

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6117117号
(P6117117)

(45) 発行日 平成29年4月19日(2017.4.19)

(24) 登録日 平成29年3月31日(2017.3.31)

(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
HO 1 M	4/36 (2006.01)	HO 1 M	4/36 C
HO 1 M	10/0569 (2010.01)	HO 1 M	10/0569
HO 1 M	10/052 (2010.01)	HO 1 M	10/052

請求項の数 15 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2013-554227 (P2013-554227)	(73) 特許権者	000001889 三洋電機株式会社 大阪府大東市三洋町1番1号
(86) (22) 出願日	平成24年12月28日(2012.12.28)	(74) 代理人	110001232 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/084050	(72) 発明者	尾形 敦 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(87) 国際公開番号	W02013/108571	(72) 発明者	小笠原 毅 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(87) 国際公開日	平成25年7月25日(2013.7.25)	(72) 発明者	高橋 康文 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
審査請求日	平成27年3月3日(2015.3.3)		
(31) 優先権主張番号	特願2012-7057 (P2012-7057)		
(32) 優先日	平成24年1月17日(2012.1.17)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池の正極及び非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質粒子を含む非水電解質二次電池用正極であって、
前記正極活物質粒子は、空間群 $P6_3mc$ に属する O_2 構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物を含み、

前記正極活物質粒子の表面の上には、ホウ素、ジルコニウム、マグネシウム、チタン、及び希土類元素からなる群から選ばれる、少なくとも一種を含む、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸化合物、及び燐酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物粒子が付着しており、

前記化合物粒子中に含まれる、ホウ素、ジルコニウム、マグネシウム、チタン、及び希土類元素からなる群から選ばれる、少なくとも一種の元素は、前記正極活物質粒子及び前記化合物粒子の総質量に対して $0.01 \sim 5$ 質量%である、
非水電解質二次電池用正極。

【請求項2】

前記希土類元素が、ネオジウム、サマリウム、テルビウム、ホルミウム、エルビウム、及びルテチウムからなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項1に記載の非水電解質二次電池用正極。

【請求項3】

前記化合物粒子は、水酸化エルビウム、オキシ水酸化エルビウムからなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池用正極。

10

20

【請求項 4】

前記リチウム含有遷移金属酸化物は、結晶内に、Mn及びTiから選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用正極。

【請求項 5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の正極活物質を製造方法する方法であって、前記正極活物質粒子を水に分散した分散液を調製する工程と、

ジルコニウム、アルミニウム、マグネシウム及び希土類元素からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む塩を溶解した液を、前記分散液にpHを制御しながら混合して、前記正極活物質粒子の表面に前記化合物粒子を付着させる工程とを備える、正極活物質の製造方法。

10

【請求項 6】

pHを7～10の範囲内に制御する、請求項5に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 7】

前記正極活物質粒子表面に前記化合物粒子を付着させた前記正極活物質を300以下の温度で熱処理する、請求項5または6に記載の正極活物質の製造方法。

【請求項 8】

請求項1～4のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用正極と、負極と、非水電解質と、セパレータとを備える、非水電解質二次電池。

【請求項 9】

前記非水電解質が、フッ素含有環状炭酸エステル及びフッ素含有鎖状エステルの少なくとも一方を含む、請求項8に記載の非水電解質二次電池。

20

【請求項 10】

前記フッ素含有環状炭酸エステルが、4-フルオロエチレンカーボネート及び4,5-ジフルオロエチレンカーボネートの少なくとも一方である、請求項9に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 11】

前記フッ素含有鎖状エステルが、フッ素含有鎖状カルボン酸エステル及びフッ素含有鎖状炭酸エステルの少なくとも一方である、請求項9または10に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 12】

前記フッ素含有鎖状カルボン酸エステルが、メチル3,3,3-トリフルオロプロピオネート及び2,2,2-トリフルオロエチルアセテートの少なくとも一方である、請求項11に記載の非水電解質二次電池。

30

【請求項 13】

前記フッ素含有鎖状炭酸エステルが、メチル2,2,2-トリフルオロエチルカーボネートである、請求項11または12に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 14】

前記非水電解質が、メチル2,2,2-トリフルオロエチルカーボネートを1体積%～40体積%含む、請求項8～13のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 15】

前記非水電解質二次電池は、4.6V(vs. Li/Li+)以上の電位まで充電して使用される、請求項8～14のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池の正極及び非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器などの電源として、リチウム電池などの非水電解質二次電池が広く用いられるようになってきている。リチウム電池の正極活物質としては、一般に、空間群R-

50

3 mに属するO3構造で規定されるコバルト酸リチウム(LiCoO₂)が使用されている。

【0003】

しかしながら、O3構造で規定されるLiCoO₂は、例えば、4.6V(vs. Li/Li⁺)程度まで充電されると、正極に含まれるLiCoO₂からリチウムが約70%以上引き抜かれる。このとき、LiCoO₂の結晶構造が崩れるため、充放電過程におけるリチウムの挿入・脱離の可逆性が低下するという問題がある。

【0004】

LiCoO₂には、空間群P6₃mcに属するO2構造を有するものも知られている(例えば、特許文献1を参照)。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2011-228273号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

空間群P6₃mcに属するO2構造を有するLiCoO₂は、LiCoO₂からリチウムが約80%引き抜かれても、結晶構造が維持され、充放電が可能であることが知られている。しかしながら、空間群P6₃mcに属するO2構造を有するLiCoO₂を使用した場合にも、例えば、4.6V(vs. Li/Li⁺)程度まで充電されると、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性が劣化する場合がある。

20

【0007】

本発明は、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性を改善し得る、非水電解質二次電池の正極を提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の非水電解質二次電池の正極は、正極活物質粒子を含む。正極活物質粒子は、リチウム含有遷移金属酸化物を含む。リチウム含有遷移金属酸化物は、空間群P6₃mcに属するO2構造を有する。正極活物質粒子の表面の上には、ホウ素、ジルコニウム、マグネシウム、チタン、及び希土類元素からなる群から選ばれる少なくとも一種を含む化合物が付着している。

30

【0009】

本発明の非水電解質二次電池は、上記の正極と、負極と、非水電解質と、セパレータとを備える。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性を改善し得る、非水電解質二次電池の正極を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、本発明の一実施形態におけるリチウム二次電池の略図的断面図である。

【図2】図2は、本発明の一実施形態におけるリチウム二次電池の正極の略図的断面図である。

【図3】図3は、本発明の実施例において用いたリチウム二次電池の試験セルを示す略図的断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。但し、下記の実施形態

50

は、単なる例示である。本発明は、下記の実施形態に何ら限定されない。

【0013】

また、実施形態において参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された物体の寸法の比率などは、現実の物体の寸法の比率などとは異なる場合がある。具体的な物体の寸法比率などは、以下の説明を参酌して判断されるべきである。

【0014】

図1に示されるように、非水電解質二次電池1は、電池容器17を備えている。本実施形態では、電池容器17は、円筒型である。但し、本発明において、電池容器の形状は、円筒型に限定されない。電池容器の形状は、例えば、扁平形状、角形状などであってもよい。

10

【0015】

電池容器17内には、非水電解質を含浸した電極体10が収納されている。

【0016】

非水電解質としては、例えば、公知の非水電解質を用いることができる。非水電解質は、溶質、非水系溶媒などを含む。

【0017】

非水電解質の溶質としては、例えば、 $LiXF_y$ （式中、Xは、P、As、Sb、B、Bi、Al、GaまたはInであり、XがP、AsまたはSbのときyは6であり、XがB、Bi、Al、Ga、またはInのときyは4である）、リチウムペルフルオロアルキルスルホン酸イミド $LiN(C_mF_{2m+1}SO_2)(C_nF_{2n+1}SO_2)$ （式中、m及びnはそれぞれ独立して1~4の整数である）、リチウムペルフルオロアルキルスルホン酸メチド $LiC(C_pF_{2p+1}SO_2)(C_qF_{2q+1}SO_2)(C_rF_{2r+1}SO_2)$ （式中、p、q及びrはそれぞれ独立して1~4の整数である）、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $Li_2B_{10}Cl_{10}$ 、及び $Li_2B_{12}Cl_{12}$ などが挙げられる。溶質としては、これらの中でも、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ などが好ましい。

