

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4427351号
(P4427351)

(45) 発行日 平成22年3月3日(2010.3.3)

(24) 登録日 平成21年12月18日(2009.12.18)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 7

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-45258 (P2004-45258)	(73) 特許権者	000183303 住友金属鉱山株式会社
(22) 出願日	平成16年2月20日(2004.2.20)		東京都港区新橋5丁目11番3号
(65) 公開番号	特開2004-273451 (P2004-273451A)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(43) 公開日	平成16年9月30日(2004.9.30)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
審査請求日	平成18年7月19日(2006.7.19)	(73) 特許権者	000004260 株式会社デンソー
(31) 優先権主張番号	特願2003-44614 (P2003-44614)		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(32) 優先日	平成15年2月21日(2003.2.21)	(74) 代理人	100108877 弁理士 鴨田 哲彰
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	加瀬 克也 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属 鉱山株式会社機能性材料事業部内

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活物質および非水系電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $Li_x(Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_2$ ($0.98 < x < 1.10$ 、 $0.05 < y < 0.4$ 、 $0.01 < z < 0.2$ 、但し、MはAl、Mg、Mn、Ti、Fe、Cu、ZnおよびGaからなる群から選ばれた1種以上の金属元素) で表されるリチウム金属複合酸化物であって、 SO_4 イオンを0.4質量%以上、2.5質量%以下含有し、X線回折チャートからリートベルト解析を用いて求められるリチウム席占有率が、98%以上であり、C付着量が0.12質量%以下であり、180℃加熱によるカールフィッシャー水分率が0.2質量%以下であることを特徴とする非水系電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】

請求項1に記載の非水系電解質二次電池用正極活物質を用いて製造されたことを特徴とする非水系電解質二次電池。

【請求項3】

前記非水系電解質二次電池が2032コイン電池である場合に、初期容量が163.9mAh/g以上であり、かつ、-30℃における低温出力が3.42W以上である請求項2に記載の非水系電解質二次電池。

【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活物質、およびそれを用いた非水系電解質二次

電池に関し、特に、非水系電解質二次電池の高容量化、クーロン効率の向上、不可逆容量の減少、低温出力の向上、サイクル特性の向上に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウム二次電池は、高電圧かつ高エネルギー密度を実現することが可能となった。そのため、その小型かつ高容量である特性から、携帯電話やノート型パソコン、ビデオカメラおよび携帯情報端末などの小型移動機器の電源として搭載され、急激に社会に浸透した。さらに最近では、ハイブリッドカーに代表される自動車への搭載を目指して、研究および開発が進められている。そのような中、社会からは、より高容量で、安全性および出力特性の優れた電池の要求が高まってきている。

10

【0003】

リチウムイオン二次電池は、高電圧および高エネルギー密度を実現することが可能であるが、正極材料として最も広く用いられているのは、リチウムコバルト複合酸化物である。このリチウムコバルト複合酸化物を用いたリチウムイオン二次電池では、優れた初期容量特性やサイクル特性を得るための研究開発が広く行われ、既に様々な成果が得られており、その製品化も進んでいる。

【0004】

しかし、リチウムコバルト複合酸化物は、原料に高価なコバルト化合物を用い、正極材料のコスト、ひいては二次電池のコストアップの原因となるため、より安価な活物質への代替の要求が高い。

20

【0005】

リチウムコバルト複合酸化物に代わる正極活物質としては、マンガンやニッケルを用いたリチウム金属複合酸化物の研究が行われている。特に、リチウムニッケル複合酸化物は、リチウムコバルト複合酸化物と同様に高い電池電圧を示し、かつ、リチウムコバルト複合酸化物よりも理論容量が大きく、原料であるニッケルがコバルトと比べて、安価で安定して入手可能であることから、次世代正極材料として期待され、広く研究開発が行われている。

【0006】

従来、提案されている製造方法によって得られたリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として利用すると、リチウムコバルト複合酸化物の場合に比べて、充電容量および放電容量がともに高く、サイクル特性も改善されているが、1回目の充放電に限り、充電容量に比べて放電容量が小さく、両者の差で定義されるいわゆる不可逆容量が、コバルト系複合酸化物に比べてかなり大きいという問題がある。

30

【0007】

また、高温環境下または低温環境下で使用した場合に、比較的、電池性能を損ないやすいという欠点を有していた。二次電池として、高温あるいは低温での出力特性は、温度変化の大きい環境で使用する機器に搭載して使用する際に極めて重要な特性であり、特に寒冷地での使用を考慮した場合、低温で十分な出力特性を有する必要がある。したがって、リチウムニッケル複合酸化物を用いた二次電池を自動車に搭載する場合には、その低温出力の向上が重要な課題となっている。

