

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6848199号
(P6848199)

(45) 発行日 令和3年3月24日(2021.3.24)

(24) 登録日 令和3年3月8日(2021.3.8)

(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	4/62	(2006.01)	HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2016-76293 (P2016-76293)	(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28年4月6日(2016.4.6)	(74) 代理人	110001704 特許業務法人山内特許事務所
(65) 公開番号	特開2017-188312 (P2017-188312A)	(72) 発明者	加藤 三香子 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
(43) 公開日	平成29年10月12日(2017.10.12)	(72) 発明者	江崎 立 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	平成31年3月25日(2019.3.25)	(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

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材料、該正極材料を用いた非水系電解質二次電池、および非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法。

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2$ (ただし、 $0.01 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0.97 < z < 1.20$ 、Mは添加元素であり、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素)で表され、一次粒子および一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウム金属複合酸化物粉末と、粒径が $0.01 \sim 0.5 \mu m$ の範囲にあるケイ酸リチウムと、の混合物を含んだ正極材料であって、該正極材料に含まれるSi量が、前記リチウム金属複合酸化物粉末に含まれるニッケル、コバルトおよびMの原子数の合計 10
に対して、 $0.1 \sim 3.0$ 原子%である、
ことを特徴とする非水系電解質二次電池用正極材料。

【請求項2】

前記ケイ酸リチウムが、 $Li_2 SiO_3$ 、 $Li_4 SiO_4$ から選択される少なくとも1種である、
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材料。

【請求項3】

前記正極材料には、さらに非水系有機溶剤が含まれる、
ことを特徴とする請求項1から2のいずれか1項に記載の非水系電解質二次電池用正極材料。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極材料を含む正極を有する、

ことを特徴とする非水系電解質二次電池。

【請求項 5】

一般式 $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2$ (ただし、 $0.01 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0.97 < z < 1.20$ 、Mは添加元素であり、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素)で表され、一次粒子および一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウム金属複合酸化物粉末と、
粒径が $0.01 \sim 0.5 \mu m$ の範囲にあるケイ酸リチウムと、を混合し正極材料とする工程を含み、

該正極材料に含まれるSi量が、

前記リチウム金属複合酸化物粉末に含まれるニッケル、コバルトおよびMの原子数の合計に対して、 $0.1 \sim 3.0$ 原子%である、

ことを特徴とする非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 6】

前記リチウム金属複合酸化物粉末と、前記ケイ酸リチウムと、を混合する工程の前に、前記リチウム金属複合酸化物粉末を水洗する工程を含む、

ことを特徴とする請求項 5 に記載の非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 7】

前記ケイ酸リチウムが、 $Li_2 SiO_3$ 、 $Li_4 SiO_4$ から選択される少なくとも1種である、

ことを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法。

【請求項 8】

前記リチウム金属複合酸化物粉末と、前記ケイ酸リチウムと、を混合する工程において、

非水系有機溶剤を添加する、

ことを特徴とする請求項 5 から 7 のいずれか 1 項に記載の非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法。

【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用正極材料、該正極材料を用いた非水系電解質二次電池、および比須系電解質二次電池用正極材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話や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。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。

【0003】

このリチウムイオン二次電池は、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。このような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リチウム金属複合酸化物を正極材料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。

【0004】

これまでに提案されている活物質材料としては、合成が比較的容易なり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

10

20

30

40

50

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 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)、マンガンを用いたリチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) などが挙げられる。このうちリチウムニッケル複合酸化物、及びリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物は、サイクル特性が良く、低抵抗で高出力が得られ電池特性に優れた材料として注目され、近年、さらには高出力化に必要な低抵抗化が重要視されている。

【0005】

このような電池特性を改善する方法として、リチウムイオン伝導性物質を混合および被覆する手法が用いられており、とりわけ、 Li_3PO_4 、 Li_3BO_3 、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_2WO_4 、 Li_2MoO_4 、 Li_2ZrO_3 、 Li_2TiO_3 などの高リチウム伝導性物質が有用とされている。

10

【0006】

例えば、特許文献1は全固体リチウム電池に関する文献ではあるが、硫化物を主体とするリチウムイオン伝導性固体電解質を用いた全固体リチウム電池において、正極活物質の表面を、ニオブあるいはタンタルまたはその両方、ならびにリチウムを含有することを特徴とするリチウムイオン伝導性酸化物やケイ酸リチウム、リン酸リチウム、ホウ酸リチウムなどにより被覆することにより、正極活物質と硫化物を主体とする固体電解質の間にリチウムイオン伝導性酸化物を介在させ、出力特性に優れた全固体リチウム電池を構成したとある。

