

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5348510号

(P5348510)

(45) 発行日 平成25年11月20日(2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/505 (2010.01)

H O 1 M 4/505

H O 1 M 4/525 (2010.01)

H O 1 M 4/525

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2011-529745 (P2011-529745)
 (86) (22) 出願日 平成21年9月4日(2009.9.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2009/065473
 (87) 国際公開番号 W02011/027455
 (87) 国際公開日 平成23年3月10日(2011.3.10)
 審査請求日 平成24年2月23日(2012.2.23)

(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
 (74) 代理人 100117606
 弁理士 安部 誠
 (74) 代理人 100136423
 弁理士 大井 道子
 (74) 代理人 100121186
 弁理士 山根 広昭
 (72) 発明者 永井 裕喜
 日本国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 後藤 哲
 日本国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】 リチウム二次電池用正極活物質およびその利用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムと、ニッケルと、コバルトと、マンガンとを必須構成元素として有する層状構造のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物により実質的に構成されるリチウム二次電池用正極活物質を製造する方法であって、以下の工程：

リチウム供給源と、ニッケル供給源と、コバルト供給源と、マンガン供給源とを包含する複合酸化物製造用出発原料を用意する工程、ここで該出発原料は、リチウム(Li)と他の全ての構成金属元素の合計(M_{all})とのモル比(Li/M_{all})が $1.07 \leq Li/M_{all} \leq 1.2$ となるように調製される；および

前記出発原料を700℃以上800℃未満の温度範囲内に設定された中間焼成温度で焼成し、次いで800℃以上1000℃以下の温度範囲内に設定された最高焼成温度であって前記中間焼成温度よりも少なくとも100℃以上温度差がある最高焼成温度まで昇温して焼成することにより、ニッケル原子の少なくとも一部が3価のニッケル原子(Ni^{III})であることを特徴とする前記複合酸化物を生成する工程；

を包含する、製造方法。

【請求項2】

前記複合酸化物は、以下の式：



(式(1)中のa, b, c及びdは、

$$0.9 \leq a + b + c + d \leq 1.1,$$

10

20

$0.9 \leq b/a \leq 1.1$ 、

$0.9 \leq c/b \leq 1.1$ 、

$0.9 \leq a/c \leq 1.1$ 、

$0 \leq d \leq 0.1$ を全て満足する数であり、

x は、 $1.07 \leq x/(a+b+c+d) \leq 1.2$ を満足する数であり、

y 及び z は、 $0.15 \leq z/y \leq 0.95$ を満足する数であり、

Me は、存在しないか若しくは Mg 、 Sr 、 Ti 、 Zr 、 V 、 Nb 、 Mo 、 W 、 B 及び Al から成る群から選択される 1 種又は 2 種以上の元素である。）

で示されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物であり、

該式 (1) で示される複合酸化物が前記焼成により生成されるように設定されたモル比で、リチウム供給源と、ニッケル供給源と、コバルト供給源と、マンガン供給源とを包含する前記出発原料が調製される、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記式 (1) において、 x は、 $1.1 \leq x/(a+b+c+d) \leq 1.2$ を満足する数である、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記焼成は、室温から 700°C 以上 800°C 未満の温度域まで 1 時間～10 時間かけて昇温し、前記中間焼成温度にて 1 時間～24 時間焼成する第 1 焼成工程と、

次いで 800°C 以上 1000°C 以下の温度域まで 1 時間～10 時間かけて昇温し、前記最高焼成温度にて 1 時間～24 時間焼成する第 2 焼成工程とを包含する、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか一項に記載の製造方法により製造された正極活物質を含む正極を備える、リチウム二次電池。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のリチウム二次電池を備える、車両。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池に用いられる正極活物質に関し、詳しくは、リチウム複合酸化物により構成される正極活物質とその製造方法に関する。また、該正極活物質を有する正極材料を備えるリチウム二次電池とその利用に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウム二次電池（典型的にはリチウムイオン電池）、ニッケル水素電池その他の二次電池は、車両搭載用電源、或いはパソコンおよび携帯端末の電源として重要性が高まっている。特に、軽量で高エネルギー密度が得られるリチウム二次電池は、車両搭載用高出力電源として好ましく用いられるものとして期待されている。

リチウム二次電池の正極を構成する正極活物質として一般にリチウム複合酸化物が用いられている。この種の複合酸化物として、例えば、構成金属元素としてリチウム、ニッケル、コバルト、マンガンを含む複合酸化物（以下「リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物」という。）が知られている。一般に $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ で示される層状岩塩型構造であるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、固層中に二価のニッケル、三価のコバルト、四価のマンガンが規則的に配置する格子構造を有し、構造的安定性と熱安定性の高い正極活物質である。

かかるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物に関する従来技術の例として特許文献 1 および 2 が挙げられる。これら特許文献には、リチウム二次電池の正極活物質として使用されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の特性を改善するための種々の工夫が記載されている。例えば、これら特許文献には、リチウム、ニッケル、マンガン

10

20

30

40

50

、コバルトの原子比率を所定の範囲に限定したリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質として使用することにより、出力特性等の電池性能の向上が図れる旨記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】日本国特許公開第2006-253119号公報

【特許文献2】日本国特許公開第2007-220475号公報

【発明の概要】

【0004】

10

しかしながら、上記特許文献に記載されている技術的検討は未だ十分とは言えず、例えばリチウムと他の金属元素とのモル組成比、特にリチウムとニッケルとのモル組成比や化合物全体における含有比率等に関してなお検討の余地がある。

【0005】

そこで本発明は、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物から成るリチウム二次電池用正極活物質の開発の現状に鑑みて創出されたものであり、本発明の一つの目的はリチウム二次電池の正極活物質としての使用に好適である従来より高性能なリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物とその製造方法を提供することである。また、他の一つの目的は、そのようなリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を主体とするリチウム二次電池用正極活物質とその製造方法を提供することである。また、他の一つの目的は、そのようなリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を主体とする正極活物質を備えるリチウム二次電池用の正極ならびに該正極を備えるリチウム二次電池を提供することである。

20

【0006】

本発明によって以下の構成のリチウム二次電池用の正極活物質が提供される。即ち、ここで開示される一つの正極活物質は、リチウムと、ニッケルと、コバルトと、マンガンとを必須構成元素として有する層状構造のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物により実質的に構成されるリチウム二次電池用正極活物質であって、上記複合酸化物を構成するニッケル原子のうち、2価のニッケル原子（以下、 Ni^{II} と表す）と3価のニッケル原子（以下、 Ni^{III} と表す）とのモル組成比（ $\text{Ni}^{III}/\text{Ni}^{II}$ ）が、 $0.15 \leq (\text{Ni}^{III}/\text{Ni}^{II}) \leq 0.95$ であることを特徴とする。好ましくは、 $0.2 \leq (\text{Ni}^{III}/\text{Ni}^{II}) \leq 0.95$ 、特に好ましくは $0.25 \leq (\text{Ni}^{III}/\text{Ni}^{II}) \leq 0.95$ である。

