

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5300370号
(P5300370)

(45) 発行日 平成25年9月25日(2013.9.25)

(24) 登録日 平成25年6月28日(2013.6.28)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 M 4/525 (2010.01) HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/505 (2010.01) HO 1 M 4/505

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-208553 (P2008-208553)	(73) 特許権者	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22) 出願日	平成20年8月13日(2008.8.13)	(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
(65) 公開番号	特開2010-44963 (P2010-44963A)	(74) 代理人	100108877 弁理士 鴨田 哲彰
(43) 公開日	平成22年2月25日(2010.2.25)	(72) 発明者	葛尾 竜一 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属 鉱山株式会社 新居浜研究所内
審査請求日	平成22年12月24日(2010.12.24)	(72) 発明者	加瀬 克也 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属 鉱山株式会社 機能性材料事業部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解質二次電池用正極活物質、その製造方法および非水系電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式： $Li_zNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$ （ただし、式中のx、y、zの値の範囲は、 $0.10 < x < 0.21$ 、 $0.03 < y < 0.08$ 、 $0.98 < z < 1.10$ ）で表される非水系電解質二次電池用正極活物質であって、

前記正極活物質の二次粒子の平均粒径は5～15μmであり、該二次粒子の表面から半径の10%の深さまでの表層部と該二次粒子の中心から半径の30%以内の中心部とにおけるAlの原子濃度比（表層部濃度/中心部濃度）が1.25～3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。

【請求項2】

前記リチウムニッケル複合酸化物が、一般式： $Li_zNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$ （ただし、式中のx、y、zの値の範囲は、 $0.10 < x < 0.21$ 、 $0.05 < y < 0.08$ 、 $0.98 < z < 1.10$ である。）で表され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】

請求項1または2に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質を正極として用いたことを特徴とする、非水系電解質二次電池。

【請求項4】

一般式： $Li_zNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$ （ただし、式中のx、y、zの値の範囲は、 $0.10 < x < 0.21$ 、 $0.03 < y < 0.08$ 、 $0.98 < z < 1.10$ ）で表される

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、

NiとCoとの複合水酸化物のスラリーにAlの化合物を添加することにより、NiとCoとの複合水酸化物の二次粒子の表面に、Alの化合物を吸着させ、Alが表面に吸着した複合水酸化物を650～750の温度で酸化焙焼して、NiとCoとAlとの複合酸化物を得て、該複合酸化物とリチウム塩とを混合し、得られた混合物を650～750の温度で焼成することにより、

平均粒径が5～15μmの二次粒子からなり、該二次粒子の表面から半径の10%の深さまでの表層部と該二次粒子の中心から半径の30%以内の中心部とにおけるAlの原子濃度比(表層部濃度/中心部濃度)が1.25～3である、リチウムニッケル複合酸化物を得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。

10

【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に関し、特に、該非水系電解質二次電池の正極材料として用いられ、リチウムニッケル複合酸化物からなる正極活物質およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

非水系電解質二次電池であるリチウム二次電池は、小型で高容量であることから、携帯電話、ビデオカムおよびPDA(Personal Digital Assistants)などの小型移動機器の電源として搭載されている。さらに、ハイブリッドカーに代表される自動車への搭載を目指して、研究および開発が進められている。このような背景から、リチウム二次電池に対しては、より高い容量が要求されてきているが、特に、自動車搭載用のリチウム二次電池は、民生用に比べてより高い安全性が要求されている。

20

【0003】

リチウム二次電池の正極材料の一つであるリチウムニッケル複合酸化物は、現在、主流のリチウムコバルト複合酸化物と比べて、高容量であること、原料であるNiがCoと比べて安価で、安定して入手可能であることなどの利点を持っていることから、次世代の正極材料として期待され、活発に研究および開発が続けられている。

30

【0004】

リチウムニッケル複合酸化物(LiNiO₂)は、リチウムコバルト複合酸化物(LiCoO₂)とほぼ同じ理論容量を持ち、リチウムコバルト複合酸化物よりもやや低い電池電圧を示す。このため、電解液の酸化による分解が問題になりやすく、より高容量が期待できることから、開発が盛んに行われている。

【0005】

しかしながら、リチウムニッケル複合酸化物は、満充電状態で高温環境下に放置しておくと、リチウムコバルト複合酸化物に比べて低い温度からリチウムニッケル複合酸化物の分解による酸素放出を起こすといった問題がある。さらに高温環境下で不安定となったりリチウムニッケル複合酸化物中のNiが、電解液と接触することにより触媒的な働きをし、放出された酸素との反応を促進し発火し易くなるという安全性の問題がある。

