

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7310154号
(P7310154)

(45)発行日 令和5年7月19日(2023.7.19)

(24)登録日 令和5年7月10日(2023.7.10)

(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	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505	
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36	C
C 0 1 G	53/00 (2006.01)	C 0 1 G	53/00	A

請求項の数 10 (全22頁)

(21)出願番号	特願2019-13214(P2019-13214)	(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31年1月29日(2019.1.29)	(74)代理人	100185018 弁理士 宇佐美 亜矢
(65)公開番号	特開2020-123441(P2020-123441 A)	(74)代理人	100134441 弁理士 廣田 由利
(43)公開日	令和2年8月13日(2020.8.13)	(72)発明者	林 徹太郎 愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金 属鉱山株式会社 電池研究所内
審査請求日	令和4年1月25日(2022.1.25)	審査官	渡部 朋也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極活物質とその製造方法、およびリチウムイオン二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物と、前記リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物の表面の少なくとも一部を被覆するリチウムイオン伝導性酸化物と、を含有するリチウムイオン二次電池用正極活物質であって、

前記リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物は、層状の結晶構造を有し、下記の一般式(1)で表され、かつ、リチウムサイトである3aサイトにナトリウムを含み、X線回折によるリートベルト解析から得られる3aサイトのナトリウムのサイト占有率が0.1%以上10%以下であり、

前記リチウムイオン伝導性酸化物は、モリブデン及びリチウムを含む化合物からなる、リチウムイオン二次電池用正極活物質。

一般式(1)： $Li_xNa_yNi_{1-a-b}Co_aM_bO_2$
(前記一般式(1)中、 $0.05 \leq a \leq 0.95$ 、 $0 \leq b \leq 0.60$ 、 $a + b < 1$ 、 $0.96 \leq x + y \leq 1.20$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、元素Mは、Mn、W、Mo、V、Mg、Ca、Al、Ti、Cr、Zr、La及びTaから選択される少なくとも1種の元素)

【請求項2】

前記リチウムイオン伝導性酸化物は、 Li_2MoO_4 、 Li_4MoO_5 、及び、 $Li_4MoO_5O_{17}$ からなる群から選択される少なくとも一つを含むモリブデン酸リチウムである、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項3】

10

20

前記リチウムイオン伝導性酸化物に含まれるモリブデンの量が、前記正極活物質に含まれるニッケル、コバルト、および、元素Mの原子数の合計に対して、0.1原子%以上1.0原子%以下である、請求項1又は請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項4】

リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物を含有する正極活物質の製造方法であって、

ニッケルコバルト複合酸化物と、リチウム化合物と、ナトリウム化合物と、を混合してリチウム混合物を得る工程と、

前記リチウム混合物を焼成して、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物を得る工程と、

前記リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物と、モリブデンを含む化合物と、水又は水溶液と、を混合して、加熱処理する工程と、を備え、

前記ニッケルコバルト複合酸化物は、ニッケルとコバルトと、任意に元素Mとを含み、それぞれの金属元素の原子数比が、 $Ni : Co : M = (1 - a - b) : a : b$ ($0.05 \leq a \leq 0.95$ 、 $0 \leq b \leq 0.60$ 、 $a + b < 1$ 、元素Mは、Mn、W、Mo、V、Mg、Ca、Al、Ti、Cr、Zr、La及びTaから選択される少なくとも1種の元素)で表され、

前記リチウム混合物中のリチウムとナトリウムの合計量が、ニッケル、コバルト及び元素Mの合計量に対して、96原子%以上120原子%であり、かつ、ナトリウムの量が、ニッケル、コバルト及び元素Mの合計量に対して、0原子%を超え10原子%以下であり、

前記リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物は、層状の結晶構造を有し、かつ、リチウムサイトである3aサイトにナトリウムを含み、X線回折によるリートベルト解析から得られる3aサイトのナトリウムのサイト占有率が0.1%以上10%以下であり、

前記リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物の表面を、モリブデン及びリチウムを含む化合物からなるリチウムイオン伝導性酸化物で被覆する、リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項5】

前記焼成は、700以上850以下、5時間以上15時間以下で行う、請求項4に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項6】

前記水又は前記水溶液は、前記リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物に対して、2質量%以上10質量%以下で混合する、請求項4又は請求項5に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項7】

前記加熱処理は、50以上200以下の範囲で1時間以上加熱する、請求項4～請求項6のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項8】

前記正極活物質に含まれるモリブデンの量が、前記正極活物質に含まれるニッケル、コバルトおよび元素Mの原子数の合計に対して、0.1原子%以上1.0原子%以下である、請求項4～請求項7のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項9】

前記モリブデン及びリチウムを含む化合物は、 Li_2MoO_4 、 Li_4MoO_5 、及び、 $Li_4Mo_5O_{17}$ からなる群から選択される少なくとも一つを含むモリブデン酸リチウムである、請求項4～請求項8のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項10】

10

20

30

40

50

正極と負極と非水系電解質とを備え、

前記正極は、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質を含む、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用正極活物質とその製造方法、およびリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、スマートフォン、タブレット端末、デジタルカメラ、ノート型パソコンなどの携帯電子機器の普及に伴い、高いエネルギー密度を有する小型で軽量の非水系電解質二次電池の開発が強く望まれ、また、ハイブリッド自動車をはじめとする電気自動車用の電池として高出力の二次電池の開発も強く望まれている。

【0003】

このような要求を満たす二次電池として、リチウムイオン二次電池がある。リチウムイオン二次電池は、負極、正極、非水系電解質などで構成され、負極および正極の活物質に、リチウムが脱離および挿入できる材料が用いられている。

【0004】

リチウムイオン二次電池については、現在研究、開発が盛んに行われているところであるが、中でも、層状またはスピネル型の結晶構造を有するリチウム金属複合酸化物を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池は、4V級の高い電圧が得られるため、高いエネルギー密度を有する電池として実用化が進んでいる。

【0005】

これまでに提案されている正極活物質としては、合成が比較的容易なリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) や、コバルトよりも安価なニッケルを用いたリチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2)、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) などが挙げられる。

【0006】

例えば、自動車用途における開発では、現状よりも高い耐久性を有し、かつ、高出力が得られる二次電池が要求されており、正極活物質においても、サイクル試験においてより高い放電容量維持率を有し、かつ、低い正極界面抵抗を有するリチウム金属複合酸化物が求められている。

【0007】

例えば、特許文献 1 には、正極活物質としてリチウムイオン導電性部材により被覆されたリチウム遷移金属酸化物を含む、リチウムイオン二次電池が提案されている。また、特許文献 1 の実施例には、ナノ粒子複合化装置を用いて、ニッケルマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) にリチウムイオン伝導体である $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 又は Li_3PO_4 を被覆した正極活物質が開示されている。特許文献 1 によれば、このリチウムイオン二次電池において、寿命特性 (サイクル特性、耐久性) が向上するとされている。

【0008】

また、特許文献 2 には、一次粒子で構成された二次粒子からなり、一次粒子の表面の一部がリチウム金属酸化物の層で被覆され、残りの一次粒子の表面が立方晶の金属酸化物の層で被覆されたリチウムニッケル複合酸化物であって、リチウム金属酸化物は、タングステン酸リチウム、モリブデン酸リチウムなどを含み、立方晶の金属酸化物は酸化ニッケルである、正極活物質が提案されている。また、特許文献 2 では、リチウム金属酸化物を含む溶液にリチウムニッケル複合酸化物を分散させて、加熱することにより、リチウムニッケル複合酸化物の表面にリチウム金属複合酸化物を被覆する方法が記載されている。特許文献 2 によれば、高充電電圧で充放電させたリチウムイオン二次電池において、電池の容

