

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6128396号
(P6128396)

(45) 発行日 平成29年5月17日(2017.5.17)

(24) 登録日 平成29年4月21日(2017.4.21)

(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

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2014-249637 (P2014-249637)	(73) 特許権者	000003207
(22) 出願日	平成26年12月10日(2014.12.10)		トヨタ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2016-110924 (P2016-110924A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43) 公開日	平成28年6月20日(2016.6.20)	(74) 代理人	100117606
審査請求日	平成28年3月15日(2016.3.15)		弁理士 安部 誠
		(74) 代理人	100136423
			弁理士 大井 道子
		(74) 代理人	100121186
			弁理士 山根 広昭
		(72) 発明者	坂 秀之
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	高橋 慶一
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池と当該電池用の正極活物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と負極と非水電解質とを備える非水電解質二次電池であって、
前記正極は、正極活物質を含み、
前記正極活物質は、

構成元素として少なくともリチウムとニッケルとコバルトとマンガンとタングステンとを含んだ粒子状のリチウム複合酸化物と、

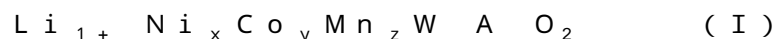
当該リチウム複合酸化物の表面に形成された酸化ニッケルの層と、
から構成され、

前記リチウム複合酸化物を構成するリチウム以外の金属元素を100mol%としたときに、前記タングステンの割合が0.05mol%以上2mol%以下であり、

前記リチウム複合酸化物を100質量部としたときに、前記酸化ニッケルの含有量が0.01質量部以上2質量部以下である、非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記リチウム複合酸化物が、以下の一般式(I)：



(ここで、 $-0.05 \leq x < 0.2$ 、 $0 \leq y < 0.9$ 、 $x + y + z + A = 1.1$ 、 $0.3 \leq z < 0.7$ 、 $0 \leq y < 0.4$ 、 $0 \leq z < 0.4$ 、 $0.0005 \leq A < 0.02$ 、 $0 \leq A < 0.02$ であり、Aは、存在しないか、あるいは、Na, Mg, Al, Ca, Ti, Fe, V, Cr, Zr, Nb, Mo, HfおよびTaからなる群から選択される1種ま

10

20

たは2種以上の元素である。) ;

で表される、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記一般式(I)の前記 が0である、請求項2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記酸化ニッケルの層の電子顕微鏡観察に基づく平均厚みが1nm以上10nm以下である、請求項1から3のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】

非水電解質二次電池用の正極活物質であって、

構成元素として少なくともリチウムとニッケルとコバルトとマンガンとタングステンを含んだ粒子状のリチウム複合酸化物と、

当該リチウム複合酸化物の表面に形成された酸化ニッケルの層と、
から構成され、

前記リチウム複合酸化物を構成するリチウム以外の金属元素を100mol%としたときに、前記タングステンの割合が0.05mol%以上2mol%以下であり、

前記リチウム複合酸化物を100質量部としたときに、前記酸化ニッケルの含有量が0.01質量部以上2質量部以下である、正極活物質。

【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と当該電池用の正極活物質に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池では、更なる電池性能の向上(例えば高容量化やサイクル特性の向上)が検討されている。これに関連する技術として、例えば特許文献1には、正極に、マンガンとタングステンを含んだリチウム遷移金属複合酸化物を有し、且つ、正極と負極の間にベーマイト(アルミナの水和物)を備えた非水系二次電池が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2013-073678号公報

【特許文献2】特開2008-016244号公報

【特許文献3】特開2013-137947号公報

【特許文献4】特開2002-025626号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、非水電解質二次電池は、通常、電圧が所定の領域(例えば3.0~4.2V)に収まるよう制御された状態で使用される。しかしながら、誤操作等によって過剰な電流が供給されると、所定の電圧領域を超えて過充電となる場合がある。過充電が進行すると、例えば、活物質の発熱によって電池の温度が上昇したり、非水電解質の分解によってガスが発生し電池が膨らんだりする等の不都合を生じ得る。

本発明者らの検討によれば、タングステンを含んだリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いる場合、正極と非水電解質との反応性が高まる傾向にあった。より具体的には、過充電時において、活物質の発熱開始温度が低くなったり、分解される非水電解質の量が増加したりすることがあった。このため、かかる電池においては、過充電耐性の更なる向上が求められている。

【0005】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、正極にタングステ

10

20

30

40

50

ンを含んだリチウム遷移金属複合酸化物を備える非水電解質二次電池であって、通常使用時の高い電池特性と過充電時の耐性とを兼ね備えた非水電解質二次電池を提供することにある。また、関連する他の目的は、このような電池を実現する正極活物質を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明により、正極と負極と非水電解質とを備える非水電解質二次電池が提供される。上記正極は、正極活物質を含んでいる。上記正極活物質は、構成元素として少なくともリチウムとニッケルとコバルトとマンガンとタングステンとを含んだ粒子状のリチウム複合酸化物と、当該リチウム複合酸化物の表面に形成された酸化ニッケルの層と、から構成される。上記リチウム複合酸化物を構成するリチウム以外の金属元素を100mol%としたときに、上記タングステンの割合は0.05mol%以上2mol%以下である。また、上記リチウム複合酸化物を100質量部としたときに、上記酸化ニッケルの含有量は0.01質量部以上2質量部以下である。

10

【0007】

本発明者らの検討によれば、正極に上記構成のリチウム複合酸化物を含むことで、正極のIV抵抗を効果的に低減することができる。また、リチウム複合酸化物の表面に適切な割合の酸化ニッケルを備えることにより、上記タングステン添加による抵抗低減の効果を低下させることなく、正極と非水電解質との反応性を低く抑えることができる。

