

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6871888号

(P6871888)

(45) 発行日 令和3年5月19日 (2021.5.19)

(24) 登録日 令和3年4月20日 (2021.4.20)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/525
H O 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M 4/505
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36 C
C O 1 G 53/00 (2006.01)	C O 1 G 53/00 A

請求項の数 6 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2018-182065 (P2018-182065)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成30年9月27日 (2018.9.27)		住友化学株式会社
(62) 分割の表示	特願2016-251397 (P2016-251397) の分割		東京都中央区新川二丁目27番1号
原出願日	平成28年12月26日 (2016.12.26)	(73) 特許権者	592197418
(65) 公開番号	特開2019-3955 (P2019-3955A)		株式会社田中化学研究所
(43) 公開日	平成31年1月10日 (2019.1.10)		福井県福井市白方町45字砂浜割5番10
審査請求日	令和1年12月24日 (2019.12.24)	(74) 代理人	100106909
			弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100196058
			弁理士 佐藤 彰雄
		(74) 代理人	100126664
			弁理士 鈴木 慎吾
		(74) 代理人	100153763
			弁理士 加藤 広之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオンをドーブ及び脱ドーブ可能な一次粒子が凝集してなる二次粒子からなるリチウム複合金属化合物を含むリチウム二次電池用正極活物質であって、下記要件(1)～(4)をすべて満たすことを特徴とし、金属リチウム基準で上限電圧を4.4V以上とするリチウム二次電池で用いられる、リチウム二次電池用正極活物質。

(1) 前記リチウム複合金属化合物が、下記組成式(A)で表される -NaFeO_2 型の結晶構造を有する。



(ここで、 $0 < x < 0.1$ 、 $0.7 > a < 1$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $0 < c < 0.2$ 、 $0 < d < 0.1$ 、 $a + b + c + d = 1$ であり、MはMg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Ti、Zr、Ge、Fe、Cu、Cr、V、W、Mo、Sc、Y、Nb、La、Ta、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選ばれる1種以上の元素である。)

(2) リチウム二次電池用正極活物質を、CuK α 線を使用した粉末X線回折測定したとき、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内のピークにおける積分強度Aと、 $2\theta = 44.4 \pm 1^\circ$ の範囲内のピークにおける積分強度Bとの比(A/B)が1.2以上である。

(3) リチウム二次電池用正極活物質に含まれる炭酸リチウムが、0.7質量%以下であり、水酸化リチウムが0.7質量%以下である。

(4) リチウム二次電池用正極活物質の水分含有量が、1000ppm以下である。

20

【請求項 2】

BET比表面積が $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

粒度分布測定値から求めた10%累積径(D_{10})、50%累積径(D_{50})および90%累積径(D_{90})において、50%累積径(D_{50})が $5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに、下記式(B)の関係を満たす請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

$$0.8 < (D_{90} - D_{10}) / D_{50} < 1.5 \cdots (B)$$

【請求項 4】

10

タップ密度が 1.5 g/cc 以上 3.5 g/cc 以下である請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質を有するリチウム二次電池用正極。

【請求項 6】

請求項5に記載のリチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、リチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム含有複合金属酸化物は、リチウム二次電池用正極活物質として用いられている。リチウム二次電池は、既に携帯電話用途やノートパソコン用途などの小型電源として実用化されており、更に自動車用途や電力貯蔵用途などの中・大型電源においても、適用が試みられてきた。例えば、特許文献1～6には、サイクル特性や充放電容量を向上させることを目的とした、リチウムニッケル複合酸化物が記載されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2016-33854号公報

【特許文献2】国際公開第2014/133063号

【特許文献3】特開2015-26455号公報

【特許文献4】特開2015-56368号公報

【特許文献5】特開2013-80603号公報

【特許文献6】特開2013-152909号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0004】

しかしながら、上記のような従来のリチウム含有複合金属酸化物をリチウム二次電池用正極活物質として用いて得られるリチウム二次電池は、さらなる電池特性の向上が求められる。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、高電圧(例えば金属リチウム基準で上限電圧を 4.4 V 以上)でのサイクル特性が高いリチウム二次電池用正極活物質、及びこれを用いたリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池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】

【0005】

50

すなわち、本発明は、下記 [1] ~ [1 1] の発明を包含する。

[1] リチウムイオンをドーブ及び脱ドーブ可能な一次粒子が凝集してなる二次粒子からなるリチウム複合金属化合物を含むリチウム二次電池用正極活物質であって、下記要件 (1) ~ (4) をすべて満たすことを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

(1) 前記リチウム複合金属化合物が、下記組成式 (A) で表される $\text{Li}_{1-x}\text{NaFeO}_2$ 型の結晶構造を有する。

$\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)_{1-x}]\text{O}_2 \cdots (A)$ (ここで、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $0 < c < 0.2$ 、 $0 < d < 0.1$ 、 $a + b + c + d = 1$ であり、MはMg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Ti、Zr、Ge、Fe、Cu、Cr、V、W、Mo、Sc、Y、La、Nb、Ta、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選ばれる1種以上の元素である。)

10

(2) リチウム二次電池用正極活物質を、CuK α 線を使用した粉末X線回折測定したとき、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内のピークにおける積分強度Aと、 $2\theta = 44.4 \pm 1^\circ$ の範囲内のピークにおける積分強度Bとの比 (A / B) が1.2以上である。

(3) リチウム二次電池用正極活物質に含まれる炭酸リチウムが0.7質量%以下であり、水酸化リチウムが0.7質量%以下である。

(4) リチウム二次電池用正極活物質の水分含有量が1000ppm以下である。

[2] 前記組成式 (A) 中のxが、 $0 < x < 0.1$ である [1] に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

