

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-199591

(P2017-199591A)

(43) 公開日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/525	4 G O 4 8
H O 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M 4/505	5 H O 5 0
C O 1 G 53/00 (2006.01)	C O 1 G 53/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2016-90194 (P2016-90194)</p> <p>(22) 出願日 平成28年4月28日 (2016. 4. 28)</p> <p>特許法第30条第2項適用申請有り 平成27年11月12日に第56回電池討論会にて発表 平成27年11月11日発行の第56回電池討論会講演要旨集の第216頁に公開</p>	<p>(71) 出願人 516054106 B A S F 戸田バッテリーマテリアルズ合同会社 東京都港区港南二丁目16番4号品川グラ ンドセントラルタワー6階</p> <p>(74) 代理人 100121728 弁理士 井関 勝守</p> <p>(74) 代理人 100165803 弁理士 金子 修平</p> <p>(72) 発明者 正木 竜太 山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号 B A S F 戸田バッテリーマテリアルズ合同 会社</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用の正極活物質粒子及びその製造方法、並びにそれを用いた非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】繰り返しの充放電（サイクル特性）に対してより劣化の少ない安定な充放電を行うことができる正極活物質粒子を得る。

【解決手段】正極活物質粒子は、一般式が、 $Li_a(Ni_xCo_yAl_zMn_{1-x-y-z}M_b)O_2$ （ $1.0 > a > 1.15$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ 、 $0 < z < 0.05$ 、 $0 < b < 0.05$ 、MはMg、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce、Zr、La、Mo、Sc、Nb又はW）で表され、該正極活物質粒子を正極に用いて、負極をLiとしてコインセルを組んだ時、正極活物質粒子のXRD回折によるWilliamson-Hallプロットから得られた結晶面に関わる傾きをaとし、4.3Vの初期充電における正極活物質粒子についての前記傾きをbとしたときに、 $(b - a) / a$ で算出される変化量が10.5以下である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

層状岩塩構造を有し、一般式が、 $Li_a(Ni_xCo_yAl_zMn_{1-x-y-z}M_b)O_2$ ($1.0 < a < 1.15$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ 、 $0 < z < 0.05$ 、 $0 < b < 0.05$ 、MはMg、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce、Zr、La、Mo、Sc、Nb又はW)で表されるリチウム遷移金属層状酸化物からなる正極活物質粒子であって、

該正極活物質粒子を正極に用いて、負極をLiとして2032サイズのコインセルを組んで、充電前の前記正極活物質粒子におけるXRD回折により得られた結晶面に関するWilliamson-Hallプロットの傾きをaとし、4.3V初期充電を行った後の前記傾きをbとしたときに、 $(b - a) / a$ で算出される変化量が10.5以下である非水電解質二次電池用の正極活物質粒子。

10

【請求項2】

請求項1に記載の正極活物質粒子を用いた非水電解質二次電池

【請求項3】

請求項1に記載の正極活物質粒子を製造する方法であって、

Ni化合物とCo化合物と、任意にAl化合物及びMn化合物の少なくとも一方とを同時に共沈させることによりNiとCoと、任意にAl及びMnの少なくとも一方とを主成分とする複合化合物前駆体を得るステップと、

前記前駆体にリチウム化合物を $Li / (Ni + Co + Al + Mn)$ のモル比率が1.00以上1.15以下の範囲となるように混合して混合物を得るステップと、

20

前記混合物を酸化性雰囲気において700以上950以下で焼成するステップとを備えていることを特徴とする正極活物質粒子の製造方法。

【請求項4】

前記前駆体を得るステップにおいて、Mg、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce、Zr、La、Mo、Sc、Nb及びWのうちの複数、若しくはいずれかの金属成分を含む化合物を、前記Ni化合物とCo化合物と、任意にAl化合物及びMn化合物の少なくとも一方と共に共沈反応させて複合化合物前駆体を得る請求項3に記載の正極活物質粒子の製造方法。

【請求項5】

前記混合物を得るステップにおいて、前記前駆体に前記リチウム化合物と共にMg、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce、Zr、La、Mo、Sc、Nb及びWのうちの複数、若しくはいずれかの金属成分を含む化合物と一緒に混合することを特徴とする請求項3に記載の正極活物質粒子の製造方法。