【0007】

20

また、特許文献2も同様、全固体リチウム電池に関する文献ではあるが、電解質としてリチウムイオン伝導性の硫化物系固体電解質を含む全固体電池において、活物質と硫化物系固体電解質との界面抵抗低減のために、活物質粒子の表面に、活物質と硫化物系固体電解質との反応を抑制するための層として、 LiNbO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_3PO_4 、 Li_3BO_3 、 Li_2SiO_3 、 LiPO_3 、 LiBO_2 、 Li_2SO_4 、 Li_2WO_4 、 Li_2MoO_4 、 Li_2ZrO_3 、 LiAlO_2 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等のリチウムイオン伝導性物質をコーティングすることを提案している。

【0008】

しかし、いずれも全固体リチウム電池において、硫化物系固体電解質と正極活物質の間にリチウムイオン伝導物質を介在させることにより、これらの接触による副反応層生成抑制効果を主張するものであり、リチウムイオン伝導性酸化物等が、非水系電解質二次電池に与える影響については何ら述べられていない。さらには、これらの文献は、被覆されたリチウムイオン伝導性酸化物についての知見でしかない。

30

【0009】

一方、特許文献3には、正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質と、を備え、前記非水電解質が、無機酸、スルホン酸、およびカルボン酸からなる群より選ばれる1種以上の酸を含み、かつ前記正極、前記負極、および前記非水電解質の少なくとも1つに塩基性化合物を含む、非水電解質二次電池が提案されている。この提案では、塩基性化合物としての Li_2SiO_3 が例示され、酸とともに添加されることで、活物質被膜形成反応に関与して、レート特性とサイクル特性の両方を向上させる効果を発揮するとしている。

40

【0010】

また、特許文献4には、正極と、負極と、非水電解質とを備えたりチウム二次電池において、前記正極は、水酸化物塩、ホウ酸塩またはケイ酸塩であってその水溶液がアルカリ性である化合物を少なくとも1種以上含むリチウム二次電池が提案されている。このような化合物を添加することで、活物質粒子表面でなんらかの化合物を形成し保存性能に優れ、サイクル性能にも優れたリチウム二次電池を安価に提供することができるとしている。

【0011】

しかしながら、特許文献3で添加される酸は、正極活物質を損傷させる可能性があり、また有機酸では正極活物質表面に残渣として被膜を形成して電池性能を低下させる可能性がある。また、特許文献4では出力特性の改善について検討されていない。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】国際公開第2007/004590号

【特許文献2】国際公開第2012/160707号

【特許文献3】特開2015-90858号公報

【特許文献4】特許第5742935号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は係る問題点に鑑み、正極に用いられた場合に高容量の低下を抑制しながら高出力が得られる非水系電解質二次電池用正極材料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】

【0014】

本発明者らは、上記課題を解決するため、非水系電解質二次電池用正極活物質として用いられるリチウム金属複合酸化物の粉体特性および電池の正極抵抗に対する影響について鋭意研究したところ、リチウム金属複合酸化物粉末と、粒径 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のケイ酸リチウムと、を混合することで、電池の正極抵抗を大幅に低減して出力特性を向上させることが可能であることを見出し、本発明を完成した。

【0015】

第1発明の非水系電解質二次電池用正極材料は、一般式 $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}$ （ただし、 $0.01 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0.97 < z < 1.20$ 、Mは添加元素であり、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素）で表され、一次粒子および一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウム金属複合酸化物粉末と、粒径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲にあるケイ酸リチウムと、の混合物を含んだ正極材料であって、該正極材料に含まれるSi量が、前記リチウム金属複合酸化物粉末に含まれるニッケル、コバルトおよびMの原子数の合計に対して、 $0.1 \sim 3.0$ 原子%であることを特徴とする。

第2発明の非水系電解質二次電池用正極材料は、第1発明において、前記ケイ酸リチウムが、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 から選択される少なくとも1種であることを特徴とする。

第3発明の非水系電解質二次電池用正極材料は、第1発明または第2発明において、前記正極材料には、さらに非水系有機溶剤が含まれることを特徴とする。

第4発明の非水系電解質二次電池は、第1発明から第3発明のいずれかの非水系電解質二次電池用正極材料を含む正極を有することを特徴とする。

第5発明の非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法は、一般式 $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ （ただし、 $0.01 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0.97 < z < 1.20$ 、Mは添加元素であり、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素）で表され、一次粒子および一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウム金属複合酸化物粉末と、粒径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲にあるケイ酸リチウムと、を混合し正極材料とする工程を含み、該正極材料に含まれるSi量が、前記リチウム金属複合酸化物粉末に含まれるニッケル、コバルトおよびMの原子数の合計に対して、 $0.1 \sim 3.0$ 原子%であることを特徴とする。