20

【0018】

非水電解質は、1種類の溶質を含んでいてもよいし、複数種類の溶質を含んでいてもよい。

30

【0019】

非水電解質の非水系溶媒としては、例えば、フッ素含有環状炭酸エステルまたはフッ素含有鎖状エステルが挙げられる。

【0020】

フッ素含有環状炭酸エステルとしては、カーボネート環にフッ素原子が直接結合したフッ素含有環状炭酸エステルが好ましい。フッ素含有環状炭酸エステルの具体例としては、4-フルオロエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロエチレンカーボネート、4,4-ジフルオロエチレンカーボネート、4,4,5-トリフルオロエチレンカーボネート、4,4,5,5-テトラフルオロエチレンカーボネートなどが挙げられる。これらの中でも、4-フルオロエチレンカーボネート、4,5-ジフルオロエチレンカーボネートは、比較的粘度が低く、負極の表面に保護被膜を形成しやすいためより好ましい。

40

【0021】

非水系溶媒中において、フッ素含有環状炭酸エステルは、5体積%~50体積%程度含まれることが好ましく、10体積%~30体積%程度含まれることがより好ましい。

【0022】

フッ素含有鎖状エステルとしては、フッ素含有鎖状カルボン酸エステル、フッ素含有鎖状炭酸エステルなどが挙げられる。

【0023】

フッ素含有鎖状カルボン酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルの水素原子の少なくとも一部がフッ

50

素置換したものが挙げられる。これらの中でも、メチル3,3,3-トリフルオロプロピオネート、2,2,2-トリフルオロエチルアセテートは、比較的粘度が低く、上記のフッ素含有環状炭酸エステルや後述のリチウム含有遷移金属酸化物と組み合わせて用いた場合に、正極の表面に良好な保護被膜が形成されるため好ましい。

【0024】

フッ素含有鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどの水素原子の少なくとも一部がフッ素置換したものが挙げられる。これらの中でも、メチル2,2,2-トリフルオロエチルカーボネートは、後述のリチウム含有遷移金属酸化物と組み合わせて用いた場合に、正極上に良好な保護被膜が形成されるため好ましい。

10

【0025】

非水系溶媒中において、フッ素含有鎖状エステルは、30体積%~90体積%程度含まれていることが好ましく、50体積%~90体積%程度含まれていることがより好ましい。非水系溶媒中において、メチル2,2,2-トリフルオロエチルカーボネートが、1体積%~40体積%程度含まれていることがより好ましく、5体積%~20体積%程度含まれていることがさらに好ましい。

【0026】

非水系溶媒は、フッ素含有環状炭酸エステルまたはフッ素含有鎖状エステルを含むことが好ましく、フッ素含有環状炭酸エステル及びフッ素含有鎖状エステルを含むことがより好ましい。

20

【0027】

非水系溶媒としては、フッ素含有環状炭酸エステル及びフッ素含有鎖状エステル類以外にも、非水電解質二次電池の非水系溶媒として一般的に用いられているものが使用できる。具体的には、非水系溶媒は、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、カルボン酸エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ニトリル類、アミド類、これらの混合溶媒などを含んでいてもよい。

【0028】

環状炭酸エステルとしては、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などが挙げられる。

30

【0029】

鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどが挙げられる。

【0030】

カルボン酸エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0031】

環状エーテル類としては、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,3,5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1,8-シネオール、クラウンエーテルなどが挙げられる。

40

【0032】

鎖状エーテル類としては、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、o-ジメトキシベンゼン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチル

50

エーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1,1-ジメトキシメタン、1,1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルなどが挙げられる。

【0033】

ニトリル類としては、アセトニトリルなどが挙げられる。アミド類としては、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

【0034】

電極体10は、負極11と、正極12と、負極11及び正極12の間に配置されているセパレータ13とが巻回されてなる。

【0035】

セパレータ13は、負極11と正極12との接触による短絡を抑制でき、かつ非水電解質を含浸して、リチウムイオン伝導性が得られるものであれば特に限定されない。セパレータ13は、例えば、樹脂製の多孔膜により構成することができる。樹脂製の多孔膜の具体例としては、例えば、ポリプロピレン製やポリエチレン製の多孔膜、ポリプロピレン製の多孔膜とポリエチレン製の多孔膜との積層体などが挙げられる。

【0036】

負極11は、負極集電体と、負極集電体の少なくとも一方の表面の上に配された負極活物質層とを有する。負極集電体は、例えば、Cuなどの金属や、Cuなどの金属を含む合金からなる箔により構成することができる。

【0037】

負極活物質層には、負極活物質粒子が含まれる。負極活物質粒子は、リチウムを可逆的に吸蔵・放出できるものであれば特に限定されない。負極活物質粒子は、例えば、炭素材料、リチウムと合金化する材料、酸化スズなどの金属酸化物などにより構成される。炭素材料の具体例としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズピッチ系炭素繊維(MCF)、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、コークス、ハードカーボン、フラーレン、カーボンナノチューブなどが挙げられる。リチウムと合金化する材料としては、例えば、ケイ素、ゲルマニウム、スズ及びアルミニウムからなる群から選ばれた1種以上の金属、またはケイ素、ゲルマニウム、スズ及びアルミニウムからなる群から選ばれた1種以上の金属を含む合金からなるものが挙げられる。負極活物質粒子は、ケイ素及びケイ素合金の少なくとも一方を含むことが好ましい。ケイ素及びケイ素合金の少なくとも一方を含む負極活物質粒子の具体例としては、多結晶ケイ素粉末などが挙げられる。

【0038】

負極活物質層には、グラファイトなどの公知の炭素導電剤、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)、スチレンブタジエンゴム(SBR)などの公知の結着剤などが含まれていてもよい。

【0039】

図2に示されるように、正極12は、正極集電体12aと、正極集電体12aの上に配された正極活物質層12bとを有する。正極集電体12aは、例えば、Alなどの金属、Alなどの金属を含む合金により構成することができる。

【0040】

正極活物質層12bは、正極活物質粒子を含む。正極活物質層12bは、正極活物質粒子に加えて、結着剤、導電剤などの適宜の材料を含んでいてもよい。好ましく用いられる結着剤の具体例としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。好ましく用いられる導電剤の具体例としては、例えば、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラックなどの炭素材料などが挙げられる。

【0041】

正極活物質粒子は、空間群P6₃mcに属する結晶構造(O2構造)を有するリチウム含有遷移金属酸化物を含む。

【0042】

正極活物質粒子は、一般式(1): $Li_{x_1}Na_{y_1}CoM_2O_4$ ($0 < x_1 < 1$, $0 < y_1 < 1$, $0 < M_1 < 1$, $0 < M_2 < 1$)

10

20

30

40

50

1、 $0 < y_1 < 0.05$ 、 $0.3 < 1$ 、 $0 < 0.25$ 、 $1.9 < 2.1$ 、MはCo以外の金属元素)で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を含むことが好ましい。リチウム含有遷移金属酸化物の構造安定化の観点からは、一般式(1)において、Mは、Mn及びTiの少なくともいずれかの元素を含むことが好ましい。