40

【0008】

特開平8-7894号公報には、 $LiNiO_2$ を正極活物質として用いた非水系リチウム二次電池において、二次粒子径が $3 \sim 30 \mu m$ の範囲内にあり、細孔体積の80%以上が $50 nm$ 以下の細孔半径を有し、かつ、平均細孔半径が $3 \sim 10 nm$ の範囲内にある $LiNiO_2$ 粒子を用いることで、初期容量の再現性を確保し、サイクル特性の良好な正極活物質が提案されている。

【0009】

特開平11-185755号公報では、 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ ($0 < x < 1$) において、ニッケル塩、コバルト塩およびリチウム化合物から正極活物質を製造するに際し、その製造条件を細かく制御すれば、高い初期放電容量と良好なサイクル特性を示す正極活物質

50

が得られると記載されている。他にも、正極活物質の粒子物性を制御し、性能向上を目指す発明が提案されているが、前記問題を十分に克服できているとはいえなかった。

【0010】

サイクル特性の向上のため、リチウムニッケル複合酸化物に異種元素を添加置換すると（例えば、特開平8-78006号公報では、 $Li(Ni, Co)O_2$ 複合酸化物に、B、Al、InおよびSnからなる群から選ばれた1種以上の元素を添加することが記載されている）、サイクル特性は向上するものの、活物質のリチウムイオンをインターカレーションおよびデインターカレーションし得る範囲を狭めることとなり、放電容量を低下させる傾向があり、この放電容量の低下は、特に放電電流が大きい重負荷条件時や、低温で電解液の移動度が小さくなる低温効率放電条件で、顕著になることが知られている。

10

【0011】

また、特開2000-30693号公報では、 $[Li]_{3a}[Ni_{1-x-y}Co_xAl_y]_{3b}[O_2]_{6c}$ （但し、 $[]$ に添付した添え字は、サイトを表し、 x, y は、 $0 < x < 0.20, 0 < y < 0.15$ なる条件を満たす）で表され、かつ、層状構造を有する六方晶系のリチウムニッケル複合酸化物において、X線回折のリートベルト解析結果から得られた3aサイトのリチウム以外の金属イオン（以下、「非リチウムイオン」という）のサイト占有率が、3%以下であることを特徴とし、粒子形状およびX線回折図形の003ピークの半値幅から計算される結晶子径を制御することで、初期放電容量が高く、かつ、不可逆容量の小さい非水系電解質二次電池が得られる正極活物質が提案されている。

【0012】

また、特開平11-224664号公報には、例えばニッケル酸リチウムの結晶構造中に、Co、Mn、Fe、Mg、Alなどを均一に固溶した構造のリチウム金属複合酸化物微粒子の表面、およびリチウム金属複合酸化物微粒子よりなる正極材を含む正極の表面のうち少なくとも一方に、フッ素含有高分子化合物および有機ケイ素化合物から選ばれた少なくとも1種の撥水性物質の皮膜を有することにより、正極材のリチウム金属複合酸化物が水分の影響を受けて電池性能が低下するのを防ぎ、また、ドライルームなどの除湿設備を設けた作業室で作業して、耐湿性に優れた安全性の高いリチウムイオン二次電池が提供可能であることが記載されている。しかし、正極活物質あるいは正極材が撥水性物質で被覆されることから、リチウムイオンのインターカレーションおよびデインターカレーションが影響を受け、高率放電特性を達成することは難しい。

20

30

【0013】

また、本発明に関連して、特開平9-245898号公報には、 $Li_xM_yO_2$ （式中、 x は $0.3 \sim 1.2$ を示し、 y は $0.8 \sim 1.2$ を示し、Mは遷移金属を示す。）の組成で示され、かつリチウムと遷移金属との複合酸化物中の硫酸根（ SO_4 ）の含有率を $0.1 \sim 2.0$ 質量%とするリチウム二次電池用正極活物質により、リチウム二次電池用正極集合体の腐食を防止し、同時に高い電池容量を保持しうるリチウム二次電池が得られることが記載されている。なお、硫酸根は、硫酸塩物を焼成前に添加したり、リチウム原料や遷移金属原料を合成する際に、硫酸塩を残留させている。