30

【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用の正極活物質粒子及びその製造方法、並びにそれを用いた非水電解質二次電池に関し、特に、繰り返しの充放電に対して、劣化が少ない安定な充放電を行うことができる正極活物質粒子及びその製造方法、並びにそれを用いた非水電解質二次電池に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、AV機器やパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高くなっている。また、近年地球環境への配慮から、電気自動車、ハイブリッド自動車の開発及び実用化がなされ、大型電源の用途のために耐久特性の優れたリチウムイオン二次電池への要求が高くなっている。このような状況下において、繰り返しの充放電寿命及び出力特性に優れたリチウムイオン二次電池が注目されている。

【0003】

50

このような要求を満たすために、通常、充放電中のLiイオンの挿入脱離に伴う、電極活物質と電解液の界面反応を制御する手段が採られている。その一例が活物質の各種表面処理であり、その効果は実証されている。

【0004】

また、活物質の出力や耐久性を向上させる目的で、活物質の結晶子を微細化し、且つ、それらの凝集体を挙動単位とした二次粒子状の粒子設計が主流となり、それによる効果も実証されている。しかしながら、このような二次粒子を挙動単位とする活物質に特有な問題として、充放電中の凝集形態の崩壊、すなわち粒界を起点とした挙動粒子の割れを挙げることができる。このような割れは導電パスの減少や電極密度の低下を招き、ひいては電池特性の急激な低下を招くものである。したがって、より一層の性能向上のためには、このような結晶界面の剥離等により、徐々にその特性が損なわれるという問題を解決する必要がある。

10

【0005】

このような問題を解決するために、二次粒子を挙動単位とする粒子において、元素のドーピングや、挙動単位の内部に形成される結晶粒界の組成制御に着目し報告されている。

【0006】

例えば、Niを有する層状酸化物正極活物質の例としては、粒界にTiを存在させるもの(特許文献1)、粒界にNbを存在させるもの(特許文献2)、Ti、Zr、Hf、Si、Ge、Snの少なくとも一種の元素を含む化合物をドーピングさせるもの(特許文献3)などが挙げられる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2012-28163号公報

【特許文献2】特許第5505565号

【特許文献3】特開2007-317576号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、前記特許文献1~3は、電池寿命の改善を目的として、粒界の割れを抑制することを開示するものではなく、また、たとえ該特許文献1~3に記載の方法を用いてもこれらの方法のみでは、正極活物質の性能を十分に向上することができず、繰り返しの充放電に対して、劣化が少ない安定な充放電を十分に行うことができる正極を得ることは困難である。

30

本発明は、前記の問題に鑑みてなされたものであり、その目的は、上記のような粒界の割れやその成長を抑制できるようにして、繰り返しの充放電に対してより劣化の少ない安定な充放電を行うことができる正極活物質粒子を得て、電池の長寿命化を可能とすることにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記の目的を達成するために、本発明者らは、鋭意研究した結果、正極活物質粒子を用いて組んだ電池において、正極活物質粒子の結晶面に関するWilliamson-Hallプロットの傾きが4.3V初期充電前後で変化が小さいほど、サイクル試験を行った際に粒子割れが起こり難いことを見出して本発明に至った。

40

【0010】

具体的に、本発明に係る正極活物質粒子は、層状岩塩構造を有し、一般式が、 $Li_a(Ni_xCo_yAl_zMn_{1-x-y-z}M_b)O_2$ (1.0 a 1.15、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ 、 $0 < z < 0.05$ 、 $0 < b < 0.05$ 、MはMg、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce、Zr、La、Mo、Sc、Nb又はW)で表されるリチウム遷移金属層状酸化物からなる正極活物質粒子であって、該正極活物質粒子を正極

50

に用いて、負極をLiとして2032サイズのコインセルを組んで、初期充電前の前記正極活物質粒子におけるXRD回折により得られた結晶面に関するWilliamson-Hallプロットの傾きをaとし、4.3Vまで初期充電をした後の前記傾きをbとしたときに、 $(b - a) / a$ で算出される変化量が10.5以下であることを特徴とする。

【0011】

本発明に係る正極活物質粒子によると、該粒子のWilliamson-Hallプロットの傾きが4.3Vまでの初期充電前後でその変化量が10.5以下と小さいため、上述のとおり、正極活物質粒子において粒子割れが起こり難く、そのため繰り返しの充放電に対してより劣化の少ない安定な充放電を行うことができる。その結果、電池の長寿命化を可能にする。