20

[3] BET比表面積が $0.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である [1] または [2] に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[4] 粒度分布測定値から求めた10%累積径 (D_{10})、50%累積径 (D_{50}) および90%累積径 (D_{90}) において、50%累積径 (D_{50}) が $5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに、下記式 (B) の関係を満たす [1] ~ [3] のいずれか1つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

$0.8 \cdot (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \geq 1.5 \cdots (B)$ [5] タップ密度が 1.5 cc/g 以上 3.5 cc/g 以下である [1] ~ [4] のいずれか1つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[6] 前記リチウム複合金属化合物の一次粒子または二次粒子の表面に、LiとX (XはB、Al、Ti、Zr、La及びWからなる群より選ばれる1種以上の元素を表す。) とのリチウム含有金属複合酸化物からなる被覆粒子または被覆層を備えることを特徴とする [1] ~ [5] のいずれか1つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

30

[7] 前記リチウム二次電池用正極活物質中の、NiとCoとMnとMの原子比の和に対する、前記被覆粒子または被覆層におけるXの原子比の割合 ($X / (Ni + Co + Mn + M)$) が、0.05モル%以上5モル%以下である [6] に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[8] 前記被覆粒子または被覆層が LiAlO_2 を含む [6] または [7] に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

[9] 前記被覆粒子または被覆層が Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 のいずれか1種以上を含む [6] ~ [8] のいずれか1つに記載のリチウム二次電池用正極活物質。

40

[10] [1] ~ [9] のいずれか1つに記載のリチウム二次電池用正極活物質を有するリチウム二次電池用正極。

[11] [10] に記載のリチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、高電圧サイクル特性が高いリチウム二次電池用正極活物質、及びこれを用いたリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

50

【図 1】リチウムイオン二次電池の一例を示す概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

<リチウム二次電池用正極活物質>

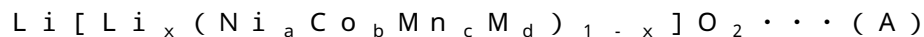
本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、リチウムイオンをドーブ及び脱ドーブ可能な一次粒子が凝集してなる二次粒子からなるリチウム複合金属化合物を含み、特定の要件(1)～(4)すべてを満たす。

以下、要件(1)～(4)についてそれぞれ説明する。

【0009】

・要件(1)

本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質が含むリチウム複合金属化合物は、下記組成式(A)で表される -NaFeO_2 型の結晶構造を有する。



(ここで、 $-0.1 < x < 0.2$ 、 $0.7 < a < 1$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $0 < c < 0.2$ 、 $0 < d < 0.1$ 、 $a + b + c + d = 1$ であり、MはMg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Ti、Zr、Ge、Fe、Cu、Cr、V、W、Mo、Sc、Y、Nb、La、Ta、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnからなる群より選ばれる1種以上の元素である。)

【0010】

本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質において、高電圧サイクル特性が高いリチウム二次電池を得る観点から、前記組成式(A)におけるxは0を超えることが好ましく、0.01以上であることがより好ましく、0.02以上であることがさらに好ましい。また、初回クーロン効率がより高いリチウム二次電池を得る観点から、前記組成式(A)におけるxは0.18以下であることが好ましく、0.15以下であることがより好ましく、0.1以下であることがさらに好ましい。

xの上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。該上限値と下限値の組み合わせとしては、 $0 < x < 0.1$ であることが好ましい。

本明細書において、「サイクル特性が高い」とは、放電容量維持率が高いことを意味する。

【0011】

また、容量が高いリチウム二次電池を得る観点から、前記組成式(A)におけるaは0.70を超えることが好ましく、0.72以上であることがより好ましく、0.75以上であることがさらに好ましい。また、高い電流レートにおける放電容量が高いリチウム二次電池を得る観点から、前記組成式(A)におけるaは0.92以下であることが好ましく、0.91以下であることがより好ましく、0.9以下であることがさらに好ましい。

aの上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

【0012】

また、高電圧サイクル特性が高いリチウム二次電池を得る観点から、前記組成式(A)におけるbは0.07以上であることが好ましく、0.1以上であることがより好ましく、0.13以上であることがさらに好ましい。また、熱的安定性が高いリチウム二次電池を得る観点から、前記組成式(A)におけるbは0.25以下であることが好ましく、0.23以下であることがより好ましく、0.20以下であることがさらに好ましい。

bの上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

【0013】

また、高電圧サイクル特性が高いリチウム二次電池を得る観点から、前記組成式(A)におけるcは0.01以上であることが好ましく、0.02以上であることがより好ましく、0.03以上であることがさらに好ましい。また、高温(例えば60℃環境下)での保存特性が高いリチウム二次電池を得る観点から、前記組成式(A)におけるcは0.18以下であることが好ましく、0.15以下であることがより好ましく、0.10以下であることがさらに好ましい。

10

20

30

40

50

c の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

【0014】

前記組成式 (A) における M は、M は Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Ti、Zr、Ge、Fe、Cu、Cr、V、W、Mo、Sc、Y、Nb、La、Ta、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及び Sn のうちいずれか 1 種以上の金属である。

リチウム二次電池用正極活物質のハンドリング性を高める観点から、前記組成式 (A) における d は 0 を超えることが好ましく、0.001 以上であることがより好ましく、0.003 以上であることがさらに好ましい。また、高い電流レートでの放電容量が高いリチウム二次電池を得る観点から、前記組成式 (A) における d は 0.08 以下であることが好ましく、0.07 以下であることがより好ましく、0.06 以下であることがさらに好ましい。