10

20

30

40

50

量とサイクル特性とレート特性が向上するとされている。

【0009】

また、特許文献3には、リチウム金属複合酸化物の一次粒子の表面にリチウムとタングステンを含む化合物が形成された正極活物が提案されている。また、特許文献3には、 $Li_{1.03}Ni_{0.82}Co_{1.5}Al_{0.03}O_2$ で表されるリチウム金属複合酸化物粉末を水洗する際にタングステン化合物を添加して混合する正極活物質粉末が提案されている。特許文献3によれば、二次電池において、正極抵抗が低減し、高出力が得られるとされている。

【0010】

また、特許文献4には、リチウム金属複合酸化物からなる正極活物質の表面に、リチウムイオンが多方向に拡散可能な化合物の被覆層が形成された正極を有し、被覆層はリチウムイオンが多方向に拡散可能な化合物の非晶質を含む、非水系電解質二次電池用正極電極が提案され、被覆層は、タングステン酸リチウムから形成されることが記載される。特許文献4によれば、例えば、パルスレーザー堆積法(PLD法)を用いて、 $LiCoO_2$ 上に、 Li_2WO_4 を成膜することで、正極/電解液界面でのリチウム拡散を向上させ、界面抵抗が低下し、アモルファス状態にすることでリチウムの拡散パスが有効的に働き、抵抗低減効果が促進し出力特性が向上するとされている。

10

【0011】

また、特許文献5には、一般式： $Li_x(Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_2$ ($0.98 < x < 1.10$, $0.05 < y < 0.4$, $0.01 < z < 0.2$, $M = Al, Zn, Ti$ および Mg の1種以上)で表され、リートベルト解析による結晶中LiサイトのLi席占有率が98.5%以上を有し、かつ、メタルサイトのメタル席占有率が95%以上、98%以下である、非水系電解質二次電池用正極活物質が提案されている。特許文献5によれば、この正極活物質は、高容量化と高出力化を同時に達成できるとされている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【文献】特開2016-51566号公報

特開2013-137947号公報

特開2016-167439号公報

特開2017-63015号公報

特開2008-218122号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

しかしながら、特許文献1、2では、正極活物質における、出力特性改善については検討されていない。また、リチウムイオン二次電池において、耐久性や出力特性のさらなる向上が要求され、正極活物質においても、より高い放電容量維持率や、正極界面抵抗のさらなる低減が求められている。

【0014】

本発明は係る問題点を鑑み、二次電池に用いられた場合に高い放電容量維持率を有する正極活物質、又は、高い放電容量維持率を有し、かつ、低い正極界面抵抗を有する正極活物質を提供することを目的とする。また、本発明は、このような正極活物質を、工業規模の生産において容易に製造することができる方法を提供することを目的とする。

40

【0015】

なお、上記特許文献のいずれも、リチウム金属複合酸化物において、リチウムサイトに他の金属元素が含まれる場合の放電容量維持率の向上や、正極界面抵抗の低減については、一切、記載も示唆もされていない。また、特許文献5には、Li席内に金属原子が欠陥として残留すると、残留した金属原子がLi層内でのLiの拡散を妨害し、抵抗となるため、電池とした際に出力低下を招くことが記載されている。

50

【 0 0 1 6 】

さらに、上記特許文献いずれも、リチウムサイトに他の金属元素が含まれるリチウム金属複合酸化物に、イオン伝導性酸化物を被覆した場合の効果についても、何ら言及されていない。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

本発明の第1の態様では、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物と、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物の表面の少なくとも一部を被覆するリチウムイオン伝導性酸化物と、を含有するリチウムイオン二次電池用正極活物質であって、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物は、層状の結晶構造を有し、下記の一般式(1)で表され、かつ、リチウムサイトである3aサイトにナトリウムを含み、リチウムイオン伝導性酸化物は、モリブデン及びリチウムを含む化合物からなる、
請求項1又は請求項2に記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質が提供される。

一般式(1)： $Li_xNa_yNi_{1-a-b}Co_aM_bO_2$

(一般式(1)中、 $0.05 \leq a \leq 0.95$ 、 $0 \leq b \leq 0.60$ 、 $a + b < 1$ 、 $0.96 \leq x + y \leq 1.20$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、元素Mは、Mn、W、Mo、V、Mg、Ca、Al、Ti、Cr、Zr、La及びTaから選択される少なくとも1種の元素)

【 0 0 1 8 】

また、X線回折によるリートベルト解析から得られる3aサイトのナトリウムのサイト占有率が0%を超え10%以下であることが好ましい。また、リチウムイオン伝導性酸化物は、 Li_2MoO_4 、 Li_4MoO_5 、及び、 $Li_4Mo_5O_{17}$ からなる群から選択される少なくとも一つを含むモリブデン酸リチウムであることが好ましい。また、リチウムイオン伝導性酸化物に含まれるモリブデンの量が、正極活物質に含まれるニッケル、コバルト、および、元素Mの原子数の合計に対して、0.1原子%以上1.0原子%以下であることが好ましい。

【 0 0 1 9 】

本発明の第2の態様では、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物を含有する正極活物質の製造方法であって、ニッケルコバルト複合酸化物と、リチウム化合物と、ナトリウム化合物と、を混合してリチウム混合物を得る工程と、リチウム混合物を焼成して、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物を得る工程と、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物と、モリブデンを含む化合物と、水又は水溶液と、を混合して、加熱処理する工程と、を備え、ニッケルコバルト複合酸化物は、ニッケルとコバルトと、任意に元素Mとを含み、それぞれの金属元素の原子数比が、 $Ni : Co : M = (1 - a - b) : a : b$ ($0.05 \leq a \leq 0.95$ 、 $0 \leq b \leq 0.60$ 、 $a + b < 1$ 、元素Mは、Mn、W、Mo、V、Mg、Ca、Al、Ti、Cr、Zr、La及びTaから選択される少なくとも1種の元素)で表され、リチウム混合物中のリチウムとナトリウムの合計量が、ニッケル、コバルト及び元素Mの合計量に対して、96原子%以上120原子%であり、かつ、ナトリウムの量が、ニッケル、コバルト及び元素Mの合計量に対して、0原子%を超え10原子%以下であり、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物は、層状の結晶構造を有し、かつ、リチウムサイトである3aサイトにナトリウムを含み、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物の表面を、モリブデン及びリチウムを含む化合物からなる導電性酸化物で被覆する、リチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法が提供される。

【 0 0 2 0 】

また、焼成は、700℃以上850℃以下、5時間以上15時間以下で行うことが好ましい。また、水溶液は、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物に対して、2質量%以上10質量%以下で混合することが好ましい。また、加熱処理は、50℃以上200℃以下の範囲で1時間以上加熱することが好ましい。また、正極活物質に含まれるモリブデンの量が、正極活物質に含まれるニッケル、コバルトおよび元素Mの原子数の合計に対して、0.1原子%以上1.0原子%以下であることが好ましい。また、モリブデン及