【0014】

また、本発明に関連して、特開2000-21402号公報には、 $Li_xM_{1-y}N_yO_{2-z}X_a$ （Mは、CoまたはNi、Nは、Mと同一でない遷移金属元素、または周期律表の第2族、第13族、第14族の元素の中から選ばれる1種以上の元素、Xは、ハロゲン元素であり、 $0.2 < x < 1.2, 0 < y < 0.5, 0 < z < 1, 0 < a < 2z$ ）の組成で示されるリチウム含有複合酸化物に、無機およびまたは有機の硫酸塩に基づく硫酸根を含有するリチウムイオン非水電解質二次電池用正極活物質において、サイクル寿命の優れた二次電池が得られることが記載されている。

40

【0015】

また、特開2002-15739号公報および特開2002-15740号公報では、正極材料に用いるリチウム金属複合酸化物に、Na、K、Rb、Cs、Ca、Mg、SrおよびBaからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素と、硫酸イオンとを共存含有さ

50

せることによって、高温容量維持率が高く、高電圧充電を行ってもサイクル特性等に優れたリチウム二次電池が提案されている。いずれも硫酸イオンに着目しているが、その目的はサイクル特性の改善にある。なお、硫酸イオンは、電池の製造段階で適宜所定箇所に添加されている。

【0016】

【特許文献1】特開平8-7894号公報

【0017】

【特許文献2】特開平9-245787号公報

【0018】

【特許文献3】特開平11-185755号公報

10

【0019】

【特許文献4】特開平8-78006号公報

【0020】

【特許文献5】特開2000-30693号公報

【0021】

【特許文献6】特開平11-224664号公報

【0022】

【特許文献7】特開2000-21402号公報

【0023】

【特許文献8】特開2002-15739号公報

20

【0024】

【特許文献9】特開2002-15740号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0025】

本発明の目的は、初期放電容量が高く、かつ、不可逆容量が小さく、高温および低温での出力特性の高い非水系電解質二次電池を得ることが可能なリチウム金属複合酸化物の提供、および二次電池の提供にある。

【課題を解決するための手段】

【0026】

30

本発明の非水系電解質二次電池用正極活物質は、一般式 $Li_x(Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_2$ ($0.98 < x < 1.10$ 、 $0.05 < y < 0.4$ 、 $0.01 < z < 0.2$ 、但し、MはAl、Mg、Mn、Ti、Fe、Cu、ZnおよびGaからなる群から選ばれた1種以上の金属元素)で表されるリチウム金属複合酸化物であって、 SO_4 イオンを0.4質量%以上、2.5質量%以下含有し、X線回折チャートからリートベルト解析を用いて求められるリチウム席占有率が、98%以上である。

【0027】

C付着量が0.12質量%以下であり、180℃加熱によるカールフィッシャー水分率が0.2質量%以下であることが望ましい。

【0028】

40

本明細書において、C付着量は、リチウム-金属複合酸化物に含有、付着、堆積させた全炭素量をいい、JIS Z 2615(金属材料の炭素定量方法通則)による高周波燃焼-赤外吸収法で測定される全炭素量をいう。

【0029】

本発明の非水系電解質二次電池は、前記非水系電解質二次電池用正極活物質を用いて製造される。

【発明の効果】

【0030】

本発明による非水系電解質二次電池用正極活物質は、非水系電解質二次電池の正極活物質として用いることで、初期放電容量が高く、かつ、不可逆容量が小さく、高温および低

50

温での出力特性の高い非水系電解質二次電池を得ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

リチウム金属複合酸化物を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池の充放電は、リチウム金属複合酸化物中のリチウムイオンが可逆的に出入りすることで進行する。リチウムイオンの出入りは、リチウム金属複合酸化物表面と電解液の界面を通して行われるため、リチウム金属複合酸化物中から電解液へのリチウムイオンの移動のし易さは、電池特性に大きな影響を及ぼす。

【0032】

充放電容量は、出入りするリチウムイオンの量に比例するので、リチウムイオンの移動のし易さは、充放電容量を左右すると言える。

10

【0033】

一方、このリチウム金属複合酸化物と電解液間のリチウムイオンの移動し易さは、電池の内部抵抗の大きさを左右し、内部抵抗の大きな電池は、良好な出力特性を発現できないため、この点からも、リチウムイオンの移動し易さは、重要な特性となっている。