30

【0007】

一般にリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を構成するニッケル原子（ニッケルイオン）としては原子価が2価であるニッケル原子（ Ni^{II} ）が最も安定であるところ、本発明者は、上記モル組成比（ $\text{Ni}^{III}/\text{Ni}^{II}$ ）で示されるように、比較的高含有率で3価ニッケル原子（3価ニッケルイオン）を2価ニッケル原子（2価ニッケルイオン）と共存させることによって、電子伝導性が向上し、それにより該正極活物質を含む電池において電池抵抗を低減し得ることを見出した。

また、本発明者は、リチウムと、ニッケルと、コバルトと、マンガンとを必須構成元素として有する層状構造のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を製造するにあたって、リチウムと他の構成金属元素（ここでいう構成金属元素にはホウ素等の半金属（セミメタル）元素が包含され得る。）の混合モル比を所定の範囲に調整し、また、焼成温度域を適宜調整することにより、3価ニッケル原子の存在比率を高めた上記複合酸化物を効率よく製造し得ることを見出した。

40

【0008】

即ち、ここで開示されるリチウム二次電池用正極活物質は、主構成要素である上記層状構造のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物中のニッケル原子のうち、2価のニッケル原子（ Ni^{II} ）と3価のニッケル原子（ Ni^{III} ）とのモル組成比（ $\text{Ni}^{III}/\text{Ni}^{II}$ ）が0.15以上であることが好ましく、より好ましくは0.2以上であり、特に好ま

50

しくは0.25以上であり、典型的には $0.25 \leq (\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}) \leq 0.95$ となるような比率で3価ニッケル原子（ニッケルイオン）を含有する。

このことにより、2価のニッケル原子のみから構成される若しくは全ニッケル原子のうちの2価のニッケル原子が90原子%以上であるような従来のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物から構成される正極活物質と比較して、高い電子伝導性を有するリチウム二次電池用正極活物質を提供することができる。

【0009】

好ましくは、上記複合酸化物は、以下の式：



（式（1）中のa、b、c及びdは、

$$0.9 \leq a + b + c + d \leq 1.1、$$

$$0.9 \leq b/a \leq 1.1、$$

$$0.9 \leq c/b \leq 1.1、$$

$$0.9 \leq a/c \leq 1.1、$$

$0 \leq d \leq 0.1$ を全て満足する数であり、

xは、 $1.07 \leq x/(a + b + c + d) \leq 1.2$ を満足する数であり、

y及びzは、 $0.15 \leq z/y \leq 0.95$ を満足する数であり、

Meは、存在しないか若しくはMg、Sr、Ti、Zr、V、Nb、Mo、W、B及びAlから成る群から選択される1種又は2種以上の元素である。）

で示されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物として規定される。

特に、式（1）中のxが $1.1 \leq x/(a + b + c + d) \leq 1.2$ を満足する数であることが好ましい。

このような $x/(a + b + c + d)$ の値、即ちリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を構成するリチウム（Li）と他の構成金属元素（ここでいう構成金属元素にはホウ素等の半金属（セミメタル）元素が包含され得る。）の合計（以下「 M_{all} 」と記載する。）とのモル組成比（原子比） Li/M_{all} が、1.07以上1.2以下（より好ましくは1.1以上1.2以下）であることにより、電子伝導性に優れた正極活物質を提供することができる。また、y及びzは、 $0.2 \leq z/y \leq 0.95$ を満足する数であることがさらに好ましい。 $0.25 \leq z/y \leq 0.95$ を満足する数であることが特に好ましい。

なお、本明細書中のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を示す化学式では、便宜上、O（酸素）の組成比を2として示しているが厳密ではなく、多少の組成の変動（典型的には1.95以上2.05以下の範囲に包含される）を許容するものである。

【0010】

また、本発明は、上述したような正極活物質を好適に製造する方法を提供する。即ち、本発明の製造方法は、リチウムと、ニッケルと、コバルトと、マンガンとを必須構成元素として有する層状構造のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物により実質的に構成されるリチウム二次電池用正極活物質を製造する方法である。

具体的には、ここで開示される正極活物質製造方法は、以下の工程：

リチウム供給源と、ニッケル供給源と、コバルト供給源と、マンガン供給源（これら供給源の典型例は各種の金属塩等の金属化合物）とを包含する前記複合酸化物製造用出発原料を用意する工程、ここで該出発原料は、リチウム（Li）と他の全ての構成金属元素（ここでいう構成金属元素にはホウ素等の半金属（セミメタル）元素が包含され得る。）の合計（ M_{all} ）とのモル比（ Li/M_{all} ）が $1.07 \leq \text{Li}/M_{\text{all}} \leq 1.2$ となるように調製される；

および

前記出発原料を700℃以上1000℃以下の範囲内で最高焼成温度が設定される条件で焼成することにより、ニッケル原子の少なくとも一部が3価のニッケル原子（ Ni^{III} ）であることを特徴とする前記複合酸化物を生成する工程；を包含する。

かかる構成の製造方法によって、良好な電子伝導性を有する正極活物質を製造することができる。

【0011】

好ましくは、前記複合酸化物は、以下の式：



(式(1)中のa, b, c及びdは、

$$0.9 \leq a + b + c + d \leq 1.1、$$

$$0.9 \leq b/a \leq 1.1、$$

$$0.9 \leq c/b \leq 1.1、$$

$$0.9 \leq a/c \leq 1.1、$$

$0 \leq d \leq 0.1$ を全て満足する数であり、

xは、 $1.07 \leq x/(a + b + c + d) \leq 1.2$ を満足する数であり、

y及びzは、 $0.15 \leq z/y \leq 0.95$ を満足する数であり、

Meは、存在しないか若しくはMg、Sr、Ti、Zr、V、Nb、Mo、W、B及びAlから成る群から選択される1種又は2種以上の元素である。)

で示されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物であり、

該式(1)で示される複合酸化物が前記焼成により生成されるように設定されたモル比で、リチウム供給源と、ニッケル供給源と、コバルト供給源と、マンガン供給源とを包含する前記出発原料が調製される。

特に、式(1)中、xが $1.1 \leq x/(a + b + c + d) \leq 1.2$ を満足する数であることが好ましい。

このような $x/(a + b + c + d)$ 、即ちリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を構成するリチウム(Li)と他の金属元素の合計(M_{all})とのモル比(原子比) Li/M_{all} を、 1.07 以上 1.2 以下(より好ましくは 1.1 以上 1.2 以下)に設定することにより、3価のニッケル原子(Ni^{III})の存在比率を容易に高めることができる。その結果、電子伝導性により優れる正極活物質を好適に製造することができる。