10

20

30

40

50

びリチウムを含む化合物は、 Li_2MoO_4 、 Li_4MoO_5 、及び、 $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ からなる群から選択される少なくとも一つを含むモリブデン酸リチウムであることが好ましい。

【0021】

本発明の第3の態様では、正極と負極と非水系電解質とを備え、を備え、正極は、上記リチウムイオン二次電池用正極活物質を含む、リチウムイオン二次電池が提供される。

【発明の効果】

【0022】

本発明の正極活物質は、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物を含む。これにより、二次電池に用いられた場合、高い放電容量維持率を有することができる。また、本発明の正極活物質では、上記リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物の表面の少なくとも一部をリチウムイオン伝導性酸化物で被覆することにより、二次電池に用いられた場合、高い放電容量維持率し、かつ、低い正極界面抵抗を有することができる。また、本発明の正極活物質の製造方法は、これらの正極活物質を工業規模の生産において容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】図1は、本実施形態に係る正極活物質の他の例を示した図である。

【図2】図2は、本実施形態に係る正極活物質の製造方法の一例を示した図である。

【図3】図3は、本実施形態に係るモリブデン被覆工程の一例を示した図である。

【図4】図4は、電池特性の評価に使用したコイン型電池の概略断面図である。

【図5】図5は、インピーダンス評価に用いたナイキストプロット(上段)と等価回路(下段)の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本実施形態について、まず、リチウムイオン二次電池用正極活物質について説明した後、その製造方法、および、該正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池について説明する。

【0025】

1. 正極活物質

図1は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極活物質(以下、「正極活物質」ともいう。)の一例を示した図である。図1に示すように、正極活物質1は、層状の結晶構造を有するリチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物10を含有する。

【0026】

正極活物質1は、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物10を含むことにより、二次電池に用いた場合、高い放電容量維持率を有し、耐久性を向上させることができる。また、正極活物質1は、リチウムサイトのナトリウム含有量を調整することにより、二次電池における正極界面抵抗を低減し、高い出力特性を得ることができる。

【0027】

また、正極活物質1は、リチウムイオン伝導性酸化物20を含む。リチウムイオン伝導性酸化物20は、モリブデンを含む化合物からなり、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物10の表面の少なくとも一部を被覆する。

【0028】

正極活物質1は、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物10の表面の少なくとも一部をリチウムイオン伝導性酸化物20が被覆することにより、正極界面抵抗を低減し、出力特性を向上させるだけでなく、充放電サイクルに伴う容量維持率の低下を抑えることができる。以下、正極活物質1を構成する各成分について説明する。

【0029】

(1) リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物

正極活物質1は、層状(層状岩塩型)の結晶構造を有するリチウムナトリウムニッケル

10

20

30

40

50

コバルト複合酸化物 10 を含有する。リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 10 は、一般式 (1) : $Li_x Na_y Ni_{1-a-b} Co_a M_b O_2$ (一般式 (1) 中、 $0.05 \leq a \leq 0.95$ 、 $0 \leq b \leq 0.60$ 、 $a+b < 1$ 、 $0.96 \leq x+y \leq 1.20$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、元素 M は、Mn、W、Mo、V、Mg、Ca、Al、Ti、Cr、Zr、La 及び Ta から選択される少なくとも 1 種の元素である。) で表される。また、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 10 は、リチウムサイトにナトリウムを含有する。

【0030】

通常、正極活物質中にリチウムや遷移金属元素とイオン半径に近い異種元素を固溶させることは、カチオンミキシングが生じ、電池特性の劣化を招きやすい。一方、本実施形態に係る正極活物質 1 では、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 10 を含むことにより、二次電池に用いられた場合、放電容量維持率を向上させ、高い耐久性を有することができる。このメカニズムの詳細は不明であるが、リチウムやニッケルよりもイオン半径の大きいナトリウムが、層状型酸化物のリチウム (3a) サイトに含有されることにより、リチウム拡散経路が広がるだけでなく、遷移金属の混入に伴うカチオンミキシングが抑制されるためと考えられる。

10

【0031】

また、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 10 では、後述するように、リチウムサイトのナトリウムのサイト占有率を調整することにより、二次電池における正極界面抵抗をより低減して、高い出力特性を有することができる。

20

【0032】

以下、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 10 の組成について説明する。リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 10 は、一般式 (1) : $Li_x Na_y Ni_{1-a-b} Co_a M_b O_2$ (一般式 (1) 中、 $0.05 \leq a \leq 0.95$ 、 $0 \leq b \leq 0.60$ 、 $a+b < 1$ 、 $0.96 \leq x+y \leq 1.20$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、元素 M は、Mn、W、Mo、V、Mg、Ca、Al、Ti、Cr、Zr、La 及び Ta から選択される少なくとも 1 種の元素である。) で表される。

【0033】

[(Li + Na) / T_M]

上記一般式 (1) 中、リチウムの量を示す x と、ナトリウムの量を示す y との合計 (x + y) は、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 10 中のニッケル、コバルトおよび元素 M の原子数の和 (T_M) に対する、リチウムおよびナトリウム (Li + Na) の原子数比 [(Li + Na) / T_M] を示す。また、[(Li + Na) / T_M] は、0.96 以上 1.20 以下である。

30

【0034】

(Li + Na) / T_M が 0.96 未満である場合、正極活物質 1 を用いたリチウムイオン二次電池における正極の反応抵抗 (界面抵抗) が大きくなることにより、二次電池の出力が低くなる。また、(Li + Na) / T_M が 1.20 を超える場合、正極活物質の放電容量が低下するとともに、正極の反応抵抗も増加してしまう。また、より大きな放電容量を得るという観点から、(Li + Na) / T_M は、1.10 以下とすることが好ましい。また、上記一般式 (1) 中、リチウムの量を示す x は、1 を超えてもよい。

40

【0035】

[ナトリウム]

上記一般式 (1) 中、ナトリウム (Na) の量を示す y は、 $0 < y \leq 0.1$ であり、好ましくは $0.001 \leq y \leq 0.1$ であり、より好ましくは $0.002 \leq y \leq 0.05$ である。

【0036】

また、ナトリウムは、リチウムサイト (3a サイト) に含まれる。リチウムサイトにおけるナトリウムのサイト占有率は、好ましくは 0% を超え 10% 以下であり、より好ましくは 0.1% 以上 10% 以下であり、さらに好ましくは 0.1% 以上 5% 以下であっても

50

よい。ナトリウムの量が上記範囲である場合、放電容量維持率を向上させ、かつ、正極界面抵抗を低減することができる。

【0037】

[ニッケル]

上記一般式(1)中、ニッケル(Ni)の量を示す(1-a-b)は、 $0 < (1 - a - b) \leq 0.95$ である。ニッケルの量は、要求される電池特性に応じて、適宜、調整することができる。(1-a-b)は、例えば、高い電池容量の観点から、0.5以上であってもよく、0.6以上であってもよい。

【0038】

[コバルト]

上記一般式(1)中、コバルト(Co)の量を示すaは、 $0.05 \leq a \leq 0.95$ である。aが0.05以上である場合、サイクル特性や熱安定性に優れる。また、電池容量を向上させる観点から、xは0.5以下であってもよい。

【0039】

[元素M]