第6発明の非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法は、第5発明において、前記リチウム金属複合酸化物粉末と、前記ケイ酸リチウムと、を混合する工程の前に、前記リチウム金属複合酸化物粉末を水洗する工程を含むことを特徴とする。

第7発明の非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法は、第5発明または第6発明のいずれかにおいて、前記ケイ酸リチウムが、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 から選択される少なくとも1種であることを特徴とする。

第8発明の非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法は、第5発明から第7発明のい

10

20

30

40

50

ずれかにおいて、前記リチウム金属複合酸化物粉末と、前記ケイ酸リチウムと、を混合する工程において、非水系有機溶剤を添加することを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

第1発明によれば、リチウム金属複合酸化物粉末と、粒径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲にあるケイ酸リチウムと、の混合物を含む非水系電解質二次電池用正極材料により、この正極材料が、電池の正極に用いられた場合に、ケイ酸リチウムの正極材料内の分散性を向上させることができ、正極材料内でケイ酸リチウムが均一に混合され、高容量とともに高出力な非水系電解質二次電池を実現することができる。

また、正極材料に含まれるSi量が、リチウム金属複合酸化物粉末に含まれるニッケル、コバルトおよびMの原子数の合計に対して、 $0.1 \sim 3.0$ 原子%であることにより、非水系電解質二次電池の、高い充放電容量と出力特性を両立することができる。

第2発明によれば、ケイ酸リチウムが、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、から選択される少なくとも1種であることにより、これらの化合物が、高いリチウムイオン伝導率を有するものであるため、リチウム金属複合酸化物粉末と混合することで、非水系電解質二次電池の、より高い充放電容量と出力特性を得ることができる。

第3発明によれば、正極材料には、さらに非水系有機溶剤が含まれることにより、微粒子であるケイ酸リチウムの凝集が抑制され、正極材料中でのケイ酸リチウムの分散性が一層向上する。

第4発明によれば、非水系電解質二次電池が、第1発明から第3発明のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用正極材料を含む正極を有することにより、高容量とともに高出力な非水系電解質二次電池を得ることができる。

第5発明によれば、リチウム金属複合酸化物粉末と、粒径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲にあるケイ酸リチウムと、を混合する、非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法により、この製造方法により得られた正極材料が、電池の正極に用いられると、ケイ酸リチウムの正極材料内の分散性を向上させることができ、高容量とともに高出力な非水系電解質二次電池を実現することができる。

また、正極材料に含まれるSi量が、リチウム金属複合酸化物粉末に含まれるニッケル、コバルトおよびMの原子数の合計に対して、 $0.1 \sim 3.0$ 原子%であることにより、製造された非水系電解質二次電池において、高い充放電容量と出力特性を両立することができる。

第6発明によれば、リチウム金属複合酸化物粉末と、ケイ酸リチウムと、を混合する前に、リチウム金属複合酸化物粉末を水洗する工程を含むことにより、製造された正極材料の電池容量および安全性を向上させることができる。

第7発明によれば、前記ケイ酸リチウムが、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 から選択される少なくとも1種であることにより、これらの化合物が、高いリチウムイオン伝導率を有するものであるため、これらの化合物がリチウム金属複合酸化物粉末と混合することで、非水系電解質二次電池の高い充放電容量と出力特性を得ることができる。

第8発明によれば、リチウム金属複合酸化物粉末と、ケイ酸リチウムと、を混合する際に、非水系有機溶剤を添加することにより、微粒子であるケイ酸リチウムの凝集が抑制され、正極材料中でのケイ酸リチウムの分散性が一層向上する。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の実施形態に係る正極材料を用いた電極のインピーダンススペクトルの測定結果の模式図である。

【図2】解析に使用した等価回路の説明図である。

【図3】本発明の実施形態に係る正極材料を使用した電池の概略説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明について詳細に説明するが、まず本発明の正極活物質について説明した後