【0034】

本発明者等は、XPS等の表面解析手段を用いて、リチウム金属複合酸化物の表面に炭酸イオンが存在することを確認し、また、試作したリチウム金属複合酸化物に付着したC付着量と、表面の炭酸イオン量とに、相関があることを見出し、さらには、リチウム金属複合酸化物に付着したC付着量と、低温出力との間に、密接な相関があることを見出した。C付着量は、JIS Z 2615（金属材料の炭素定量方法通則）に規定される高周波燃焼-赤外吸収法で測定される。一方、リチウム金属複合酸化物中のリチウム/遷移金属の比の大きさと、炭酸イオン量とに、正の相関が見られることから、表面に存在する炭酸イオンのほとんどは、炭酸リチウムの形で存在すると思われる、実際にXPS等の表面解析により、炭酸リチウムの存在が確認された。すなわち、前記2つの分析結果および測定結果から、リチウム金属複合酸化物表面に形成される炭酸リチウムは、リチウム金属複合酸化物へのリチウムイオンの移動し易さを阻害し、充放電容量や出力特性を低下させるものと推測された。

20

【0035】

本発明者等は、さらに、リチウム金属複合酸化物に含まれる SO_4 イオンにも着目し、 SO_4 イオンの量が充放電容量を左右すること、およびX線回折チャートからリートベルト解析を用いて求められるリチウム席占有率が低い場合は、 SO_4 イオンの量だけでは充放電容量の推定ができないことも見出し、本発明を完成するに至った。 SO_4 イオンは、意図的に添加しない場合であっても、原料であるニッケル、コバルトなどの金属元素の化合物から混入し、最大5%程度の含有率になる。

30

【0036】

本発明は、非水系電解質二次電池用正極活物質を提供する。該正極活物質は、初期放電容量が高く、かつ、不可逆容量が小さく、高温および低温での出力特性の高い非水系電解質二次電池を得ることが可能なリチウム金属複合酸化物である。

【0037】

前記一般式で表されるリチウム金属複合酸化物において、Coは、サイクル特性の向上に寄与するものである。前記範囲を外れると、十分なサイクル特性が得られず、容量維持率も低下してしまう。特に、前記範囲を超えて添加すると、初期放電容量の低下が大きくなってしまふ。また、高価なCoの量の増加は、コストの観点からも実用的ではなくなってしまう。

40

【0038】

また、前記一般式で表されるリチウム金属複合酸化物中の金属元素Mは、Al、Mg、Mn、Ti、Fe、Cu、ZnおよびGaからなる群から選ばれた1種以上の金属元素であるが、リチウム金属複合酸化物中に均一に拡散されることにより、リチウム金属複合酸化物の結晶構造を安定化させている。添加量が、前記範囲よりも少ないと、結晶構造の安

50

定化は認められず、また、前記範囲を超えて添加すると、結晶構造は安定化するが、初期放電容量の低下が大きくなってしまうため、好ましくない。

【 0 0 3 9 】

前記一般式で表されるリチウム金属複合酸化物の含有する SO_4 イオンは、0.4 質量% 以上、2.5 質量% 以下である。 SO_4 イオンの作用としては、以下のような現象が考えられる。

【 0 0 4 0 】

リチウム金属複合酸化物の余剰リチウム、すなわち、式 $Li_x(Ni_{1-y}Co_y)_{1-z}M_zO_2$ 構造中のリチウム席以外に存在するリチウムは、そのままでは空気中の炭酸ガスあるいは水蒸気と反応し、炭酸リチウムあるいは水酸化リチウムとして、リチウム金属複合酸化物表面に該化合物被膜を形成する(式(1)、式(2)、式(3))。

10

【 0 0 4 1 】

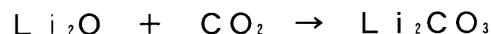
この化合物被膜は、電池作成後もリチウム金属複合酸化物表面に残存し、充放電時のリチウムイオンの移動を阻害する。

【 0 0 4 2 】

一方、リチウム金属複合酸化物自体も、水蒸気と反応し、以下の式(4)の反応を起こして分解し、二次電池中の有効な活物質を減少させ、充放電容量の減少をもたらす。

【 式 1 】

【 0 0 4 3 】



20

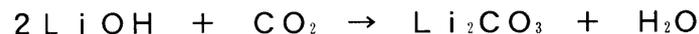
【 式 2 】

【 0 0 4 4 】



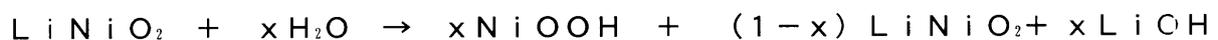
【 式 3 】

【 0 0 4 5 】



【 式 4 】

【 0 0 4 6 】



30

【 0 0 4 7 】

リチウム金属複合酸化物中に一定量以上の SO_4 イオンが存在すると、前記の余剰リチウムは SO_4 イオンと反応し、硫酸リチウムを生成し、リチウム金属複合酸化物表面への炭酸リチウム、水酸化リチウム皮膜の形成を抑制する。また、式(4)の反応の原因となる H_2O も、硫酸リチウムを溶解することに消費され、リチウム金属複合酸化物の分解反応を起こしにくくなる。