10

【0012】

本発明に係る非水電解質二次電池は、上記正極活物質粒子を用いていることを特徴とする。

【0013】

本発明に係る非水電解質二次電池によると、上記本発明に係る正極活物質粒子を用いているため、サイクル試験に対してより劣化の少なく安定であり、電池の長寿命化を可能にする。

【0014】

本発明に係る正極活物質粒子の製造方法は、上記正極活物質粒子を製造する方法であって、Ni化合物とCo化合物と、任意にAl化合物及びMn化合物の少なくとも一方とM元素を同時に共沈させることによりNiとCoと、任意にAl及びMnの少なくとも一方とを主成分とする複合化合物前駆体を得るステップと、前駆体にリチウム化合物をLi/(Ni + Co + Al + Mn + M)のモル比率が1.00以上1.15以下の範囲となるように混合して混合物を得るステップと、混合物を酸化性雰囲気において700以上950以下で焼成するステップとを備えていることを特徴とする。

20

【0015】

本発明に係る正極活物質粒子の製造方法によると、上述のような、4.3Vまでの初期充電前後のWilliamson-Hallプロットの傾きの変化量が10.5以下である正極活物質粒子を得ることができる。すなわち、繰り返しの充放電に対してより劣化の少ない安定な充放電を行うことができる。その結果、電池の長寿命化を可能にする正極活物質粒子を得ることができる。

30

【0016】

本発明に係る正極活物質粒子の製造方法は、前駆体を得るステップにおいて、Mg、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce、Zr、La、Mo、Sc、Nb及びWのうちの複数、若しくはいずれかの金属成分を含む化合物を、前記Ni化合物とCo化合物と、任意にAl化合物及びMn化合物の少なくとも一方と共に、共沈反応させて複合化合物前駆体を得てもよい。

【0017】

また、この代わりに、混合物を得るステップにおいて、前記前駆体に前記リチウム化合物と共にMg、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce、Zr、La、Mo、Sc、Nb及びWのうちの複数、若しくはいずれかの金属成分を含む化合物を混合してもよい。

40

【0018】

これらの方法を用いることにより、サイクル特性による粒界の割れを抑制でき、結果、繰り返しの充放電に対して劣化が少なく、より安定な充放電が可能な正極活物質粒子を得ることができる。

【発明の効果】

【0019】

本発明に係る正極活物質粒子及びその製造方法によると、その粒子における粒界の割れやその成長を抑制できるため、繰り返しの充放電に対して劣化が少ない安定な充放電を行うことを可能とする正極活物質粒子を得ることができる。また、本発明に係る非水電解質

50

二次電池によると、上記本発明に係る正極活物質粒子を用いているため、長寿命化を可能とする。

【0020】

更に、本発明にあるWilliamson-Hallプロットの変化量を見ることにより、サイクル試験を行わずとも、サイクル特性の優劣を見定めることができ、測定方法としても有用である。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の実施例1及び比較例1の正極活物質粒子のWilliamson-Hallプロットである。

10

【図2】本発明の実施例1及び比較例1の正極活物質粒子のサイクル試験終了後の断面SEM像である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明を実施するための形態を説明する。以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、本発明、その適用方法或いはその用途を制限することを意図するものではない。

【0023】

まず、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池用の正極活物質粒子について説明する。

20

【0024】

本実施形態に係る正極活物質粒子は、 $Li_a(Ni_xCo_yAl_zMn_{1-x-y-z}M_b)O_2$ ($1.0 < a < 1.15$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ 、 $0 < z < 0.05$ 、 $0 < b < 0.05$ 、MはMg、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce、Zr、La、Mo、Sc、Nb又はW)で表されるリチウム遷移金属層状酸化物からなる。

【0025】

本実施形態に係る正極活物質粒子のより好ましい組成は、 $Li_a(Ni_xCo_yAl_zMn_{1-x-y-z}M_b)O_2$ において、aの範囲は $1.00 < a < 1.10$ であり、xの範囲が $0.05 < x < 0.5$ 、yの範囲が $0.1 < y < 0.4$ である。

【0026】

上記リチウム遷移金属層状酸化物は、例えば $LiMn_2O_4$ スピネル酸化物のような全率固溶体とは異なり、Liの固溶領域が極めて小さい。このため、当該層状酸化物の合成直後の結晶中におけるLiと遷移元素との比(Li/Me)は1.0から大きく外れることはない。また、本実施形態において、正極活物質粒子は、例えば結晶子サイズが $100\text{nm} \sim 600\text{nm}$ であり、一次粒子の集合体である凝集二次粒子によって形成されるため、粒子内には結晶粒界が存在する。