40

【0006】

このような問題を解決するために、さまざまな添加元素による電池特性の改善が検討されている。例えば特許文献1では、リチウムイオン二次電池正極材料の熱安定性を向上させることを目的として、Li_aM_bNi_cCo_dO_e(Mは、Al、Mn、Sn、In、Fe、V、Cu、Mg、Ti、Zn、Moからなる群から選択される少なくとも一種の添加元素であり、かつ0<a<1.3、0.02<b<0.5、0.02<d/c+d<0.9、1.8<e<2.2の範囲であって、さらにb+c+d=1である)で表されるリチウム金属複合酸化物等が提案されている。この場合に添加元素Mとして、例えばAlを選択した場合、NiからAlへの置換量を多くすれば正極活物質の分解反応は抑えられ、熱安定

50

性は向上することが確かめられている。しかしながら、十分な安定性を確保するのに有効なAlでNiを置換すると、酸化還元反応に寄与するNiの量が減少するため、電池性能として最も重要である初期容量が大きく低下するという問題点を有している。

【0007】

一方、添加元素の濃度分布による改善として、特許文献2には、構造的安定性を向上させてサイクル安定性を改善することを目的として、LiCoO₂コアとAl、Mg、Sn、Ca、TiおよびMnからなる群より選択される金属を含み、この金属が表層から前記コアの中心部まで異なる濃度勾配で分布されていることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質が開示されている。しかしながら、このリチウム二次電池用正極活物質は、構造的安定性を向上させてサイクル安定性を改善することを目的としたものであり、安全性の改善については、考慮されていない。また、リチウムニッケル複合酸化物への適応は考慮されておらず、その効果も不明である。

10

【0008】

さらに、特許文献3には、リチウムマンガン複合酸化物からなる種結晶とリチウム塩とマンガン化合物とを湿式粉碎混合してスラリーを調整し、この際に、種結晶中のマンガン原子数に対するリチウム原子数の比をA、スラリー中のマンガン化合物に由来するマンガン原子数に対するリチウム塩に由来するリチウム原子数の比をBとしてA > Bとなるように調整し、得られたスラリーをスプレードライヤーで処理し、焼成することにより得られた、粒子内で中心から周辺にかけてリチウム濃度勾配を持つことを特徴とする非水リチウム二次電池用のリチウムマンガン複合酸化物粒子が開示されている。しかしながら、この非水リチウム二次電池用のリチウムマンガン複合酸化物粒子においても、充放電サイクル特性の改善を目的としたものであり、安全性の改善について考慮したものではない。また、リチウムニッケル複合酸化物への適応は考慮されておらず、さらに、得られた非水リチウム二次電池用のリチウムマンガン複合酸化物粒子は、初期容量が低く、高容量と安全性が両立した非水系電解質二次電池用正極活物質とも言い難い。

20

【0009】

近年、二次電池に対する高容量化の要求は高まる一方であるが、安全性を確保するために容量を犠牲にすることは、リチウムニッケル複合酸化物の高容量のメリットを失うことになり高容量化の要求に応えられなくなる。また、リチウムイオン二次電池を大型二次電池に用いようという動きも盛んであり、中でもハイブリッド自動車用、電気自動車用の電源としての期待が大きい。このように自動車用の電源として用いられる場合、安全性に劣るといふリチウムニッケル複合酸化物の問題点の解消は大きな課題である。

30

【0010】

以上のように、高い充放電容量と安全性を両立させたりチウム金属複合酸化物は見出されておらず、これらの問題を解決した非水系電解質二次電池が望まれている。

【特許文献1】特開平5-242891号公報

【特許文献2】特開2001-243948号公報

【特許文献3】特開2005-122931号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0011】

本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであって、安全性が高く、かつ、高い充放電容量を有するという2つの特性を両立させた非水系電解質二次電池、および、かかる特性を有する非水系電解質二次電池を実現することが可能な正極活物質を提供することを目的とする。さらに詳しくは、特にハイブリッドカーに代表される自動車への搭載の場合に生じる不安定なモード、特に熱が加わる状況・環境においても高い安全性と高容量を両立させる非水系電解質二次電池用正極活物質および非水系電解質二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

50

本発明に係る非水系電解質二次電池用正極活物質は、C oとA lを含む、L iとN iとを主成分とするリチウムニッケル複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質であって、前記正極活物質の二次粒子の表層部と中心部とにおけるA lの原子濃度比が1.25～3であることを特徴とする。

【0013】

前記リチウムニッケル複合酸化物は、一般式： $Li_zNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$ （ただし、式中のx、y、zの値の範囲は、 $0.10 \leq x \leq 0.21$ 、 $0.03 \leq y \leq 0.08$ 、 $0.98 \leq z \leq 1.10$ である。）で表されるものであり、特に、一般式： $Li_zNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$ （ただし、式中のx、y、zの値の範囲は、 $0.10 \leq x \leq 0.21$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.08$ 、 $0.98 \leq z \leq 1.10$ である。）で表されるものであること

10

【0014】

前記リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子の平均粒径は5～15 μmであることが好ましい。