【 0 0 4 8 】

40

前記 SO_4 イオンの効果を発揮するためには、リチウム金属複合酸化物に付着した C 付着量は、0.12 質量% 以下であり、かつ、180 加熱によるカールフィッシャー水分率が 0.2 質量% 以下であることが好ましい。前記範囲を超えると、前記 SO_4 イオンの効果以上に、前記化合物の表面被覆による電池特性の低下が大きくなり、 SO_4 イオンの効果を十分発揮することができないので好ましくない。また、180 加熱によるカールフィッシャー水分率が 0.2 質量% を超えた場合も、同様に低温出力特性が低下してしまう。

【 0 0 4 9 】

ここで、前記リチウム金属複合酸化物に付着した C 付着量は、高周波燃焼 - 赤外吸収法、具体的には J I S Z 2 6 1 5、にて測定したものである。また、180 加熱によるカ

50

ールフィッシャー水分率とは、カールフィッシャー法によって水分率を測定する時の試料加熱温度が180 であることを示している。いいかえると、試料を180 に加熱した状態で、該試料の水分率をカールフィッシャー法で測定する。

【0050】

また、リチウム金属複合酸化物の充放電時には、リチウム金属複合酸化物表面に存在する反応活性点において、局所的高電圧による電解液の分解反応が起こることが一般に知られており、電解液の分解反応は、サイクル特性の低下や、充放電時の電池の膨れ等の原因となることが知られているが、硫酸リチウムが存在すると、リチウム金属複合酸化物表面の反応活性点を不活性化し、電解液の分解反応を抑制すると思われる。

【0051】

SO_4 イオンは、硫酸リチウムとして存在していると考えられるが、前記反応過程を効率良く行うためには、硫酸リチウムは、そのほとんどがリチウム金属複合酸化物粒子表面に存在することが好ましい。硫酸リチウムのリチウム金属複合酸化物粒子表面に存在する量は、含有される硫酸リチウム全量の60%以上が好ましい。さらには、80%以上であることがより好ましく、90%以上であればさらに好ましい。

【0052】

リチウム金属複合酸化物粒子表面に存在する硫酸リチウム量は、例えばリチウム金属複合酸化物を純水で洗浄し、洗浄前後の SO_4 イオンを定量することで確認することができる。

【0053】

前記のように、 SO_4 イオンの存在は、リチウムイオンの移動し易さを阻害する炭酸リチウムの生成を抑制し、充放電容量を低下させない効果があると思われる。ただし、 SO_4 イオンの存在は、リチウム金属複合酸化物を構成すべきリチウムを硫酸リチウムとして固定してしまうため、多量の SO_4 イオンの存在は、電解質中のリチウム金属複合酸化物の存在割合を低下させ、結果として充放電容量を低下させる恐れがある。そのため、 SO_4 イオンの存在量は、2.5%以下が望ましい。但し、X線回折チャートからリートベルト解析を用いて求められるリチウム席占有率が低い場合は、 SO_4 イオンの量だけでは充放電容量の推定ができないこともあり、 SO_4 イオンの存在量が2.5%以下でも、リチウム席占有率は98%以上であることが、充放電容量の維持には必要である。

【0054】

化学量論性の検討は、X線回折によるリートベルト解析(例えば、R.A.Young, ed., "The Rietveld Method", Oxford University Press(1992).)を用いて行うことができ、指標としては、各イオンのサイト占有率がある。六方晶系の化合物の場合には、3a、3b、6cのサイトがあり、 $LiNiO_2$ が完全な化学量論組成の場合には、3aサイトはLi、3bサイトはNi、6cサイトはOがそれぞれ100%のサイト占有率を示す。3aサイトのLiイオンのサイト占有率が98%以上であるようなリチウムニッケル複合酸化物は、化学量論性に優れていると言える。

【0055】

二次電池用活物質として考えた場合、Liは脱離および挿入が可能なため、Li欠損が生じても結晶の完全性は維持できる。したがって、現実的には3aサイトの非リチウムイオンの混入率をもって、化学量論性あるいは結晶の完全性を示すのがよい方法と考えられる。本発明のリチウム金属複合酸化物は、Niの一部を、サイクル特性向上や熱安定性改善のために、CoやAlで置換した活物質に関するものであり、電池の充放電反応は、3aサイトのLiイオンが可逆的に出入りすることで進行する。したがって、固相内でのLiの拡散パスとなる3aサイトに他の金属イオンが混入すると、拡散パスが阻害され、これが電池の充放電特性を悪化させる原因となりうる。本発明者等は、粉末X線回折より求めた3aサイトの非リチウムイオンの混入率と不可逆容量に深い関係があることを見出しており、X線回折のリートベルト解析結果から得られた3aサイトのリチウムイオンのサイト占有率が98%以上であることが必要となっている。