その結果、ここに開示される非水電解質二次電池では、通常使用時の高い電池特性（例えば高い入出力特性）と過充電時の耐性とを高度なレベルで兼ね備えることができる。

20

なお、リチウム複合酸化物粒子表面の被覆層形成に係る先行技術文献として、特許文献2、3が挙げられる。また、電池のサイクル特性向上に係る先行技術文献として、特許文献4が挙げられる。

【0008】

ここに開示される非水電解質二次電池の好適な一態様では、上記リチウム複合酸化物が、次の一般式(I)： $Li_{1+x}Ni_xCo_yMn_zW_AO_2$ （ここで、 $-0.05 < x < 0.2$ 、 $x+y+z=1$ 、 $0.3 < x < 0.7$ 、 $0.1 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0.0005 < A < 0.02$ 、 $0 < A < 0.02$ であり、Aは、存在しないか、あるいは、Na, Mg, Al, Ca, Ti, Fe, V, Cr, Zr, Nb, Mo, HfおよびTaからなる群から選択される1種または2種以上の元素である。）；で表される。上記構成のリチウム複合酸化物では、構造安定性、エネルギー密度、入出力特性、サイクル特性の少なくとも1つをより高めることができる。その結果、本発明の効果をより高いレベルで発揮することができる。

30

なお、上記一般式(I)のAは0であってもよい。換言すれば、リチウム複合酸化物はA元素を含まなくてもよい。A元素を含まないことは、作業性やコストの観点から好ましいといえる。

【0009】

ここに開示される非水電解質二次電池の好適な一態様では、上記酸化ニッケルの層の電子顕微鏡観察に基づく平均厚みが1nm以上10nm以下である。これにより、電池抵抗の低減と過充電耐性の向上とをより高度に両立することができる。

40

【0010】

本発明の他の側面として、非水電解質二次電池用の正極活物質が提供される。上記正極活物質は、構成元素として少なくともリチウムとニッケルとコバルトとマンガンとタングステンとを含んだ粒子状のリチウム複合酸化物と、当該リチウム複合酸化物の表面に形成された酸化ニッケルの層と、から構成される。上記リチウム複合酸化物を構成するリチウム以外の金属元素を100mol%としたときに、上記タングステンの割合は0.05mol%以上2mol%以下である。また、上記リチウム複合酸化物を100質量部としたときに、上記酸化ニッケルの含有量は0.01質量部以上2質量部以下である。上記正極活物質によれば、上述のような非水電解質二次電池（つまり、通常使用時の高い電池特性

50

と過充電時の耐性とを兼ね備える電池)を好適に実現することができる。

【0011】

ここに開示される非水電解質二次電池は、従来よりも高いレベルで、通常使用時の高い電池特性(例えば高い入出力特性)と過充電時の耐性とを両立することができる。したがって、かかる特徴を活かして、例えば車両駆動用の高出力電源として好ましく用いることができる。換言すれば、ここに開示される他の側面として上記非水電解質二次電池を備えた車両が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係る正極活物質を示す模式図である。

10

【図2】図2は、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池の断面構造を模式的に示す縦断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項(例えば正極活物質の組成や性状)以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄(例えば、本発明を特徴付けない電池構成要素や、電池の一般的な製造プロセス等)は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。また、以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付し、重複する説明は省略または簡略化することがある。各図における寸法関係(長さ、幅、厚み等)は必ずしも実際の寸法関係を反映するものではない。

20

【0014】

ここでは、まず、本発明の特徴である非水電解質二次電池用の正極活物質について説明し、その後、当該正極活物質を備える非水電解質二次電池について説明する。

【0015】

正極活物質

特に限定することを意図したものではないが、以下では、図1に示す正極活物質16の模式図を例に説明する。

図1に示す粒子状の正極活物質16は、コア粒子としてのリチウム複合酸化物16cと、当該リチウム複合酸化物の表面に備えられた酸化ニッケルの層16sとを有する。典型的には、正極活物質16は、リチウム複合酸化物16cと酸化ニッケルの層16sとからなる。

30

なお、リチウム複合酸化物16cの表面が酸化ニッケルの層16sで被覆されているか否かは、例えば、一般的な透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope) - エネルギー分散型X線分光(EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)によって確認することができる。一具体例では、まず、酸化ニッケルの層16sで被覆されている正極活物質粒子16と、リチウム複合酸化物粒子16c(すなわち酸化ニッケルの層16sで被覆されていないもの)とを準備する。次に、これらの粒子をそれぞれ包埋研磨し、断面出しを行う。かかる断面をTEM観察し、得られたTEM観察画像をEDXで解析(例えばリチウム複合酸化物16cのみに含まれる金属元素でマッピング)する。そして、両者の解析結果を比較することで、リチウム複合酸化物16cの表面が酸化ニッケルの層16sで被覆されているか否か、および、その被覆の度合いを把握することができる。

40

【0016】

リチウム複合酸化物16cは、構成元素として、少なくともリチウム(Li)とニッケル(Ni)とコバルト(Co)とマンガン(Mn)とタングステン(W)とを含んでいる。そして、リチウム複合酸化物を構成するリチウム以外の金属元素を100mol%としたときに、タングステンの割合が0.05mol%以上2mol%以下である。

構成元素にNi、Co、Mnを含むリチウム複合酸化物16cは、層状結晶構造の化合

50

物である。そして、熱安定性に優れ、他の酸化物に比べて理論エネルギー密度が高い。このため、優れた電池特性（例えば高エネルギー密度や高耐久性）を実現することができる。また、本発明者らの検討によれば、Ni, Co, Mnのうち少なくとも1種の遷移金属サイトをWで一部置換することによって、上記層状結晶構造の層間を広げる効果がある。その結果、電荷担体イオン（例えばLiイオン）の挿入脱離がよりスムーズに行われるようになり、正極の抵抗を低減することができる。