10

d の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

【0015】

また、高電圧サイクル特性が高いリチウム二次電池を得る観点から、組成式 (A) における M は、Al、Zr、W、Mo、Nb のうちいずれか 1 種であることが好ましく、熱的安定性が高いリチウム二次電池を得る観点から、Mg、Al、Zr、W のうちいずれか 1 種であることが好ましい。

【0016】

・要件 (2)

20

本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質を、CuK 線を使用した粉末 X 線回折測定したとき、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内のピークにおける積分強度 A と、 $2\theta = 44.4 \pm 1^\circ$ の範囲内のピークにおける積分強度 B との比 (A/B) が 1.2 以上である。

【0017】

本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質の積分強度 A と積分強度 B は、以下のようにして確認することが出来る。

まず、リチウム二次電池用正極活物質について、CuK 線を使用した粉末 X 線回折測定において、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内の回折ピーク (以下、ピーク A' と呼ぶこともある) を決定する。 $2\theta = 44.4 \pm 1^\circ$ の範囲内の回折ピーク (以下、ピーク B' と呼ぶこともある) を決定する。

30

さらに、決定したピーク A' の積分強度 A 及びピーク B' の積分強度 B を算出し、積分強度 A と積分強度 B の比 (A/B) を算出する。

【0018】

本実施形態において、A/B は、1.21 以上であることが好ましく、1.22 以上であることがより好ましい。

また、A/B は、1.5 以下であることが好ましく、1.45 以下であることがより好ましく、1.4 以下であることが特に好ましい。

上記上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

A/B が上記の範囲のリチウム二次電池用正極活物質は、強固な結晶構造を有し、高電圧サイクル特性に優れるリチウム二次電池用正極活物質とすることができる。

40

【0019】

・要件 (3)

本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質は、リチウム二次電池用正極活物質に含まれる炭酸リチウムが 0.7 質量% 以下であり、リチウム二次電池用正極活物質に含まれる水酸化リチウムが 0.7 質量% 以下である。

リチウム二次電池用正極活物質のハンドリング性を高める観点から、リチウム二次電池用正極活物質に含まれる炭酸リチウムは 0.65 質量% 以下であることが好ましく、0.5 質量% 以下であることがより好ましく、0.4 質量% 以下であることが特に好ましい。

また、リチウム二次電池用正極活物質のハンドリング性を高める観点から、リチウム二次電池用正極活物質に含まれる水酸化リチウムは 0.65 質量% 以下であることが好まし

50

く、0.6質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることが特に好ましい。

炭酸リチウム及び水酸化リチウムの含有量がともに上記の範囲であると、電池内部における充放電中のガス発生を抑制でき、高電圧サイクル特性が高いリチウム二次電池を得ることができる。

【0020】

・要件(4)

本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質は、リチウム二次電池用正極活物質に含まれる水分含有量が1000ppm以下であり800ppm以下が好ましく、600ppm以下がより好ましく、550ppm以下が特に好ましい。

10

水分含有量が上記の範囲であると、電池内部における充放電中のガス発生を抑制でき、高電圧サイクル特性が高いリチウム二次電池を得ることができる。

【0021】

(BET比表面積)

本実施形態において、高い電流レートでの放電容量が高いリチウム二次電池用正極活物質を得る観点から、リチウム二次電池用正極活物質のBET比表面積(m^2/g)は、 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $0.15\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $0.20\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。また、リチウム二次電池用正極活物質の吸湿性を低くする観点から、正極活物質のBET比表面積(m^2/g)は、 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $1.8\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましい。

20

リチウム二次電池用正極活物質のBET比表面積(m^2/g)の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

【0022】

(層状構造)

リチウム二次電池用正極活物質の結晶構造は、層状構造であり、六方晶型の結晶構造又は単斜晶型の結晶構造であることがより好ましい。

【0023】

六方晶型の結晶構造は、 $P3$ 、 $P3_1$ 、 $P3_2$ 、 $R3$ 、 $P-3$ 、 $R-3$ 、 $P312$ 、 $P321$ 、 $P3_112$ 、 $P3_121$ 、 $P3_212$ 、 $P3_221$ 、 $R32$ 、 $P3m1$ 、 $P31m$ 、 $P3c1$ 、 $P31c$ 、 $R3m$ 、 $R3c$ 、 $P-31m$ 、 $P-31c$ 、 $P-3m1$ 、 $P-3c1$ 、 $R-3m$ 、 $R-3c$ 、 $P6$ 、 $P6_1$ 、 $P6_5$ 、 $P6_2$ 、 $P6_4$ 、 $P6_3$ 、 $P-6$ 、 $P6/m$ 、 $P6_3/m$ 、 $P622$ 、 $P6_122$ 、 $P6_522$ 、 $P6_222$ 、 $P6_422$ 、 $P6_322$ 、 $P6mm$ 、 $P6cc$ 、 $P6_3cm$ 、 $P6_3mc$ 、 $P-6m2$ 、 $P-6c2$ 、 $P-62m$ 、 $P-62c$ 、 $P6/mmm$ 、 $P6/mcc$ 、 $P6_3/mcm$ 、 $P6_3/mmc$ からなる群から選ばれるいずれか一つの空間群に帰属される。

30

【0024】

また、単斜晶型の結晶構造は、 $P2$ 、 $P2_1$ 、 $C2$ 、 Pm 、 Pc 、 Cm 、 Cc 、 $P2/m$ 、 $P2_1/m$ 、 $C2/m$ 、 $P2/c$ 、 $P2_1/c$ 、 $C2/c$ からなる群から選ばれるいずれか一つの空間群に帰属される。