一般式(1)において、 x_1 が1.1を超えると、リチウム含有遷移金属酸化物の遷移金属サイトにリチウムが入り、容量密度が減少する場合がある。 y_1 が0.05以上になると、リチウムが挿入又は脱離するときに、リチウム含有遷移金属酸化物の結晶構造が崩れやすくなる。なお、 $0 < y_1 < 0.05$ となる場合、X線回折(XRD)測定で、ナトリウムを検出できない場合がある。 x_1 が0.3未満になると、リチウム二次電池1の平均放電電位が低下する場合がある。また、 x_1 が1以上になると、正極電位を4.6V(v_s ・Li/Li⁺)以上に達するまで充電したときに、リチウム含有遷移金属酸化物の結晶構造が崩れやすくなる。なお、 $0.5 < 1$ であると、リチウム二次電池1のエネルギー密度がさらに高くなるため好ましく、 $0.75 < 0.95$ であるとさらに好ましい。また、 x_1 が0.25を超えると、3.2V以下における放電容量密度が大きくなり、リチウム二次電池1の平均放電電位が低下する場合がある。

【0043】

正極活物質粒子中における、空間群P6₃mcに属する結晶構造(O2構造)を有するリチウム含有遷移金属酸化物の含有量は、40質量%~100質量%程度であることが好ましく、60質量%~100質量%程度であることがより好ましく、80質量%~100質量%程度であることがさらに好ましい。

【0044】

リチウム含有遷移金属酸化物は、ナトリウムのモル量を超えないリチウムを含むナトリウム含有遷移金属酸化物中のナトリウムの一部を、リチウムにイオン交換することによって作製することができる。リチウム含有遷移金属酸化物は、例えば、一般式(2): $Li_{x_2}Na_{y_2}CoMnO_2$ ($0 < x_2 < 0.1$ 、 $0.66 < y_2 < 0.75$ 、 $0.3 < 1$ 、 $0 < 0.25$ 、 $1.9 < 2.1$)で表されるナトリウム含有遷移金属酸化物中に含まれるナトリウムの一部を、リチウムでイオン交換することによって作製することができる。

【0045】

正極活物質粒子には、空間群C2/m、空間群C2/c、または空間群R-3mに属する結晶構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物がさらに含まれていてもよい。正極活物質粒子に含まれ得る、空間群C2/m、空間群C2/c、または空間群R-3mに属する結晶構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物として、例えば、 Li_2MnO_3 及びその固溶体、O3構造の $LiCoO_2$ 、 $LiNi_aCo_bMn_cO_2$ ($0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$)などが挙げられる。

【0046】

正極活物質粒子の表面の上には、ホウ素、ジルコニウム、アルミニウム、マグネシウム、チタン、及び希土類元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含む化合物が付着している。希土類元素としては、ネオジウム、サマリウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ルテチウムなどが好ましく、ネオジウム、サマリウム、エルビウムなどがより好ましい。

【0047】

ホウ素、ジルコニウム、アルミニウム、マグネシウム、チタン、及び希土類元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含む化合物は、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸化合物及び燐酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種として付着していること

10

20

30

40

50

が好ましい。正極活物質粒子の表面の上には、水酸化エルビウム、オキシ水酸化エルビウム、水酸化アルミニウム、酸化ホウ素などが付着していることが好ましい。

【0048】

ホウ素、ジルコニウム、アルミニウム、マグネシウム、チタン、及び希土類元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含む化合物は、正極活物質粒子の表面の上に形成された粒子、層などに含まれることにより、正極活物質粒子の表面の上に付着していてもよい。

【0049】

正極活物質粒子及び上記元素を含む化合物の合計質量中の上記の元素の合計質量は、0.01質量%～5質量%程度であることが好ましく、0.02質量%～1質量%程度であることがより好ましい。

【0050】

本実施形態に係る非水電解質二次電池1の正極12においては、正極活物質粒子に空間群 $P6_3mc$ に属する結晶構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物を含み、さらに正極活物質粒子の表面の上には、ホウ素、ジルコニウム、アルミニウム、マグネシウム、チタン、及び希土類元素からなる群から選ばれる少なくとも一種を含む化合物が付着されている。これにより、本実施形態に係る非水電解質二次電池1の正極12は、非水電解質二次電池1の充放電サイクル特性を改善し得る。空間群 $P6_3mc$ に属する結晶構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物を含む正極活物質粒子の表面に、このような化合物が付着されていることにより、非水電解質の分解が抑制され、分解物が負極11に堆積して充放電サイクル特性が低下することが抑制されているものと考えられる。

【0051】

正極活物質粒子に、ホウ素、ジルコニウム、アルミニウム、マグネシウム、チタン、及び希土類元素からなる群から選ばれる少なくとも一種を含む化合物を付着させる方法としては、例えば、空間群 $P6_3mc$ に属する $O2$ 構造を有する $LiCoO_2$ に、ホウ素、ジルコニウム、アルミニウム、マグネシウム、チタン、及び希土類元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を付着させる第1のステップと、300以下の熱処理温度で熱処理する第2ステップとを有する方法がある。上記第1ステップとしては、空間群 $P6_3mc$ に属する $O2$ 構造を有する $LiCoO_2$ を分散した溶液に、ホウ素、ジルコニウム、アルミニウム、マグネシウム、チタン、及び希土類元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の塩を水などに溶解したものを混合する方法や、ホウ素、ジルコニウム、アルミニウム、マグネシウム、チタン、及び希土類元素からなる群の少なくとも一種を溶解した液を空間群 $P6_3mc$ に属する $O2$ 構造を有する $LiCoO_2$ に噴霧する方法等を用いることができる。

【0052】

第2ステップの熱処理においては、熱処理温度は300以下であることが望ましい。300を超えると、 $O2$ 構造の $LiCoO_2$ が相変化し、 $O3$ 構造に変化する恐れがあるからである。また、下限の温度としては、80以上であることが望ましい。80未満であると、吸着水分による電解質の分解反応などが生じる可能性があるからである。

【0053】

上記の第1ステップにおいて、例えば希土類元素の硫酸化合物、硝酸化合物を水に溶解したものの、または酸化物などを硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、燐酸などの酸性水溶液に溶解させたものを、 $O2$ 構造の $LiCoO_2$ を水に分散した溶液に、複数回に分けて混合し、その分散液のpHを一定に保つことで、希土類の水酸化物が、 $O2$ 構造の $LiCoO_2$ の表

10

20

30

40

50

面に付着したものを得ることができる。付着量が十分にある場合には、層を形成する場合もある。このときのpHは7から10、特にpH7から9.5に制御することが好ましい。pHが7未満になると、酸性の溶液に活物質が晒されるため、一部コバルトが溶出してしまう恐れがある。pH10を超えると、活物質表面に付着している希土類化合物が、偏析しやすくなり、活物質表面に均一に希土類化合物が付着しなくなるため、電解液とO₂構造のLiCoO₂の副反応を抑制する効果が小さくなるからである。

【0054】

第2ステップの熱処理の際に、表面に付着した水酸化物は、その温度に応じて物質が変化する。約200 から約300 において、水酸化物はオキシ水酸化物に変化する。さらに約400 から約500 において、酸化物に変化する。したがって、O₂構造のLiCoO₂の表面に水酸化物やオキシ水酸化物が付着したものをを用いることが好ましい。

10

【0055】

また、第1のステップにおいては、例えば希土類元素の酢酸化合物や硫酸化合物を水に溶解したもの、または酸化物などを硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、リン酸などの酸性水溶液に溶解させたものを、O₂構造のLiCoO₂を攪拌しながら噴霧するといった方法でも得ることができる。

20

この場合も、O₂構造のLiCoO₂がアルカリ性を示すため、付着した化合物はただちに水酸化物となる。したがって、上記の第2ステップで熱処理する際に、同様に温度が変わることで表面の水酸化物が、オキシ水酸化物や酸化物に変化する。