【0015】

さらに、本発明の非水系電解質二次電池は、前記のいずれかの非水系電解質二次電池用正極活物質を正極として用いたものである。

【0016】

一方、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は、C oとA lを含む、リチウムとニッケルとを主成分とするリチウムニッケル複合酸化物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に係る。

20

【0017】

特に、本発明では、N iとC oとの複合水酸化物のスラリーにA lの化合物を添加することにより、N iとC oとの複合水酸化物の粒子表面に、A lの化合物を吸着させ、A lが表面に吸着した複合水酸化物を650～750の温度で酸化焙焼して、N iとC oとA lとの複合酸化物を得て、該複合酸化物とリチウム塩とを混合し、得られた混合物を650～750の温度で焼成することにより、前記リチウムニッケル複合酸化物を得ることを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

本発明に係る非水系電解質二次電池用正極活物質は、高い安全性と高容量を同時に達成できるものであり、この正極活物質を正極に使用した非水系電解質二次電池は、自動車の搭載用として好適である。よって、本発明の工業的価値は極めて大きい。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明者らは、高い安全性と高容量とを両立させた非水系電解質二次電池用正極活物質について、鋭意研究した結果、リチウムニッケル複合酸化物の二次粒子内部において、安全性を改善するために添加されるA l、M n、T i、M g等の添加元素の濃度分布に、粒子半径に対する特定の濃度勾配を持たせることで、高い安全性と高容量とを両立させることが可能であることとの知見を得て、本発明を完成するに至ったものである。

40

【0020】

以下に、非水系電解質二次電池用正極活物質、当該正極活物質の製造方法および当該正極活物質を正極として用いた非水系電解質二次電池のそれぞれについて説明する。

【0021】

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を構成するリチウムニッケル複合酸化物においては、安全性を改善するために、さまざまな添加元素による改善が検討されている。かかる添加元素がリチウムニッケル複合酸化物の結晶中に均一に拡散されると、該複合酸化物の結晶構造が安定化する。しかしながら、安全性を改善するために添加元素を増加させると、酸化還元反応に寄与するN iの量が減少するため、電池性能として最も重要であ

50

る初期容量が大きく低下する結果となってしまう。したがって、安全性を改善するために添加される元素の添加量は可能な限り少なくする必要がある。

【0022】

リチウムニッケル複合酸化物は、満充電状態で高温環境下に放置しておく、リチウムコバルト複合酸化物に比べて低い温度から酸素を放出し、さらに高温環境下で不安定となったリチウムニッケル複合酸化物中のNiが、電解液と接触することにより触媒的な働きをし、放出された酸素との反応を促進し発火し易くなる。以上のことから、リチウムニッケル複合酸化物の安全性に対しては、リチウムニッケル複合酸化物粒子の表層部の影響が大きい。

【0023】

したがって、少なくともリチウムニッケル複合酸化物の粒子の表層部の酸素放出およびニッケルの不安定化を改善することによって、リチウムニッケル複合酸化物は大きく改善される。このため、本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質においては、粒子の表層部では、安全性を改善するために十分な添加元素濃度とし、粒子の中心部においては、容量を確保するため添加元素濃度を最低限の量とする必要がある。

【0024】

すなわち、Co、AlおよびMnからなる群から選ばれる1種以上の添加元素M1と、Al、Mn、TiおよびMgからなる群から選ばれるM1以外の1種以上の添加元素M2を含む、リチウムニッケル複合酸化物からなる非水系電解質二次電池用正極活物質において、正極活物質の二次粒子の内部にわたって添加元素M2が存在するものの、該正極活物質の二次粒子の表層部と中心部における添加元素M2の原子濃度比(表層部濃度/中心部濃度)を1.25~3となるように、該添加元素M2の二次粒子内部における濃度勾配を規制する。ここで、前記原子濃度比が1.25未満であると、高容量が得られるが安全性が低下する。一方、原子濃度比が3を超えると、安全性は確保されるが容量が低下してしまう。したがって、原子濃度比を1.25~3の範囲とすることで高い安全性と高容量とを両立させることができる。なお、ここで、表層部とは、最表面から半径の10%の深さまでの部分をいい、中心部とは、粒子の中心から半径の30%以内の部分をいう。なお、該正極活物質の二次粒子の表層部と中心部における添加元素M2の原子濃度は、活物質を収束イオンビーム(FIB)などで断面を露出させ、電子線マイクロアナライザー(EPMA)の線分析等により測定できる。

【0025】

このうち、添加元素M1は、サイクル特性の向上に寄与する元素である。かかる添加元素M1としては、Co、Al、Mn等を挙げることができる。ただし、これらのうち、少ない添加量でサイクル特性改善効果の特に高い添加元素M1としてはCoを用いることが好ましい。