40

【0025】

これらのうち、放電容量が高いリチウム二次電池用正極活物質を得る観点から、結晶構造は、空間群 $R-3m$ に帰属される六方晶型の結晶構造、又は $C2/m$ に帰属される単斜晶型の結晶構造であることが特に好ましい。

【0026】

(粒度分布)

本実施形態において、高い電流レートでの放電容量が高いリチウム二次電池用正極活物質を得る観点から、リチウム二次電池用正極活物質の、10%累積径 D_{10} (μm)、50%累積径 D_{50} (μm)、及び90%累積径 D_{90} (μm)において、50%累積径 D_{50} (μm)が $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。さらに、 D_{10} 、 D_{50}

50

、 D_{90} が下記式 (B) の関係を満たすことが好ましい。

$$0.8 \leq (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \leq 1.5 \cdots (B)$$

【0027】

熱的安定性が高いリチウム二次電池用正極活物質を得る観点から、リチウム二次電池用正極活物質の50%累積径 D_{50} (μm)は、 $6\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $7\mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。また、高い電流レートでの放電容量が高いリチウム二次電池用正極活物質を得る観点から、リチウム二次電池用正極活物質の50%累積径 D_{50} (μm)は、 $18\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

上記上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

【0028】

10%累積径 D_{10} (μm)、50%累積径 D_{50} (μm)、及び90%累積径 D_{90} (μm)は、レーザー回折散乱粒度分布測定装置を用いて測定できる。

【0029】

(タップ密度)

エネルギー密度が高いリチウム二次電池用正極活物質を得る観点から、本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質のタップ密度は、 1.5cc/g 以上であることが好ましく、 1.6cc/g 以上であることがより好ましく、 1.7cc/g 以上であることが特に好ましい。また、高い電流レートでの放電容量が高いリチウム二次電池用正極活物質を得る観点から、リチウム二次電池用正極活物質のタップ密度は 3.5cc/g 以下であることが好ましく、 3.4cc/g 以下であることがより好ましく、 3.3cc/g 以下であることが特に好ましい。

上記上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

ここで、タップ密度は、JIS R 1628 - 1997におけるタップかさ密度に該当する。

【0030】

熱的安定性が高いリチウム二次電池用正極活物質を得る観点から、本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質は、リチウム複合金属化合物の一次粒子または二次粒子の表面に、LiとX (XはB、Al、Ti、Zr、La及びWからなる群より選ばれる1種以上の元素を表す。)とのリチウム含有金属複合酸化物からなる被覆粒子または被覆層を備えることが好ましい。

【0031】

(被覆粒子又は被覆層)

被覆粒子又は被覆層は、LiとXとのリチウム含有金属複合酸化物を含む。XはB、Al、Ti、Zr、La及びWから選ばれる1種以上であり、Al又はWであることが好ましい。

【0032】

被覆粒子又は被覆層は、XとしてAlを選択した場合には、 LiAlO_2 であることが好ましい。

被覆粒子又は被覆層は、XとしてWを選択した場合には、 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 のいずれか1種以上であることが好ましい。

【0033】

本発明の効果を高める観点から、前記リチウム二次電池用正極活物質中の、NiとCoとMnとMの原子比の和に対する、前記被覆粒子または被覆層におけるXの原子比の割合 ($X / (Ni + Co + Mn + M)$) が、0.05モル%以上5モル%以下が好ましい。 ($X / (Ni + Co + Mn + M)$) の上限値は、4モル%がより好ましく、3モル%が特に好ましい。 ($X / (Ni + Co + Mn + M)$) の下限値は、0.1モル%がより好ましく、1モル%が特に好ましい。上記上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

【0034】

本実施形態において、被覆層の組成の確認は、二次粒子断面のSTEM-EDX元素ライン分析、誘導結合プラズマ発光分析、電子線マイクロアナライザ分析などを用いること

10

20

30

40

50

で行うことができる。被覆層の結晶構造の確認は、粉末X線回折や、電子線回折を用いて行うことができる。

【0035】

〔リチウム二次電池用正極活物質の製造方法〕

本発明のリチウム二次電池用正極活物質を製造するにあたって、まず、リチウム以外の金属、すなわち、Ni、Co及びMnから構成される必須金属、並びに、MはMg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Ti、Zr、Ge、Fe、Cu、Cr、V、W、Mo、Sc、Y、Nb、La、Ta、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、及びSnのうちいずれか1種以上の任意金属を含む金属複合化合物を調製し、当該金属複合化合物を適当なリチウム塩と焼成することが好ましい。金属複合化合物としては、金属複合水酸化物又は金属複合酸化物が好ましい。以下に、正極活物質の製造方法の一例を、金属複合化合物の製造工程と、リチウム金属複合酸化物の製造工程とに分けて説明する。

10

【0036】

(金属複合化合物の製造工程)

金属複合化合物は、通常公知のバッチ共沈殿法又は連続共沈殿法により製造することが可能である。以下、金属として、ニッケル、コバルト及びマンガンを含む金属複合水酸化物を例に、その製造方法を詳述する。

【0037】

まず共沈殿法、特に特開2002-201028号公報に記載された連続法により、ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、マンガン塩溶液、及び錯化剤を反応させ、 $Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$ (式中、 $x+y+z=1$) で表される金属複合水酸化物を製造する。

20

【0038】

上記ニッケル塩溶液の溶質であるニッケル塩としては、特に限定されないが、例えば硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケル及び酢酸ニッケルのうちの何れかを使用することができる。上記コバルト塩溶液の溶質であるコバルト塩としては、例えば硫酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、及び酢酸コバルトのうちの何れかを使用することができる。上記マンガン塩溶液の溶質であるマンガン塩としては、例えば硫酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガン、及び酢酸マンガンのうちの何れかを使用することができる。以上の金属塩は、上記 $Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$ の組成比に対応する割合で用いられる。また、溶媒として水が使用される。