【0056】

本実施形態における正極活物質の製造方法として、正極活物質粒子を水に分散した分散液を調製する工程と、ジルコニウム、アルミニウム、マグネシウム及び希土類元素からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む塩を溶解した液を、上記分散液にpHを制御しながら混合して、上記正極活物質粒子の表面に上記化合物を付着させる工程とを備える正極活物質の製造方法が挙げられる。

30

【0057】

上述の通り、空間群P6₃mcに属するO₂構造を有するLiCoO₂は、LiCoO₂からリチウムが約80%引き抜かれても充放電が可能であることが知られている。しかしながら、正極活物質にO₂構造で規定されるLiCoO₂を使用した場合にも、例えば、4.6V(vs. Li/Li⁺)程度まで充電されると、非水電解質二次電池の充放電サイクル特性が劣化する場合がある。

【0058】

これに対して、本実施形態に係る非水電解質二次電池1の正極12においては、例えば、非水電解質二次電池1が、4.6V(vs. Li/Li⁺)以上の電位まで充電して使用される場合にも、上記の元素を含む化合物によって非水電解質の分解が抑制されるため、非水電解質二次電池1の充放電サイクル特性を改善し得る。

40

【0059】

本実施形態に係る非水電解質二次電池1においては、正極12の満充電状態において、4.6V(vs. Li/Li⁺)以上の電位まで充電して使用されることが好ましく、4.7V(vs. Li/Li⁺)以上の電位まで充電して使用されることがより好ましい。なお、本実施形態に係る非水電解質二次電池1においては、正極12の満充電状態において、通常、5.0V(vs. Li/Li⁺)以下の電位まで充電して使用される。

【0060】

非水電解質が、フッ素含有環状炭酸エステルまたはフッ素含有鎖状エステルを含む場合、非水電解質の分解がより抑制され、非水電解質二次電池1の充放電サイクル特性をさら

50

に改善し得るため好ましい。

【0061】

以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

【0062】

(実施例1)

[正極の作製]

モル比で、Na : Co : Mnが、0.7 : (5/6) : (1/6)となるように、硝酸ナトリウム(NaNO₃)、酸化コバルト(II-III)(Co₃O₄)、及び酸化マンガン(III)(Mn₂O₃)を混合した。得られた混合物を900℃で10時間保持して、ナトリウム含有遷移金属酸化物を得た。

10

【0063】

硝酸リチウム(LiNO₃)と水酸化リチウム(LiOH)をmol%で61 : 39の割合になるように混合した熔融塩床を、上記のナトリウム含有遷移金属酸化物5gに対して5倍当量加えた。これを200℃で10時間保持して、ナトリウム含有遷移金属酸化物のナトリウムの一部をリチウムにイオン交換した。さらに、水洗して、リチウム含有遷移金属酸化物粒子を得た。得られたリチウム含有遷移金属酸化物粒子を、粉末X線回折法で解析して、結晶相の同定を行った。その結果、リチウム含有遷移金属酸化物粒子は、空間群P6₃mcに属するO₂構造に相当するピークを有していた。また、ICP組成分析の結果、リチウム含有遷移金属酸化物粒子の組成は、Li_{0.8}Na_{0.033}Co_{0.84}Mn_{0.16}O₂と同定された。

20

【0064】

次に、このリチウム遷移金属酸化物粒子を2.0Lの純水に添加し、攪拌して、懸濁液を調製した。次に、この懸濁液に、100mLの純水に硝酸エルビウム5水和物を溶解させたものを加えた。なお、懸濁液のpHを9に維持するために、10質量%の硝酸水溶液、10質量%の水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えた。

【0065】

硝酸エルビウム5水和物溶液を添加した後、吸引濾過し、さらに水洗を行って粉末を得た。この粉末を120℃で乾燥して、リチウム遷移金属酸化物粒子の表面に、水酸化エルビウムを含む化合物(以下、単に、エルビウム化合物ということがある)が固着した粒子を得た。次に、この粒子を200℃で5時間空気中にて熱処理した。得られた粒子をICPで分析した結果、この粒子中の水酸化エルビウムの量は、エルビウム元素換算で0.090質量%であった。以上のようにして、正極活物質粒子としてのリチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上にエルビウム化合物(主に水酸化物)が付着した粒子を得た。

30

【0066】

リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上にエルビウム化合物が付着した粒子が95質量%、アセチレンブラックが2.5質量%、ポリフッ化ビニリデンが2.5質量%となるように、これらを混合した。次に、N-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー化した。次に、このスラリーをアルミニウム箔上に塗布した。その後、スラリーを110℃で乾燥して正極を作製した。

40

【0067】

[負極の作製]

平均粒子径が10μmの多結晶ケイ素粉末が90質量%、アセチレンブラックが5質量%、ポリフッ化ビニリデンが5質量%となるように、これらを混合した。次に、得られた混合物にN-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー化した。このスラリーを銅箔上に塗布した。その後、スラリーを110℃で乾燥して負極を作製した。

【0068】

[非水電解質二次電池の作製]

上記のようにして得られた正極及び負極を、セパレータを介して対向するように巻取っ

50

た。得られた巻き取り体を電池缶に封入し、Ar雰囲気下にて、非水電解質を注液した後に、電池缶を封口して、高さが43mmで直径が14mmの円筒形の非水電解質二次電池を得た。なお、非水電解質として、4,5-ジフルオロエチレンカーボネート(DFEC)、メチル3,3,3-トリフルオロプロピオネート(F-MP)、メチル2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート(F-EMC)を体積比で20:70:10の割合になるように混合した非水系溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1.0mol/lの濃度になるように溶解させたものを用いた。

【0069】

[サイクル特性の評価]

上記のようにして得られた非水電解質二次電池を、500mAの定電流で、電圧が4.6Vに達するまで充電し、さらに、4.6Vの定電圧で電流値が50mAになるまで充電した後、500mAの定電流で、電圧が2.5Vに達するまで放電して、電池の充放電容量(mAh)を測定した。この充放電を25サイクル行い、容量維持率を測定して、サイクル特性を評価した。なお、容量維持率は、25サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で除して得られた値である。結果を表1に示す。

【0070】

(実施例2)

4,5-ジフルオロエチレンカーボネート(DFEC)、メチル3,3,3-トリフルオロプロピオネート(F-MP)、メチル2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート(F-EMC)を体積比で20:60:20となるように混合した非水系溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1.0mol/lの濃度になるように溶解させたものを非水電解質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。実施例2で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0071】

(実施例3)

4,5-ジフルオロエチレンカーボネート(DFEC)とメチル3,3,3-トリフルオロプロピオネート(F-MP)とを体積比で20:80の割合になるように混合した非水系溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1.0mol/lの濃度になるように溶解させたものを非水電解質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。実施例3で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0072】

(実施例4)

4,5-ジフルオロエチレンカーボネート(DFEC)とメチル3,3,3-トリフルオロプロピオネート(F-MP)とを体積比で10:90の割合になるように混合した非水系溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1.0mol/lの濃度になるように溶解させたものを非水電解質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。実施例4で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0073】

(実施例5)

4,5-ジフルオロエチレンカーボネート(DFEC)とメチル3,3,3-トリフルオロプロピオネート(F-MP)とを体積比で30:70の割合になるように混合した非水系溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1.0mol/lの濃度になるように溶解させたものを非水電解質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。実施例5で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0074】

(実施例6)

10

20

30

40

50

水酸化エルビウムとリチウム遷移金属酸化物粒子の合計質量中における、水酸化エルビウムの質量が、エルビウム元素換算で0.20質量%になるようにしたこと、4,5-ジフルオロエチレンカーボネート(DFEC)、メチル3,3,3-トリフルオロプロピオネート(F-MP)、メチル2,2,2-トリフルオロエチルカーボネート(F-EMC)を体積比で20:70:10の割合になるように混合した非水系溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1.0mol/lの濃度になるように溶解させたものを非水電解質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。実施例6で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0075】