30

【0027】

本実施形態に係る正極活物質粒子は、上述のとおり、Mg、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce、Zr、La、Mo、Sc、Nb及びWの異種金属を含有することが好ましいが、その含有形態は結晶格子における主要元素と置換して存在していてもよく、また、二次粒子の粒界に存在していてもよい。

40

【0028】

また、本実施形態に係る正極活物質粒子は、該正極活物質粒子を正極に用いて、負極をLiとして2032サイズのコインセルを組んで、25℃の恒温槽内において、カットオフ電圧を4.3Vとしたときの初期充電を充電レート0.1C(CC-CV)の条件で充電をした。該充電前の正極活物質粒子粉末の電極のXRD回折によるWilliamson-Hallプロットの傾きをaとし、4.3Vまで充電を行った後に、該正極活物質粒子粉末を用いた電池を分解して、DMCで洗浄した電極のXRD回折におけるWilliamson-Hallプロットの傾きをbとしたときに、 $(b - a) / a$ で算出される変化量が10.5以下である。Williamson-Hallプロットとは、粒子に対す

50

るXRD回折において、各ピークにおける半値幅とピークが見られる2θについて横軸にsinθ、縦軸にcosθとしたグラフにプロットし、得られた直線の傾きが結晶歪みを表し、切片が結晶子サイズを表す手法をいう。特に本発明では、例えば(101)面、(102)面、(104)面、(105)面、(107)面等についてプロットし、それらの点について、最小二乗法を用いて、近似直線を導出し、該直線の傾きを算出する。

【0029】

本発明者らは、Williamson-Hallプロットにより得られる結晶歪みを示す上記傾き値(以下WH値という)が正極活物質粒子の特性悪化の指標となることを見出した。具体的に、正極活物質粒子を用いた電池に対して4.3V初期充電前後でのWH値の変化量が大きくなり、その大きさが大きいほど、サイクル試験を行った際に正極活物質粒子における凝集粒子内の粒界に割れができ、その結果サイクル特性が悪化することを見出した(図2)。そのためWH値の変化量が顕著に大きくならない正極活物質粒子を得ることは、高サイクル特性である正極活物質粒子得ることと同義となる。特に本実施形態に係る正極活物質粒子において、初期のWH値(a)と4.3Vの初期充電後のWH値(b)の変化量(b-a)/aは10.5以下であり、好ましくは10.0以下である。

10

【0030】

また、本実施形態に係る正極活物質粒子の平均二次粒子径は3.0μm~20μmが好ましい。上限値が20μmを超える場合、充放電に伴うLiの拡散が阻害され電池の入出力低下の要因となる。下限値は3.0μmが好ましい。これを下回る場合、活物質と電解液界面が増加し、好ましくない副反応の増加につながる。より好ましい平均二次粒子径は4.0μm~19μmである。

20

【0031】

次に、本発明の一実施形態に係る正極活物質粒子の製造方法について述べる。

【0032】

まず、最適なpH値に調整した水溶液にコバルト、ニッケル、マンガンの混合硫酸水溶液を、連続的に供給することで湿式共沈反応させて、前駆体としての球状のニッケル・コバルト・マンガン系複合化合物粒子を得る。このニッケル・コバルト・マンガン系複合化合物粒子は複合化合物であることが好ましい。次いで、この前駆体とリチウム化合物とを、モル比でLi/(Ni+Co+Mn)を所定の範囲、例えば1.00~1.15程度とした混合物を得、これを酸化性雰囲気下で600~950にて焼成する。尚、この焼成後の冷却途中、もしくは一旦冷却した後に酸化性雰囲気下で500~750にてアニールを行うことが好ましい。このアニールを行うことで結晶構造の歪みを小さくすることができる。

30

【0033】

本実施形態に用いるリチウム化合物としては特に限定されることなく各種のリチウム塩を用いることができるが、例えば、水酸化リチウム・一水和物、硝酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム、臭化リチウム、塩化リチウム、クエン酸リチウム、フッ化リチウム、ヨウ化リチウム、乳酸リチウム、シュウ酸リチウム、リン酸リチウム、ピルビン酸リチウム、硫酸リチウム、及び酸化リチウムなどが挙げられる。