10

20

30

40

50

、その製造方法および該正極活物質を用いた非水系電解質二次電池について説明する。

【0019】

(1) 正極材料

本発明の非水系電解質二次電池用正極材料は、一般式 $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2$ (ただし、 $0.01 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0.97 < z < 1.20$ 、Mは添加元素であり、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素)で表され、一次粒子と、一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウム金属複合酸化物粉末と、粒径 $0.01 \sim 0.5 \mu m$ のケイ酸リチウムと、の混合物を含むことを特徴とするものである。

本発明においては、母材となる正極活物質として上記一般式で表されるリチウム金属複合酸化物粉末を用いることにより、高い充放電容量が得られ、さらにリチウム金属複合酸化物粉末と、粒径が $0.01 \sim 0.5 \mu m$ の範囲にあるケイ酸リチウムを混合することにより、充放電容量の低下を抑制しながら出力特性を向上させるものである。

10

【0020】

通常、正極活物質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、結果的にリチウム複合酸化物の持つ高容量という長所が損なわれてしまう。また、リチウム複合酸化物中に異種元素を固溶させることは、容量の低下を招きやすい。

一方で、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、正極活物質の表面をこのような高リチウム伝導性物質で被覆することにより正極活物質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。しかし、従来の一般的な被覆手法では熱処理等の後処理が必要であり、正極活物質が有する優れた電池特性の劣化を招く恐れもある。

20

【0021】

ケイ酸リチウムもリチウムイオン伝導率が高い化合物であるが、ケイ酸リチウムは、リチウム金属複合酸化物と単に混合して、リチウム金属複合酸化物の粒子間に分散させるのみで、リチウムの移動を促進して、大幅に正極抵抗を低減できることを、本発明者は見出した。このケイ酸リチウムが正極材料中に均一に存在し、活物質表面に接触することで、電解液もしくは正極活物質に作用して、電解液と正極活物質界面との間でリチウムの伝導パスが形成され、活物質の反応抵抗を低減して出力特性を向上させることができる。

30

【0022】

正極材料内でケイ酸リチウムが不均一に分布された場合は、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、特定のリチウム金属複合酸化物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きやすい。したがって、正極材料内において均一にケイ酸リチウムが分布されていることが好ましい。

【0023】

したがって、上記ケイ酸リチウムを正極材料内で均一に分散させる必要があり、ケイ酸リチウムの粒径を $0.01 \sim 0.5 \mu m$ の範囲とすることで、ケイ酸リチウムの分散性を向上させることができた。その粒径が $0.01 \mu m$ 未満では、十分なリチウムイオン伝導度を有しない微細なケイ酸リチウムの粒子が含まれ、このような微粒子が多く存在する部分では上記効果が得られず、結果的に不均一に分散された場合と同様にサイクル特性の悪化や反応抵抗の上昇が起きる。加えて、粉碎コストがかかり過ぎることがある。

40

また、粒径が $0.5 \mu m$ を超えると、正極材料内にケイ酸リチウムを均一に分散させることができず、反応抵抗の低減効果が十分に得られない。粒径は、レーザー回折散乱法を用いて測定することができ、D10以上D90以下を粒径の範囲とする。ここで、D10は、各粒径における粒子数を粒径の小さい側から累積し、その累積体積が全粒子の合計体積の10%となる粒径を意味している。また、D90は、同様に粒子数を累積し、その累積体積が全粒子の合計体積の90%となる粒径を意味している。

なお、粒径が上記範囲を超える場合には、混合前に粉碎することが好ましい。

【0024】

50

この正極材料に含まれるケイ素 (Si) 量は、混合するリチウム金属複合酸化物に含まれるニッケル、コバルトおよびMの原子数の合計に対して、0.1 ~ 3.0原子%とすることが好ましい。これにより、高い充放電容量と出力特性を両立することができる。ケイ素量が0.1原子%未満では、出力特性の改善効果が十分に得られない場合があり、ケイ素量が3.0原子%を超えると、ケイ酸リチウムが多くなり過ぎてリチウム金属複合酸化物と電解液のリチウム伝導が阻害され、充放電容量が低下することがある。

【0025】

このケイ酸リチウムは、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 $Li_2Si_2O_5$ 、 $Li_6Si_2O_7$ から選択される少なくとも1種であることが好ましく、これらの中でも、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 から選択される少なくとも1種であることが好ましく、 Li_4SiO_4 を含むものであることが、より好ましい。

10

これらのケイ酸リチウムは、高いリチウムイオン伝導率を有するものであり、リチウム金属複合酸化物粉末と混合することで上記効果が十分に得られる。中でも、 Li_4SiO_4 が、他のケイ酸リチウムと比較して、高いリチウム伝導率を有するため、出力特性の改善の効果が大きく、より好ましいと考えられる。