10

(実施例7)

4,5-ジフルオロエチレンカーボネート(DFEC)とメチル3,3,3-トリフルオロプロピオネート(F-MP)とを体積比で20:80の割合になるように混合した非水系溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1.0mol/lの濃度になるように溶解させたものを非水電解質として用いたこと以外は、実施例6と同様にして非水電解質二次電池を作製した。実施例7で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0076】

(実施例8)

4,5-ジフルオロエチレンカーボネート(DFEC)と2,2,2-トリフルオロエチルアセテート(F-EA)とを体積比で20:80の割合になるように混合した非水系溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1.0mol/lの濃度になるように溶解させたものを非水電解質として用いたこと以外は、実施例6と同様にして非水電解質二次電池を作製した。実施例8で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

20

【0077】

(実施例9)

水酸化エルビウムとリチウム遷移金属酸化物粒子の合計質量中における、水酸化エルビウムの質量が、エルビウム元素換算で0.41質量%になるようにしたこと以外は、実施例3と同様にして非水電解質二次電池を作製した。実施例9で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

30

【0078】

(実施例10)

水酸化エルビウムとリチウム遷移金属酸化物粒子の合計質量中における、水酸化エルビウムの質量が、エルビウム元素換算で0.82質量%になるようにしたこと以外は、実施例3と同様にして非水電解質二次電池を作製した。実施例10で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0079】

(実施例11)

エルビウム化合物の代わりに、ホウ酸(HB₃O₃)水溶液とリチウム遷移金属酸化物粒子とを混合して80℃で乾燥し、らいかいで粉碎した後、200℃で10時間焼成して、リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面にホウ素化合物が付着した粒子を得たこと以外は、実施例3と同様にして非水電解質二次電池を作製した。なお、ホウ酸の量は、ホウ素化合物が付着した粒子中のホウ素の量が、ホウ素元素換算で2.0質量%となるように調整した。実施例11で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

40

【0080】

(比較例1)

リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面にエルビウム化合物を付着させなかったこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。比較例1で得られた非水電

50

解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例 1 と同様にして行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 1 】

(比較例 2)

4 , 5 - ジフルオロエチレンカーボネート (D F E C) とメチル 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピオネート (F - M P) とを体積比で 2 0 : 8 0 の割合になるように混合した非水系溶媒に、六フッ化リン酸リチウム (L i P F ₆) を 1 . 0 m o l / l の濃度になるように溶解させたものを非水電解質として用いたこと以外は、比較例 1 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。比較例 2 で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例 1 と同様にして行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

【表 1】

	正極活物質の表面に付着した化合物に含まれる元素	正極活物質の表面に付着した化合物に含まれる元素の割合 (質量%)	非水電解質	25サイクル後の容量維持率 (%)
実施例 1	Er	0.090	1M LiPF ₆ DFEC/F-MP /F-EMC (2/7/1)	88.9
実施例 2	Er	0.090	1M LiPF ₆ DFEC/F-MP /F-EMC (2/6/2)	88.5
実施例 3	Er	0.090	1M LiPF ₆ DFEC/F-MP (2/8)	87.9
実施例 4	Er	0.090	1M LiPF ₆ DFEC/F-MP (1/9)	88.8
実施例 5	Er	0.090	1M LiPF ₆ DFEC/F-MP (3/7)	89.0
実施例 6	Er	0.200	1M LiPF ₆ DFEC/F-MP/F-EMC (2/7/1)	91.7
実施例 7	Er	0.200	1M LiPF ₆ DFEC/F-MP (2/8)	89.4
実施例 8	Er	0.200	1M LiPF ₆ DFEC/F-EA (2/8)	93.6
実施例 9	Er	0.410	1M LiPF ₆ DFEC/F-MP (2/8)	91.2
実施例 10	Er	0.820	1M LiPF ₆ DFEC/F-MP (2/8)	90.0
実施例 11	B	2.00	1M LiPF ₆ DFEC/F-MP (2/8)	87.2
比較例 1	-	-	1M LiPF ₆ DFEC/F-MP/F-EMC (2/7/1)	77.3
比較例 2	-	-	1M LiPF ₆ DFEC/F-MP (2/8)	79.0

【0083】

表 1 に示されるように、実施例 1 ~ 11 の非水電解質二次電池は、比較例 1 及び 2 の非水電解質二次電池に比べて、いずれも優れた充放電サイクル特性を示すことがわかる。これは、空間群 P6₃mc に属する O2 構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面に、ホウ素またはエルビウムを含む化合物が付着していることにより、リチウム含有遷移金属酸化物粒子に良好な被膜が形成され、充放電中の副反応が抑制されたためと考えられる。

【0084】

実施例 1, 3 と実施例 6, 7 との結果から、リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面に付着した化合物に含まれる元素の割合を増やすことにより、サイクル特性が更に向上する

ことがわかる。

【0085】

また、実施例1, 3の比較及び実施例6, 7の比較から、エルビウムを含む化合物が付着している場合、メチル2, 2, 2-トリフルオロエチルカーボネート(F-EMC)を含む非水電解質を用いることによって、容量維持率が向上することが分かる。一方、比較例1, 2の比較から、リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上にエルビウムを含む化合物が付着していない場合には、メチル2, 2, 2-トリフルオロエチルカーボネート(F-EMC)を含む非水電解質溶媒を用いると、容量維持率が低下した。

【0086】

(実施例12)

4-フルオロエチレンカーボネート(FEC)とメチル3, 3, 3-トリフルオロプロピオネート(F-MP)とを体積比で20:80の割合になるように混合した非水系溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1.0mol/lの濃度になるように溶解させたものを非水電解質として用いたこと以外は、実施例6と同様にして非水電解質二次電池を作製した。実施例12で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表2に示す。

【0087】

(比較例3)

4-フルオロエチレンカーボネート(FEC)とメチル3, 3, 3-トリフルオロプロピオネート(F-MP)とを体積比で20:80の割合になるように混合した非水系溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1.0mol/lの濃度になるように溶解させたものを非水電解質として用いたこと以外は、比較例1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。比較例3で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表2に示す。

【0088】

【表2】

	正極活物質の表面に付着した化合物に含まれる元素	正極活物質の表面に付着した化合物に含まれる元素の割合(質量%)	非水電解質	25サイクル後の容量維持率(%)
実施例12	Er	0.200	1M LiPF ₆ FEC/F-MP (2/8)	79.5
比較例3	-	-	1M LiPF ₆ FEC/F-MP (2/8)	-

【0089】

比較例3で得られた非水電解質二次電池は、14サイクル目で、容量維持率が40.5%と低くなったため、容量維持率の測定を中止した。

【0090】

(実施例13)

[負極の作製]

平均粒径25μmの黒鉛を負極活物質とし、固形分比で負極活物質が98質量%、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース(CMC)が1質量%、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴムが1質量%となるように水を用いて混合してスラリー化した。得られたスラリーを銅箔集電体上に塗布した。その後、110℃で乾燥して負極を作製した。

【0091】

[正極の作製]

リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上にエルビウム化合物が付着した粒子におけるエルビウムの含有量が、エルビウム元素換算で0.090質量%となるようにして、実施例1と同様にして正極を作製した。

【0092】

[非水電解質二次電池の作製]