【0026】

一方、添加元素M2は、特に限定されるものではないが、安全性の改善に効果がある元素であればよいが、Al、Mn、TiおよびMgから選ばれる1種以上の金属元素とすることが好ましく、AlまたはMnが特に好ましい。AlまたはMn、あるいはその両方を添加することが安全性改善面の効果が大きい。添加元素M2が、リチウムニッケル複合酸化物中の結晶中に拡散されると、リチウムニッケル複合酸化物中の結晶構造が安定化する。このことにより、非水系電解質二次電池の熱安定性を高めることができる。また、本発明における二次粒子の表層部と中心部での添加元素M2の原子濃度比を制御する観点から、強固な酸化物を形成するAlが添加元素M2として特に好適である。

【0027】

具体的には、前記リチウムニッケル複合酸化物は、一般式： $Li_zNi_{1-x-y}Co_xM2_yO_2$ (ただし、式中のx、y、zの値の範囲は、 $0.10 \leq x \leq 0.21$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.08$ 、 $0.98 \leq z \leq 1.10$ である。)で表される組成であることが好ましい。

【0028】

このうち、添加元素M1の添加量を示すxの値が0.10よりも小さいと、十分なサイ

10

20

30

40

50

クル特性を得ることはできず、容量維持率も低下してしまう。また、 x の値が0.21を超えると、初期放電容量の低下が大きくなってしまいうだけでなく、高価なCoの量が増加することとなり、コストの観点からも実用的でないものとなる。

【0029】

また、添加元素M2の添加量を示す y の値が0.05よりも少ないと、結晶構造の安定化が認められず、 y が0.08を超えると、結晶構造の安定化はより向上するが、初期放電容量の低下が大きくなってしまいうため、好ましくない。

【0030】

本発明において、リチウムニッケル複合酸化物は、一次粒子が凝集した球状の二次粒子の形態であり、二次粒子の平均粒径は、5～15 μm である。平均粒径が5 μm 未満であると、タップ密度が下がり、単位体積当たりの電池容量が低下し、一方、平均粒径が15 μm を超えると、粒子内部でのリチウムの拡散が進まず、正極活物質の利用率が下がってしまう。なお、平均粒径の測定には、レーザー散乱方式の粒度分布測定装置が用いられる。

10

【0031】

2. 正極活物質の製造方法

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について、リチウムニッケル複合酸化物が、一般式： $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M2}_y\text{O}_2$ （ただし、式中の x 、 y 、 z の値の範囲は、0.10 x 0.21、0 y 0.08、0.98 z 1.10である）で表される場合（M1がCoの場合）を例として、以下に詳細に説明する。

20

【0032】

なお、本発明に係る非水系電解質二次電池用正極活物質の製造方法は、本明細書に記載されている製造方法に特に限定されるものではなく、以下に記載されている製造方法に照らして、当業者の知識に基づき種々の変更、改良を施した形態で実施することができることはいうまでもない。

【0033】

（ニッケルコバルト複合水酸化物の製造）

まず、ニッケルコバルト複合水酸化物を製造する。ニッケルコバルト複合水酸化物は公知の技術により製造が可能である。例えば、所定割合に配合されたニッケル塩とコバルト塩を含む水溶液にアルカリ水溶液を添加してpHを調整し、ニッケルとコバルトの水酸化物を共沈させることでニッケルコバルト複合水酸化物が得られる。ニッケル塩としては、水に溶けやすいという理由から、塩化ニッケルや硫酸ニッケルが好ましく、特に、不純物の制御が容易という点から、硫酸ニッケルが好ましい。また、コバルト塩としては、水に溶けやすいという理由から、塩化コバルトや硫酸コバルトが好ましく、特に、不純物の制御が容易という点から硫酸コバルトが好ましい。水溶液中のNiとCoの割合は、最終的に得ようとするリチウムニッケル複合酸化物の組成に基づいて適宜決定することができる。また、共沈条件としては、液温50～80、pHが10.0～12.5とすることが好ましく、アンモニウムイオン供給体などの錯化剤を水溶液に添加してもよい。

30

【0034】

得られるニッケルコバルト複合水酸化物は、一次粒子が凝集した二次粒子であるが、二次粒子の形状は球形であることが好ましく、最終的に得られる正極活物質における好適な粉体特性を考慮して、平均粒径は5～15 μm とすることが好ましい。このような形状および平均粒径を有する二次粒子は、上記水溶液とアルカリ水溶液の混合速度、共沈条件を制御することで得ることができる。

40

【0035】

得られたニッケルコバルト複合水酸化物について、ろ過、水洗および乾燥を行なうが、これらの処理は通常に行われる方法でよい。

【0036】

上記製造方法は添加元素としてCoを選択した場合であるが、Co以外の添加元素M1としてAl、Mnを選択した場合には、コバルト塩に代えて、添加しようとする元素の水

50

溶性塩を用いることにより、同様の方法で得られる。

【0037】

(添加元素M2の化合物の吸着)