【0012】

ここで開示される正極活物質製造方法のさらに好ましい一態様では、前記出発原料を 700°C 以上 800°C 未満の温度範囲内に設定された中間焼成温度で焼成し、次いで 800°C 以上 1000°C 以下の温度範囲内に設定された最高焼成温度まで昇温して焼成する。

このような多段階の焼成スケジュールによって、焼成物(即ちリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物)中のニッケル原子の内の3価ニッケル原子(Ni^{III})の存在比率をより容易に高めることができる。

【0013】

また、本発明は、ここに開示される正極活物質(典型的にはここで開示されるいずれかの製造方法によって製造された正極活物質)を含む正極を備えるリチウム二次電池(典型的にはリチウムイオン電池)を提供する。

ここに開示されるいずれかのリチウム二次電池は、電子伝導性が良好であり電池抵抗が低い。このため、特にハイレート充放電が要求される車両に搭載される電池として適した性能を備える。したがって本発明によると、ここに開示されるいずれかのリチウム二次電池を備えた車両が提供される。特に、該リチウム二次電池を動力源(典型的には、ハイブリッド車両または電気車両の動力源)として備える車両(例えば自動車)が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係る組電池を模式的に示す斜視図である。

【図2】図2は、捲回電極体の一例を模式的に示す正面図である。

【図3】図3は、組電池に装備される単電池の構成を模式的に示す断面図である。

【図4】図4は、一試験例において製造したリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の Li/M_{all} モル比と Ni^{III}/Ni^{II} との関係を表すグラフであり、横軸は出発原料の Li/M_{all} であり、縦軸は Ni^{III}/Ni^{II} である。

10

20

30

40

50

【図5】図5は、一試験例において製造したリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) と該リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を使用して構築した試料の反応抵抗値 (Ω) を示すグラフであり、横軸は供試したリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ であり、左側縦軸は体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) であり、右側縦軸は反応抵抗値 ($\text{Rct}; \Omega$) である。

【図6】図6は、リチウム二次電池を備えた車両を模式的に示す側面図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。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。

10

【0016】

本発明によって提供される正極活物質は、リチウム (Li) と、ニッケル (Ni) と、コバルト (Co) と、マンガン (Mn) とを必須の金属元素として有する層状構造のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物により実質的に構成されるリチウム二次電池用正極活物質である。そして当該複合酸化物を構成するニッケル原子は、一般の化合物中では最も安定して存在している2価のニッケル原子 (Ni^{II}) のほかに、一般の化合物中ではあまり存在しない3価のニッケル原子 (Ni^{III}) を比較的高率に含む。2価のニッケル原子 (Ni^{II}) と3価のニッケル原子 (Ni^{III}) とのモル比 ($\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$) が、0.15以上であることが適当であるが、0.2以上が好ましく、0.25以上が特に好ましい。

20

【0017】

このようなモル組成比で3価のニッケル原子 (Ni^{III}) を含有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、その分子構造においてニッケル原子 (Ni) と酸素原子 (O) との間での電子軌道の重なりを増加させることができる。このため、3価のニッケル原子 (Ni^{III}) を含有しないリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物と比べ、電子伝導性を著しく向上させることができる。従って、上記のようなモル組成比で3価のニッケル原子 (Ni^{III}) を含有するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質として採用することにより、リチウム二次電池の電池抵抗 (具体的には正極活物質の電子抵抗) を低減させることができる。

30

【0018】

例えば、本発明によって提供されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物としては、 $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ が $0.15 \leq (\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}) \leq 0.95$ を満足するものが好ましく、 $0.2 \leq (\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}) \leq 0.95$ を満足するものがさらに好ましく、 $0.25 \leq (\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}) \leq 0.95$ を満足するものが特に好ましい。その一方、 $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ が0.95を上回るリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は生成 (合成) が難しくなってくることに加えて電子伝導性の向上率も鈍化するため、メリットがあまりない。さらに合成時にアルカリ成分 (典型的には炭酸リチウム等のリチウムイオン含有イオン化合物) が過剰に残留する虞があるため好ましくない。正極活物質中にアルカリ成分が過剰に残留すると当該正極活物質を用いて構築したリチウム二次電池において過剰アルカリ成分が電解液を分解してガス発生の原因となり得る。

40

過剰アルカリ成分を低減するという観点からも $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ が $0.15 \leq (\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}) \leq 0.95$ (特には $0.25 \leq (\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}) \leq 0.95$) を満足するものが好ましい。例えば、 $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ が0.15以上0.6以下 (特に0.25以上0.6以下) のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物が電子伝導性の向上とガス発生抑制を両立するという観点から適当である。

【0019】

ここで開示されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、リチウム以外の主構成金属元素としてニッケル、コバルト、マンガンを含むが、これら必須の金属元素の一

50

部を置換して他の１種又は２種以上の金属元素又は半金属（セミメタル）元素を含むものであってもよい。例えば、周期表の２族（マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属）、４族（チタン、ジルコニウム等の遷移金属）、５族（バナジウム、ニオブ等の遷移金属）、６族（モリブデン、タングステン等の遷移金属）、８族（鉄等の遷移金属）、９族（ロジウム等の遷移金属）、１０族（パラジウム、白金等の遷移金属）、１１族（銅等の遷移金属）、１２族（亜鉛等の金属）および１３族（半金属元素であるホウ素、若しくはアルミニウムのような金属）に属するいずれかの元素を含むことができる。

好ましくは、マグネシウム（Mg）、ストロンチウム（Sr）、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、バナジウム（V）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、ホウ素（B）およびアルミニウム（Al）のうちから選択される１種又は２種以上（典型的に２種又は３種）の元素が選択される。特にTi又はZrが好ましい。

これら付加的な構成元素は、当該付加元素とニッケル、コバルト及びマンガンの合計の２０原子％以下、好ましくは１０原子％以下の割合で添加される。あるいは添加されないでもよい。

【００２０】

ここで開示される正極活物質を構成するリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の好ましいものは、以下の式（１）で示されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物である。



ここで式（１）中のa、b、c及びdは、

$$0.9 \leq a + b + c + d \leq 1.1,$$

$$0.9 \leq b/a \leq 1.1,$$

$$0.9 \leq c/b \leq 1.1,$$

$$0.9 \leq a/c \leq 1.1,$$

$$0 \leq d \leq 0.1 \text{ を全て満足する数である。}$$

また、式（１）中のxは、 $1.07 \leq x/(a+b+c+d) \leq 1.2$ を満足する数である。好ましくは $a+b+c=1$ である。また、特に好ましくは $a=b=c$ である。また、式（１）中のy及びzは、 $0.15 \leq z/y \leq 0.95$ を満足する値であり、好ましくは $0.2 \leq z/y \leq 0.95$ （典型的には $0.25 \leq z/y \leq 0.95$ ）を満足する数である。Meは、存在しないか若しくはMg、Sr、Ti、Zr、V、Nb、Mo、W、B及びAlから成る群から選択される１種又は２種以上の元素である。