実施例13で得られた負極と正極を、セパレータを介して対向するように巻取った。得られた巻き取り体の厚みは3.6mm、幅は35mm、高さは62mmであった。次に、この巻き取り体をアルミニウムラミネートの外装体に封入した。次に、Ar雰囲気下にて、外装体に非水電解質を注液し、電池缶を封口して、角形状の非水電解質二次電池を得た。なお、非水電解質には、4-フルオロエチレンカーボネート(FEC)とメチル3,3,3-トリフルオロプロピオネート(FMP)とを体積比で20:80の割合になるように混合した非水系溶媒に、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1.0mol/lの濃度になるように溶解させたものを用いた。

【0093】

[サイクル特性の評価]

上記のようにして作製した実施例13の各非水電解質二次電池について、500mAの定電流で電池電圧が4.65Vとなるまで充電し、さらに4.65Vの定電圧で電流値が50mAとなるまで定電圧充電させた後、500mAの定電流で電池電圧2.75Vになるまで放電して、電池の充放電容量(mAh)を測定した。この充放電を100サイクル行い、容量維持率を測定して、サイクル特性を評価した。なお、容量維持率は、100サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で除して得られた値である。結果を表3に示す。

【0094】

(参考例14)

硝酸エルビウム5水和物の代わりに、硝酸アルミニウム9水和物を用い、実施例1と同様にしてリチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上に水酸化アルミニウムを付着させた粒子を得た。得られた粒子のICP組成分析の結果、リチウム含有遷移金属酸化物粒子と水酸化アルミニウムの合計質量中のアルミニウムの質量は、アルミニウム元素換算で0.015質量%であった。なお、このアルミニウムの量は、モル換算では、実施例1におけるエルビウムの量と同等である。

【0095】

リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上に水酸化アルミニウムを付着させた粒子を用いたこと以外は、実施例13と同様にして、角形状の非水電解質二次電池を得た。参考例14で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例13と同様にして行った。結果を表3に示す。

【0096】

(実施例15)

硝酸エルビウム5水和物の代わりに、硝酸ネオジム6水和物を用い、実施例1と同様にしてリチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上に水酸化ネオジムを付着させた粒子を得た。得られた粒子のICP組成分析の結果、リチウム含有遷移金属酸化物粒子と水酸化ネオジムの合計質量中のネオジムの質量は、ネオジム元素換算で0.07質量%であった。

10

20

30

40

50

なお、このネオジムの量は、モル換算では、実施例 1 におけるエルビウムの量と同等である。

【 0 0 9 7 】

リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上に水酸化ネオジムを付着させた粒子を用いたこと以外は、実施例 1 3 と同様にして、角形状の非水電解質二次電池を得た。実施例 1 5 で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例 1 3 と同様に行なった。結果を表 3 に示す。

【 0 0 9 8 】

(実施例 1 6)

硝酸エルビウム 5 水和物の代わりに、硝酸サマリウム 6 水和物を用い、実施例 1 と同様にしてリチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上に水酸化サマリウムを付着させた粒子を得た。得られた粒子の I C P 組成分析の結果、リチウム含有遷移金属酸化物粒子と水酸化サマリウムの合計質量中のサマリウムの質量は、サマリウム元素換算で 0 . 0 8 質量 % であった。

【 0 0 9 9 】

なお、このサマリウムの量は、モル換算では、実施例 1 におけるエルビウムの量と同等である。

リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上に水酸化サマリウムを付着させた粒子を用いたこと以外は、実施例 1 3 と同様にして、角形状の非水電解質二次電池を得た。実施例 1 6 で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例 1 3 と同様に行なった。結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 0 】

(実施例 1 7)

硝酸エルビウム 5 水和物の代わりに、硝酸テルビウム 6 水和物を用い、実施例 1 と同様にしてリチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上に水酸化テルビウムを付着させた粒子を得た。得られた粒子の I C P 組成分析の結果、リチウム含有遷移金属酸化物粒子と水酸化テルビウムの合計質量中のテルビウムの質量は、テルビウム元素換算で 0 . 0 8 質量 % であった。

なお、このテルビウムの量は、モル換算では、実施例 1 におけるエルビウムの量と同等である。

【 0 1 0 1 】

リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上に水酸化テルビウムを付着させた粒子を用いたこと以外は、実施例 1 3 と同様にして、角形状の非水電解質二次電池を得た。実施例 1 7 で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例 1 3 と同様に行なった。結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 2 】

(実施例 1 8)

硝酸エルビウム 5 水和物の代わりに、硝酸ホルミウム 5 水和物を用い、実施例 1 と同様にしてリチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上に水酸化ホルミウムを付着させた粒子

10

20

30

40

50

を得た。得られた粒子の I C P 組成分析の結果、リチウム含有遷移金属酸化物粒子と水酸化ホルミウムの合計質量中のホルミウムの質量は、ホルミウム元素換算で 0 . 0 8 質量%であった。

なお、このホルミウムの量は、モル換算では、実施例 1 におけるエルビウムの量と同等である。

【 0 1 0 3 】

リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上に水酸化ホルミウムを付着させた粒子を用いたこと以外は、実施例 1 3 と同様にして、角形状の非水電解質二次電池を得た。実施例 1 8 で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例 1 3 と同様にして行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 4 】

(実施例 1 9)

硝酸エルビウム 5 水和物の代わりに、硝酸ルテチウム 3 水和物を用い、実施例 1 と同様にしてリチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上に水酸化ルテチウムを付着させた粒子を得た。得られた粒子の I C P 組成分析の結果、リチウム含有遷移金属酸化物粒子と水酸化ルテチウムの合計質量中のルテチウムの質量は、ルテチウム元素換算で 0 . 0 9 質量%であった。

なお、このルテチウムの量は、モル換算では、実施例 1 におけるエルビウムの量と同等である。

【 0 1 0 5 】

リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上に水酸化ルテチウムを付着させた粒子を用いたこと以外は、実施例 1 3 と同様にして、角形状の非水電解質二次電池を得た。実施例 1 9 で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例 1 3 と同様にして行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 6 】

(実施例 2 0)

硝酸エルビウム 5 水和物の代わりに、硝酸セリウム 6 水和物を用い、実施例 1 と同様にしてリチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上に酸化セリウムを付着させた粒子を得た。得られた粒子の I C P 組成分析の結果、リチウム含有遷移金属酸化物粒子と酸化セリウムの合計質量中のセリウムの質量は、セリウム元素換算で 0 . 0 7 質量%であった。(1 1 0 で水酸化セリウムは、酸化セリウムになる。)

なお、このセリウムの量は、モル換算では、実施例 1 におけるエルビウムの量と同等である。

【 0 1 0 7 】

リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上に酸化セリウムを付着させた粒子を用いたこと以外は、実施例 1 3 と同様にして、角形状の非水電解質二次電池を得た。実施例 2 0 で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例 1 3 と同様にして行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 8 】

(比較例 4)

10

20

30

40

50

エルビウムを付着させなかったこと以外は、実施例 1 3 と同様にして、角形状の非水電解質二次電池を得た。比較例 4 で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例 1 3 と同様にして行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 9 】

【表 3】

	正極活物質の表面に付着した化合物に含まれる元素	100 サイクル後容量維持率 (%)
実施例 1 3	E r	8 6
参考例 1 4	A l	7 6
実施例 1 5	N d	8 3
実施例 1 6	S m	8 5
実施例 1 7	T b	7 9
実施例 1 8	H o	8 0
実施例 1 9	L u	8 0
実施例 2 0	C e	6 0
比較例 4	—	5 1

10

20

【 0 1 1 0 】

表 3 に示されるように、実施例 1 3、参考例 1 4、実施例 1 5 ~ 2 0 の非水電解質二次電池は、比較例 4 の非水電解質二次電池と比べて、優れたサイクル特性を示すことがわかる。なかでも、エルビウム、ネオジウム、サマリウム、テルビウム、ホルミウム、ルテチウム、といった希土類化合物を付着させた場合に、希土類化合物のうちのセリウム酸化物や、アルミニウム水酸化物を付着させた場合よりも優れたサイクル特性が得られることがわかる。特に、エルビウム、ネオジウム、サマリウムを付着させた場合に優れたサイクル特性が得られることがわかる。