次に、得られたニッケルコバルト複合水酸化物の粒子表面に、添加元素M2であるAl、Mn、TiおよびMgからなる群から選ばれる1種以上の添加元素の化合物を吸着させる。かかる吸着は、ニッケルコバルト複合水酸化物の二次粒子をスラリーとし、pHを調整しながらスラリーを攪拌しつつ、添加元素M2の金属塩を含む水溶液を添加することにより行なう。または、スラリーに所望の量の該金属塩を含む水溶液を混合した後、pHを調整して、これにニッケルコバルト複合水酸化物を添加して、その二次粒子の表面に添加元素M2の化合物を吸着させてもよい。

10

【0038】

金属塩の添加量は、最終的に得ようとするリチウムニッケル複合酸化物の一般式における添加元素M2の割合と金属M2の金属塩からの化合物析出率とから容易に決定することができる。通常は、金属塩からほぼ全量が化合物として析出するため、リチウムニッケル複合酸化物の化学式における添加元素M2の割合から、金属塩の添加量を求めればよい。

【0039】

添加元素M2としてAlを選択した場合、添加されるアルミニウム塩としては、アルミン酸のアルカリ塩を用いることができる。アルミン酸のアルカリ塩としては、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウムが好ましい。アルミン酸のアルカリ塩を用いることでニッケルコバルト複合水酸化物の二次粒子の表面に中和により生成した水酸化アルミニウムが吸着するとともに、ろ過後の洗浄時にもニッケルコバルト複合水酸化物から分離せず、ニッケルコバルト複合水酸化物の周囲に水酸化アルミニウムが均一に分散する。

20

【0040】

その他、金属塩として硝酸塩、硫酸塩などが挙げられ、添加元素M2としてMnを選択した場合、添加されるマンガン塩としては硫酸マンガン、Tiを選択した場合、添加されるTi塩としては硫酸チタン、Mgを選択した場合、添加されるマグネシウム塩としては硫酸マグネシウムなどを用いることができる。

【0041】

ニッケル金属複合水酸化物の二次粒子表面に添加元素M2の化合物(水酸化物)を吸着させた後、ろ過、水洗および乾燥を行なう。ろ過、水洗および乾燥は、ニッケルコバルト複合水酸化物の製造と同様の方法でよい。

30

【0042】

得られたニッケル金属複合水酸化物について、ろ過、水洗および乾燥を行なうが、これらの処理は通常に行われる方法でよい。

【0043】

(酸化焙焼)

次に、二次粒子の表面に添加元素M2の化合物を吸着したニッケル金属複合水酸化物を酸化焙焼する。酸化焙焼することによって、最終的に、二次粒子の表層部と中心部における添加元素M2の原子濃度比(表層部濃度/中心部濃度)が1.25~3であるリチウムニッケル複合酸化物が得られる。酸化焙焼より二次粒子の表層部と中心部における添加元素M2の原子濃度が異なるリチウムニッケル複合酸化物が得られる理由は不明であるが、以下のように推測される。

40

【0044】

表面に添加元素M2の化合物を吸着させたニッケル金属複合水酸化物粒子を酸化焙焼することで、ニッケル金属複合水酸化物が複合酸化物に転換するとともに、その表面の添加元素M2の化合物も酸化物となって複合酸化物粒子表面に被膜を形成する。その後リチウム塩と混合してリチウム金属複合酸化物を得るための焼成を行なっても、酸化物被膜となった添加元素M2は、固相拡散によってのみ複合酸化物粒子内部に拡散するため、拡散速度が遅く均一な濃度となり難く、二次粒子の表層部と中心部とで異なる原子濃度となる。

50

【 0 0 4 5 】

一方、酸化焙焼を行わず焼成のみによってリチウム金属複合酸化物を得た場合には、焼成時の加熱により溶融したリチウム塩が、二次粒子の表層部から一次粒子間の空隙等を伝って内部に浸透する際に、表層部に存在する金属M2の化合物も、溶融したリチウム塩とともに内部に浸透する。このため、原子濃度を均一にするまでの拡散距離が短くなり、内部まで添加元素の原子濃度が均一となると考えられる。

【 0 0 4 6 】

以上の理由より、正極活物質の二次粒子の表層部と中心部で異なる原子濃度とするためには、添加元素M2は、強固な酸化物を形成するAl、Mn、TiおよびMgからなる群から選ばれる1種以上の金属元素が原子濃度比を制御するために好ましい。中でも、Al

10

【 0 0 4 7 】

また、酸化焙焼温度は、650～750 が好ましく、700～750 がより好ましい。650 未満では、表面に形成される酸化被膜が十分でなく、750 を超えると添加元素M2の粒子内への拡散が起こるため好ましくない。