40

【0034】

本実施形態では、Mg、P、Ca、Ti、Y、Sn、Bi、Ce、Zr、La、Mo、Sc、W等の異種金属を添加してもよく、その添加時期については上記湿式共沈反応時であってもよく、又はその後の乾式混合によって添加してもよく、特に制限されない。

【0035】

得られた該複合化合物粒子は、結晶子サイズが100nm~600nm、平均二次粒子径が3μm~20μm、BET法による比表面積が0.15m²/g~1.0m²/gとなるように調製されることが好ましく、場合によっては粉碎等の処理を行っても構わない。

【0036】

50

本実施形態において、前駆体とLi化合物との混合物におけるLi/(Ni+Co+Mn)比は、モル比で1.00~1.15である。Li/(Ni+Co+Mn)比が1.00よりも小さい場合、結晶構造のLiサイトにNiが混入し、単一結晶相が得られず、電池性能の低下要因になる。Li/(Ni+Co+Mn)比が1.15よりも大きい場合には、量論組成よりも過剰分のLiが抵抗成分の要因となり電池性能の低下を引き起こす。より好ましいLi/(Ni+Co+Mn)比はモル比で1.02~1.12であり、更により好ましくは1.02~1.08である。

【0037】

混合物を焼成する際の雰囲気は酸化性雰囲気であり、好ましい酸素含有量は20vol%以上である。酸素含有量が前記範囲を下回る場合、Liイオンが遷移金属サイトに混入し、電池性能の低下につながる。酸素含有率の上限は特に制限されない。

10

【0038】

焼成温度は700~950が好ましい。焼成温度が700を下回る場合、元素の拡散エネルギーが不足するため、目的とする熱平衡状態の結晶構造に到達することが出来ず、単層を得ることが出来ない。また、焼成温度が950を上回る場合、遷移金属の還元による結晶の酸素欠損が生じ、目的とする結晶構造の単層を得ることが出来ない。

【0039】

焼成後にアニール処理する際には500~750の温度範囲が好ましく、雰囲気は酸化性雰囲気が好ましい。アニール温度が500未満の場合には、元素の拡散エネルギーが不足するため、粒界の余剰リチウムを結晶内に拡散することが出来ないため、目的とする組成変動を低減できない。アニール温度が750を超える場合には、酸素の活性が不足し、不純物相である遷移金属の岩塩構造酸化物が生成する。より好ましいアニール温度は550~730、更により好ましくは580~700である。アニールを行うことで、該正極活物質粒子の結晶構造の歪みを小さくすることができる。

20

【0040】

なお、以上では、z=0の場合、すなわちAlが含まれていない場合について説明したが、当然にAlやM元素を追加して複合酸化物を製造しても構わない。その場合、AlやM元素もNi、Co及びMnと同時に共沈させることが出来る。

【0041】

上記本実施形態の製造方法によると、Ni化合物とCo化合物と、任意にAl化合物及びMn化合物の少なくとも一方とM元素とを同時に共沈させて、所定の原料組成比の前駆体を得た後に、所定の原料組成比を有するLiを含む混合物を所定の条件で焼成、熱処理することによって、電池に用いた場合に該電池の上記4.3Vまでの初期充電前後のWH値の変化量が10.5以下の正極活物質粒子を得ることができる。

30

若しくは、Ni化合物とCo化合物と、任意にAl化合物及びMn化合物の少なくとも一方を同時に共沈させて、所定の原料組成比の前駆体を得た後に、所定の原料組成比を有するLiとM元素を含む混合物を所定の条件で焼成、熱処理することによって、電池に用いた場合に該電池の上記初期充電前後のWH値の変化量が10.5以下の正極活物質粒子を得ることができる。

【0042】

次に、本発明の一実施形態に係る非水電解質二次電池について述べる。

40

【0043】

本発明に係る非水電解質二次電池は、前記正極合剤を含む正極、負極及び電解質から構成される。

【0044】

本発明における正極合剤としては、特に限定されるものではないが、たとえば活物質：導電剤：バインダーの比率が90：6：4で混練することで得られる。

【0045】

負極活物質としては、リチウム金属、リチウム/アルミニウム合金、リチウム/スズ合金、ケイ素、ケイ素/カーボン複合体、グラファイト等を用いることができる。

50

【0046】

また、電解液の溶媒としては、炭酸エチレン（EC）と炭酸ジエチル（DEC）の組み合わせ以外に、炭酸プロピレン（PC）、炭酸ジメチル（DMC）等を基本構造としたカーボネート類や、ジメトキシエタン（DME）等のエーテル類の少なくとも1種類を含む有機溶媒を用いることができる。