【００２１】

例えば、上記式（１）においてMeを含まない場合（即ち $d=0$ ）の好ましい態様の複合化合物は以下の式（２）で示すことができる。



ここで式（２）中のxは、 $1.07 \leq x \leq 1.2$ を満足する数であり、好ましくは $1.1 \leq x \leq 1.2$ を満足する数である。また、y及びzは、 $0.15 \leq z/y \leq 0.95$ を満足する値であり、好ましくは $0.2 \leq z/y \leq 0.95$ 、特に好ましくは $0.25 \leq z/y \leq 0.95$ （典型的には $0.25 \leq z/y \leq 0.6$ ）を満足する数である。

【００２２】

ここで開示されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、従来の同種の複合酸化物と同様、当該複合酸化物の構成元素とそれらの原子組成に応じて適宜選択される数種の供給源（化合物）を所定のモル比で混合し、当該混合物を適当な手段で所定温度で焼成することにより得ることができる。典型的には、焼成後、適当な手段で粉碎や造粒を行うことによって所望する平均粒子径（例えばメジアン径）および粒径分布の粉末状正極活物質を調製することができる。

例えばリチウム供給源としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム等のリチウム化合物を使用することができる。また、ニッケル供給源、コバルト供給源およびマンガン供給源、さらには他の金属供給源化合物（例えばチタン化合物や半金属化合物（典型的にはホウ素

10

20

30

40

50

化合物)としてこれらを構成元素とする水酸化物、酸化物、各種の塩(例えば炭酸塩)、ハロゲン化物(例えばフッ化物)等が選択され得る。例えば特に限定されないが、ニッケル供給源としては、炭酸ニッケル、酸化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、水酸化ニッケル、オキシ水酸化ニッケル等が挙げられる。コバルト供給源としては、炭酸コバルト、酸化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、水酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト等が挙げられる。また、マンガン供給源としては、炭酸マンガン、酸化マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン、水酸化マンガン、オキシ水酸化マンガン等が挙げられる。

あるいは、ニッケル供給源、コバルト供給源、マンガン供給源をそれぞれ別の化合物として供給する代わりに、複数の元素の供給源として利用可能な複合物(例えばニッケル、コバルトおよびマンガンを包含する複合水酸化物)を使用してもよい。

10

【0023】

上述のとおり、ここで開示されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、所定の割合で3価のニッケル原子(Ni^{III})を含むものであり、かかる3価のニッケル原子を生成する好適な条件の一つとして、リチウム(Li)と他の全ての構成金属元素(ここでいう構成金属元素にはホウ素等の半金属(セミメタル)元素が包含され得る。)の合計(M_{all})とのモル比(Li/M_{all})が $1.07 \leq \text{Li}/M_{\text{all}} \leq 1.2$ となるように各供給源を混合して調製することが挙げられる。好ましくは、リチウム(Li)とリチウム以外の構成金属元素の合計(M_{all})とのモル比が $1.1 \leq \text{Li}/M_{\text{all}} \leq 1.2$ となるように、リチウム源を比較的過剰に他の供給源と混合するとよい。これにより、各供給源の混合物(即ち出発原料)を焼成した際に当該焼成物に含まれるニッケル原子のうちの所定量を3価のニッケル原子とすることができる。

20

一方、Liと M_{all} とのモル比(Li/M_{all})が1.2を大幅に上回るようにリチウム源を大量に添加すると、層状構造のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を構成しない過剰なリチウム成分(アルカリ成分)が正極活物質中に残留するため好ましくない。即ち、当該正極活物質を用いて構築したリチウム二次電池において過剰アルカリ成分が電解液を分解してガス発生の原因となり得るため、好ましくない。

【0024】

上記のように Li/M_{all} が1.07以上となるように、各種の供給源化合物を混合して出発原料(混合物)を調製した後、当該出発原料を適当な温度で焼成する。焼成は、大気中や大気よりも酸素がリッチな雰囲気中で行うことが望ましい。焼成温度は、3価のニッケル原子の割合を増大させるという観点から一つの重要なファクターである。

30

好ましくは、酸化雰囲気中において700℃以上1000℃以下の範囲内に最高焼成温度を決定する。これにより、焼成時にニッケル原子の一部に価数の変化が生じ、3価のニッケル原子を高率に含むリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を製造することができる。好ましくは、調製した出発原料を先ず700℃以上800℃未満の温度範囲内に設定された中間焼成温度で焼成し、次いで800℃以上1000℃以下の温度範囲内に設定された最高焼成温度まで昇温して焼成する。

【0025】

このような多段階の焼成スケジュールによって出発原料を焼成することにより、焼成物(即ちリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物)中の3価のニッケル原子の存在比を調整することができる。

40

好ましくは、室温から700℃以上800℃未満の温度域まで1時間~10時間程度かけて昇温するとよい。そして、当該中間焼成温度域にて1時間~24時間程度焼成する(第1焼成工程)。次いで、800℃以上1000℃以下の温度域まで1時間~10時間程度かけて昇温するとよい。そして、当該最高焼成温度域にて1時間~24時間程度焼成する(第2焼成工程)。なお、第1焼成温度と第2焼成温度とは少なくとも50℃以上、好ましくは100℃以上温度差があるほうが多段階焼成の効果が得られ、好適なリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を製造することができる。

【0026】

上記のような焼成スケジュールでの焼成により得られたリチウムニッケルコバルトマン

50

ガン複合酸化物を、好ましくは冷却後、ミルがけ等により粉碎し適当に分級することによって、平均粒子径が $1 \sim 25 \mu\text{m}$ 程度の微粒子形態のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を得ることができる。なお、ここで平均粒子径はメジアン径 (d_{50}) をいい、市販されている種々のレーザー回折／散乱法に基づく粒度分布測定装置によって容易に測定することができる。

ここで開示されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は電子伝導性に優れる。典型的には、市販の粉体抵抗率測定装置を用いて 40 MPa の圧力をかけた状態で測定した粉体抵抗率（体積抵抗率）が $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下（例えば $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ）、好ましくは $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下（典型的には $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ）という、この種の酸化物としては極めて低い体積抵抗率を示す。このことから、ここで開示されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、リチウム二次電池（典型的にはリチウムイオン電池）の正極活物質として好適に使用することができる。

そして、ここで開示される正極活物質を使用する以外は、従来と同様の材料とプロセスを採用してリチウム二次電池を構築することができる。

【0027】

例えば、ここで開示されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物から成る粉末（粉末状正極活物質）に、導電材としてアセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラックやその他（グラファイト等）の粉末状カーボン材料を混合することができる。また、正極活物質と導電材の他に、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンラバー（SBR）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等の結着材（バインダ）を添加することができる。これらを適当な分散媒体に分散させて混練することによって、ペースト状（スラリー状またはインク状を含む。以下同じ。）の正極活物質層形成用組成物（以下、「正極活物質層形成用ペースト」という場合がある。）を調製することができる。このペーストを、好ましくはアルミニウムまたはアルミニウムを主成分とする合金から構成される正極集電体上に適当量塗布しさらに乾燥ならびにプレスすることによって、リチウム二次電池用正極を作製することができる。