【0026】

さらに、正極材料は、非水系有機溶剤をさらに含むことが好ましい。これにより、微粒子であるケイ酸リチウムの凝集が抑制され、正極材料中でのケイ酸リチウムの分散性が一層向上する。非水系有機溶剤としては、例えばN-メチル-2-ピロリジノンが該当するが、特にこれに限定されない。しかし、後述する正極の作成時に使用する非水系有機溶剤と同じものを用いるのが望ましい。使用する非水系有機溶剤を限定することで、異物混入の可能性を抑えることができるからである。

20

【0027】

リチウム金属複合酸化物のリチウム量は、リチウム金属複合酸化物中のニッケル、コバルトおよびMの原子数の和 (Me) とリチウム (Li) の原子数との比 (Li / Me) で0.97 ~ 1.20である。

Li / Me が0.97未満であると、上記正極材量を用いた非水系電解質二次電池における正極の反応抵抗が大きくなるため、電池の出力が低くなってしまう。また、Li / Me が1.20を超えると、正極活材料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。そこで、より大きな放電容量を得るためには、Li / Me を1.10以下とすることが好ましい。

30

【0028】

Coおよび添加元素Mは、サイクル特性や出力特性などの電池特性を向上させるために添加するものであるが、これらの添加量を示すxおよびyが0.35を超えると、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。

一方、Coの添加量を示すxが0.01未満になると、サイクル特性や熱安定性が十分に得られない。したがって、電池に用いたときに十分な電池容量を得るためには、Mの添加量を示すyを0.15以下とすることが好ましい。

【0029】

また、電解液との接触面積を多くすることが、出力特性の向上に有利であることから、一次粒子および一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウム金属複合酸化物粒子を用いる。

40

リチウム金属複合酸化物粉末は、比表面積が $0.5 \sim 2 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。比表面積が $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満になると、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 $2 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると、電解液の分解が促進され熱安定性が低下することがある。比表面積を $0.5 \sim 2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 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も確保することができる。また、正極材料の好ましい態様においては、正極材料の比表面積はリチウム金属複合酸化物粉末と同程度となる。

【0030】

50

本発明の正極材料は、リチウム金属複合酸化物粉末と、ケイ酸リチウムの微粉末を混合することにより出力特性を改善したものであり、正極活物質としてのリチウム金属複合酸化物の粒径、タップ密度などの粉体特性は、通常に用いられる正極活物質の範囲内であれば良く、また、リチウム金属複合酸化物は、公知の方法で得られたものでよく、上記組成および粉体特性を満たすものを用いることができる。

リチウム金属複合酸化物粉末と、ケイ酸リチウムを混合することにより得られる効果は、たとえば、リチウムコバルト系複合酸化物、リチウムマンガン系複合酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン系複合酸化物など、本発明で掲げた正極活物質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。

【0031】

本発明の非水系電解質二次電池用正極材料の製造方法は、母材としての正極活物質として一般式 $Li_z Ni_{1-x-y} Co_x M_y O_2$ (ただし、 $0.01 < x < 0.35$ 、 $0 < y < 0.35$ 、 $0.97 > z > 1.20$ 、Mは、Mn、V、Mg、Mo、Nb、TiおよびAlから選ばれる少なくとも1種の元素)で表され、一次粒子および一次粒子が凝集して構成された二次粒子からなるリチウム金属複合酸化物粉末と、粒径 $0.01 \sim 0.5 \mu m$ のケイ酸リチウムのSi添加材料を混合するものである。

【0032】

リチウム金属複合酸化物粉末とケイ酸リチウムは、正極材料内で微粒子を均一に分散させ、正極活物質表面に微粒子を接触させるため十分混合する。

【0033】

さらに、前記リチウム金属複合酸化物粉末と、前記ケイ酸リチウムを混合する際に、非水系有機溶剤を添加することが好ましい。これにより、ケイ酸リチウムの凝集が抑制され、正極材料内で微粒子をさらに均一に分散させることができる。非水系有機溶剤としては、例えばN-メチル-2-ピロリジノンが該当するが、特にこれに限定されない。しかし、後述する正極の作成時に使用する非水系有機溶剤と同じものを用いるのが望ましい。使用する非水系有機溶剤を限定することで、異物混入の可能性を抑えることができるからである。

【0034】

その混合には、一般的な混合機を使用することができ、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リチウム金属複合酸化物粒子の形骸が破壊されない程度で、ケイ酸リチウムを十分に混合してやればよい。