【0047】

さらに、電解質としては、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）以外に、過塩素酸リチウム（LiClO₄）、四フッ化ホウ酸リチウム（LiBF₄）等のリチウム塩の少なくとも1種類を上記溶媒に溶解して用いることができる。

【0048】

<作用>

本発明において重要なことは、本発明に係る正極活物質を用いた非水電解質二次電池は、低温から高温までのサイクル特性において、容量劣化が少ない安定な充放電を行うことができるという点である。

【0049】

本発明においては、凝集二次粒子を挙動単位とするリチウム遷移金属酸化物である正極活物質粒子は、繰り返し充放電において、該粒子の結晶歪みが小さいことを特徴とする。具体的に本発明の正極活物質粒子では、4.3Vまで初期充電を行った後のWH値と充電前のWH値との変化量が小さく、すなわち結晶歪みの発生を抑制できることが分かる。その結果、粒界での割れが抑制され、サイクル特性による電池容量劣化の低減ができること

や、凝集粒子内での粒界の割れが小さくなることにより、電子電導パスやイオン電導パスが十分に機能し、電池特性の劣化を抑制できることがサイクル特性試験を行う前に判定することも出来る。

このように、本発明にかかる正極活物質粒子は、充電前後でのWH法による変化量が小さく、凝集粒子内に割れが少ないため、高安定性を有し、高サイクル特性である電池材料とすることができる。

【実施例】

【0050】

本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。まず、本実施例における正極活物質粒子に対する各種測定方法について述べる。

【0051】

正極活物質粒子の組成は、1.0gの試料を25mlの20%塩酸溶液中で加熱溶解させ、冷却後100mlメスフラスコに移し、純水を入れ調整液を作製し、測定にはICAP [Optima 8300 (株)パーキンエルマー製]を用いて各元素を定量して決定した。

【0052】

Williamson-Hallプロットによる傾きを算出するための手法は、上記した電極作製方法により作製された電極の使用と、後述するサイクル特性試験が終了したコインセル内の電極をX線回折装置 [SmartLab (株)リガク製]にて、2θが10°~120°の範囲を、0.02°刻みで1.2°/minステップスキャンで行った。

【0053】

本発明に係る正極合剤の繰り返し充放電特性測定（サイクル特性試験）については、2032サイズのコインセルを用い、60の恒温槽内で、電圧が3.0V-4.3Vの範囲で充電レート1.0C（CC-CV）、放電レート1.0C（CC）の条件で501サイクル行い、1サイクル目と501サイクル目の電池容量の比を算出した。

【0054】

電池評価に係るコインセルについては、正極活物質粒子粉末として複合酸化物を90重量%、導電剤としてカーボンブラックを6重量%、バインダーとしてN-メチルピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン4重量%とを混合した後、Al金属箔に塗布し110

10

20

30

40

50

にて乾燥した。このシートを 16 mm に打ち抜いた後、 3.0 t/cm^2 で圧着したものを正極に用いた。負極には金属リチウム箔を用いた。電解液には、EC と DMC を体積比 1 : 2 で混合した溶媒に 1 mol/L の LiPF_6 を溶解したものを、上記サイズのコインセルを作製した。

【0055】

また、4.3 V までの初期充電は、上述のように負極を Li としたコインセルを組み立てた後、25 の恒温槽内で、4.3 V (CC - CV) で充電を行った。

【0056】

SEM 像については、クロスセクションポリッシャ (SEM 用断面試料作製装置 SM - 09010) [日本電子データム (株)] により断面 SEM を観察するように加工したサンプルを、エネルギー分散型 X 線分析装置付き走査電子顕微鏡 SEM - EDX [(株)日立ハイテクノロジーズ製] を用いて観察した。

10

【0057】

実施例 1

羽根型攪拌機を具備した反応器内に、 $\text{pH} = 12.0$ となるような水酸化ナトリウム水溶液を調製した。ここにアンモニア濃度が 0.80 mol/l となるようにアンモニア水溶液を滴下した。硫酸コバルト、硫酸ニッケル、アルミン酸ナトリウム混合水溶液を $\text{Co} : \text{Ni} : \text{Al} = 80 : 15 : 5$ のモル比で、連続的に反応器に供給した。この間、反応溶液の pH が 12、アンモニア濃度が 0.8 mol/l となるように水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を連続的に供給して、目標平均二次粒子径まで成長させた。この間、懸濁液に機械的なせん断力を加えることで球状の複合遷移金属の沈殿物を得た。