元素Mは、Mn、W、Mo、V、Mg、Ca、Al、Ti、Cr、Zr、La及びTaから選択される少なくとも1種の元素である。上記一般式(1)中、元素Mの量を示すbは、 $0 \leq b \leq 0.60$ である。元素Mを含む場合(bが0を超える場合)、出力特性、熱安定性などの電池特性を向上させることができる。一方、bが0.60を超える場合、Redox反応に貢献するNiが減少するため、電池容量が低下する。例えば、元素MがAlを含んでもよい。上記一般式(1)において、元素Mに含まれるAlの含有量をb1とする場合、好ましくは $0.01 \leq b1 \leq 0.1$ である。

【0040】

なお、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物10は、上述した金属元素(Li、Na、Ni、Co、元素M)及び酸素以外の元素を、本発明の効果を阻害しない範囲で少量含んでもよい。また、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物10としては、複数の一次粒子が凝集して構成された二次粒子を含むことが好ましい。このような二次粒子を含むことにより、二次電池において電解液との接触面積を多くすることができ、出力特性の向上に有利である。また、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物10は二次粒子以外に、単独の一次粒子を少量含んでもよい。また、正極活物質1は、上記のリチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物10及びリチウムイオン伝導性酸化物20以外の他の化合物を含んでもよい。

【0041】

(2)リチウムイオン伝導性酸化物

リチウムイオン伝導性酸化物20は、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物10の表面の少なくとも一部を被覆する。

【0042】

通常、正極活物質1の表面が異種化合物により完全に被覆されてしまうと、リチウムイオンの移動(インターカレーション)が大きく制限されるため、結果的に正極活物質の持つ高容量という長所が損なわれてしまう。一方、リチウムイオン伝導率が高い化合物はリチウムイオンの移動を促す効果があるため、正極活物質1の表面を、高いリチウムイオン伝導性を有する物質で被覆することにより正極活物質1の表面におけるインターカレーションの促進が可能である。

【0043】

リチウムイオン伝導性酸化物20は、モリブデンとリチウムを含む化合物からなり、より好ましくはモリブデン酸リチウムである。モリブデン酸リチウムは、上記リチウムイオン伝導体としての性質を有するため、正極活物質の界面でのリチウム挿入脱離が促進され、二次電池の出力特性が大幅に向上する。

【0044】

また、モリブデン酸リチウムとしては、 Li_2MoO_4 、 Li_4MoO_5 、及び、 Li_4

10

20

30

40

50

M_{0.5}O_{1.7}からなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。

【0045】

また、リチウムイオン伝導性酸化物20に含まれるモリブデンの量が、正極活物質1に含まれるニッケル、コバルト、および、元素Mの原子数の合計に対して、0.1原子%以上1.0原子%以下であることが好ましく、0.1原子%以上0.5原子%以下であることがより好ましい。モリブデンの量が上記範囲である場合、高い出力特性と耐久性を両立することができる。

【0046】

一方、モリブデン量が0.1原子%未満である場合、出力特性の改善効果が十分に得られない場合があり、モリブデン量が1.0原子%を超える場合、モリブデン酸リチウムが多くなり過ぎて正極活物質と電解液とのLi伝導が阻害され、電池性能が低下することがある。

10

【0047】

また、リチウムイオン伝導性酸化物20は、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物10の表面を均一に被覆することが好ましい。リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物10の表面をリチウムイオン伝導性酸化物20で不均一に被覆した場合、リチウム金属複合酸化物の粒子間でリチウムイオンの移動が不均一となるため、特定の正極活物質粒子に負荷がかかり、サイクル特性の悪化や反応抵抗の上昇を招く恐れがある。後述する正極活物質の製造方法を用いることにより、容易に、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物10の表面をリチウムイオン伝導性酸化物20で均一に被覆することができる。

20

【0048】

[比表面積]

正極活物質1は、比表面積が0.3m²/g以上2m²/g以下であることが好ましい。比表面積を上記範囲とすることにより、電解液との接触を高めて出力特性や電池容量をより良好なものとするとともに熱安定性安も確保することができる。一方、比表面積が0.3m²/g未満である場合、電解液との接触が十分に得られず、出力特性や電池容量が低下することがある。また、比表面積が2m²/gを超える場合、電解液の分解が促進され熱安定性が低下するがある。

【0049】

2. 正極活物質の製造方法

本実施形態に係る正極活物質の製造方法は、図2に示すように、ニッケルコバルト複合酸化物と、リチウム化合物と、ナトリウム化合物と、を混合してリチウム混合物を得る、混合工程(S10)と、リチウム混合物を焼成して、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物10を得る、焼成工程(S20)と、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物10と、モリブデンを含む化合物と、水溶液とを混合して、加熱処理する、モリブデン被覆工程(S30)と、を備える。

30

【0050】

混合工程(S10)及び焼成工程(S20)により、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物10を容易に得ることができる。

40

【0051】

また、モリブデン被覆工程(S30)により、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物10の表面を、リチウムイオン伝導性酸化物20で被覆した上記の正極活物質1を容易に得ることができる。以下、各工程について、説明する。

【0052】

[混合工程(S10)]

混合工程(S10)は、ニッケルコバルト複合酸化物と、リチウム化合物と、ナトリウム化合物と、を混合してリチウム混合物を得る工程である。

【0053】

50

(ニッケルコバルト複合酸化物)

ニッケルコバルト複合酸化物は、ニッケルとコバルトと、任意に元素Mとを含み、それぞれの金属元素の原子数比が、 $Ni : Co : M = (1 - a - b) : a : b$ ($0.05 \leq a \leq 0.95$ 、 $0 \leq b \leq 0.60$ 、 $a + b < 1$ 、元素Mは、Mn、W、Mo、V、Mg、Ca、Al、Ti、Cr、Zr、La及びTaから選択される少なくとも1種の元素)で表される。

【0054】

ニッケルコバルト複合酸化物は、公知の製造方法で得ることができ、例えば、晶析により得られたニッケルコバルト複合水酸化物を熱処理して得てもよい。この際の熱処理の温度は、例えば、105℃以上700℃以下である。

10

【0055】

(リチウム化合物)

リチウム化合物としては、特に限定されず、リチウムを含む公知の化合物を用いることができ、例えば、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウムなどが挙げられる。これらの中でも、残留不純物の影響が少なく、焼成温度で溶解するという観点から、炭酸リチウム、及び、水酸化リチウムの少なくとも一方が好ましい。

【0056】

(ナトリウム化合物)

ナトリウム化合物としては、ナトリウムを含む化合物を用いることができ、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、過炭酸ナトリウム、フッ化ナトリウム、酸化ナトリウム、クエン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、塩化ナトリウム、水酸化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどが挙げられる。

20

【0057】

リチウム混合物中のリチウムとナトリウムの合計量は、ニッケル、コバルト及び元素Mの合計量に対して、96原子%以上120原子%であり、好ましくは100原子%以上115原子%以下である。

【0058】

また、リチウム混合物中のナトリウムの合計量は、ニッケル、コバルト及び元素Mの合計量に対して、0原子%を超え10原子%以下であり、好ましくは0.1原子%を超え10原子%以下であり、より好ましくは0.1原子%以上5原子%以下である。

30

【0059】

ニッケルコバルト複合酸化物と、リチウム化合物と、ナトリウム化合物との混合方法は、特に限定されず、ニッケルコバルト複合酸化物等の形骸が破壊されない程度で、これらの化合物が十分に混合されればよい。混合方法としては、例えば、一般的な混合機を使用して混合することができ、例えばシェーカーミキサーやレーディゲミキサー、ジュリアミキサー、Vブレンダーなどを用いて混合することができる。