【0028】

他方、対極となるリチウム二次電池用負極は、従来と同様の手法により作製することができる。例えば負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵且つ放出可能な材料であればよい。典型例として黒鉛（グラファイト）等から成る粉末状の炭素材料が挙げられる。特に黒鉛粒子は、粒径が小さく単位体積当たりの表面積が大きいことからより急速充放電（例えば高出力放電）に適した負極活物質となり得る。

そして正極と同様、かかる粉末状材料を適当な結着材（バインダ）とともに適当な分散媒体に分散させて混練することによって、ペースト状の負極活物質層形成用組成物（以下、「負極活物質層形成用ペースト」という場合がある。）を調製することができる。このペーストを、好ましくは銅やニッケル或いはそれらの合金から構成される負極集電体上に適当量塗布しさらに乾燥ならびにプレスすることによって、リチウム二次電池用負極を作製することができる。

本発明のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム二次電池において、従来と同様のセパレータを使用することができる。例えばポリオレフィン樹脂から成る多孔質のシート（多孔質フィルム）等を使用することができる。

【0029】

また、電解質としては従来からリチウム二次電池に用いられる非水系の電解質（典型的には電解液）と同様のものを特に限定なく使用することができる。典型的には、適当な非水溶媒に支持塩を含有させた組成である。上記非水溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート（PC）、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）等からなる群から選択された一種又は二種以上を用いることができる。また、上記支持塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 Li

10

20

30

40

50

$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiI 等から選択される一種または二種以上のリチウム化合物（リチウム塩）を用いることができる。

また、ここで開示されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質として採用される限りにおいて、構築されるリチウム二次電池の形状（外形やサイズ）には特に制限はない。外装がラミネートフィルム等で構成される薄型シートタイプであってもよく、電池外装ケースが円筒形状や直方体形状の電池でもよく、或いは小型のボタン形状であってもよい。

【0030】

以下、捲回電極体を備えるリチウム二次電池（ここではリチウムイオン電池）と該電池を構成パーツ（単電池）として構築される組電池（バッテリーパック）を例にしてここで開示される正極活物質の使用態様を説明するが、本発明をかかの実施形態に限定することを意図したものではない。

なお、以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付し、重複する説明は省略又は簡略化することがある。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。

【0031】

図1に示すように、本実施形態に係る組電池10の構成要素として用いられる単電池12は、従来の組電池に装備される単電池と同様、典型的には所定の電池構成材料（正負極それぞれの活物質、正負極それぞれの集電体、セパレータ等）を具備する電極体と、該電極体および適当な電解質を収容する容器とを備える。

ここで開示される組電池10は、所定数（典型的には10個以上、好ましくは10～30個程度、例えば20個）の同形状の単電池12を備える。単電池12は、後述する扁平形状の捲回電極体を収容し得る形状（本実施形態では扁平な箱形）の容器14を備える。単電池12の各部のサイズ（例えば、積層方向の厚さ等の外形形状）は、使用する容器14の製造時における寸法誤差等によりばらつき得る。

容器14には、捲回電極体の正極と電氣的に接続する正極端子15および該電極体の負極と電氣的に接続する負極端子16が設けられている。図示するように、隣接する単電池12間において一方の正極端子15と他方の負極端子16とが接続具17によって電氣的に接続される。このように各単電池12を直列に接続することにより、所望する電圧の組電池10が構築される。

なお、容器14には、容器内部で発生したガス抜きのための安全弁13等が従来の単電池容器と同様に設けられ得る。かかる容器14の構成自体は本発明を特徴付けるものではないため、詳細な説明は省略する。

【0032】

容器14の材質は、従来の単電池で使用されるものと同じであればよく特に制限はない。例えば、金属（例えばアルミニウム、スチール等）製の容器、合成樹脂（例えばポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド系樹脂等の高融点樹脂等）製の容器等を好ましく用いることができる。本実施形態に係る容器14は例えばアルミニウム製である。

図2および図3に示すように、単電池12は、通常のリチウムイオン電池の捲回電極体と同様、シート状正極32（以下「正極シート32」ともいう。）とシート状負極34（以下「負極シート34」ともいう。）とを計二枚のシート状セパレータ36（以下「セパレータシート36」ともいう。）とともに積層し、さらに当該正極シート32と負極シート34とをややずらしつつ捲回し、次いで得られた捲回体を側面方向から押しつぶして拉げさせることによって作製される扁平形状の捲回電極体30を備える。

【0033】

図2および図3に示すように、かかる捲回電極体30の捲回方向に対する横方向において、上記のとおりややずらしつつ捲回された結果として、正極シート32および負極シート34の端の一部がそれぞれ捲回コア部分31（すなわち正極シート32の正極活物質層形成部分と負極シート34の負極活物質層形成部分とセパレータシート36とが密に捲

10

20

30

40

50

回された部分）から外方にはみ出ている。かかる正極側はみ出し部分（すなわち正極活物質層の非形成部分）32Aおよび負極側はみ出し部分（すなわち負極活物質層の非形成部分）34Aには、正極リード端子32Bおよび負極リード端子34Bが付設されており、それらのリード端子32B、34Bがそれぞれ上述の正極端子15および負極端子16と電氣的に接続される。

【0034】

上記構成の捲回電極体30を構成する材料および部材自体は、正極活物質として本発明のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を採用する以外、従来のリチウムイオン電池の電極体と同様でよく、特に制限はない。

例えば、正極シート32は長尺状の正極集電体の上にリチウムイオン電池用正極活物質層が付与されて形成される。正極集電体としては、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられる。例えば、アルミニウムを用いることができる。正極集電体の形状は、リチウム二次電池の形状等に応じて異なり得るため特に制限はなく、棒状、板状、シート状、箔状、メッシュ状等の種々の形態であり得る。本実施形態では、捲回電極体30を備えるリチウム二次電池（単電池）12に好ましく使用され得る形状であるシート状正極集電体を用いられている。例えば、長さ2m～4m（例えば2.7m）、幅8cm～12cm（例えば10cm）、厚さ5μm～20μm（例えば15μm）程度のアルミニウム箔を集電体として使用し、その表面に導電材（例えばカーボンブラック）と、結着材（例えばPTFE、CMC）と、上述したようにして製造されたリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物から成る粉末状の正極活物質とが、水系溶媒に添加されて混練して成る正極活物質層形成用ペースト（例えばリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物が85～90質量%、アセチレンブラックが5～10質量%、PTFE+CMCが1～5質量%）が塗布されて正極活物質層が形成されている。なお、水系溶媒は、典型には水であるが、全体として水性を示すものであればよく、例えば低級アルコール（メタノール、エタノール等）を含む水溶液であってもよい。具体的には、グラビアコーター、スリットコーター、ダイコーター、コンマコーター等の適当な塗付装置を使用することにより、正極集電体の表面に上記ペーストを好適に塗付することができる。そして、上記ペーストを塗布した後、該ペーストに含まれる溶媒（典型的には水）を乾燥させ、圧縮（プレス）することにより正極活物質層を形成する。圧縮方法としては、従来公知のロールプレス法、平板プレス法等の圧縮方法を採用することができる。正極活物質層の層厚を調整するにあたり、膜厚測定器で該厚みを測定し、プレス圧を調整して所望の厚さになるまで複数回圧縮してもよい。