【0056】

10

20

30

40

50

また、このような正極活物質において、Liの拡散に関する研究をさらに進めた結果、不可逆容量が、活物質粉末の粉体特性と深い相関をもつことを見出している。不可逆容量は、Liの拡散と深い関係にあると考えられる。Liの拡散は、大きく分けて、固相内での拡散と電解液中での拡散とに分けられ、電解液中での拡散の方が数桁速いと考えられている。正極活物質粉末が、小さな一次粒子が集合して二次粒子を形成している場合、個々の一次粒子をある程度成長させることによって、二次粒子内部の一次粒子同士の間、細かなすき間を作り出すことができ、それによって、そのすき間に電解液がしみ込んで、二次粒子内部まで電解液を通じてLiイオンを供給することが可能となる。その結果、二次粒子全体にLiイオンが拡散する速度が速くなり、不可逆容量が低減すると考えられる。したがって、リチウムニッケル複合酸化物は、一次粒子の平均粒径が0.1 μm以上であり、かつ該一次粒子が複数集合して二次粒子を形成していることが好ましい形態の一つである。

10

【0057】

また、リチウムニッケル複合酸化物においては、一次粒子の平均粒径と、X線回折図形の003ピークの半値幅から計算される結晶子径との間に、リニアな相関があることがわかっており、X線回折図形の003ピークの半値幅から計算される結晶子径が、40 nm以上であることが好ましい。

【0058】

リチウム金属複合酸化物中のSO₄イオンは、ほとんどが原材料であるニッケル、コバルトおよび金属元素Mの化合物中のSO₄イオンであり、その存在量はニッケル、コバルトおよび金属元素Mの化合物の製造方法に依存する。本発明では、SO₄イオンの存在量が重要であり、そのSO₄イオンの残存方法は特に指定しないが、そのほとんどがリチウム金属複合酸化物粒子表面に存在することが好ましい。SO₄イオン量は、以下の実施例に示すような方法で、ニッケル、コバルトおよび金属元素Mの化合物中の残存SO₄イオン量を制御することで、リチウム金属複合酸化物中のSO₄イオン量を制御することができる。

20

【実施例】**【0059】****(実施例1)**

反応槽中に、硫酸ニッケルと硫酸コバルトの混合溶液(ニッケル濃度1.45モル/リットル、コバルト濃度0.27モル/リットル)、150g/リットル苛性ソーダ溶液、および25%アンモニア水溶液を、攪拌しつつ同時に滴下し、複合水酸化ニッケルを作成した。この複合水酸化ニッケルを吸引濾過後、水酸化物質1kgに対して0.5kgの苛性ソーダを加え、5時間、攪拌し、アルカリ洗浄を行い、その後、吸引濾過して、掛水洗浄により、濾過水pHが9.0以下になるまで、洗浄して、サンプルAを得た。また、苛性ソーダを0.2kgにして、サンプルBを得、苛性ソーダを0.1kgにして、サンプルCを得た。

30

【0060】

さらに、サンプルA、B、Cのそれぞれに、水酸化ニッケル質量の4質量%のアルミン酸ソーダと純水を加えて、0.5kg/リットルのスラリーにした後、希硫酸にてpH=9.5まで中和して、水酸化アルミニウムを水酸化ニッケル表面に被覆せしめた。その後、100℃で48時間乾燥させ、リチウム金属複合酸化物原料となる複合水酸化ニッケルを作成した。

40

【0061】

作成した複合水酸化ニッケルの化学組成は、表1に示すようなものであった。

【0062】

【表 1】

サンプル	水酸化物質質量 1 k g に対する 苛性ソーダ量	水酸化ニッケル中の SO ₄ イオン
A	0. 5 k g	0. 5 質量%
B	0. 2 k g	0. 8 質量%
C	0. 1 k g	1. 2 質量%

【 0 0 6 3 】

10

それぞれの複合水酸化ニッケル 1 7 0 g に、市販の水酸化リチウム-水塩の粉末 8 0 g を混合し、酸素気流中にて 2 5 0 で 4 時間、4 5 0 で 9 時間、および 7 3 0 で 2 2 時間焼成したのち、室温まで冷却した。