これにより、ケイ酸リチウムの微粒子を、リチウム金属複合酸化物粉末表面に均一に分布させることができる。

【0035】

本発明の製造方法においては、正極材料の電池容量および熱安全性を向上させるために、上記混合工程の前に、さらにリチウム金属複合酸化物粉末を水洗することができる。

この水洗は、公知の方法および条件でよく、リチウム金属複合酸化物粉末から過度にリチウムが溶出して電池特性が劣化しない範囲で行えばよい。

水洗した場合には、ケイ酸リチウムと混合しても、固液分離のみで乾燥せずにケイ酸リチウムと混合した後、乾燥してもいずれの方法でもよい。

また乾燥は、公知の方法および条件でよく、リチウム金属複合酸化物の電池特性が劣化しない範囲で行えばよい。

【0036】

(2) 非水系電解質二次電池

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を基に、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した形態で実施することができる。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。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

(a) 正極

本発明による非水系電解質二次電池用正極材料を用いて、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。

まず、粉末状の正極材料、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。

ここで、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。

そのため、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。

10

【 0 0 3 8 】

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。

作製したシート状の正極は、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。

20

【 0 0 3 9 】

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。

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（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、ポリアクリル酸などを用いることができる。

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。

30

使用する溶剤としては、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。

【 0 0 4 0 】

(b) 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。

【 0 0 4 1 】

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、P V D F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。

40

【 0 0 4 2 】

(c) 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。

50

【0043】

(d) 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。

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

【0044】

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。

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。

【0045】

(e) 非水系電解質二次電池の形状、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。

20

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。

【0046】

(f) 特性

本発明の正極活物質を用いた非水系電解質二次電池は、高容量で高出力となる。

特により好ましい形態で得られた正極活物質を用いた非水系電解質二次電池は、例えば、2032型コイン電池の正極に用いた場合、 165mAh/g 以上の高い初期放電容量と低い正極抵抗が得られ、さらに高容量で高出力である。また、熱安定性が高く、安全性においても優れているものである。

30

【0047】

正極界面抵抗はコイン型セルを充電電位 4.0V まで充電して、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を使用して、交流インピーダンス測定を行い図1に模式図として示すようなインピーダンススペクトルを得た。得られたインピーダンススペクトルには、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ていることから、図2に示す等価回路モデルを組んで正極界面抵抗を解析した。ここで、 R_s はバルク抵抗、 R_1 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 はワーブルグ成分を示す。

【実施例】

40

【0048】

本発明により得られた正極材料を用いた正極を有する非水系電解質二次電池について、その正極界面抵抗を確認した。

以下、本発明の実施例を用いて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0049】

(電池の製造および評価)

得られた非水系電解質二次電池用正極活物質の評価は、以下のように図3に示す電池を作製し、正極界面抵抗とレート特性を測定することで行なった。

非水系電解質二次電池用正極材料 52.5mg 、アセチレンブラック 15mg 、および

50

ポリテトラフッ化エチレン樹脂 (P T F E) 7 . 5 m g を混合し、1 0 0 M P a の圧力で直径 1 1 m m 、厚み 1 0 0 μ m にプレス成形して、正極 (評価用電極) 1 を作製した。

次に作製した正極 1 を真空乾燥機中 1 2 0 ° C で 1 2 時間乾燥した。

乾燥した正極 (評価用電極) 1 、負極 2 、セパレータ 3 および電解液とを用いて、図 3 のコイン型電池 1 0 を、露点が - 8 0 ° C に管理された A r 雰囲気グローブボックス内で作製した。

負極 2 には、直径 1 4 m m の円盤状に打ち抜かれた平均粒径 2 0 μ m 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 L i P F ₆ を支持電解質とするエチレンカーボネート (E C) とジエチルカーボネート (D E C) の等量混合液 (宇部興産株式会社製) を用いた。セパレータ 3 には膜厚 2 5 μ m のポリエチレン多孔膜を用いた。また、コイン型電池 1 0 は、ガスカート 4 とウェーブワッシャー 5 を有し、正極缶 6 と負極缶 7 とでコイン状の電池に組み立てられた。

【 0 0 5 0 】

製造したコイン型電池 1 0 の性能を示す正極抵抗は、コイン型電池 1 0 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ナスタット (ソーラトロン社製、1 2 5 5 B) を使用して交流インピーダンス法により測定して図 1 に示すインピーダンススペクトルを得た。