【0035】

一方、負極シート34は長尺状の負極集電体の上にリチウムイオン電池用負極活物質層が付与されて形成され得る。負極集電体としては、導電性の良好な金属からなる導電性部材が好ましく用いられる。例えば、銅を用いることができる。負極集電体の形状は、リチウム二次電池の形状等に応じて異なり得るため特に制限はなく、棒状、板状、シート状、箔状、メッシュ状等の種々の形態であり得る。本実施形態では、捲回電極体30を備えるリチウム二次電池（単電池）12に好ましく使用され得る形状であるシート状負極集電体を用いられている。例えば、長さ2m～4m（例えば2.9m）、幅8cm～12cm（例えば10cm）、厚さ5μm～20μm（例えば10μm）程度の銅箔を負極集電体として使用し、その表面に適当な負極活物質（黒鉛等）と結着材（バインダ）等とを適当な溶媒（水、有機溶媒およびこれらの混合溶媒）に添加し分散または溶解させて調製した負極活物質層形成用ペースト（例えば黒鉛94～98質量%、SBR1～3質量%、CMC1～3質量%）が塗付され、溶媒を乾燥させて圧縮することにより好ましく作製され得る。その作製方法自体は、正極側と同様であるため、詳細な説明は省略する。

【0036】

また、正負極シート32、34間に使用される好適なセパレータシート36としては多孔質ポリオレフィン樹脂で構成されたものが例示される。例えば、長さ2m～4m（例えば3.1m）、幅8cm～12cm（例えば11cm）、厚さ5μm～30μm（例えば

25 μm) 程度の合成樹脂製 (例えばポリエチレン等のポリオレフィン製) の多孔質セパレータシートを好適に使用し得る。

なお、電解質として固体電解質若しくはゲル状電解質を使用する場合には、セパレータが不要な場合 (すなわちこの場合には電解質自体がセパレータとして機能し得る。) があり得る。

【0037】

得られた扁平形状の捲回電極体30を、図3に示すように捲回軸が横倒しになるようにして容器14内に収容するとともに、適当な支持塩 (例えばLiPF₆等のリチウム塩) を適当量 (例えば濃度1M) 含むジエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒 (例えば質量比1:1) のような非水電解質 (電解液) を注入して封止することによ

10

【0038】

図1に示すように、上記のようにして構築した同形状の複数の単電池12は、それぞれの正極端子15および負極端子16が交互に配置されるように一つずつ反転させつつ、容器14の幅広な面 (すなわち容器14内に収容される後述する捲回電極体30の扁平面に対応する面) が対向する方向に配列されている。当該配列する単電池12間ならびに単電池配列方向 (積層方向) の両アウトサイドには、所定形状の冷却板11が容器14の幅広面に密接した状態で配置されている。この冷却板11は、使用時に各単電池内で発生する熱を効率よく放散させるための放熱部材として機能するものであって、好ましくは単電池12間に冷却用流体 (典型的には空気) を導入可能なフレーム形状を有する。或いは熱伝導性の良い金属製もしくは軽量で硬質なポリプロピレンその他の合成樹脂製の冷却板11が好適である。

20

【0039】

上記配列させた単電池12および冷却板11 (以下、これらを総称して「単電池群」ともいう。) の両アウトサイドに配置された冷却板11のさらに外側には、一対のエンドプレート18, 19が配置されている。また、上記単電池群の一方 (図2の右端) のアウトサイドに配置された冷却板11とエンドプレート18との間には、長さ調整手段としてのシート状スペーサ部材40を一枚又は複数枚挟み込んでいてもよい。なお、スペーサ部材40の構成材質は特に限定されず、後述する厚さ調整機能を発揮し得るものであれば種々の材料 (金属材料、樹脂材料、セラミック材料等) を使用可能である。衝撃に対する耐久性等の観点から金属材料または樹脂材料の使用が好ましく、例えば軽量のポリオレフィン樹脂性のスペーサ部材40を好ましく使用することができる。

30

【0040】

そして、このように単電池12の積層方向に配列された単電池群、スペーサ部材40およびエンドプレート18, 19の全体が、両エンドプレート18, 19を架橋するように取り付けられた締め付け用の拘束バンド21によって、該積層方向に所定の拘束圧Pで拘束されている。より詳しくは、図1に示すように、拘束バンド21の端部をビス22によりエンドプレート18に締め付け且つ固定することによって、単電池群がその配列方向に所定の拘束圧P (例えば容器14の壁面が受ける面圧が0.1MPa~10MPa程度) が加わるように拘束されている。かかる拘束圧Pで拘束された組電池10では、各単電池12の容器14の内部の捲回電極体30にも拘束圧がかかり、容器14内で発生したガスが、捲回電極体30内部 (例えば正極シート32と負極シート34との間) に貯留して電池性能が低下することを防止することができる。

40

【0041】

以下の試験例において、ここで開示されるリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を正極活物質として使用してリチウム二次電池 (サンプル電池) を構築し、その性能評価を行った。

【0042】

<試験例1: リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の製造>

ニッケル供給源としての硫酸ニッケルと、コバルト供給源としての硫酸コバルトと、マ

50

ンガン供給源としての硫酸マンガンとを所定のモル比となるように混合して硫酸塩水溶液を調製した。次に、約 50℃ に加温しつつ、この溶液にアンモニア水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを少量ずつ供給しながら PH を 11 に調整してスラリーを作製した。このスラリーを濾過、水洗し、次いで概ね 70℃ で乾燥することによって、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物から成る粉末を得た。

【0043】

次に、上記ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物の粉末に、リチウム供給源としての平均粒径約 20 μm の炭酸リチウム粉末を、Li と他の全ての構成金属元素 (Ni, Co, Mn) の合計 (M_{all}) とのモル比 (Li/M_{all}) が所定のモル比となるような分量で混合した。そして該混合物を大気中において室温から 720~780℃ の温度域まで約 6 時間かけて昇温し、当該温度域 (典型的には 750℃) で約 12 時間焼成した。次いで、800~1000℃ の温度域まで約 6 時間かけて昇温し、当該温度域 (典型的には 900℃) で約 24 時間焼成した。かかる焼成プロセス後、焼成物を粉碎することにより、リチウムと、ニッケルと、コバルトと、マンガンを必須構成元素として有する層状構造のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末を得た。