【 0 1 1 1 】

30

(実施例 2 1)

[負極の作製]

負極には、所定の大きさにカットしたリチウム金属を用いた。また、リチウム金属を所定の大きさにカットし参照極を用意した。

【 0 1 1 2 】

[正極の作製]

モル比で、 $\text{Na} : \text{Co} : \text{Ti} : \text{Mn}$ が、 $0.7 : (8/9) : (1/27) : (2/27)$ となるように、硝酸ナトリウム (NaNO_3)、酸化コバルト (I I I) (Co_3O_4)、二酸化チタン (TiO_2) 及び酸化マンガン (I I I) (Mn_2O_3) を混合した。得られた混合物を 900 で 10 時間保持して、ナトリウム含有遷移金属酸化物を得た。得られたナトリウム含有遷移金属酸化物を実施例 1 と同様にイオン交換、水洗を実施し、リチウム含有遷移金属酸化物粒子を得た。ICP 測定の結果、 $\text{Li}_{0.83}\text{Na}_{0.038}\text{Co}_{0.891}\text{Ti}_{0.035}\text{Mn}_{0.074}\text{O}_2$ の組成を有していることがわかった。

40

このリチウム含有遷移金属酸化物粒子を用いたことと、エルビウム化合物の合計質量中のエルビウムの質量が、エルビウム元素換算で 0.17 質量% になるようにしたこと以外

50

は、実施例 1 と同様にしてリチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上にエルビウム化合物が付着した粒子を得た。

【 0 1 1 3 】

[電解液の作製]

4 - フルオロエチレンカーボネート (F E C) とメチル 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピオネート (F - M P) とを体積比で 2 0 : 8 0 の割合になるように混合した非水系溶媒に、六フッ化リン酸リチウム (L i P F ₆) を 1 . 0 m o l / l の濃度になるように溶解させたものを非水電解質として用いた (1 M L i P F ₆ F E C : F M P = 2 0 : 8 0) 。

【 0 1 1 4 】

10

[セルの作製]

不活性雰囲気下において、図 3 に示すように作用極に上記の正極 2 2 を使用し、対極となる負極 2 1 と、参照極 2 3 とにそれぞれリチウム金属を用い、ラミネート容器 2 6 内に上記の非水電解質 2 5 を注液させることにより、実施例 2 1 の試験セルを作製した。2 4 はセパレータ、2 7 はリード線である。

【 0 1 1 5 】

[充放電試験]

20

初回充放電試験は、3 6 m A / g の電流密度で、参照極 (L i 金属) 基準の作用極電位が 4 . 8 V になるまで定電流充電した。その後 1 0 分間の休止した後、3 6 m A / g の電流密度で、L i 金属参照極基準の作用極電位が 3 . 2 V になるまで定電流放電した。この初回充放電試験を実施した後、前記条件でサイクル試験を 3 0 回充放電をくり返すことで実施した。3 0 回目の放電容量 / 1 回目の放電容量 × 1 0 0 から 3 0 サイクル時の放電容量維持率を求めた。

なお、初回充放電試験、サイクル試験時の温度は、2 5 ± 5 である。

【 0 1 1 6 】

30

(実施例 2 2)

硝酸エルビウム 5 水和物の代わりに、オキシ酢酸ジルコニウムを用いたこと以外は、実施例 2 1 と同様にしてリチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上に水酸化ジルコニウムを付着させた粒子を得た。得られた粒子の I C P 組成分析の結果、リチウム含有遷移金属酸化物粒子と水酸化ジルコニウムの合計質量中のジルコニウムの質量は、ジルコニウム元素換算で 0 . 0 9 質量 % であった。

なお、このジルコニウムの量は、モル換算では、実施例 2 1 におけるエルビウムの量と同等である。

【 0 1 1 7 】

40

リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上に水酸化ジルコニウムを付着させた粒子を用いたこと以外は、実施例 2 1 と同様にして、非水電解質二次電池を得た。実施例 2 2 で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例 2 1 と同様に行なった。結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 8 】

(実施例 2 3)

50

硝酸エルビウム 5 水和物の代わりに、硝酸マグネシウム 6 水和物を用いたこと以外は、実施例 2 1 と同様にしてリチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上に水酸化マグネシウムを付着させた粒子を得た。得られた粒子の ICP 組成分析の結果、リチウム含有遷移金属酸化物粒子と水酸化マグネシウムの合計質量中のマグネシウムの質量は、マグネシウム元素換算で 0.025 質量%であった。

なお、このマグネシウムの量は、モル換算では、実施例 2 1 におけるエルビウムの量と同等である。

【0119】

10

リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上に水酸化マグネシウムを付着させた粒子を用いたこと以外は、実施例 2 1 と同様にして、試験セルを得た。実施例 2 2 で得られた試験セルのサイクル特性の評価を、実施例 2 1 と同様に行なった。結果を表 4 に示す。

【0120】

(比較例 5)

比較例 1 で得られた正極を用いたこと以外は、実施例 2 1 と同様にしてセルを作製した。比較例 5 で得られた非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例 2 1 と同様に行なった。結果を表 4 に示す。

20

【0121】

【表 4】

	正極活物質表面に付着した化合物に含まれる元素	30 サイクル時の容量維持率 (%)	電解液
実施例 2 1	Er	87	1M LiPF ₆ FEC:FMP = 20:80
実施例 2 2	Zr	84	1M LiPF ₆ FEC:FMP = 20:80
実施例 2 3	Mg	82	1M LiPF ₆ FEC:FMP = 20:80
比較例 5	—	79	1M LiPF ₆ FEC:FMP = 20:80

30

【0122】

40

表 4 に示されるように、実施例 2 1 ~ 2 3 の試験セルは、比較例 5 の試験セルと比べて、優れたサイクル特性を示すことがわかる。エルビウム、ジルコニウム、マグネシウムを含む化合物が付着していることにより、リチウム含有遷移金属酸化物粒子に良好な被膜が形成され、充放電中の副反応が抑制されたためと考えられる。

【0123】

(参考例 2 4)

参考例 1 4 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0124】

(比較例 6)

正極材料に O 2 構造のコバルト酸リチウムに代えて O 3 構造のコバルト酸リチウム (M

50

g 及び Al を各 1.0 モル% 固溶し、かつ Zr を 0.04 モル% 含有) を用いたこと以外は、参考例 24 と同様にして非水電解質二次電池を作製した。

【0125】

(比較例 7)

水酸化アルミニウムを付着させなかったこと以外は、参考例 24 と同様にして、角形状の非水電解質二次電池を作製した。

【0126】

(比較例 8)

水酸化アルミニウムを付着させなかったこと以外は、比較例 6 と同様にして、角形状の非水電解質二次電池を作製した。

【0127】

[サイクル特性の評価]

上記のようにして作製した各非水電解質二次電池について 500 mA の定電流で電池電圧が 4.60 V (金属リチウム基準で 4.70 V) となるまで充電し、さらに 4.60 V の定電圧で電流値が 50 mA となるまで定電圧充電させた後、500 mA の定電流で電池電圧 2.75 V になるまで放電して、電池の充放電容量 (mAh) を測定した。

この充放電を放電容量維持率が 80% となるまで測定して、放電容量維持率が 80% でのサイクル回数を求めた。結果を表 5 に示す。

【0128】

【表 5】

	正極活物質表面に付着した化合物に含まれる元素	放電容量維持率 80% 時のサイクル回数	構造の種類
<u>参考例 24</u>	Al	95	O2 構造
比較例 6	Al	10	O3 構造
比較例 7	—	60	O2 構造
比較例 8	—	9	O3 構造