得られたインピーダンススペクトルには、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ていることから、図 2 に示す等価回路モデルを組んで正極界面抵抗を解析した。ここで、R s はバルク抵抗、R 1 は正極被膜抵抗、R c t は電解液/正極界面抵抗 (界面の L i + 移動抵抗) 、W はワールブルグ成分、C P E 1 、C P E 2 は定相要素を示す。

【 0 0 5 1 】

(実施例 1)

ニッケルを主成分とする酸化物と水酸化リチウムを混合して焼成する公知の技術で得られた L i _{1 . 0 2} N i _{0 . 8 2} C o _{0 . 1 5} A l _{0 . 0 3} O ₂ で表されるリチウム金属複合酸化物粉末を 1 . 5 g / m l の条件で水洗して正極材料の母材とした。母材の比表面積は、1 . 3 5 m ² / g であった。

なお、組成は I C P 法により分析し、ケイ酸リチウムの粒径はレーザー回折散乱法により確認を行い、比表面積は窒素ガス吸着 B E T 法を用いて評価した。

【 0 0 5 2 】

S i 添加材料である粒径 5 ~ 4 0 μ m のケイ酸リチウム (L i ₄ S i O ₄) 粉末を、自転・公転ミキサーを用いて十分に粉碎し、粒径 0 . 0 1 ~ 0 . 5 μ m のケイ酸リチウム粉末を得た。作製したリチウム金属複合酸化物粉末 2 0 g に、粒径 0 . 0 1 ~ 0 . 5 μ m のケイ酸リチウム (L i ₄ S i O ₄) 粉末 0 . 0 7 4 g を添加し、さらに、N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて、自転・公転ミキサーを用いて十分に混合して、ケイ酸リチウムとリチウム金属複合酸化物粉末の混合物を得て正極材料とした。

この正極材料中の S i 含有量を I C P 法により分析したところ、ニッケル、コバルトおよび M の原子数の合計に対して 0 . 3 原子 % の組成であることを確認した。

これより、ケイ酸リチウム粉末とリチウム金属複合酸化物粉末の混合物の配合と正極材料の組成が同等であることも確認した。

【 0 0 5 3 】

(電池評価)

得られた正極材料を用いて形成された正極を有するコイン型電池 1 0 について、電池特性を評価した。

【 0 0 5 4 】

以下、実施例 2 ~ 4 および比較例 1 ~ 4 については、実施例 1 から変更した物質、条件のみを示す。また、実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 4 の正極界面抵抗の評価値を表 1 に示す。

【 0 0 5 5 】

10

20

30

40

50

(実施例 2)

母材となるリチウム金属複合酸化物粉末にケイ酸リチウム (Li_4SiO_4) 粉末 0.124 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして作製した非水系電解質二次電池用正極材料を用いてコイン型電池を作製し、その電池評価を行った。この時の Si 含有率は 0.5 原子%であった。

【0056】

(実施例 3)

母材となるリチウム金属複合酸化物粉末にケイ酸リチウム (Li_4SiO_4) 粉末 0.248 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして作製した非水系電解質二次電池用正極材料を用いてコイン型電池を作製し、その電池評価を行った。この時の Si 含有率は 1.0 原子%であった。

【0057】

(実施例 4)

母材となるリチウム金属複合酸化物粉末にケイ酸リチウム (Li_2SiO_3) 粉末 0.186 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして作製した非水系電解質二次電池用正極材料を用いてコイン型電池を作製し、その電池評価を行った。この時の Si 含有率は 1.0 原子%であった。

【0058】

(比較例 1)

実施例 1 で母材として用いたリチウム金属複合酸化物粉末を正極活物質 (正極材料) に用いてコイン型電池を作成し、その電池評価を行った。

【0059】

(比較例 2)

母材となるリチウム金属複合酸化物粉末に、自転・公転ミキサーによる粉砕を行わなかった粒径 5 ~ 40 μm のケイ酸リチウム (Li_4SiO_4) 粉末 0.074 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして作製した非水系電解質二次電池用正極材料を用いてコイン型電池を作製し、その電池評価を行った。この時の Si 含有率は 0.3 原子%であった。

【0060】

(比較例 3)

母材となるリチウム金属複合酸化物粉末に、自転・公転ミキサーによる粉砕を行わなかった粒径 5 ~ 40 μm のケイ酸リチウム (Li_4SiO_4) 粉末 0.124 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして作製した非水系電解質二次電池用正極材料を用いてコイン型電池を作製し、その電池評価を行った。この時の Si 含有率は 0.5 原子%であった。

【0061】

(比較例 4)