【 0 0 4 8 】

酸化焙焼の雰囲気は、非還元性雰囲気であれば問題なく、大気雰囲気あるいは酸素雰囲気が好ましい。酸化焙焼時間は特に限定されるものでなく、処理する量および酸化焙焼温度に基づいて適宜決定することができる。

【 0 0 4 9 】

(リチウムの添加)

Liを添加するため、上記酸化焙焼により得られたニッケルコバルト複合酸化物をリチウム塩と混合する。混合するリチウム塩の量は、最終的に得ようとするリチウムニッケル複合酸化物から決めればよく、例えば、一般式 $Li_zNi_{1-x-y}Co_xM2_yO_2$ (ただし、M2は、Al、Mn、TiおよびMgから選ばれる少なくとも1種の金属元素、 0.10×0.21 、 0.05 y 0.08 、 0.98 z 1.10)で表されるリチウムニッケル複合酸化物の場合、組成式から容易にリチウム塩の量を決めることができる。

20

【 0 0 5 0 】

混合するリチウム塩としては、硝酸リチウムや水酸化リチウム、炭酸リチウム等を用いることができるが、コスト的な観点や、融点が比較的低いという観点から、特に水酸化リチウムを用いることが好ましい。

30

【 0 0 5 1 】

上記混合は、Vブレンダーやスパルタンリユーズー、あるいはパーティカルグラニューエーターといった乾式混合機や混合造粒機を用いて行うことができ、均一に混合される適切な時間の範囲で行うことが好ましい。

【 0 0 5 2 】

(焼成)

リチウム塩と上記ニッケルコバルト複合酸化物を混合した後、混合物を焼成して非水系電解質二次電池用正極活物質であるリチウム金属複合酸化物を得る。ここで、焼成温度は650～750 とすることが好ましく、700～750 とすることがより好ましい。焼成時間としては、特に限定されるものではなく、10～20時間程度とすることが好ましい。また、焼成時の雰囲気としては、酸素雰囲気等の酸化性雰囲気とすることが好ましい。

40

【 0 0 5 3 】

焼成温度が650 未満では、リチウム化合物との反応が十分に進まず、層状構造で結晶性の良いリチウムニッケル複合酸化物を合成することが難しくなるとともに、上記原子濃度比が3を超えてしまう。一方、750 を超えると、添加元素M2が粒子内へ拡散して、上記原子濃度比が1.25未満となってしまう。

【 0 0 5 4 】

3. 非水系電解質二次電池

50

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に照らして、当業者の知識に基づき種々の変更、改良を施した形態で実施することができるというまでもない。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。

【0055】

(正極)

前述のように得られ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。

【0056】

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。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。

【0057】

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。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、前記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。

【0058】

正極の作製にあたって、導電剤としては、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。

【0059】

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。

【0060】

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。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。

【0061】

(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し、乾燥し、必要に応じて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。

【0062】

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。

10

20

30

40

50

【0063】

(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。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。

【0064】

(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。

【0065】

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。

10

【0066】

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。

【0067】

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。

20

【0068】

(電池の形状および構成)

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。

【0069】

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。

30

【実施例】

【0070】

(実施例1)

Ni/Co のモル比が0.85/0.15になるように、硫酸ニッケル(和光純薬工業株式会社製、試薬特級)および硫酸コバルト(和光純薬工業株式会社製、試薬特級)を調合し、純水に溶解して得た水溶液に、25%アンモニア水溶液(和光純薬工業株式会社製、試薬特級)を少量ずつ滴下しながら、 $\text{pH} = 11 \sim 13$ 、 $40 \sim 50$ の温度で反応させることで、 $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ で表される球状二次粒子の水酸化物を得た。

40

【0071】

得られた水酸化物を純水に入れて攪拌しながら、モル比で $\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al}) = 0.03$ となるように、 NaAlO_2 (和光純薬工業株式会社製、試薬特級)を添加した後、硫酸を用いて $\text{pH} 9.5$ を目標値として中和した。中和後の水酸化物の組成は $\text{Ni}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ であった。

【0072】

次いで、得られた中和後の水酸化物を電気炉(ADVANTEC社製、電気マッフル炉特FUM373)で、大気雰囲気中700にて酸化焙焼して酸化物を得た。得られた酸化物と水酸化リチウムとを、モル比で $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al}) = 1.06$ となるように調合し、シェーカーミキサー装置(WAB社製、TURBULA Type T2C)

50

を用いて混合し、混合物とした。

【0073】

さらに、前述の電気炉を用いて、混合物を酸素雰囲気中730にて焼成し、正極活物質を得た。

【0074】

得られた正極活物質をレーザー散乱式粒度測定装置（日機装製、マイクロトラックHRA）で測定し、平均粒径としてD50（累積分布率50質量%での粒度）を求めたところ、8.2 μ mであった。