【 0 0 6 4 】

得られた焼成物を、窒素雰囲気下でピンミル粉砕し、1 0 0 で 2 4 時間の真空乾燥を行い、リチウムニッケル複合リチウム金属複合酸化物を得た。得られたリチウムニッケル複合酸化物を X 線回折で分析したところ、六方晶系の層状構造を有する所望の正極活物質であることを確認した。また X 線回折チャートからリートベルト解析を用いて求められるリチウム席占有率は、9 8 . 2 ~ 9 8 . 9 % であった。

【 0 0 6 5 】

20

リチウム金属複合酸化物に付着した C 付着量は、高周波燃焼 - 赤外吸収法にて測定した。また、1 8 0 加熱によるカールフィッシャー水分率は、カールフィッシャー法によって水分率を測定した。

【 0 0 6 6 】

得られたそれぞれの活物質を用いて、以下のように電池を作成し、充放電容量および - 3 0 での出力を測定した。活物質粉末 9 0 質量% に、アセチレンブラック 5 質量% および P V D F (ポリホ化ビニリデン) 5 質量% を混合し、N M P (n - メチルピロリドン) を加え、ペースト化した。

【 0 0 6 7 】

前記ペーストを、2 0 μ m 厚のアルミニウム箔に、乾燥後の活物質質量が 0 . 0 5 g / c m² になるように塗布し、1 2 0 で真空乾燥を行い、1 c m の円板状に打ち抜いて正極とした。

30

【 0 0 6 8 】

負極として L i 金属を用いて、電解液には、1 M の L i C l O₄ を支持塩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) の等量混合溶液を用いた。露点が - 8 0 以下に管理された A r 雰囲気グローブボックス中で、2 0 3 2 型のコイン電池を作製した。

【 0 0 6 9 】

作製した電池は 2 4 時間程度放置し、0 C V が安定した後、正極に対する電流密度を 0 . 5 m A / c m² とし、カットオフ電圧 4 . 3 - 3 . 0 V で、2 5 および - 3 0 で充放電試験を行った。不可逆容量およびクーロン効率は、以下のように算出した。また、低温出力は、- 3 0 での 1 回目の放電曲線の積分により算出した。

40

【 0 0 7 0 】

不可逆容量 = 1 回目の充電容量 - 1 回目の放電容量 (m A h / g)

クーロン効率 = 1 回目の放電容量 / 1 回目の充電容量 × 1 0 0 (%)

実施例 1 の電池特性測定結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 1 】

(比較例 1)

アルカリ洗浄時の苛性ソーダ添加量を、水酸化物質質量 1 k g に対して 2 . 0 k g とした以外は、実施例 1 と同様の方法で、サンプル D の複合水酸化ニッケルを作製した。

50

【 0 0 7 2 】

また、アルカリ洗浄時に、苛性ソーダを添加しなかった以外は、実施例 1 と同様の方法で、サンプル E の複合水酸化ニッケルを作製した。

【 0 0 7 3 】

作製した複合水酸化ニッケルの化学組成は、表 2 に示すようなものであった。

【 0 0 7 4 】

【表 2】

サンプル	水酸化物質 1 k g に対する 苛性ソーダ量	水酸化ニッケル中の SO ₄ イオン
D	2. 0 k g	0. 5 質量%
E	無し	2. 4 質量%

10

【 0 0 7 5 】

この複合水酸化ニッケルを用いて、実施例 1 と同様の方法で、リチウムニッケル複合酸化物を製造した。得られたリチウムニッケル複合酸化物を X 線回折で分析したところ、六方晶系の層状構造を有する所望の正極活物質であることを確認した。また X 線回折チャートからリートベルト解析を用いて求められるリチウム席占有率は、97.8 ~ 98.7 % であった。

【 0 0 7 6 】

リチウム金属複合酸化物に付着した C 付着量を、高周波燃焼 - 赤外吸収法にて測定した。また、180 加熱によるカールフィッシャー水分率は、カールフィッシャー法によって水分率を測定した。

20

【 0 0 7 7 】

実施例 1 と同様の方法で充放電容量および - 30 での出力を測定した。電池特性測定結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 8 】

(比較例 2)

実施例 1 および比較例 1 で用いたサンプル A、B、C、D、E の複合水酸化ニッケルを用いて、水酸化リチウム一水塩の粉末の混合量を 75 g とした以外は、実施例 1 と同様の方法で、リチウムニッケル複合酸化物を製造して、サンプル F、G、H、I、J を得た。

30

【 0 0 7 9 】

得られたリチウムニッケル複合酸化物を、X 線回折で分析したところ、六方晶系の層状構造を有する所望の正極活物質であることを確認した。また X 線回折チャートからリートベルト解析を用いて求められるリチウム席占有率は、97.2 ~ 97.9 % であった。

