/009177(WO,A1)
特開2014-116111(JP,A)
特開2007-280918(JP,A)
国際公開第2014/132550(WO,A1)
中国特許出願公開第103531779(CN,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/36 - 4/62
H01M 4/13 - 4/1399
C01G 51/00 - 51/12