【0017】

さらに、上記タングステンの割合が0.05mol%より少ないリチウム複合酸化物は、製造が困難になることがある。このため、製造容易性の観点からは、上記タングステンの割合を0.05mol%以上（例えば0.1mol%以上）とすることが好ましい。

10

また、上記タングステンの割合が2mol%より多いリチウム複合酸化物は、構造安定性や熱安定性が低下する傾向にある。具体的には、例えば、60以上の高温環境下に長期間曝した場合や、ハイレート充放電を繰り返す態様で使用した場合等に、構成金属元素が溶出し易くなることがある。その結果、電池の耐久性が大きく低下することがある。このため、上記タングステンの割合は2mol%以下（例えば1mol%以下）とすることが好ましい。

以上の通り、タングステンの割合を0.05mol%以上2mol%以下とすることで、通常使用時の高い電池特性を好適に実現することができる。

【0018】

好適な一態様では、上記リチウム複合酸化物が、以下の一般式(I)：

20

$Li_{1+x} Ni_x Co_y Mn_z W_A O_2$ (I)；で表される。

ここで、x, y, z, Aは、0.3 ≤ x ≤ 0.7（例えば0.3 ≤ x ≤ 0.5）、0.1 ≤ y ≤ 0.4（例えば0.2 ≤ y ≤ 0.4）、0.1 ≤ z ≤ 0.4（例えば0.1 ≤ z ≤ 0.3）、0.0005 ≤ A ≤ 0.02、0 ≤ A ≤ 0.02、およびx + y + z + A = 1（例えばx + y + z + A = 0.9 ~ 1.1、典型的にはx + y + z + A = 1）を満たす値である。また、Aは、-0.05 ≤ A ≤ 0.2（例えば0 ≤ A ≤ 0.2）で電荷中性条件を満たすように定まる値である。

また、A < 0のとき、Aは、ナトリウム(Na)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、カルシウム(Ca)、チタン(Ti)、鉄(Fe)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、ハフニウム(Hf)およびタンタル(Ta)からなる群から選択される1種または2種以上の元素である。

30

なお、一般式(I)では、酸素(O)の組成比を2と示しているが、この数値は厳密に解釈されるべきではなく、多少の組成の変動（例えば1.95 ~ 2.05の範囲に包含されること）を許容し得るものである。

【0019】

上記一般式(I)におけるAは、0であり得る。そして、A = 0のとき、一般式(I)にはA元素が存在しない。換言すれば、A = 0のとき、上記リチウム複合酸化物は次の一般式(II)： $Li_{1+x} Ni_x Co_y Mn_z W O_2$ （ここで、-0.05 ≤ A ≤ 0.2、x + y + z + A = 1、0.3 ≤ x ≤ 0.7、0.1 ≤ y ≤ 0.4、0.1 ≤ z ≤ 0.4、0.0005 ≤ A ≤ 0.02である。）；で表すこともできる。

40

【0020】

上記リチウム複合酸化物16cは粒子状である。例えば、一次粒子が集合（凝集）して二次粒子の形態をなしている。リチウム複合酸化物16cの平均粒径（二次粒径）は特に限定されないが、例えば、当該粒子の表面を酸化ニッケルで被覆する際の作業性を考慮すると、凡そ1μm以上（好ましくは5μm以上）であるとよい。また、緻密で均質な正極活物質層を形成する観点からは、凡そ10μm以下（好ましくは9μm以下）であるとよい。

なお、平均粒径としては、一般的なレーザー回折・光散乱法に基づく粒度分布測定で得られた体積基準の粒度分布において、微粒子側から累積50%に相当する粒径(D₅₀粒

50

径)を採用することができる。

【0021】

酸化ニッケルの層16sは、実質的に酸化ニッケル(NiO)からなる。なお、ここで「実質的に」とは、不可避的な不純物や微量の添加剤、あるいは上記リチウム複合酸化物16cを構成する元素等の混入を許容することを意味する。換言すれば、通常、酸化ニッケルの層16sの全質量の90質量%以上が酸化ニッケルであり、好ましくは、酸化ニッケルの層16sの全質量の95質量%以上(例えば99質量%以上)が酸化ニッケルである。なかでも、酸化ニッケルの層16sが酸化ニッケルからなる(酸化ニッケルの層16sの全質量の99.5質量%以上が酸化ニッケルである)ことが特に好ましい。

【0022】

好適な一態様では、酸化ニッケルの層16sの平均厚みT(図1)が1nm以上10nm以下である。平均厚みTを1nm以上(例えば2nm以上)とすることで、本発明の効果をより確実に発揮することができる。さらに、その効果を長期に亘って持続することができる。

また、酸化ニッケルの層16sがあまりに厚すぎると、電荷担体イオンの移動(挿入・脱離)が阻害される虞がある。このため、平均厚みTは10nm以下(例えば5nm以下)とすることが好ましい。これによって、正極の抵抗が上昇することを高度に抑制することができる。

なお、酸化ニッケルの層16sの平均厚みTは、正極活物質16または当該正極活物質を含む正極の断面TEM観察画像から確認することができる。具体的には、任意の正極活物質16において、酸化ニッケルの層16sの内側面の任意の位置から、外側面への最短距離を求める。これを少なくとも10個(例えば20個以上)の正極活物質16について行い、得られた値を算術平均することで求めることができる。