【0075】

次に、得られた正極活物質の断面をEPMAで測定することで、二次粒子の表層部と二次粒子の中心部におけるAlの原子濃度比を求めた。具体的には、二次粒子の中心を通る直線状でEPMAによる線分析を行い、二次粒子の中心部と表層部とで得られたAlの特性X線の強度から原子濃度を求めた。この方法により得られた中心部に対する表層部のAlの原子濃度比は、1.3であった。

10

【0076】

さらに、それぞれの正極活物質を使用して、以下のように、巻回型リチウム二次電池を作製し、電池容量を測定した。

【0077】

まず、25の正極活物質と、カーボンブラックからなる導電材と、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）よりなる結着剤とを、85：10：5の質量割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液に溶解させ、正極合材ペーストを作製した。得られた正極合材ペーストを、コンマコートにてアルミ箔の両面に塗布し、100で加熱して乾燥させて正極を得た。得られた正極をロールプレス機に通して荷重を加え、電極密度を向上させた正極シートを作製した。

20

【0078】

続いて、グラファイトよりなる負極活物質と、結着剤としてのPVDFとを92.5：7.5の質量割合でNMP溶液に溶解させて、負極合材ペーストを得た。得られた負極合材ペーストを、正極と同様に、コンマコートにて銅箔の両面に塗布し、120で乾燥させて負極を得た。得られた負極をロールプレス機に通して荷重を加え、電極密度を向上させた負極シートを作製した。

30

【0079】

得られた正極シートおよび負極シートを、厚さ25 μ mの微多孔性ポリエチレンシートよりなるセパレータを介した状態で巻回させて、巻回型電極体を形成した。正極シートおよび負極シートは、それぞれに設けたリードタブが正極端子あるいは負極端子に接合した状態で、前述の巻回型電極体を電池ケースの内部に挿入した。

【0080】

さらに、エチレンカーボネート（EC）とジエチレンカーボネート（DEC）とを、3：7の体積比で混合した混合溶液よりなる有機溶媒に、電解液中で1mol/dm³となるように、リチウム塩としてLiPF₆を溶解させて、電解液を調整した。

【0081】

得られた電解液を、巻回型電極体が挿入された電池ケース内に注入し、電池ケースの開口部を密閉し、電池ケースを封止した。

40

【0082】

作製した電池は、24時間程度放置し、開路電圧OCV（open circuit voltage）が安定した後、正極に対する電流密度を0.5mA/cm²としてカットオフ電圧4.3Vまで充電して初期充電容量とし、1時間の休止後カットオフ電圧3.0Vまで放電したときの容量を初期放電容量とした。初期放電容量は、比較例1の初期放電容量を100とした容量比で評価した。

【0083】

また、正極の安全性の評価は以下のようにして測定した。上述の方法で作製した電池を

50

カットオフ電圧4.5Vまで定電流定電圧(CCCV)方式で充電した後、短絡しないように注意しながら解体して正極を取り出した。この電極を3.0mg計り取り、電解液を1.3mg加えて、アルミニウム製測定容器に封入し、示差走査熱量計(DSC)(リガク社製)を用いて昇温速度10/minで室温から400まで発熱挙動を測定した。

【0084】

発熱量は、後述する比較例1の発熱量を100とした発熱量比で評価した。

【0085】

各評価によって得られた原子濃度比と発熱量比および容量比の関係を図1に示す。

【0086】

(実施例2)

酸化焙焼温度を700、焼成温度を710としたこと以外は、実施例1と同様に正極活物質を得た。得られた正極活物質の平均粒径を実施例1と同様に求めたところ、8.7μmであった。また、実施例1と同様にA1の原子濃度比を求めたところ、1.8であった。

【0087】

さらに、実施例1と同様に容量比および発熱量比を評価した。各評価によって得られた原子濃度比と発熱量比および容量比の関係を図1に示す。

【0088】

(実施例3)

酸化焙焼温度を650、焼成温度を730としたこと以外は、実施例1と同様に正極活物質を得た。得られた正極活物質の平均粒径を実施例1と同様に求めたところ、8.4μmであった。また、実施例1と同様にA1の原子濃度比を求めたところ、2.1であった。

【0089】

さらに、実施例1と同様に容量比および発熱量比を評価した。各評価によって得られた原子濃度比と、発熱量比および容量比との関係を図1に示す。

【0090】

(実施例4)

酸化焙焼温度を650、焼成温度を680としたこと以外は、実施例1と同様に正極活物質を得た。得られた正極活物質の平均粒径を実施例1と同様に求めたところ、8.8μmであった。また、実施例1と同様にA1の原子濃度比を求めたところ、2.8であった。

【0091】

さらに、実施例1と同様に容量比および発熱量比を評価した。各評価によって得られた原子濃度比と発熱量比および容量比の関係を図1に示す。

【0092】

(比較例1)