30

【0039】

錯化剤としては、水溶液中で、ニッケル、コバルト、及びマンガンのイオンと錯体を形成可能なものであり、例えばアンモニウムイオン供給体(水酸化アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、弗化アンモニウム等)、ヒドラジン、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ウラシル二酢酸、及びグリシンが挙げられる。

【0040】

沈殿に際しては、水溶液のpH値を調整するため、必要ならばアルカリ金属水酸化物(例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム)を添加する。

【0041】

上記ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、及びマンガン塩溶液のほか、錯化剤を反応槽に連続して供給させると、ニッケル、コバルト、及びマンガンが反応し、 $Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$ が製造される。反応に際しては、反応槽の温度が例えば20以上80以下、好ましくは30~70の範囲内で制御され、反応槽内のpH値は例えばpH9以上pH13以下、好ましくはpH11~13の範囲内で制御され、反応槽内の物質が適宜攪拌される。反応槽は、形成された反応沈殿物を分離のためオーバーフローさせるタイプのものである。

40

【0042】

反応槽に供給する金属塩の濃度、攪拌速度、反応温度、反応pH、及び後述する焼成条件等を適宜制御することにより、下記工程で最終的に得られるリチウム二次電池用正極活

50

物質の上記要件(1)~(4)、BET比表面積、等の各種物性を制御することができる。

【0043】

反応条件については、使用する反応槽のサイズ等にも依存することから、最終的に得られるリチウム複合酸化物の各種物性をモニタリングしつつ、反応条件を最適化すれば良い。

【0044】

以上の反応後、得られた反応沈殿物を水で洗浄した後、乾燥し、ニッケルコバルトマンガン複合化合物としてのニッケルコバルトマンガン水酸化物を単離する。また、必要に応じて弱酸水や水酸化ナトリウムや水酸化カリウムを含むアルカリ溶液で洗浄しても良い。なお、上記の例では、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を製造しているが、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を調製してもよい。

【0045】

(リチウム金属複合酸化物の製造工程)

上記金属複合酸化物又は水酸化物を乾燥した後、リチウム塩と混合する。乾燥条件は、特に制限されないが、例えば、金属複合酸化物又は水酸化物が酸化・還元されない条件(酸化物が酸化物のまま維持される、水酸化物が水酸化物のまま維持される)、金属複合水酸化物が酸化される条件(水酸化物が酸化物に酸化される)、金属複合酸化物が還元される条件(酸化物が水酸化物に還元される)のいずれの条件でもよい。酸化・還元がされない条件のためには、窒素、ヘリウム及びアルゴン等の不活性ガスを使用すれば良く、水酸化物が酸化される条件では、酸素又は空気を使用すれば良い。また、金属複合酸化物が還元される条件としては、不活性ガス雰囲気下、ヒドラジン、亜硫酸ナトリウム等の還元剤を使用すれば良い。リチウム塩としては、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、水酸化リチウム、水酸化リチウム水和物、酸化リチウムのうち何れか一つ、または、二つ以上を混合して使用することができる。

金属複合酸化物又は水酸化物の乾燥後に、適宜分級を行っても良い。以上のリチウム塩と金属複合水酸化物とは、最終目的物の組成比を勘案し、要件(1)を満たしつつ、要件(3)を満たすように用いられる。例えば、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を用いる場合、リチウム塩と当該金属複合水酸化物は、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (式中、 $x+y+z=1$) の組成比に対応する割合で用いられる。ニッケルコバルトマンガン金属複合水酸化物及びリチウム塩の混合物を焼成することによって、リチウム-ニッケルコバルトマンガン複合酸化物が得られる。なお、焼成には、所望の組成に応じて乾燥空気、酸素雰囲気、不活性雰囲気等が用いられ、必要ならば複数の加熱工程が実施される。

【0046】

上記金属複合酸化物又は水酸化物と、水酸化リチウム、炭酸リチウム等のリチウム化合物との焼成温度としては、特に制限はないが、要件(2)を本発明の特定の範囲としつつ、要件(3)および要件(4)を満たすために、600 以上1000 以下であることが好ましく、680 以上950 以下であることがより好ましく、700 以上900 以下がさらに好ましい。

焼成温度が上記下限値以上であると、強固な結晶構造を有するリチウム二次電池用正極活物質を得ることができる。また、焼成温度が上記上限値以下であると、リチウムの揮発を低減できる。

【0047】

焼成時間は、3時間~50時間が好ましい。焼成時間が50時間を超えると、電池性能上問題はないが、リチウムの揮発によって実質的に電池性能に劣る傾向となる。焼成時間が3時間より少ないと、結晶の発達が悪く、電池性能が悪くなる傾向となる。なお、上記の焼成の前に、仮焼成を行うことも有効である。仮焼成を行うことで、要件(3)を本発明の特定の範囲としやすくすることができる。このような仮焼成の温度は、300~850 の範囲で、1~10時間行うことが好ましい。

【0048】

焼成によって得たリチウム金属複合酸化物は、粉碎後に適宜分級され、リチウム二次電池に適用可能な正極活物質とされる。粉碎および分級工程における雰囲気水分を除去した雰囲気とすると、要件(4)を本発明の特定の範囲としやすることができる。なお、リチウム複合金属化合物の粉碎は二次粒子同士の凝集を解しつつ、二次粒子自体を破碎しない強度での粉碎が好ましい。