【0023】

好適な他の一態様では、リチウム複合酸化物16cの全表面積のうち、50%以上(好ましくは80%以上、例えば略全面)に酸化ニッケルの層16sが形成されている。かかる態様によれば、本発明の効果をより高いレベルで発揮することができる。なお、かかる表面被覆率については、粒子表面のTEM観察画像で確認することができる。

【0024】

正極活物質16は、リチウム複合酸化物16cを100質量部としたときに、酸化ニッケルの含有量が0.01質量部以上2質量部以下である。

本発明者らの検討によれば、タングステンを含むリチウム複合酸化物16cは、非水電解質との反応活性が高まる傾向にある。そこで、ここに開示される技術ではリチウム複合酸化物16cの表面に酸化ニッケルの層16sを形成する。換言すれば、リチウム複合酸化物16cの表面を酸化ニッケルの層16sで被覆する。これにより、正極活物質16と非水電解質との界面が安定化され、反応活性が低下する。また、当該被覆層の構成材料に酸化ニッケルを採用することで、例えば酸化アルミニウム等の材料を採用する場合に比べて、耐久性を向上する効果もある。

【0025】

これに加えて、酸化ニッケルの含有量が0.01質量部より少ない場合、酸化ニッケルの層16sを設ける効果が低くなったり、その効果の持続性が低下したりすることがある。このため、本発明の効果をより適切に発揮させる観点から、酸化ニッケルの含有量は0.01質量部以上(例えば0.1質量部以上)とすることが好ましい。

また、酸化ニッケルの含有量が2質量部より多い場合、正極活物質のエネルギー密度が低下傾向となったり、正極の抵抗が上昇傾向となったりすることがある。このため、酸化ニッケルの含有量は2質量部以下(例えば1質量部以下)とすることが好ましい。

以上の通り、酸化ニッケルの含有量を0.01質量部以上2質量部以下とすることで、通常使用時の電池特性と過充電耐性とを高度に両立することができる。

【0026】

ここに開示される正極活物質16の性状は、上記以外は特に限定されない。例えば正極

10

20

30

40

50

活物質 16 間に好適な導電パス（導電経路）を形成する観点と、正極活物質層内に適度な空隙を維持して非水電解質を十分に浸潤させる観点からは、以下の性状：

（１）平均粒径が、 $1\ \mu\text{m}$ 以上（好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上）であって、 $10\ \mu\text{m}$ 以下（好ましくは $9\ \mu\text{m}$ 以下）である。

（２）体積基準の粒度分布において、微粒子側から累積 10% に相当する粒径 D_{10} と、微粒子側から累積 90% に相当する粒径 D_{90} と、上記平均粒径（ D_{50} ）とが、次の関係： $(D_{90} - D_{10}) / D_{50} = 0.7$ ；を満たしている。

（３）JIS K1469（2003）に規定されるタップ密度が、 $1.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $2.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下である。

を 1 つ以上満たすことが好ましい。これによって、通常使用時には、より優れた電池特性（例えば、エネルギー密度、入出力特性、耐久性のうち少なくとも 1 つ）を発揮することができる。

10

【0027】

正極活物質の製造方法

なお、ここに開示される正極活物質の製造方法は特に限定されないが、例えば、大まかに次の工程：

（S1）リチウム複合酸化物とニッケル源を用意すること（用意工程）；

（S2）上記用意した材料を溶媒中で混合すること（混合工程）；

（S3）上記混合液から溶媒を除去して活物質前駆体を得ること（溶媒除去工程）；

（S4）上記活物質前駆体を水洗して水洗物を得ること（水洗工程）；

20

（S5）上記洗浄物を乾燥して乾燥物を得ること（乾燥工程）；

（S6）上記乾燥物を焼成すること（焼成工程）；

を包含する製造方法によって製造することができる。

【0028】

より具体的には、まず、用意工程（S1）で、従来公知の方法により所望の組成のリチウム複合酸化物を作製する。また、別途ニッケル源を用意する。ニッケル源としては、例えばニッケルの硝酸塩、硫酸塩、塩化物、ケイ酸塩等の無機塩や、酢酸塩、しゅう酸塩等の有機酸塩を用いることができる。

次に、混合工程（S2）では、上記リチウム複合酸化物とニッケル源とを溶媒中で混合する。例えば、ニッケルイオンを含む水溶液中にリチウム複合酸化物を添加して、均質になるまで混合する。溶媒としては、例えば水を用いることができる。

30

次に、溶媒除去工程（S3）では、上記混合液から溶媒を除去する（溶媒を蒸発させる）。溶媒を除去する方法は特に制限されないが、例えば、混合液を加熱する方法や、市販の減圧濃縮装置（例えばロータリーエバポレータ等）を用いる方法等が挙げられる。混合液を加熱する場合は、溶媒の沸点以上の温度（例えば $200 \sim 500$ ）まで加熱するとよい。これによって、リチウム複合酸化物の表面にニッケルが付着した活物質前駆体を得る。

【0029】

次に、水洗工程（S4）では、上記活物質前駆体を水洗する。これによって、リチウム複合酸化物の表面に過剰に付着しているニッケルイオンを除去する。水洗時の条件は、水 1 L あたりの活物質前駆体の質量を $750\ \text{g}$ 以上 $1500\ \text{g}$ 以下とするとよい。水 1 L あたりの活物質前駆体の質量が $750\ \text{g}$ 未満の場合は、リチウム複合酸化物が過剰に溶解することがある。また、水 1 L あたりの活物質前駆体の質量が $1500\ \text{g}$ を超える場合は、水洗の効果が低下する傾向がある。その結果、酸化ニッケルの層が厚くなったり、正極活物質における酸化ニッケルの含有量が過剰になったりすることがあり得る。