【0060】

[焼成工程(S20)]

焼成工程(S20)は、上記リチウム混合物を、焼成する工程である。リチウム混合物を焼成すると、ニッケルコバルト複合酸化物にリチウム化合物中のリチウム、及び、ナトリウム化合物中のナトリウムが拡散し、層状構造を有するリチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物を得ることができる。焼成条件は、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物の組成により適宜、調整できる。以下、焼成条件の一例について説明する。

40

【0061】

焼成温度は、好ましくは700℃以上850℃以下である。上記温度で焼成する場合、リチウム化合物、及び、ナトリウム化合物の溶融が生じ、ニッケルコバルト複合酸化物へのリチウム及びナトリウムの浸透と拡散が促進される。

【0062】

焼成時間は、好ましくは5時間以上16時間以下である。焼成時間が十分でない場合、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物の生成が十分に行われなことがある。

50

【 0 0 6 3 】

[モリブデン被覆工程 (S 3 0)]

モリブデン被覆工程 (S 3 0) は、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 1 0 と、モリブデンを含む化合物と、水溶液とを混合 (攪拌) する、混合工程 (S 3 1) と、加熱処理する、加熱処理工程 (S 3 2) とを備えることが好ましい。

【 0 0 6 4 】

モリブデンを含む化合物は、混合工程 (S 3 1) 、及び、加熱処理工程 (S 3 2) により、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 1 0 の表面に存在するリチウム化合物と反応して、モリブデン及びリチウムを含む化合物からなるリチウムイオン伝導性酸化物 2 0 を形成する。

10

【 0 0 6 5 】

[混合工程 (S 3 1)]

混合工程 (S 3 1) は、図 3 に示すように、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 1 0 と、モリブデンを含む化合物とを攪拌 (混合) しながら、さらに、水又は水溶液を噴霧して混合することが好ましい。

【 0 0 6 6 】

リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 1 0 とモリブデンを含む化合物のみを攪拌した状態では、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 1 0 の表面に存在するリチウム化合物と、モリブデンを含む化合物との反応が進行しにくいいため、水溶液を噴霧しながら攪拌する。これにより、リチウムイオン伝導性酸化物 2 0 を、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 1 0 の表面により均一に被覆させることができる。

20

【 0 0 6 7 】

(モリブデンを含む混合物)

モリブデンを含む化合物は、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 1 0 の表面に存在するリチウム化合物と反応して、モリブデンとリチウムとを形成できる化合物であればよい。モリブデンを含む化合物としては、例えば、酸化モリブデン、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウムなどが挙げられ、酸化モリブデン及びモリブデン酸の少なくとも一方が好ましく、酸化モリブデンがより好ましい。なお、モリブデンを含む化合物は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 6 8 】

モリブデンを含む化合物は、得られる正極活物質に含まれるモリブデンの量が、正極活物質に含まれるニッケル、コバルトおよび元素 M の原子数の合計に対して、0 . 1 原子% 以上 1 . 0 原子% 以下、好ましくは 0 . 1 原子% 以上 0 . 5 原子% 以下となる量で混合することができる。

30

【 0 0 6 9 】

(水、水溶液)

水又は水溶液は、モリブデンを含む化合物を溶解して、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 1 0 の表面に存在するリチウム化合物と反応させる。水溶液としては、モリブデンを含む化合物を溶解し、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 1 0 の表面に存在するリチウム化合物と反応させることができる水溶液であればよい。水、又は水溶液としては、例えば、水、アンモニア水、苛性ソーダ水などが挙げられる。

40

【 0 0 7 0 】

水又は水溶液の混合量 (噴霧量) は、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 1 0 に対して、好ましくは 2 質量% 以上 1 0 質量% 以下である。

【 0 0 7 1 】

リチウム化合物)

また、混合工程 (S 3 1) では、さらに、リチウムイオン伝導性酸化物 2 0 を形成するリチウム源として、リチウム化合物を添加してもよい。リチウム化合物を添加することにより、リチウムイオン伝導性の高い Li_4MoO_5 等のリチウムイオン伝導性酸化物 2 0 を容易に形成することができる。リチウム化合物としては、炭酸リチウム、水酸化リチウ

50

ムなどを用いることができる。

【 0 0 7 2 】

攪拌（混合）には、一般的な攪拌機を使用することができ、例えば、ヘンシェルミキサーやドラムミキサーなどを用いることができる。混合・攪拌は、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 1 0 の形骸が破壊されない程度で、モリブデンを含む化合物を十分に攪拌（混合）すればよい。

【 0 0 7 3 】

[加熱処理工程（ S 3 2 ）]

加熱処理工程（ S 3 2 ）は、混合工程（ S 3 1 ）で得られた混合物を、加熱処理する工程である。加熱処理は、5 0 以上 2 0 0 の範囲で 1 時間以上加熱処理を行うことが好ましく、1 0 0 以上 2 0 0 以下の温度で 1 時間以上行うことがより好ましい。

10

【 0 0 7 4 】

加熱処理工程（ S 3 2 ）を行うことにより、モリブデンを含む化合物と、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 1 0 の表面に存在するリチウム化合物とが十分に反応してモリブデン及びリチウムを含む化合物を形成することができる。

【 0 0 7 5 】

形成されるモリブデン及びリチウムを含む化合物としては、モリブデン酸リチウムであることが好ましく、 Li_2MoO_4 、 Li_4MoO_5 、及び、 $Li_4Mo_5O_{17}$ からなる群から選択される少なくとも一つを含むことがより好ましい。これらのモリブデン酸リチウムで、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物 1 0 の表面を被覆した場合、二次電池において正極界面抵抗を低減し、出力特性を向上させることができる。

20

【 0 0 7 6 】

なお、モリブデン及びリチウムを含む化合物を被覆することにより得られる効果は、本実施形態に係るリチウムコバルトアルミニウム複合酸化物だけでなく、一般的に使用されるリチウム二次電池用正極活物質にも適用できる。

【 0 0 7 7 】

3 . リチウムイオン二次電池

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池（以下、「二次電池」ともいう。）は、上述した正極活物質を含む正極と、負極と、非水系電解質とを備える。二次電池は、例えば、正極、負極、及び非水系電解液を備える。また、二次電池は、例えば、正極、負極、及び固体電解質を備えてもよい。また、二次電池は、リチウムイオンの脱離及び挿入により、充放電を行う二次電池であればよく、例えば、非水系電解液二次電池であってもよく、全固体リチウム二次電池であってもよい。なお、以下に説明する実施形態は例示にすぎず、本実施形態に係る二次電池は、本明細書に記載されている実施形態を基づいて、種々の変更、改良を施した形態に適用してもよい。

30

【 0 0 7 8 】

[構成部材]

（正極）

まず、上記の正極活物質 1 0 0、導電材および結着剤を混合し、さらに必要に応じて活性炭や、粘度調整などの目的の溶剤を添加し、これを混練して正極合材ペーストを作製する。その際、目的とする二次電池の性能に応じて、正極合材ペースト中のそれぞれの混合比は、適宜、調整することができる。例えば、溶剤を除いた正極合材の固形分を 1 0 0 質量部とした場合、正極活物質の含有量を 6 0 質量部以上 9 5 質量部以下、導電材の含有量を 1 質量部以上 2 0 質量部以下とし、結着剤の含有量を 1 質量部以上 2 0 質量部以下としてもよい。