【 0 0 8 0 】

リチウム金属複合酸化物に付着した C 付着量は、高周波燃焼 - 赤外吸収法にて測定した。また、180 加熱によるカールフィッシャー水分率は、カールフィッシャー法によって水分率を測定した。

【 0 0 8 1 】

実施例 1 と同様の方法で、充放電容量および - 30 での出力を測定した。電池特性測定結果を表 3 に示す。

40

【 0 0 8 2 】

(比較例 3)

実施例 1 で得たサンプル A、B、C の複合水酸化ニッケルを用いて、焼成後のピンミル粉砕を大気中で行い、真空乾燥を行わなかった以外は、実施例 1 と同様の方法で、サンプル K、L、M のリチウムニッケル複合酸化物を得た。

【 0 0 8 3 】

得られたリチウムニッケル複合酸化物を、X 線回折で分析したところ、六方晶系の層状構造を有する所望の正極活物質であることを確認した。また X 線回折チャートからリート

50

ベルト解析を用いて求められるリチウム席占有率は、98.3～98.6%であった。

【0084】

実施例1と同様の方法で、充放電容量および-30℃での出力を測定した。電池特性測定結果を表3に示す。

【0085】

【表3】

サンプル	原料複合水酸化ニッケル		リチウムニッケル複合酸化物			初期容量 (mAh/g)	-30℃ における 低温出力 (W)
	SO ₄ イオン (質量%)	SO ₄ イオン (質量%)	C付着量 (質量%)	180℃加熱によるカール フィッシャー 水分率 (質量%)	リチウム 席占有率 (%)		
A	0.5	0.6	0.12	0.03	98.9	168.5	3.42
B	0.8	0.9	0.11	0.04	98.6	167.3	3.68
C	1.2	1.5	0.12	0.03	98.2	163.9	3.55
D	0.2	0.3	0.12	0.03	98.7	159.8	2.79
E	2.4	2.6	0.11	0.05	97.8	153.7	3.58
F	0.5	0.6	0.10	0.04	97.6	159.2	3.82
G	0.8	0.9	0.11	0.05	97.4	156.8	3.18
H	1.2	1.5	0.11	0.03	97.3	157.4	3.24
I	0.2	0.3	0.12	0.04	97.9	158.7	2.89
J	2.4	2.6	0.12	0.04	97.2	156.2	3.19
K	0.5	0.6	0.15	0.25	98.4	160.2	2.34
L	0.8	1.0	0.17	0.22	98.6	161.6	2.27
M	1.2	1.5	0.18	0.24	98.3	161.1	2.61

【0086】

表3から、リチウムニッケル複合酸化物のSO₄イオンが0.3%以下の場合には、初期容量、低温出力共に低く、SO₄イオンが2.6%以上の時には、低温出力は高くとも、X線回折チャートからリートベルト解析を用いて求められるリチウム席占有率が低く、初期容量が低いことがわかる。

【0087】

また、サンプルF～Jの結果から、SO₄イオンに関わらず、X線回折チャートからリートベルト解析を用いて求められるリチウム席占有率が98%以下の場合には、初期容量は160mAh/g以下であることがわかる。

【0088】

一方、サンプルK～Mの結果から、SO₄イオンが0.4～2.5%、かつX線回折チャートからリートベルト解析を用いて求められるリチウム席占有率が98%以上とすることにより、初期容量の向上が図られる。ただし、C付着量および水分率が高いと、より良好な初期容量や十分な低温出力を発現できない。

【0089】

サンプルA～Cの結果より、良好な初期容量、および低温出力を発現するためには、リ

10

20

30

40

50

チウムニッケル複合酸化物の SO_4 イオンは0.4～2.5質量%、X線回折チャートからリートベルト解析を用いて求められるリチウム席占有率は98%以上とし、かつ、C付着量および水分率を低くすることが望ましいことがわかる。

フロントページの続き

- (72)発明者 飯坂 浩文
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 鈴木 覚
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
- (72)発明者 山田 学
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

審査官 山下 裕久

- (56)参考文献 特開平11-025980(JP,A)
特開2001-076724(JP,A)
特開2000-021402(JP,A)
特開2002-015739(JP,A)
特開2004-014296(JP,A)
特開2002-050359(JP,A)
特開2000-058053(JP,A)
特開平09-213330(JP,A)
特開平11-345615(JP,A)
特開2001-297764(JP,A)
特開平09-245787(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/50-52
H01M 10/40