【0049】

[被覆粒子又は被覆層を有するリチウム二次電池用正極活物質の製造方法]

被覆粒子又は被覆層を有するリチウム二次電池用正極活物質を製造する場合には、被覆材原料及びリチウム複合金属化合物を混合して、必要に応じて熱処理することによりリチウム複合金属化合物の一次粒子又は二次粒子の表面にリチウム含有金属複合酸化物からなる被覆粒子または被覆層を形成できる。

10

【0050】

上記のようにして得られた被覆粒子又は被覆層を有するリチウム二次電池用正極活物質は要件(3)および要件(4)を本発明の特定の範囲としやすいため好ましい。

【0051】

被覆材原料は、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩またはアルコキシドを用いることができ、酸化物であることが好ましい。

【0052】

リチウム複合金属化合物の表面に被覆材原料をより効率的に被覆するため、被覆材原料はリチウム複合金属化合物の二次粒子に比べて微粒であることが好ましい。具体的には、被覆材原料の平均二次粒子径は、1 μm以下であることが好ましく、0.1 μm以下であることがより好ましい。

20

【0053】

被覆材原料及びリチウム複合金属化合物の混合は、リチウム二次電池用正極活物質製造時における混合と同様に行えばよい。攪拌翼を内部に備えた粉体混合機を用いて混合する方法など、ボールなどの混合メディアを備えず、強い粉碎を伴わない混合装置を用いて混合する方法が好ましい。また、混合後に水を含む雰囲気中において、保持させることによって被覆層をリチウム複合金属化合物の表面により強固に付着させることができる。

【0054】

30

被覆材原料及びリチウム複合金属化合物の混合後に必要に応じて行う熱処理における熱処理条件(温度、保持時間)は、被覆材原料の種類に応じて、異なる場合がある。熱処理温度は、300~850の範囲に設定することが好ましく、前記リチウム複合金属化合物の焼成温度以下の温度であることが好ましい。リチウム複合金属化合物の焼成温度よりも高い温度であると、被覆材原料がリチウム複合金属化合物と固溶し、被覆層が形成されない場合がある。熱処理における保持時間は、焼成時の保持時間より短く設定することが好ましい。熱処理における雰囲気としては、前記焼成と同様の雰囲気ガスが挙げられる。

【0055】

スパッタリング、CVD、蒸着などの手法を用いることにより、リチウム複合金属化合物の表面に、被覆層を形成させて、リチウム二次電池用正極活物質を得ることもできる。

40

【0056】

また、前記金属複合酸化物又は水酸化物と、リチウム塩と被覆材原料を混合・焼成することによりリチウム二次電池用正極活物質を得られる場合もある。

【0057】

リチウム複合金属化合物の一次粒子又は二次粒子の表面に、被覆層を備えたリチウム二次電池用正極活物質は、適宜解砕、分級され、リチウム二次電池用正極活物質とされる。粉碎および分級工程における雰囲気水分を除去した雰囲気とすると、要件(4)を本発明の特定の範囲としやすることができる。

【0058】

<リチウム二次電池>

50

次いで、リチウム二次電池の構成を説明しながら、本発明のリチウム二次電池用正極活物質を、リチウム二次電池の正極活物質として用いた正極、およびこの正極を有するリチウム二次電池について説明する。

【0059】

本実施形態のリチウム二次電池の一例は、正極および負極、正極と負極との間に挟持されるセパレータ、正極と負極との間に配置される電解液を有する。

【0060】

図1は、本実施形態のリチウム二次電池の一例を示す模式図である。本実施形態の円筒型のリチウム二次電池10は、次のようにして製造する。

【0061】

まず、図1(a)に示すように、帯状を呈する一対のセパレータ1、一端に正極リード21を有する帯状の正極2、および一端に負極リード31を有する帯状の負極3を、セパレータ1、正極2、セパレータ1、負極3の順に積層し、巻回することにより電極群4とする。

【0062】

次いで、図1(b)に示すように、電池缶5に電極群4および不図示のインシュレータを収容した後、缶底を封止し、電極群4に電解液6を含浸させ、正極2と負極3との間に電解質を配置する。さらに、電池缶5の上部をトップインシュレータ7および封口体8で封止することで、リチウム二次電池10を製造することができる。

【0063】

電極群4の形状としては、例えば、電極群4を巻回の軸に対して垂直方向に切断したときの断面形状が、円、楕円、長方形、角を丸めた長方形となるような柱状の形状を挙げることができる。

【0064】

また、このような電極群4を有するリチウム二次電池の形状としては、国際電気標準会議(IEC)が定めた電池に対する規格であるIEC60086、又はJIS C 8500で定められる形状を採用することができる。例えば、円筒型、角型などの形状を挙げることができる。

【0065】

さらに、リチウム二次電池は、上記巻回型の構成に限らず、正極、セパレータ、負極、セパレータの積層構造を繰り返し重ねた積層型の構成であってもよい。積層型のリチウム二次電池としては、いわゆるコイン型電池、ボタン型電池、ペーパー型(又はシート型)電池を例示することができる。

【0066】

以下、各構成について順に説明する。

(正極)

本実施形態の正極は、まず正極活物質、導電材およびバインダーを含む正極合剤を調整し、正極合剤を正極集電体に担持させることで製造することができる。

【0067】

(導電材)

本実施形態の正極が有する導電材としては、炭素材料を用いることができる。炭素材料として黒鉛粉末、カーボンブラック(例えばアセチレンブラック)、繊維状炭素材料などを挙げることができる。カーボンブラックは、微粒で表面積が大きいため、少量を正極合剤中に添加することにより正極内部の導電性を高め、充放電効率および出力特性を向上させることができるが、多く入れすぎるとバインダーによる正極合剤と正極集電体との結着力、および正極合剤内部の結着力がいずれも低下し、かえって内部抵抗を増加させる原因となる。