40

【 0 0 7 9 】

導電材としては、例えば、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛および膨張黒鉛など）や、アセチレンブラックやケッチェンブラックなどのカーボンブラック系材料を用いることができる。

【 0 0 8 0 】

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

50

デン (P V D F)、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、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、セルロース系樹脂およびポリアクリル酸を用いることができる。

【 0 0 8 1 】

必要に応じ、正極活物質、導電材および活性炭を分散させ、結着剤を溶解する溶剤を正極合材に添加してもよい。溶剤としては、具体的には、N - メチル - 2 - ピロリドンなど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、活性炭を添加してもよい。

【 0 0 8 2 】

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、ロールプレスなど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などをして、電池の作製に供することができる。なお、正極の作製方法は、上記の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。

10

【 0 0 8 3 】

(負 極)

負極として、金属リチウムやリチウム合金などを用いてもよい。また、負極として、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、銅など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を用いてもよい。

20

【 0 0 8 4 】

負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛およびフェノール樹脂などの有機化合物焼成体、およびコークスなど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、P V D F などの含フッ素樹脂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 - ピロリドンなどの有機溶剤を用いることができる。

【 0 0 8 5 】

(セパレータ)

正極と負極との間には、必要に応じて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、ポリエチレンやポリプロピレンなどの薄い膜で、微少な孔を多数有する膜を用いることができる。

30

【 0 0 8 6 】

(非水系電解質)

非水系電解質としては、非水系電解液を用いることができる。非水系電解液は、例えば、支持塩としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解したものをを用いてもよい。また、非水系電解液として、イオン液体にリチウム塩が溶解したものをを用いてもよい。なお、イオン液体とは、リチウムイオン以外のカチオンおよびアニオンから構成され、常温でも液体状を示す塩をいう。

【 0 0 8 7 】

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およびトリフルオロプロピレンカーボネートなど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およびジプロピルカーボネートなど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およびジメトキシエタンなどのエーテル化合物、エチルメチルスルホンやブタンスルトンなどの硫黄化合物、リン酸トリエチルやリン酸トリオクチルなどのリン化合物などから選ばれる1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いることができる。

40

【 0 0 8 8 】

支持塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、およびそれらの複合塩などを用いることができる。さらに、非水系電解液は

50

、ラジカル捕捉剤、界面活性剤および難燃剤などを含んでもよい。

【0089】

また、非水系電解質としては、固体電解質を用いてもよい。固体電解質は、高電圧に耐える性質を有する。固体電解質としては、無機固体電解質、有機固体電解質が挙げられる。

【0090】

無機固体電解質として、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質等が挙げられる。

【0091】

酸化物系固体電解質としては、特に限定されず、酸素(O)を含有し、かつ、リチウムイオン伝導性と電子絶縁性とを有するものであれば用いることができる。酸化物系固体電解質としては、例えば、リン酸リチウム(Li_3PO_4)、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{N}_x$ 、 LiBO_2 、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 - Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 - Li_3VO_4 、 Li_2O - B_2O_3 - P_2O_5 、 Li_2O - SiO_2 、 Li_2O - B_2O_3 - ZnO 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 1$)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 2/3$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

【0092】

硫化物系固体電解質としては、特に限定されず、硫黄(S)を含有し、かつ、リチウムイオン伝導性と電子絶縁性とを有するものであれば用いることができる。硫化物系固体電解質としては、例えば、 Li_2S - P_2S_5 、 Li_2S - SiS_2 、 LiI - Li_2S - SiS_2 、 LiI - Li_2S - P_2S_5 、 LiI - Li_2S - B_2S_3 、 Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 、 Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 、 LiPO_4 - Li_2S - SiS_2 、 LiI - Li_2S - P_2O_5 、 LiI - Li_3PO_4 - P_2S_5 等が挙げられる。

【0093】

なお、無機固体電解質としては、上記以外のものを用いてよく、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_3N - LiI - LiOH 等を用いてもよい。

【0094】

有機固体電解質としては、イオン伝導性を示す高分子化合物であれば、特に限定されず、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、これらの共重合体などを用いることができる。また、有機固体電解質は、支持塩(リチウム塩)を含んでもよい。なお、固体電解質を用いる場合は、電解質と正極活物質の接触を確保するため、正極材中にも固体電解質を混合させてもよい。

【0095】

(電池の形状、構成)

二次電池の構成は、特に限定されず、上述したように正極、負極、セパレータ、非水系電解質などで構成されてもよく、正極、負極、固体電解質などで構成されもよい。また、二次電池の形状は、特に限定されず、円筒形や積層形など、種々の形状にすることができる。

【0096】

例えば、二次電池が非水系電解液二次電池である場合、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、集電用リードなどを用いて接続し、電池ケースに密閉して、二次電池を完成させる。

【0097】

(特性)

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、正極活物質1を正極に含むことにより、高出力で高い耐久性を有することができる。好ましい形態で得られた正極活物質1を、例えば、実施例で用いたような2032型コイン型電池の正極に用いた場合、低い正極界面抵抗(正極抵抗)と、サイクル試験後の高い放電容量維持率を得ることができる。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0098】

以下に、実施例及び比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例によってなんら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例に用いた各評価方法は、以下の通りである。

【0099】

(組成の分析)

誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法による定量分析により測定した。また、ICP 発光分光分析装置には、株式会社島津製作所製の ICPE-9000 を用いた。

(サイト占有率)

リチウムサイトのナトリウムのサイト占有率は、X線回折のリートベルト解析から求めた。また、X線回折装置 (XRD) には、スペクトリス株式会社製の X'Pert PRO を、リートベルト解析には、米国 MDI 社製の JADE-XRD 解析ソフトウェアを用いた。

【0100】

(正極活物質の比表面積)

窒素吸着による BET 法により測定した。また、比表面積測定装置には、株式会社マウンテック製のマックスープ 1200 シリーズ (流動式窒素ガス吸着法) を用いた。

【0101】

(二次電池の作製)

得られたリチウムイオン二次電池用正極活物質の電池特性の評価は、以下のように図 5 に示す評価用コイン型電池 CBA を作製して行った。

【0102】

得られた正極活物質 52.5 mg、アセチレンブラック 15 mg、およびポリテトラフッ化エチレン樹脂 (PTFE) 7.5 mg を混合し、100 MPa の圧力で直径 11 mm、厚み 100 μm にプレス成形して、正極 (評価用電極) PE を作製した。

【0103】

次に作製した正極 PE を真空乾燥機中 120 °C で 12 時間乾燥した。乾燥した正極 PE と、負極 NE、セパレータ SE および電解液とを用いて、図 5 に示すコイン型電池 CBA を、露点が -60 °C に管理された Ar 雰囲気グローブボックス内で作製した。

【0104】

負極 NE には、直径 14 mm の円盤状に打ち抜かれた平均粒径 20 μm 程度の黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンが銅箔に塗布された負極シートを用い、電解液には、1 M の LiPF₆ を支持電解質とするエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の等量混合液 (宇部興産株式会社製) を用いた。セパレータ SE には、膜厚 25 μm のポリエチレン多孔膜を用いた。また、コイン型電池 CBA は、ガスカートケット GA とウェーブワッシャー WW を有し、正極缶 PC と負極缶 NC とでコイン状の電池に組み立てられた。

【0105】

(正極界面抵抗)