40

【0030】

次に、乾燥工程（S5）では、上記洗浄物を乾燥する。乾燥は、例えば大気中において、 120 以上 200 以下の温度で行うとよい。乾燥温度が 120 未満の場合は、ニッケルイオンが十分に酸化しないことがある。また、乾燥温度が 200 より高い場合は、正極活物質の表面にリチウムが析出して、マイグレーションしてしまふことがあり得る

50

。乾燥時間は特に限定されないが、作業性を考慮して例えば数分から数時間程度とするとよい。

そして、焼成工程（S6）では、上記乾燥物を焼成する。焼成は、例えば大気中において、上記乾燥温度より高い温度で行うとよい。一例では、上記乾燥温度より100以上高い温度、典型的には200以上600以下、例えば300以上500以下とするとよい。また、焼成時間は特に限定されないが、例えば数分から数時間程度とするとよい。

以上のようにして、リチウム複合酸化物の表面に酸化ニッケルを備えた正極活物質を得ることができる。

【0031】

以上、一好適例として、液相法を用いた正極活物質の製造方法について詳細に説明した。この方法では、例えば、（S1）におけるリチウム複合酸化物とニッケル源との混合比率や、（S4）における水使用量等によって酸化ニッケルの含有量を制御することができる。

また、他の一好適例として、例えば固相法を採用することができる。具体的には、リチウム複合酸化物と固体状のニッケル源（例えば酸化ニッケル）とを軽く混合した後、高温で焼成する。かかる方法によっても、ここに開示される正極活物質を製造することができる。

【0032】

非水電解質二次電池

また、ここに開示される技術によれば、上述の正極活物質を含む非水電解質二次電池が提供される。かかる非水電解質二次電池は、正極と負極と非水電解質とを備えている。

【0033】

<正極>

ここに開示される非水電解質二次電池の正極は、上述の正極活物質を備えることによつて特徴づけられる。正極は、典型的には、正極集電体と当該正極集電体上に形成された正極活物質層とを備える。正極活物質層は、上述の正極活物質に加えて、その他の任意成分（例えばバインダや導電材等）を含み得る。導電材としては、カーボンブラック（典型的にはアセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック）、活性炭、黒鉛、炭素繊維等の炭素材料を好適に採用し得る。また、バインダとしては、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等のハロゲン化ビニル樹脂や、ポリエチレンオキサイド（PEO）等のポリアルキレンオキサイドを好適に採用し得る。正極集電体としては、導電性の良好な金属（例えばアルミニウム）からなる導電性部材を好適に採用し得る。

【0034】

<負極>

ここに開示される非水電解質二次電池の負極は、典型的には、負極集電体と当該負極集電体上に形成された負極活物質層とを備える。負極活物質層は、負極活物質に加えて、その他の任意成分（例えばバインダや増粘剤等）を含み得る。負極活物質としては、例えば、黒鉛（グラファイト）等の炭素材料を好適に採用し得る。バインダとしては、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等を好適に採用し得る。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）等のセルロース系材料を好適に採用し得る。負極集電体としては、導電性の良好な金属（例えば銅）からなる導電性部材を好適に採用し得る。

【0035】

<非水電解質>

ここに開示される非水電解質二次電池の非水電解質は、典型的には常温（例えば25）において液状を呈する。つまり、非水電解液である。好ましくは、使用温度域内（例えば-30～+60）において、常に液状を呈する。非水電解質としては、非水溶媒中に支持塩を含有させたものを好適に採用し得る。支持塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩等を用いることができる。なかでもLiPF₆、LiBF₄等のリチ

10

20

30

40

50

ウム塩を好適に採用し得る。非水溶媒としては、非水電解質二次電池に利用し得ることが知られている各種有機溶剤を用いることができる。好適例として、カーボネート類、エーテル類、エステル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類等が挙げられる。

なお、非水電解質には上記成分に加えて各種添加剤を適宜含ませることができる。かかる添加剤は、例えば、電池の耐久性の向上、初期充放電効率の向上、入出力特性の向上、過充電耐性の向上等の1または2以上の目的で使用され得る。添加剤の具体例として、リチウムビスオキサレートポレート(LiBOB)、リチウムジフルオロビスオキサレートホスフェート(LPFO)、ビニレンカーボネート(VC)、ビニルエチレンカーボネート(VEC)、ピフェニル(BP)、シクロヘキシルベンゼン(CHB)等が挙げられる。

10

【0036】

<非水電解質二次電池の一実施形態>

特に限定することを意図したものではないが、以下では、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池(単電池)を例に説明する。

【0037】

図2は、非水電解質二次電池100の断面構造を模式的に示す縦断面図である。この非水電解質二次電池100は、扁平に捲回された形態の電極体(捲回電極体)80と、図示しない非水電解質と、扁平な箱型形状の電池ケース50とを備える。

【0038】

電池ケース50は、上端が開放された扁平な直方体形状(角形)の電池ケース本体52と、その開口部を塞ぐ蓋体54とを備える。電池ケース50の材質としては、比較的軽量の金属(例えば、アルミニウムやアルミニウム合金)を好適に採用し得る。電池ケース50の上面(すなわち蓋体54)には、外部接続用の正極端子70および負極端子72が設けられている。蓋体54にはまた、電池ケース内部で発生したガスを電池ケース50の外部に排出するための安全弁55が備えられている。

20

【0039】

電池ケース50の内部には、扁平形状の捲回電極体80と図示しない非水電解質とが收容されている。捲回電極体80は、長尺シート状の正極(正極シート)10と長尺シート状の負極(負極シート)20を備えている。正極シート10は、長尺状の正極集電体と、その少なくとも一方の表面に長手方向に沿って帯状に形成された正極活物質層14とを備えている。負極シート20は、長尺状の負極集電体と、その少なくとも一方の表面に長手方向に沿って帯状に形成された負極活物質層24とを備えている。また、正極活物質層14と負極活物質層24との間には、両者の直接接触を防ぐ絶縁層として2枚の長尺シート状のセパレータ(セパレータシート)40が配置されている。セパレータシート40としては、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリエステル、セルロース、ポリアミド等の樹脂からなる多孔質シート、不織布等を好適に採用し得る。