【0068】

正極合剤中の導電材の割合は、正極活物質100質量部に対して5質量部以上20質量部以下であると好ましい。導電材として黒鉛化炭素繊維、カーボンナノチューブなどの織

10

20

30

40

50

維状炭素材料を用いる場合には、この割合を下げることも可能である。

【0069】

(バインダー)

本実施形態の正極が有するバインダーとしては、熱可塑性樹脂を用いることができる。この熱可塑性樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン(以下、PVdFということがある。)、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEということがある。)、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロビニルエーテル系共重合体などのフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂；を挙げることができる。

10

【0070】

これらの熱可塑性樹脂は、2種以上を混合して用いてもよい。バインダーとしてフッ素樹脂およびポリオレフィン樹脂を用い、正極合剤全体に対するフッ素樹脂の割合を1質量%以上10質量%以下、ポリオレフィン樹脂の割合を0.1質量%以上2質量%以下とすることによって、正極集電体との密着力および正極合剤内部の結合力がいずれも高い正極合剤を得ることができる。

【0071】

(正極集電体)

本実施形態の正極が有する正極集電体としては、Al、Ni、ステンレスなどの金属材料を形成材料とする帯状の部材を用いることができる。なかでも、加工しやすく、安価であるという点でAlを形成材料とし、薄膜状に加工したものが好ましい。

20

【0072】

正極集電体に正極合剤を担持させる方法としては、正極合剤を正極集電体上で加圧成型する方法が挙げられる。また、有機溶媒を用いて正極合剤をペースト化し、得られる正極合剤のペーストを正極集電体の少なくとも一面側に塗布して乾燥させ、プレスし固着することで、正極集電体に正極合剤を担持させてもよい。

【0073】

正極合剤をペースト化する場合、用いることができる有機溶媒としては、N,Nジメチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミンなどのアミン系溶媒；テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒；酢酸メチルなどのエステル系溶媒；ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPということがある。)などのアミド系溶媒；が挙げられる。

30

【0074】

正極合剤のペーストを正極集電体へ塗布する方法としては、例えば、スリットダイ塗工法、スクリーン塗工法、カーテン塗工法、ナイフ塗工法、グラビア塗工法および静電スプレー法が挙げられる。

【0075】

以上に挙げられた方法により、正極を製造することができる。

(負極)

本実施形態のリチウム二次電池が有する負極は、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーブかつ脱ドーブが可能であればよく、負極活物質を含む負極合剤が負極集電体に担持されてなる電極、および負極活物質単独からなる電極を挙げることができる。

40

【0076】

(負極活物質)

負極が有する負極活物質としては、炭素材料、カルコゲン化合物(酸化物、硫化物など)、窒化物、金属又は合金で、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーブかつ脱ドーブが可能な材料が挙げられる。

【0077】

負極活物質として使用可能な炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維および有機高分子化合物焼成体を挙

50

げることができる。

【0078】

負極活物質として使用可能な酸化物としては、 SiO_2 、 SiO など式 SiO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるケイ素の酸化物； TiO_2 、 TiO など式 TiO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるチタンの酸化物； V_2O_5 、 VO_2 など式 VO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるバナジウムの酸化物； Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO など式 FeO_x （ここで、 x は正の実数）で表される鉄の酸化物； SnO_2 、 SnO など式 SnO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるスズの酸化物； WO_3 、 WO_2 など一般式 WO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるタングステンの酸化物； $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiVO_2 などのリチウムとチタン又はバナジウムとを含有する複合金属酸化物；を挙げることができる。

10

【0079】

負極活物質として使用可能な硫化物としては、 Ti_2S_3 、 TiS_2 、 TiS など式 TiS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるチタンの硫化物； V_3S_4 、 VS_2 、 VS など式 VS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるバナジウムの硫化物； Fe_3S_4 、 FeS_2 、 FeS など式 FeS_x （ここで、 x は正の実数）で表される鉄の硫化物； Mo_2S_3 、 MoS_2 など式 MoS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるモリブデンの硫化物； SnS_2 、 SnS など式 SnS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるスズの硫化物； WS_2 など式 WS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるタングステンの硫化物； Sb_2S_3 など式 SbS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるアンチモンの硫化物； Se_5S_3 、 SeS_2 、 SeS など式 SeS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるセレンの硫化物；を挙げることができる。

20

【0080】

負極活物質として使用可能な窒化物としては、 Li_3N 、 $\text{Li}_{3-x}\text{A}_x\text{N}$ （ここで、 A は Ni および Co のいずれか一方又は両方であり、 $0 < x < 3$ である。）などのリチウム含有窒化物を挙げることができる。

【0081】

これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、1種のみ用いてもよく2種以上を併用して用いてもよい。また、これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、結晶質又は非晶質のいずれでもよい。

30

【0082】

また、負極活物質として使用可能な金属としては、リチウム金属、シリコン金属およびスズ金属などを挙げることができる。

【0083】

負極活物質として使用可能な合金としては、 $\text{Li}-\text{Al}$ 、 $\text{Li}-\text{Ni}$ 、 $\text{Li}-\text{Si}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}-\text{Ni}$ などのリチウム合金； $\text{Si}-\text{Zn}$ などのシリコン合金； $\text{Sn}-\text{Mn}$ 、 $\text{Sn}-\text{Co}$ 、 $\text{Sn}-\text{Ni}$ 、 $\text{Sn}-\text{Cu}$ 、 $\text{Sn}-\text{La}$ などのスズ合金； Cu_2Sb 、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ などの合金；を挙げることできる。