正極界面抵抗 (正極抵抗) は、コイン型電池 CBA を用いて、以下の方法で評価した。まず、コイン型電池 CBA を充電電位 4.0 V で充電して、周波数応答アナライザおよびポテンショガルバノスタット (ソーラトロン社製、1255B) を使用して交流インピーダンス法により測定して図 6 に示すインピーダンススペクトル (ナイキストプロット) を得た。得られたナイキストプロットには、高周波領域と中間周波領域とに 2 つの半円が観測され、低周波領域に直線が観察される。このナイキストプロットに基づき、図 6 に示す等価回路モデルを用いてフィッティング計算して、正極界面抵抗を算出した。なお、図 6 における、R_s はバルク抵抗、R₁ は正極被膜抵抗、R_{ct} は電解液 / 正極界面抵抗 (界面の Li⁺ 移動抵抗)、W はワールブルグ成分、CPE₁、CPE₂ は定相要素を示す。なお、表 1、2 中、正極界面抵抗は、比較例 1 を 1 (基準) とした場合の相対値を示す。

【0106】

(放電容量維持率)

10

20

30

40

50

放電容量維持率は、コイン型電池 C B A を用いて、充放電サイクル試験後の容量維持率により評価した。充放電サイクル試験は、60 の環境下で 3.0 - 4.2 V の電圧範囲で、充電と放電を 100 サイクル繰り返し行った。100 サイクル目の放電容量を測定して、1 サイクル目の放電容量（初期放電容量）に対する 100 サイクル目の放電容量の百分率を容量維持率（%）として求めた。

【0107】

（参考例 1）

公知の技術で得られたニッケルを主成分とする水酸化物を 600 で加熱して得られたニッケルコバルト酸化物と、リチウム化合物として水酸化リチウムと、ナトリウム化合物として炭酸ナトリウムと、を混合してリチウム混合物を得た。なお、炭酸ナトリウムは、リチウム混合物中、ナトリウムの量がニッケルコバルト酸化物に含まれるニッケル、コバルトおよびアルミニウムの原子数の合計に対して、1 原子%となるように混合した。上記リチウム混合物を 750 で 12 時間焼成して、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物を得た。

10

【0108】

得られたリチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物の組成は、 $Li_{1.04}Na_{0.01}Ni_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$ であり、比表面積は、 $0.5 m^2 / g$ であった。リチウムサイト（3a サイト）中のナトリウム含有量（ナトリウムのサイト占有率）は 0.95% であった。また、得られたリチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物を用いて電池特性を評価した。評価結果を表 1、2 に示す。

20

【0109】

（参考例 2）

組成が $Li_{1.03}Na_{0.02}Ni_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$ となるように、リチウム混合物中のリチウム化合物及びナトリウム化合物の混合量を調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物を作製した。リチウムサイト中のナトリウム含有量は 1.9% であった。また、得られたリチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物を用いて電池特性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

【0110】

（参考例 3）

組成が $Li_{1.00}Na_{0.05}Ni_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$ となるように、リチウム混合物中のリチウム化合物及びナトリウム化合物の混合量を調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物を作製した。リチウムサイト中のナトリウム含有量は 1.9% であった。また、得られたリチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物を用いて電池特性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

30

【0111】

（参考例 4）

組成が $Li_{0.95}Na_{0.10}Ni_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$ となるように、リチウム混合物中のリチウム化合物及びナトリウム化合物の混合量を調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして、リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物を作製した。リチウムサイト中のナトリウム含有量は 9.0% であった。得られたリチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物を用いて電池特性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

40

【0112】

（実施例 1）

参考例 1 で得られたリチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物（母材）と酸化モリブデンとを混合攪拌機を用いて、十分に攪拌しながら、これらの粉末表面に水をリチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物に対して 8 質量% 噴霧した。その後、得られた混合物を 150 で 1 時間加熱処理を行ない、母材の表面にモリブデンを含む化合物（Mo 化合物）の被覆を行い、正極活物質を得た。

【0113】

得られた正極活物質中の Mo の含有量を ICP 法により分析したところ、ニッケル、コ

50

バルトおよびアルミニウムの原子数の合計に対して 0.1 原子%であることを確認した。また、被覆された Mo 化合物の形態を XRD で分析したところ、 Li_2MoO_4 が形成されていることを確認した。得られた正極活物質を用いて電池特性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0114】

(実施例 2)

正極活物質中の Mo の含有量を 0.25 原子%とした以外は実施例 1 と同様にして正極活物質を作製した。また、被覆された Mo 化合物の形態は、 Li_2MoO_4 であった。得られた正極活物質を用いて電池特性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0115】

(実施例 3)

正極活物質中の Mo の含有量を 0.50 原子%とした以外は実施例 1 と同様にして正極活物質を作製した。また、被覆された Mo 化合物の形態は、 Li_2MoO_4 であった。得られた正極活物質を用いて電池特性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0116】

(実施例 4)

正極活物質中の Mo の含有量を 0.95 原子%とした以外は実施例 5 と同様にして正極活物質を作製した。また、被覆された Mo 化合物の形態は、 Li_2MoO_4 であった。得られた正極活物質を用いて電池特性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0117】

(実施例 5)

加熱処理温度を 250 ℃ とした以外は実施例 3 と同様にして正極活物質を作製した。また、被覆された Mo 化合物の形態は、 MoO_3 であった。得られた正極活物質を用いて電池特性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0118】

(実施例 6)

加熱処理温度を 100 ℃ とした以外は実施例 3 と同様にして正極活物質を作製した。また、被覆された Mo 化合物の形態は、 MoO_3 であった。得られた正極活物質を用いて電池特性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0119】

(実施例 7)

リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物(母材)と酸化モリブデンとを混合する際に、水酸化リチウムを添加したこと以外は実施例 3 と同様にして正極活物質を作製した。また、被覆された Mo 化合物の形態は、 Li_4MoO_5 であった。得られた正極活物質を用いて電池特性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0120】

(比較例 1)

公知の技術で得られたニッケルを主成分とする水酸化物を 600 ℃ で加熱して得られたニッケルコバルト酸化物と、リチウム化合物として水酸化リチウムとを混合し、750 ℃ で 12 時間焼成し、リチウムニッケル複合酸化物(正極活物質)を得た。得られた正極活物質の組成は、 $Li_{1.05}Ni_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}O_2$ であった。このリチウムニッケル複合酸化物の比表面積は、 $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【0121】

(比較例 2)

比較例 1 のリチウムニッケル複合酸化物(正極活物質)を用いて、正極活物質中の Mo の含有量を 0.50 質量%とした以外は実施例 1 と同様にして正極活物質を作製した。また、被覆された Mo 化合物の形態は、 Li_2MoO_4 であった。得られた正極活物質を用いて電池特性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0122】

(比較例 3)

10

20

30

40

50

熱処理温度を25とした以外は比較例2と同様にして正極活物質を作製した。また、被覆されたMo化合物の形態は、 MoO_3 であった。得られた正極活物質を用いて電池特性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0123】

【表1】

	リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物						電池特性	
	LiサイトのNa	$\text{Li}_x\text{Na}_y\text{Ni}_{1-a-b}\text{Co}_a\text{M}_b\text{O}_2$					正極界面抵抗	放電容量維持率
	(%)	X	Y	(1-a-b)	a	b	(Ref)	(%)
参考例1	0.95	1.04	0.01	0.82	0.15	0.03	0.86	75
参考例2	1.90	1.03	0.02	0.82	0.15	0.03	0.9	70
参考例3	4.80	1.00	0.05	0.82	0.15	0.03	0.95	65
参考例4	9.00	0.95	0.10	0.82	0.15	0.03	1.05	75
比較例1	0.00	1.05	0.00	0.82	0.15	0.03	1.00	55