30

【0040】

捲回電極体80の幅方向(捲回軸方向の一端部から他の一端部に向かう方向)の中央部には、正極活物質層14と負極活物質層24とが重なり合って密に積層された捲回コア部分が形成されている。また、捲回電極体80の幅方向の両端部では、正極シート10の正極活物質層非形成部および負極シート20の負極活物質層非形成部が、捲回コア部分から外方にはみ出ている。正極側のはみ出し部分(すなわち正極活物質層非形成部)には正極集電板が、負極側のはみ出し部分(すなわち負極活物質層非形成部)には負極集電板が付設されている。そして、正極集電板および負極集電板は、それぞれ、上述の正極端子70および負極端子72と電氣的に接続されている。

40

【0041】

このような構成の非水電解質二次電池100は、例えば、大まかに、(S10)組立体の構築工程；(S20)コンディショニング工程；(S30)高温エージング工程；を包含する製造方法によって製造することができる。

具体的には、まず、正極シート10および負極シート20を、セパレータシート40を

50

介して積層し、扁平形状に捲回する。これによって捲回電極体 80 を作製する。次に、この捲回電極体 80 と、非水電解質とを電池ケース 50 の内部に収容する。これによって組立体を構築する (S10)。

次に、上記構築した組立体の正極 10 (正極端子 70) と負極 20 (負極端子 72) の間に外部電源を接続する。そして、正負極間の電圧が所定の値 (例えば 3 V 以上、好ましくは 3.5 V 以上) になるまで充電を行う (S20)。

次に、上記充電状態の組立体を高温環境下で一定時間保持する。組立体を保持する温度は、通常 40 以上、例えば 50 以上、好ましくは 60 以上に制御する。また、保持時間は通常 1 ~ 4 8 時間程度、例えば 1 ~ 5 時間程度に制御する。これにより、正負極活物質の表面に良質な皮膜 (例えば緻密性が高く低抵抗な皮膜) を形成することができる (S30)。なお、本発明者らの検討によれば、(S30) 高温エージング工程を行わない場合には、本発明の効果が低下したり、得られ難くなったりすることがあり得る。このため、製造方法に (S30) を包含することが好ましい。

【0042】

< 非水電解質二次電池の用途 >

ここに開示される非水電解質二次電池は各種用途に利用可能であるが、通常使用時の高い電池特性 (例えば高い入出力特性) と過充電時の耐性とを、従来よりも高いレベルで両立することができる。したがって、かかる特徴を活かして、例えば、プラグインハイブリッド自動車、ハイブリッド自動車、電気自動車等の車両に搭載される車両駆動用の高出力電源として好ましく用いることができる。

【0043】

以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかる具体例に限定することを意図したものではない。

【0044】

1. リチウム複合酸化物のタングステンの添加量に関する検討

まず、例 1 ~ 4 及び参考例 1 の正極活物質として、表 1 に示すようにリチウム複合酸化物中のタングステン (W) の含有量のみが異なる正極活物質を作製した。

具体的には、まず、Ni 源としての硫酸ニッケル (NiSO_4) と、Co 源としての硫酸コバルト (CoSO_4) と、Mn 源としての硫酸マンガン (MnSO_4) とを水に溶解させて、表 1 に示すモル比で Ni と Co と Mn とを含む水溶液 A を調製した。また、別途、W 源としてのパラタングステン酸アンモニウム ($5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3$) を水に溶解させて、W を含む水溶液 B を調製した。次に、上記調製した水溶液 A と水溶液 B とを表 1 に示すモル比になるようアルカリ性条件下で混合し、Ni, Co, Mn および W を含む複合水酸化物 (前駆体水酸化物) を得た。次に、上記前駆体水酸化物と、リチウム源としての炭酸リチウム Li_2CO_3 とを表 1 に示すモル比になるよう混合し、この混合物を大気雰囲気中で焼成した。かかる焼成物を冷却し、解砕・篩い分けを行って、表 1 に示す組成のリチウム複合酸化物を得た。

次に、上記得られたリチウム複合酸化物と、硝酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) の水溶液とを混合した。次に、上記混合液を 400 で加熱して、混合液中から溶媒を除去した。これにより、活物質前駆体を得た。

次に、かかる活物質前駆体を洗浄 (水洗) した。このとき、水 1 L あたりの活物質前駆体の質量は 0.8 kg とした。

次に、上記得られた洗浄物を大気中 150 で乾燥した後、大気中 400 で 5 時間焼成した。

これにより、リチウム複合酸化物の表面に酸化ニッケルを備えた正極活物質 (例 1 ~ 4 及び参考例 1、平均粒径 5 ~ 9 μm) を作製した。

【0045】

また、参考例 2 ~ 4 として、W を含む水溶液 B を使用しなかったこと、および / または、リチウム複合酸化物の表面に酸化ニッケルを付着させなかったこと以外は、上記と同様にして正極活物質 (参考例 2 ~ 4) を作製した。

【0046】

次に、上記作製した正極活物質と、導電材としてのアセチレンブラックと、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)とを、これら材料の質量比が90:8:2となるように秤量し、N-メチルピロリドンと混合して、正極スラリーを調製した。このスラリーを平均厚み15 μ mの長尺状のアルミニウム箔(正極集電体)の両面に帯状に塗布して、乾燥後にプレスすることによって、正極集電体上に正極活物質層を有する正極シート(総厚み:120 μ m)を作製した。