20

【0058】

反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いて水洗を行った後、80 で 12 時間乾燥を行い、ニッケル・コバルト・アルミニウム系化合物粒子 (ニッケル・コバルト・アルミニウム複合化合物粒子) を得た。その後、水酸化リチウムと該遷移金属混合球状化合物を酸化性雰囲気下、760 にて 10 時間焼成した ($\text{Li} / \text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} = 1.01$ とした)。これを解砕して正極活物質粉末を得た。

【0059】

得られた正極活物質粒子で上記の通り 2032 コインセルを作製し、4.3 V 初期充電前後の WH 値の変化量を算出した結果 9.25 であった。なお、本実施例における Williams - Hall プロットの結果を図 1 に示す。また、本実施例における正極活物質粒子のサイクル特性試験終了後の断面 SEM 像を図 2 に示す。

30

【0060】

実施例 2

羽根型攪拌機を具備した反応器内に、 $\text{pH} = 12.0$ となるような水酸化ナトリウム水溶液を調製した。ここにアンモニア濃度が 0.80 mol/l となるようにアンモニア水溶液を滴下した。硫酸コバルト、硫酸ニッケル、硫酸マンガン、アルミン酸ナトリウム混合水溶液を $\text{Co} : \text{Ni} : \text{Mn} : \text{Al} = 90 : 5 : 2 : 3$ のモル比で、連続的に反応器に供給した。この間、反応溶液の pH が 12、アンモニア濃度が 0.8 mol/l となるように水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を連続的に供給して、目標平均二次粒子径まで成長させた。この間、懸濁液に機械的なせん断力を加えることで球状の複合遷移金属の沈殿物を得た。

40

【0061】

反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いて水洗を行った後、80 で 12 時間乾燥を行い、ニッケル・コバルト・アルミニウム・マグネシウム系化合物粒子 (ニッケル・コバルト・アルミニウム・マグネシウム複合化合物粒子) を得た。その後、水酸化リチウムと該遷移金属混合球状化合物を混合し、酸化性雰囲気下、750 にて 10 時間焼成した ($\text{Li} / \text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} + \text{Mn} = 1.00$ とした)。これを解砕して正極活物質粉末を得た。

【0062】

50

得られた正極活物質粒子で上記の通り 2032 コインセルを作製し、4.3 V 初期充電前後の WH 値の変化量を算出した結果 9.56 であった。

【0063】

比較例 1

羽根型攪拌機を具備した反応器内に、 $\text{pH} = 12.0$ となるような水酸化ナトリウム水溶液を調製した。ここにアンモニア濃度が 0.80 mol/l となるようにアンモニア水溶液を滴下した。硫酸コバルト、硫酸ニッケル混合水溶液をモル比で $\text{Co} : \text{Ni} = 80 : 15$ となるように、連続的に反応器に供給した。この間、反応溶液の pH が 11.8 、アンモニア濃度が 0.8 mol/l となるように水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を連続的に供給して、目標平均二次粒子径まで成長させた。この間、懸濁液に機械的なせん断力を加えることで球状の複合遷移金属の沈殿物を得た。

10

【0064】

反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いて水洗を行った後、 80°C で 12 時間乾燥を行い、ニッケル・コバルト系化合物粒子（ニッケル・コバルト複合化合物粒子）を得た。その後、水酸化アルミニウムと水酸化リチウムとを該遷移金属混合球状化合物を混合し、酸化性雰囲気下、 750°C にて 10 時間焼成した（ $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Al} = 0.80 : 0.15 : 0.05$ であり、 $\text{Li} / \text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} = 1.01$ とした）。これを解砕して正極活物質粉末を得た。

【0065】

得られた正極活物質粒子で上記の通り 2032 コインセルを作製し、4.3 V 初期充電前後の WH 値の変化量を算出した結果、11.07 であった。なお、本比較例における Williamson-Hall プロットの結果を図 1 に示す。また、本比較例における正極活物質粒子のサイクル特性試験終了後の断面 SEM 像を図 2 に示す。