10

【0124】

【表2】

	LiサイトのNa	モリブデン混合工程					活物質	電池特性	
		Mo化合物	Mo含有量	Li化合物	水	熱処理温度	Mo化合物	正極界面抵抗	放電容量維持率
		(%)	(原子%)	-	(wt%)	(°C)	-	(Ref)	(%)
参考例1	0.95	-	-	-	-	-	-	0.86	75
実施例1	0.95	MoO_3	0.1	-	8	150	Li_2MoO_4	0.82	73
実施例2	0.95	MoO_3	0.25	-	8	150	Li_2MoO_4	0.77	76
実施例3	0.95	MoO_3	0.5	-	8	150	Li_2MoO_4	0.61	78
実施例4	0.95	MoO_3	0.95	-	8	150	Li_2MoO_4	0.66	79
実施例5	0.95	MoO_3	0.5	-	8	25	MoO_3	1.17	50
実施例6	0.95	MoO_3	0.5	-	0.1	100	MoO_3	1.14	57
実施例7	0.95	MoO_3	0.5	LiOH	8	150		0.56	81
比較例1	0	-	-	-	-	-	-	1.00	55
比較例2	0	MoO_3	0.5	-	8	150	Li_2MoO_4	0.90	70
比較例3	0	MoO_3	0.5	-	8	25	MoO_3	1.30	40

20

30

【0125】

(評価)

表1に示されるように、参考例1～4のリチウムサイトにナトリウムを含有するリチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物では、ナトリウムを含有しない比較例1と比較して、放電容量維持率が向上した。特に、ナトリウムのサイト占有率が5%以下である参考例1～3の正極活物質では、正極界面抵抗が低減し、かつ、高い放電容量維持率を示した。

40

【0126】

また、表2に示されるように、実施例1～4、7の正極活物質は、比較例1～3の正極活物質と比較して、正極界面抵抗が低く、かつ、高い放電容量維持率を有し、優れた電池特性を有することが確認された。特に、モリブデン化合物を混合する際に、リチウム化合物を添加した実施例7の正極活物質は、良好な正極界面抵抗を有する。

【0127】

なお、実施例5、6では、ナトリウムを含有しない以外は実施例5と同様に製造された比較例3と比較して、正極界面抵抗が低く、かつ、高い放電容量維持率を有することが確

50

認められた。しかし、実施例 5、6 の正極活物質では、リチウムイオン伝導性が低い酸化モリブデンで母材の表面が被覆されているため、比較例 1、2 と比較して、正極界面抵抗が高く、放電容量維持率も低かった。

【0128】

以上の結果より、本発明の正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池は、正極界面抵抗が低く耐久性も良いものとなり、優れた特性を有した電池となることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0129】

本発明のリチウムイオン二次電池は、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）の電源に好適であり、高出力、高耐久性が要求される電気自動車用電池にも好適である。

10

【0130】

また、本発明のリチウムイオン二次電池は、優れた安全性を有し、小型化、高出力化が可能であることから、搭載スペースに制約を受ける電気自動車用電源として好適である。

【0131】

なお、本発明は、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、ガソリンエンジンやディーゼルエンジンなどの燃焼機関と併用するいわゆるハイブリッド自動車やプラグインハイブリッド自動車用の電源としても用いることができる。

【符号の説明】

【0132】

20

1 ... 正極活物質

10 ... リチウムナトリウムニッケルコバルト複合酸化物

20 ... リチウムイオン伝導性酸化物

CBA ... コイン型電池（評価用）

PE ... 正極（評価用電極）

NE ... 負極

SE ... セパレータ

GA ... ガスケット

WW ... ウェーブワッシャー

PC ... 正極缶

30

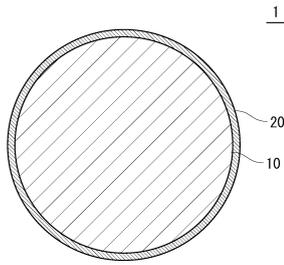
NC ... 負極缶

40

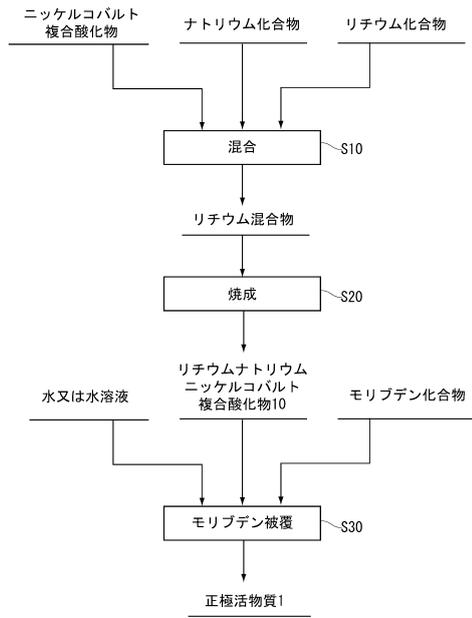
50

【図面】

【図 1】



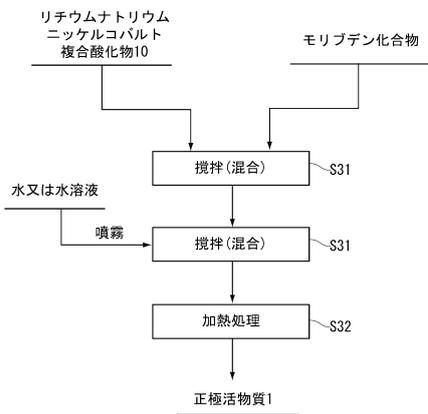
【図 2】



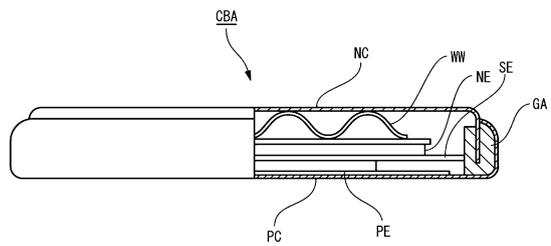
10

20

【図 3】



【図 4】

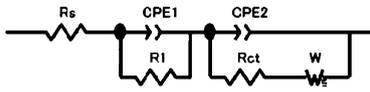
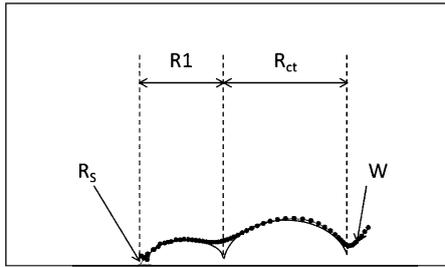


30

40

50

【 5 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2017 - 050217 (JP, A)
特表 2018 - 524769 (JP, A)
特開 2017 - 226576 (JP, A)
特開 2016 - 051566 (JP, A)
特開 2013 - 037950 (JP, A)
国際公開第 2012 / 160707 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------|
| H01M | 4 / 525 |
| H01M | 4 / 505 |
| H01M | 4 / 36 |
| C01G | 53 / 00 |