次に、負極活物質としての黒鉛と、バインダとしてのスチレンブタジエンゴム(SBR)と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース(CMC)とを、これら材料の質量比が98:1:1となるよう秤量し、イオン交換水と混合して、負極スラリーを調製した。このスラリーを平均厚み10 μ mの長尺状の銅箔(負極集電体)の両面に帯状に塗布し、乾燥後にプレスすることによって、負極集電体上に負極活物質層を有する負極シート(総厚み:130 μ m)を作製した。

【0047】

上記作製した正極シートと負極シートとをセパレータシートを介して積層し、扁平形状に捲回して、捲回電極体を作製した。なお、セパレータシートとしては、ポリエチレン(PE)/ポリプロピレン(PP)/ポリエチレン(PE)からなる三層構造の多孔質フィルム(総厚み24 μ m)を用いた。

次に、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とを3:3:4の体積比で含む混合溶媒中に、支持塩としてのLiPF₆を1mol/Lの濃度となるように溶解し、非水電解液を調製した。

次に、上記捲回電極体と非水電解液とを扁平形状の電池ケースに収容した後、封止して、組立体を作製した。この組立体を、電池電圧が3.8Vとなるまで0.2Cのレートで定電流(CC)充電し、コンディショニングを施した。そして、充電状態の組立体を65の温度環境下で3時間以上放置し、エージングを施した。このようにして、非水電解質二次電池(例1~4および参考例1~4、電池設計容量:25Ah)を構築した。

【0048】

初期特性の測定

・初期容量(電池容量)

上記構築した非水電解質二次電池に対して、25の温度環境下で、以下の充放電操作を行い、電池容量(ここではCCCV放電容量)が概ね25Ahであることを確認した。

(1)電池電圧が4.1Vとなるまで0.2CのレートでCC充電する。

(2)電池電圧が3.0Vとなるまで0.2CのレートでCC放電した後、電流が0.01Cのレートになるまで定電圧(CV)放電する。

・初期抵抗

25の温度環境下において、上記電池をSOC(State of Charge)60%の状態およびSOC20%の状態に調整し、それぞれ10Cのレートで10秒間のCC放電を行い、このときの電圧降下量を電流値で割ってIV抵抗を求めた。この算術平均値を初期抵抗とした。結果を表1の該当欄に示す。

【0049】

サイクル特性

25の温度環境下において、2Cのレートで3.0Vから4.1Vまで500サイクルの充放電を繰り返した後、電池をSOC60%の状態に調整し、初期抵抗と同様にIV抵抗を求めた。そして、SOC60%の状態における初期抵抗と500サイクル後のIV抵抗から、次の式:(500サイクル後のIV抵抗/初期抵抗) \times 100(%);によって抵抗増加率(%)を算出した。結果を表1の該当欄に示す。

【0050】

過充電耐性

-10の温度環境下で、電池の最高到達電圧が10Vとなるまで40AでCC充電した。そして、電池温度の上昇等の不具合が生じないかを確認した。結果を表1の該当欄に

10

20

30

40

50

示す。表1において、「」は上記不具合が確認されなかったことを、「×」は上記不具合が確認されたことを示している。

【0051】

【表1】

表1 正極活物質の構成と電池特性の評価結果①

	正極活物質				電池特性		
	リチウム複合酸化物		酸化ニッケルの層		初期抵抗 (mΩ)	サイクル特性 抵抗増加率 (%)	過充電 耐性
	W量 (mol%)	組成式	NiO (質量部)	厚み (nm)			
例1	0.05	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{W}_{0.0005}\text{O}_2$	0.5	3	53	1.1	○
例2	0.1	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{W}_{0.001}\text{O}_2$			51	1.1	○
例3	1	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$			52	1.1	○
例4	2	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{W}_{0.02}\text{O}_2$			52	1.1	○
参考例1	5	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{W}_{0.05}\text{O}_2$			51	1.2	×
参考例2	0	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	—	—	62	2.1	○
参考例3	1	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$	—	—	49	1.3	×
参考例4	0	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	1	5	58	1.8	○

10

【0052】

表1に示すように、参考例2, 4は、初期抵抗および500サイクル後の抵抗増加率が相対的に高かった。また、参考例1, 3は、初期抵抗および500サイクル後の抵抗増加率は低かったものの、過充電耐性が問題であった。

これらの参考例に対して、例1~4は、初期抵抗および500サイクル後の抵抗増加率が低く、且つ、過充電耐性も良好であった。初期抵抗が低かった理由として、本発明者らは、WがNi, C, Mnの層状構造の遷移金属サイトに入ることを考えている。つまり、六価のタングステン原子が二価の酸素原子を強く引き付けることにより、層間距離を広げる効果がある。その結果、Liイオンの挿入・脱離がスムーズになり、抵抗が低減されたものと考えている。また、過充電耐性が良好だった理由として、タングステンを含むリチウム複合酸化物の表面に適度な酸化ニッケルを付着させることで、正極活物質と非水電解質の反応性を低下させることができたものと考えている。つまり、ここに開示される技術によれば、低抵抗と過充電耐性の向上とを両立することができる。

20

30

【0053】

2. 酸化ニッケルの層に関する検討

ここではリチウム複合酸化物のタングステンの含有量を一定として、酸化ニッケルの層における酸化ニッケルの好適な付着量を検討した。具体的には、酸化ニッケルの含有量がリチウム複合酸化物100質量部に対して表2に示す割合になるように、上記硝酸ニッケルの添加量および/または上記水洗時の水の量を調整したこと以外は上記例2と同様にして、例5~8, 参考例5に係る非水電解質二次電池を構築した。また、タングステンの含有量を0.1mol%としたこと以外は上記参考例3と同様にして参考例6に係る非水電解質二次電池を構築した。そして、構築した電池の電池特性を評価した。結果を表2に示す。