【0129】

表 5 に示されるように、O3 構造の正極活物質を用いた比較例 6 と比較例 8 を比べた場合、表面にアルミニウム化合物を付着させてもサイクル特性が殆ど向上しなかったが、O2 構造の正極活物質を用いた参考例 24 と比較例 7 を比べた場合、表面にアルミニウム化合物を付着させた参考例 24 は、表面にアルミニウム化合物を付着させなかった比較例 7 に比べてサイクル特性が大きく向上している。これは、比較例 6 及び 8 の O3 構造のコバルト酸リチウムを、充電電圧を 4.6 V にすると構造が急激に劣化するためである。一方で、参考例 24、比較例 7 に示す、O2 構造のコバルト酸リチウムは、4.6 V の充電電圧でも構造が劣化しにくく、参考例 24 のように、水酸化アルミニウムを正極活物質表面に付着させることで、正極活物質表面に良好な被膜が形成され、充放電中の副反応が抑制され、よりサイクル特性が向上したと考えられる。

【0130】

(実施例 25)

硝酸エルビウム 5 水和物の量を実施例 1 の 0.6 倍にしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面の上にエルビウム化合物を付着させた粒子を得た。得られた粒子の ICP 組成分析の結果、リチウム含有遷移金属酸化物粒子とエルビウム化合物の合計質量中のエルビウムの質量は、0.048 質量%であった。また実施例 21 と同様の試験セルを作製し、実施例 21 と同様のサイクル評価条件で実施した結果を表 6 に示す。

【0131】

10

(実施例 26)

非水系溶媒として、FEC : FMP = 20 : 80 の混合溶媒に代えて、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを体積比 20 : 80 で混合した溶媒を用いたこと以外は、実施例 25 と同様にしてセルを作製した。非水電解質二次電池のサイクル特性の評価を、実施例 25 と同様にして行った。結果を表 6 に示す。

【0132】

【表 6】

20

	電解液	放電容量維持率 90% 時の サイクル回数
実施例 25	1M LiPF ₆ FEC : FMP = 20 : 80	20
実施例 26	1M LiPF ₆ EC : DEC = 20 : 80	12

【0133】

30

表 6 に示したように、非水系溶媒として FEC と FMP の混合溶媒を用いた実施例 25 は、非水系溶媒として EC と DEC の混合溶媒を用いた実施例 26 に比べてサイクル特性が向上している。これは、非水溶媒としてフッ素系溶媒を用いることで、リチウム含有遷移金属酸化物粒子の表面で生じる電解液の分解反応と、それに伴う正極の劣化が抑制されるためであると考えられる。

【0134】

[pH の制御についての検討]

ここでは、正極活物質粒子の分散液に、化合物の塩の溶液を添加し混合する際の pH の制御の影響について検討した。

40

【0135】

(実施例 27 ~ 30)

リチウム遷移金属酸化物粒子の分散液 (懸濁液) に、硝酸エルビウム 5 水和物の溶液を添加する際に、10 質量% の硝酸水溶液及び 10 質量% の水酸化ナトリウム水溶液を適宜添加し、所定の pH (実施例 27 では pH 6、実施例 28 では pH 7、実施例 29 では pH 10、実施例 30 では pH 12) となるように pH を制御する以外は、実施例 21 と同様にして試験セルを作製し、評価した。結果を表 7 に示す。

50

【 0 1 3 6 】

【表 7】

	付着処理 制御 p H	サイクル特性 30サイクル時の容量維持率 (%)
実施例 2 7	6	8 0
実施例 2 8	7	8 6
実施例 2 1	9	8 7
実施例 2 9	1 0	8 7
実施例 3 0	1 2	8 4
比較例 5	—	7 9

10

【 0 1 3 7 】

表 7 に示す結果から明らかなように、付着処理する際に制御する p H の範囲は、7 ~ 1 2 の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは 7 ~ 1 0 の範囲内であることがわかる。

【 0 1 3 8 】

20

p H 6 では、活物質粒子の表面に化合物が付着するが、弱酸性であるため、正極活物質中のコバルトが溶出することで、表面が劣化し、特性が低下するものと思われる。

また、p H が 1 2 であると、活物質粒子表面への化合物の析出が一部に偏在するため、化合物の被覆による効果が小さくなるものと考えられる。

【符号の説明】

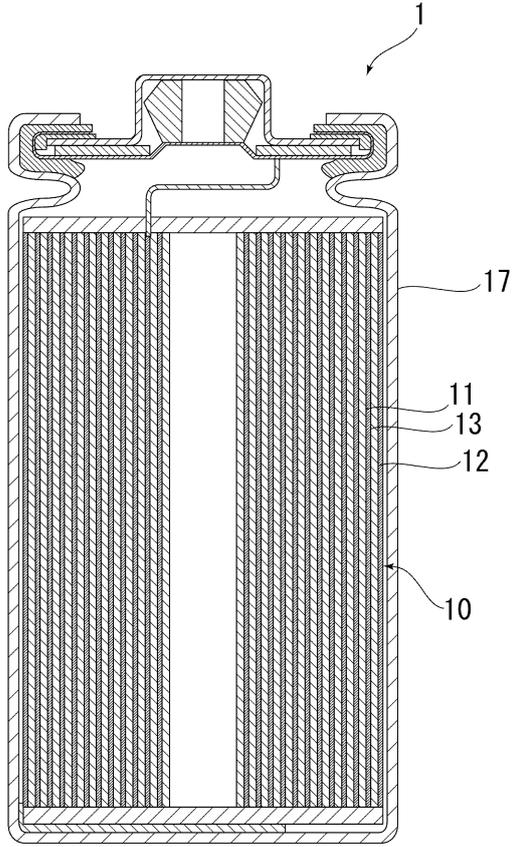
【 0 1 3 9 】

- 1 ... 非水電解質二次電池
- 1 0 ... 電極体
- 1 1 ... 負極
- 1 2 ... 正極
- 1 2 a ... 正極集電体
- 1 2 b ... 正極活物質層
- 1 3 ... セパレータ
- 1 7 ... 電池容器
- 2 1 ... 負極
- 2 2 ... 正極
- 2 3 ... 参照極
- 2 4 ... セパレータ
- 2 5 ... 非水電解質
- 2 6 ... ラミネート容器
- 2 7 ... リード線

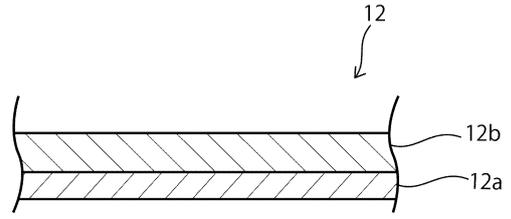
30

40

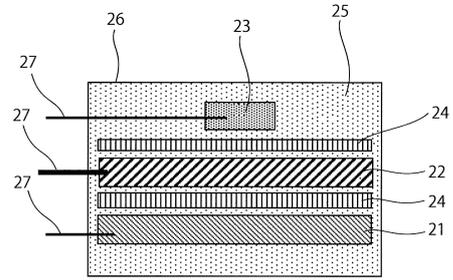
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 齊藤 元治
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 平瀬 征基
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 柳田 勝功
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 藤本 正久
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 小森 重樹

- (56)参考文献 国際公開第2012/005176(WO, A1)
国際公開第2012/005173(WO, A1)
特開2008-098154(JP, A)
特開2011-228273(JP, A)
特開2011-170994(JP, A)
特開2010-232063(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/525
H01M 4/505
H01M 4/36
H01M 10/0569
H01M 10/052