10

【0044】

なお、本試験では、 Li/M_{all} が、1.01、1.03、1.05、1.06、1.07、1.1、1.15、1.2 のいずれかとなる様に、リチウム供給源化合物 (ここでは炭酸リチウム) の配合量を異ならせつつ上記焼成スケジュールに基づき、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末を合成した。

20

こうして得られた各リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末について XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) 解析を行い、本試験において得られた各複合酸化物に含まれるニッケル原子 (ニッケルイオン) の価数とその割合 (Ni^{III}/Ni^{II}) を調べた。結果を図 4 のグラフに示す。このグラフの横軸は出発原料の Li と M_{all} とのモル比 (Li/M_{all}) であり、縦軸は XANES 解析の結果より比率計算して導き出した Ni^{III}/Ni^{II} の値である。

【0045】

図 4 に示すグラフから明らかなように、Li と M_{all} とのモル比 (Li/M_{all}) を高くする (即ち Li 供給源を過剰に添加することにより、上記焼成スケジュールによる焼成で目的とする Ni^{III}/Ni^{II} のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を製造することができ。特に Li/M_{all} を 1.07 以上とすることにより、 Ni^{III}/Ni^{II} を 0.15 以上にし得ることが確かめられた。さらに Li/M_{all} を 1.1 以上とすることにより、 Ni^{III}/Ni^{II} を 0.25 以上にし得ることが確かめられた。

30

【0046】

<試験例 2：体積抵抗率の測定>

上記試験例 1 で作製した各リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の体積抵抗率を測定した。即ち、市販の粉体抵抗率測定装置を用いて 60 MPa の圧力下における体積抵抗率を測定した。結果を図 5 に示す。このグラフの横軸は供試したリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の Ni^{III}/Ni^{II} の値であり、左側の縦軸が体積抵抗率 ($\Omega \cdot cm$) である。

40

【0047】

図 5 に示すグラフから明らかなように、 Ni^{III}/Ni^{II} の値が上昇するに従い体積抵抗率が低下することが確かめられた。特に Ni^{III}/Ni^{II} の値が 0.15 以上であると $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 以下の体積抵抗率となった。さらに、 Ni^{III}/Ni^{II} の値が 0.2 以上 (さらに好ましくは 0.25 以上) であることにより、 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 以下 (典型的には $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$) という極めて低い体積抵抗率が実現された。

【0048】

<試験例 3：反応抵抗値 (Rct) の測定>

上記試験例 1 で作製した各種のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末をそれぞれ正極活物質として使用し、試験用リチウムイオン電池を構築した。そして、各試験

50

用電池について交流インピーダンス測定を行い、それら電池の反応抵抗 (Ω) を評価した。なお、試験用リチウムイオン電池は、以下のようにして構築した。

【0049】

まず、正極活物質としてのリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 90 質量%を、導電材としてのアセチレンブラック 5 質量%および正極結着材としての PVdF (固形分) 5 質量%とともに適当な溶媒 (NMP: N-メチルピロリドン) に分散させ、二軸攪拌機にて 1 時間攪拌して正極活物質層形成用ペーストを調製した。このペーストを正極集電体 (厚さ 15 μm 程度のアルミニウム箔) に塗布およびプレスして溶媒を揮発させ、正極集電体の片面に厚さが概ね 50 μm の正極活物質層が形成された試験用正極を作製した。

10

一方、負極活物質としての鱗片状グラファイト 95 質量%を、負極結着材としての PVDF (固形分) 5 質量%とともに適当な溶媒 (NMP) に分散させ、二軸攪拌機にて 1 時間攪拌して負極活物質層形成用ペーストを調製した。このペーストを負極集電体 (厚さ 10 μm 程度の銅箔) に塗布およびプレスして溶媒を揮発させ、負極集電体の片面に厚さが概ね 60 μm の負極活物質層が形成された試験用負極を作製した。

【0050】

次いで、微細多孔質ポリエチレン製の厚さ 25 μm 程度のセパレータを介してこれらの試験用正極および負極を積層して電極体を作製した。次いで、このようにして得られた積層電極体を電池ケースに収容し、該電池ケースに電解液を注入して試験用電池を構築した。電解液としてはエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) との

20

1:1 (質量比) 混合溶媒に約 1 M の LiPF_6 を溶解させたものを使用した。このようにして作製したリチウムイオン電池の交流インピーダンスを測定し、それらの反応抵抗 (R_{ct} ; Ω) を評価した。交流インピーダンスの測定条件については、交流印加電圧 10 mV、周波数範囲 0.001 Hz ~ 10000 Hz とした。その結果を図 5 のグラフに示す。このグラフの横軸は供試したリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の $\text{Ni}^{III}/\text{Ni}^{II}$ の値であり、右側の縦軸が反応抵抗値 (R_{ct} ; Ω) である。

【0051】

図 5 に示すグラフから明らかなように、上述の体積抵抗率と同様、 $\text{Ni}^{III}/\text{Ni}^{II}$ の値が上昇するに従い反応抵抗値が低下することが確かめられた。ここで供試した電池の場合、特に $\text{Ni}^{III}/\text{Ni}^{II}$ の値が 0.15 以上であると 10 ~ 20 Ω 程度まで反応抵抗値が急減している。さらに、 $\text{Ni}^{III}/\text{Ni}^{II}$ の値が 0.2 以上 (さらに好ましくは 0.25 以上) であることにより、10 Ω 以下 (典型的には 2 ~ 10 Ω) という極めて低い反応抵抗値が実現された。

30

【0052】

<試験例 4: ジルコニウム元素を含むリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物の製造およびその利用>

上記試験例 1 と同様の手法により、数種類のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物を製造した。具体的には、付加的元素としてジルコニウム (Zr) を含む複合酸化物を製造した。即ち、ニッケル供給源としての硫酸ニッケルと、コバルト供給源としての硫酸コバルトと、マンガン供給源としての硫酸マンガンと、ジルコニウム供給源としての硫酸ジルコニウム四水和物を、これらのモル比が $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}:\text{Zr}=3:3:3:1$ となるように混合して硫酸塩水溶液を調製した。次に、約 50 $^{\circ}\text{C}$ に加温しつつ、この溶液にアンモニア水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを少量ずつ供給しながら pH を 11 ~ 12 に調整してスラリーを作製した。このスラリーを濾過、水洗し、次いで概ね 70 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥することによって、ニッケルコバルトマンガンジルコニウム複合水酸化物から成る粉末を得た。

40

【0053】

次に、上記ニッケルコバルトマンガンジルコニウム複合水酸化物の粉末に、リチウム供給源としての平均粒径約 20 μm の炭酸リチウム粉末を、Li と他の全ての構成金属元素 (Ni , Co , Mn , Zr) の合計 (M_{all}) とのモル比 (Li/M_{all}) が 1.15 と