母材となるリチウム金属複合酸化物粉末に、自転・公転ミキサーによる粉砕を行わなかった粒径 5 ~ 40 μm のケイ酸リチウム (Li_4SiO_4) 粉末 0.248 g を添加した以外は、実施例 1 と同様にして作製した非水系電解質二次電池用正極材料を用いてコイン型電池を作製し、その電池評価を行った。この時の Si 含有率は 1.0 原子%であった。

以上の実施例結果を纏めて表 1 に示す。

【0062】

10

20

30

40

【表 1】

	Si添加材料	Si含有量 [原子%]	Si添加材料 粒径 [μm]	正極界面抵抗 /R e f.	初期放電容量 [mAh/g]
実施例1	Li_4SiO_4	0.3	0.01~0.5	0.89	187.3
実施例2	Li_4SiO_4	0.5	0.01~0.5	0.83	189.4
実施例3	Li_4SiO_4	1.0	0.01~0.5	0.69	185.3
実施例4	Li_2SiO_3	1.0	0.01~0.5	0.90	185.0
比較例1	なし	—	—	1	188.1
比較例2	Li_4SiO_4	0.3	5~40	0.98	185.9
比較例3	Li_4SiO_4	0.5	5~40	0.96	185.8
比較例4	Li_4SiO_4	1.0	5~40	0.92	184.4

10

【0063】

(評価)

実施例1~4の正極材料は、本発明に従って製造されたため、この正極材料を用いた非水系電解質二次電池は、初期放電容量が従来と変わらず大きく、かつ比較例に比べ正極界面抵抗が低いものとなっており、優れた特性を有した電池が得られることが確認された。実施例1~3は、ケイ酸リチウムとして Li_4SiO_4 を添加しているが、実施例4では Li_2SiO_3 を添加している。このため、実施例4は、実施例1~3より正極界面抵抗がやや大きくなっている。

20

特に実施例3は、正極界面抵抗が良好である。

【0064】

比較例1は、ケイ酸リチウムが混合されていないため、正極界面抵抗が高く、高出力化の要求に対応することは困難である。

比較例2~4は、ケイ酸リチウム Li_4SiO_4 の粒径が5~40 μm と本発明の範囲から外れていたため、正極界面抵抗の低下が不十分であり、高出力化の要求に対応することが困難である。

【0065】

以上の結果より、本発明の正極材料を用いた非水系電解質二次電池は、正極界面抵抗が低いものとなり、優れた特性を有した電池となることが確認できた。

30

【産業上の利用可能性】

【0066】

本発明の非水系電解質二次電池は、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、高出力が要求される電気自動車用電池にも好適である。

また、本発明の非水系電解質二次電池は、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。

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車の電源としても用いることができる。

40

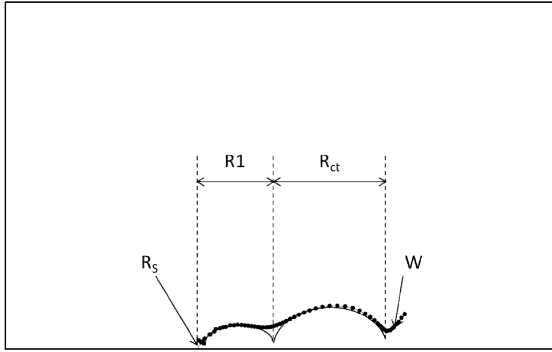
【符号の説明】

【0067】

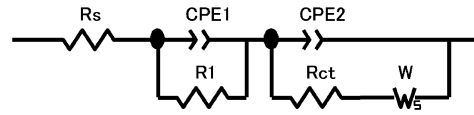
- 1 正極(評価用電極)
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 ガスケット
- 5 ウェーブワッシャー
- 6 正極缶
- 7 負極缶
- 10 コイン型電池

50

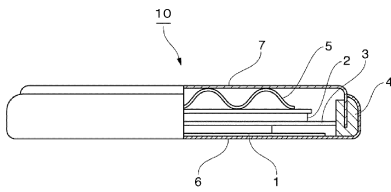
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 栗原 好治

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

審査官 森 透

(56)参考文献 特開2015-090860(JP,A)
国際公開第2015/108163(WO,A1)
特開2013-073832(JP,A)
特開2010-153375(JP,A)
特開2000-011996(JP,A)
特開2013-152866(JP,A)
特開2011-238354(JP,A)
特開2004-171997(JP,A)
国際公開第2012/160707(WO,A1)
特開2015-210928(JP,A)
特開2014-067508(JP,A)
特開2012-023015(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62