酸化焙焼温度を700、焼成温度を780としたこと以外は、実施例1と同様に正極活物質を得た。得られた正極活物質の平均粒径を実施例1と同様に求めたところ、7.9μmであった。また、実施例1と同様にA1の原子濃度比を求めたところ、A1は、二次粒子内で均一な濃度になっており、原子濃度比は1であった。

【0093】

さらに、実施例1と同様に初期放電容量および発熱量を測定した。各評価によって得られた原子濃度比と発熱量比および容量比の関係を図1に示す。

【0094】

(比較例2)

酸化焙焼温度を780、焼成温度を700としたこと以外は、実施例1と同様に正極活物質を得た。得られた正極活物質の平均粒径を実施例1と同様に求めたところ、8.5μmであった。また、実施例1と同様にA1の原子濃度比を求めたところ、1.1であった。

10

20

30

40

50

【0095】

さらに、実施例1と同様にして容量比および発熱量比を評価した。各評価によって得られた原子濃度比と発熱量比および容量比の関係を図1に示す。

【0096】

(比較例3)

酸化焙焼温度を600、焼成温度を730としたこと以外は、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平均粒径を実施例1と同様にして求めたところ、8.1 μm であった。また、実施例1と同様にしてA1の原子濃度比を求めたところ、3.2であった。

【0097】

さらに、実施例1と同様にして容量比および発熱量比を評価した。各評価によって得られた原子濃度比と発熱量比および容量比の関係を図1に示す。

【0098】

(比較例4)

酸化焙焼を行わず、焼成温度を600としたこと以外は、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平均粒径を実施例1と同様にして求めたところ、8.7 μm であった。また、実施例1と同様にしてA1の原子濃度比を求めたところ、4.0であった。

【0099】

さらに、実施例1と同様にして容量比および発熱量比を評価した。各評価によって得られた原子濃度比と発熱量比および容量比の関係を図1に示す。

【0100】

以上より、実施例1～4は、比較例1と比べて電池容量は2～5%低いものの、発熱量は10%以上減少しており、高容量でありながら安全性が高いリチウム二次電池といえる。一方、比較例1および2は、電池容量は高いが、発熱量が多く、安全性に問題がある。また、比較例3および4は、発熱量は改善されているが、電池容量が大幅に減少しており、容量の点で問題がある。

【産業上の利用可能性】

【0101】

本発明の非水系電解質二次電池は、安全性に優れていながら、高い充放電容量も有しているということから、常に高容量を要求される小型携帯電子機器(ノート型パーソナルコンピュータや、携帯電話端末など)の電源として好適である。

【0102】

また、電気自動車用の電源においては、電池の大型化による安全性の確保の難しさと、より高度な安全性を確保するための高価な保護回路が必要不可欠である。これに対して、本発明の非水系電解質二次電池は、優れた安全性を有しているため、安全性の確保が容易になるばかりでなく、高価な保護回路を簡略化し、より低コストにできるという点において、電気自動車用電源としても好適である。なお、本発明は、純粋に電気エネルギーで駆動する電気自動車用の電源のみならず、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジン等の燃焼機関と併用するいわゆるハイブリッド車用の電源としても用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0103】

【図1】図1は、A1の原子濃度比と、発熱量比および容量比との関係を示す図である。

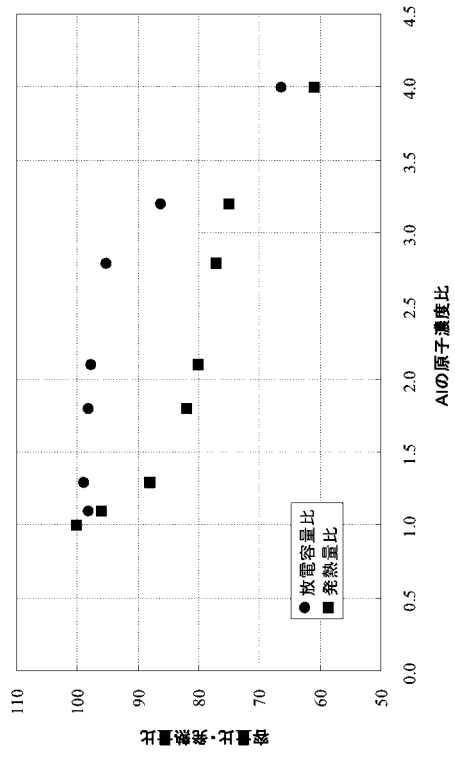
10

20

30

40

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 小田 周平
愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内
- (72)発明者 上木 智善
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 井上 能宏

- (56)参考文献 特開2008-181839(JP,A)
特開2003-007299(JP,A)
特開2004-348981(JP,A)
特開2008-198364(JP,A)
特開2009-137834(JP,A)
国際公開第2007/072595(WO,A1)
特開2009-206047(JP,A)
特開平08-138670(JP,A)
特開2008-198363(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 ~ 4/62
H01M 10/05 ~ 10/0587