20

【0066】

比較例 2

羽根型攪拌機を具備した反応器内に、 $\text{pH} = 12.0$ となるような水酸化ナトリウム水溶液を調製した。ここにアンモニア濃度が 0.80 mol/l となるようにアンモニア水溶液を滴下した。硫酸コバルト、硫酸ニッケル混合水溶液をモル比で $\text{Co} : \text{Ni} = 85 : 12$ となるように、連続的に反応器に供給した。この間、反応溶液の pH が 11.8 、アンモニア濃度が 0.8 mol/l となるように水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を連続的に供給して、目標平均二次粒子径まで成長させた。この間、懸濁液に機械的なせん断力を加えることで球状の複合遷移金属の沈殿物を得た。

30

【0067】

反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いて水洗を行った後、 80°C で 12 時間乾燥を行い、ニッケル・コバルト系化合物粒子（ニッケル・コバルト複合化合物粒子）を得た。その後、該前駆体の組成比について、水酸化アルミニウムと水酸化リチウムと該遷移金属混合球状化合物とを混合し、酸化性雰囲気下、 740°C にて 10 時間焼成した（ $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Al} = 0.80 : 0.12 : 0.03$ であり、 $\text{Li} / \text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} = 1.01$ とした）。これを解砕して正極活物質粉末を得た。

【0068】

得られた正極活物質粒子で上記の通り 2032 コインセルを作製し、4.3 V 初期充電前後の WH 値の変化量を算出した結果、12.31 であった。

40

【0069】

以下の表 1 に、実施例 1 及び 2、並びに比較例 1 及び 2 における電池の各特性について示す。

【0070】

【表 1】

	組成式	初期 Williamson-Hall 法 傾き	501 サイクル後 Williamson-Hall 法 傾き	変化量	サイクル 特性 (%)
実施例 1	Li1.01(Ni0.80Co0.15Al0.50)O2	0.153	1.568	9.25	79.8
実施例 2	Li1.00(Ni0.90Co0.05Al0.03Mn0.02)O2	0.162	1.711	9.56	77.6
比較例 1	Li1.00(Ni0.80Co0.15Al0.50)O2	0.185	2.234	11.07	74.5
比較例 2	Li1.00(Ni0.85Co0.12Al0.30)O2	0.192	2.555	12.31	69.2

10

【0071】

以上、表 1、図 1 及び図 2 に示す結果から、本発明に係る正極活物質粒子粉末を用いて作製した二次電池（実施例 1、2）は、4.3V 初期充電を行った後の WH 値と充電前の WH 値との変化量が小さく、すなわち結晶歪みの発生を抑制できており、サイクル特性における粒界での割れが抑制され、電池容量劣化の低減ができることが出来る。また、凝集粒子内での粒界の割れが小さくなることにより、電子電導パスやイオン電導パスが十分に機能し、電池特性の劣化を抑制できる。このように、本発明にかかる正極活物質粒子は、

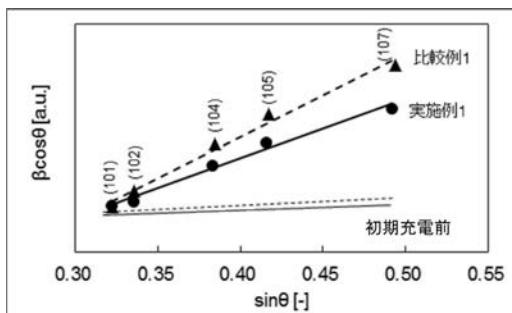
20

【産業上の利用可能性】

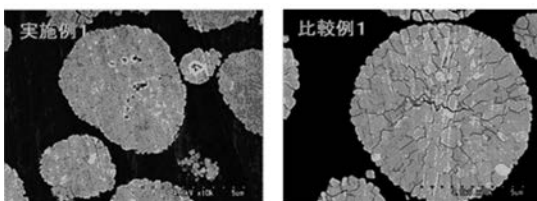
【0072】

本発明に係る正極活物質粒子粉末は、サイクル特性に優れているので、非水電解質二次電池用の正極活物質粒子粉末として好適である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 梶山 亮尚

山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号 BASF戸田バッテリーマテリアルズ合同会社

(72)発明者 古賀 一路

山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号 BASF戸田バッテリーマテリアルズ合同会社

(72)発明者 松本 和順

山口県山陽小野田市新沖1丁目1番1号 BASF戸田バッテリーマテリアルズ合同会社

Fターム(参考) 4G048 AA03 AA04 AB02 AC06 AD03 AE05

5H050 AA07 BA16 BA17 CA08 CA09 CB08 CB11 CB12 GA02 GA10

GA15 GA18 GA27 HA02 HA13 HA14