【0054】

40

【表 2】

表2 正極活物質の構成と電池特性の評価結果②

	正極活物質				電池特性		
	リチウム複合酸化物		酸化ニッケルの層		初期抵抗 (mΩ)	サイクル特性 抵抗増加率 (%)	過充電 耐性
	W量 (mol%)	組成式	NiO (質量部)	厚み (nm)			
例5	0.1	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{W}_{0.001}\text{O}_2$	0.01	1	51	1.1	○
例6			0.1	3	52	1.1	○
(例2)			0.5	4	51	1.1	○
例7			1	5	54	1.1	○
例8			2	10	55	1.2	○
参考例5			5	24	62	1.8	○
参考例6			—	—	49	1.3	×

10

【 0 0 5 5 】

表 2 に示すように、参考例 5 は、初期抵抗および 5 0 0 サイクル後の抵抗増加率が相対的に高かった。また、参考例 6 は、初期抵抗および 5 0 0 サイクル後の抵抗増加率は低かったものの、過充電耐性が問題であった。

20

これらの参考例に対して、酸化ニッケルの添加量をリチウム複合酸化物 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 1 ~ 2 質量部とした（換言すれば、酸化ニッケルの層の厚みを 1 ~ 1 0 nm とした）例 5 ~ 8 では、初期抵抗および 5 0 0 サイクル後の抵抗増加率が低く、且つ、過充電耐性も良好であった。

【 0 0 5 6 】

3 . リチウム複合酸化物の添加元素種に関する検討

ここでは酸化ニッケルの層における酸化ニッケルの付着量を一定として、リチウム複合酸化物の好適な添加元素種を検討した。具体的には、上記 W 源にかえて、それぞれ Zr 源、Mo 源、Nb 源および Ta 源を用いたこと以外は上記例 6 と同様にして、参考例 7 ~ 1 0 に係る非水電解質二次電池を構築した。そして、構築した電池の電池特性を評価した。

30

【 0 0 5 7 】

【表 3】

表3 正極活物質の構成と電池特性の評価結果③

	正極活物質				電池特性		
	リチウム複合酸化物		酸化ニッケルの層		初期抵抗 (mΩ)	サイクル特性 抵抗増加率 (%)	過充電 耐性
	添加 元素	組成式	NiO (質量部)	厚み (nm)			
(例6)	W	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{W}_{0.001}\text{O}_2$	0.1	3	52	1.1	○
参考例7	Zr	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Zr}_{0.001}\text{O}_2$			59	1.1	○
参考例8	Mo	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Mo}_{0.001}\text{O}_2$			60	1.4	○
参考例9	Nb	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Nb}_{0.001}\text{O}_2$			58	1.3	×
参考例10	Ta	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ta}_{0.001}\text{O}_2$			62	1.2	×

40

【 0 0 5 8 】

表 3 に示すように、参考例 7 ~ 1 0 はいずれも例 6 に比べて相対的に初期抵抗が高かった。さらに、参考例 9 , 1 0 では、相対的に 5 0 0 サイクル後の抵抗増加率も高く、且つ、過充電耐性も低かった。換言すれば、リチウム複合酸化物の添加元素種として、W にか

50

えて、例えば、Zr, Mo, Nb, Taを用いた場合には、本発明の効果が発揮されない。この理由として、本発明者らは、上記添加元素と酸素原子との結合力が影響して、リチウム複合酸化物の構造安定性が低下したと考えている。

【0059】

上記1.~3.の検討結果から、以下の条件：

(1) リチウム複合酸化物を構成するリチウム以外の金属元素を100mol%としたときに、上記タングステンの割合が0.05mol%以上2mol%以下であること；

(2) リチウム複合酸化物を100質量部としたときに、酸化ニッケルの含有量が0.01質量部以上2質量部以下であること；

を満たす正極活物質を選択的に用いることで、入出力特性と過充電耐性とを高度に両立することができる。

10

【0060】

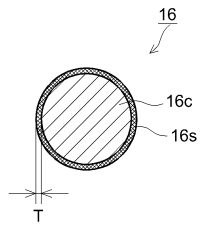
以上、本発明を詳細に説明したが、上記実施形態および実施例は例示にすぎず、ここに開示される発明には上述の具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

【符号の説明】

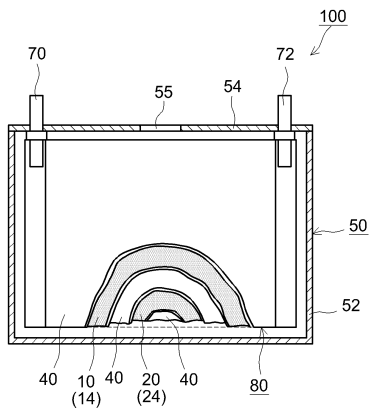
【0061】

10	正極シート（正極）	
14	正極活物質層	
16	正極活物質	
16c	リチウム複合酸化物（リチウム複合酸化物粒子）	20
16s	酸化ニッケルの層	
20	負極シート（負極）	
24	負極活物質層	
40	セパレータシート（セパレータ）	
50	電池ケース	
52	電池ケース本体	
54	蓋体	
55	安全弁	
70	正極端子	
72	負極端子	30
80	捲回電極体	
100	非水電解質二次電池	

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

審査官 結城 佐織

- (56)参考文献 特開2009-123465(JP,A)
特開2013-137947(JP,A)
特開2000-100433(JP,A)
特開2012-238581(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62