50

るような分量で混合した。そして該混合物を大気中において室温から720～780℃の温度域まで約6時間かけて昇温し、当該温度域（典型的には750℃）で約12時間焼成した。次いで、800～1000℃の温度域まで約6時間かけて昇温し、当該温度域（典型的には900℃）で約24時間焼成した。かかる焼成プロセス後、焼成物を粉砕することにより、リチウムと、ニッケルと、コバルトと、マンガンと、ジルコニウムとを有する層状構造の複合酸化物粉末を得た。

【0054】

比較の対象として、ジルコニウムを含まないリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末を同様の手法により製造した。具体的には、Liと他の全ての構成金属元素（Ni, Co, Mn）の合計（ M_{all} ）とのモル比（ Li/M_{all} ）が1.05、1.10および1.15の計3種類のジルコニウムを含まないリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物粉末を製造した。

【0055】

そして、これら合計4種類の複合酸化物粉末を用いて、上記試験例2および試験例3と同様の処理を行い体積抵抗率と反応抵抗値を調べた。また、これら4種類の複合酸化物粉末についてBET法に基づく比表面積（ m^2/g ）と、レーザー回折／散乱法に基づく平均粒径（即ち、二次粒子のメジアン径（ $d_{50} : \mu m$ ））を調べた。

これらの結果を表1および表2に示す。

【0056】

【表1】

表1

	構成元素	Li/ M_{all} 比	Ni ^{III} /Ni ^{II}	d50 (μm)	BET 比表面積 (m^2/g)
サンプル1	Li(NiCoMn)O ₂	1.05	0.08	5.4	0.82
サンプル2	Li(NiCoMn)O ₂	1.10	0.27	5.6	0.75
サンプル3	Li(NiCoMn)O ₂	1.15	0.51	5.7	0.71
サンプル4	Li(NiCoMnZr)O ₂	1.15	0.50	5.4	0.98

【0057】

【表2】

表2

	構成元素	体積抵抗率 ($\Omega \cdot cm$)	反応抵抗 (Ω)
サンプル1	Li(NiCoMn)O ₂	3.894×10^4	17
サンプル2	Li(NiCoMn)O ₂	7.710×10^3	8.9
サンプル3	Li(NiCoMn)O ₂	3.755×10^3	5.4
サンプル4	Li(NiCoMnZr)O ₂	4.622×10^3	4.8

【0058】

上記の表1および表2に示すように、本試験例で得られたジルコニウムを含有するニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、ジルコニウムを含まないニッケルコバルトマンガン複合酸化物とほぼ同様の性状を有していた。このことにより、リチウムを除く他の構成金属元素全体の20原子%以下（好ましくは10原子%以下）の割合でZrのような付加的な金属元素（又は半金属元素）を含ませることができることが確認できた。

【0059】

以上、本発明を好適な実施形態により説明してきたが、こうした記述は限定事項ではなく、勿論、種々の改変が可能である。

ここに開示されるいずれかのリチウム二次電池12および組電池10は、車両に搭載さ

10

20

30

40

50

れる電池として適した性能、特にハイレート充放電特性に優れたものであり得る。したがって本発明によると、図6に示すように、ここに開示されるいずれかのリチウム二次電池12（組電池10）を備えた車両1が提供される。特に、該リチウム二次電池12を動力源（典型的には、ハイブリッド車両または電気車両の動力源）として備える車両（例えば自動車）が提供される。

【0060】

また、ここに開示される技術の好ましい適用対象として、50A以上（例えば50A～250A）、さらには100A以上（例えば100A～200A）のハイレート放電を含む充放電サイクルで使用され得ることが想定されるリチウム二次電池100；理論容量が1Ah以上（さらには3Ah以上）の大容量タイプであって10C以上（例えば10C～50C）さらには20C以上（例えば20C～40C）のハイレート放電を含む充放電サイクルで使用されることが想定されるリチウム二次電池；等が例示される。

【産業上の利用可能性】

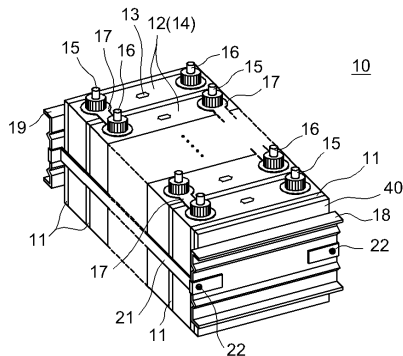
【0061】

本発明によると、電子伝導性に優れる正極活物質を提供することができる。従って、かかる正極活物質を利用することによって、電池抵抗の低いリチウム二次電池を提供することができる。特に、ハイレートでの充放電性能に優れるリチウム二次電池（例えば車両を駆動する電源として利用される車載用リチウム二次電池）を提供することができる。

10

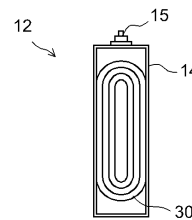
【図1】

FIG.1



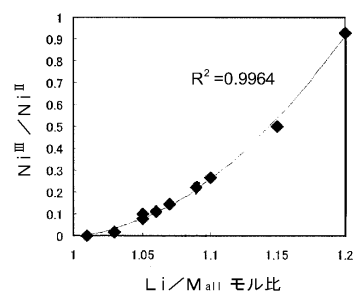
【図3】

FIG.3



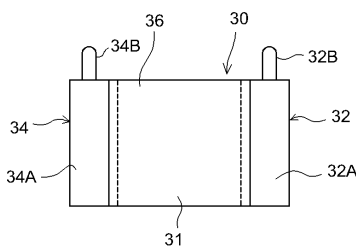
【図4】

FIG.4



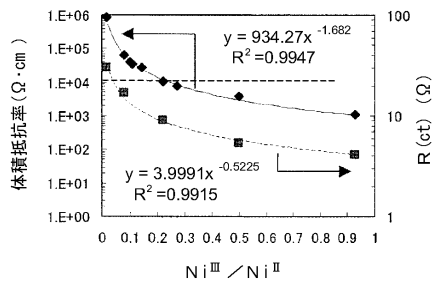
【図2】

FIG.2



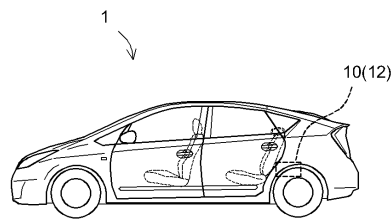
【図 5】

FIG.5



【図 6】

FIG.6



フロントページの続き

(72)発明者 平塚 秀和

日本国大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特開2010-73686 (JP, A)
特開2008-47306 (JP, A)
特開2005-251717 (JP, A)
特許第4316656 (JP, B1)
特開2006-253119 (JP, A)
特開2005-19149 (JP, A)
特開2002-151071 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62