【0084】

これらの金属や合金は、例えば箔状に加工された後、主に単独で電極として用いられる。

40

【0085】

上記負極活物質の中では、充電時に未充電状態から満充電状態にかけて負極の電位がほとんど変化しない（電位平坦性がよい）、平均放電電位が低い、繰り返し充放電させたときの容量維持率が高い（サイクル特性がよい）などの理由から、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛を主成分とする炭素材料が好ましく用いられる。炭素材料の形状としては、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化炭素繊維のような繊維状、又は微粉末の凝集体などのいずれでもよい。

【0086】

前記の負極合剤は、必要に応じて、バインダーを含有してもよい。バインダーとしては

50

、熱可塑性樹脂を挙げることができ、具体的には、P V d F、熱可塑性ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンおよびポリプロピレンを挙げることができる。

【 0 0 8 7 】

(負極集電体)

負極が有する負極集電体としては、C u、N i、ステンレスなどの金属材料を形成材料とする帯状の部材を挙げることができる。なかでも、リチウムと合金を作り難く、加工しやすいという点で、C uを形成材料とし、薄膜状に加工したものが好ましい。

【 0 0 8 8 】

このような負極集電体に負極合剤を担持させる方法としては、正極の場合と同様に、加圧成型による方法、溶媒などを用いてペースト化し負極集電体上に塗布、乾燥後プレスし

10

【 0 0 8 9 】

(セパレータ)

本実施形態のリチウム二次電池が有するセパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、含窒素芳香族重合体などの材質からなる、多孔質膜、不織布、織布などの形態を有する材料を用いることができる。また、これらの材質を2種以上用いてセパレータを形成してもよいし、これらの材料を積層してセパレータを形成してもよい。

【 0 0 9 0 】

本実施形態において、セパレータは、電池使用時(充放電時)に電解質を良好に透過させるため、J I S P 8 1 1 7で定められるガーレー法による透気抵抗度が、5 0 秒 / 1 0 0 c c 以上、3 0 0 秒 / 1 0 0 c c 以下であることが好ましく、5 0 秒 / 1 0 0 c c 以上、2 0 0 秒 / 1 0 0 c c 以下であることがより好ましい。

20

【 0 0 9 1 】

また、セパレータの空孔率は、好ましくは3 0 体積%以上8 0 体積%以下、より好ましくは4 0 体積%以上7 0 体積%以下である。セパレータは空孔率の異なるセパレータを積層したものであってもよい。

【 0 0 9 2 】

(電解液)

本実施形態のリチウム二次電池が有する電解液は、電解質および有機溶媒を含有する。

30

【 0 0 9 3 】

電解液に含まれる電解質としては、L i C l O₄、L i P F₆、L i A s F₆、L i S b F₆、L i B F₄、L i C F₃ S O₃、L i N (S O₂ C F₃)₂、L i N (S O₂ C₂ F₅)₂、L i N (S O₂ C F₃) (C O C F₃)、L i (C₄ F₉ S O₃)、L i C (S O₂ C F₃)₃、L i₂ B₁₀ C l₁₀、L i B O B (ここで、B O Bは、b i s (o x a l a t o) b o r a t eのことである。)、L i F S I (ここで、F S Iはb i s (f l u o r o s u l f o n y l) i m i d eのことである)、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、L i A l C l₄などのリチウム塩が挙げられ、これらの2種以上の混合物を使用してもよい。なかでも電解質としては、フッ素を含むL i P F₆、L i A s F₆、L i S b F₆、L i B F₄、L i C F₃ S O₃、L i N (S O₂ C F₃)₂およびL i C (S O₂ C F₃)₃からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものを用いることが好ましい。

40

【 0 0 9 4 】

また前記電解液に含まれる有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4 - トリフルオロメチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 2 - オン、1 , 2 - ジ (メトキシカルボニルオキシ) エタンなどのカーボネート類 ; 1 , 2 - ジメトキシエタン、1 , 3 - ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類 ; ギ酸メチル、酢酸メチル、 - ブチロラクトンなどのエ

50

ステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N，N - ジメチルホルムアミド、N，N - ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3 - メチル - 2 - オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1，3 - プロパンサルトンなどの含硫黄化合物、又はこれらの有機溶媒にさらにフルオロ基を導入したもの（有機溶媒が有する水素原子のうち1以上をフッ素原子で置換したもの）を用いることができる。

【0095】

有機溶媒としては、これらのうちの2種以上を混合して用いることが好ましい。中でもカーボネート類を含む混合溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合溶媒および環状カーボネートとエーテル類との混合溶媒がさらに好ましい。環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合溶媒としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒が好ましい。このような混合溶媒を用いた電解液は、動作温度範囲が広く、高い電流レートにおける充放電を行っても劣化し難く、長時間使用しても劣化し難く、かつ負極の活物質として天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛材料を用いた場合でも難分解性であるという多くの長を有する。

【0096】

また、電解液としては、得られるリチウム二次電池の安全性が高まるため、 LiPF_6 などのフッ素を含むリチウム塩およびフッ素置換基を有する有機溶媒を含む電解液を用いることが好ましい。ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2，2，3，3 - テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテルなどのフッ素置換基を有するエーテル類とジメチルカーボネートとを含む混合溶媒は、高い電流レートにおける充放電を行っても容量維持率が高いため、さらに好ましい。

【0097】

上記の電解液の代わりに固体電解質を用いてもよい。固体電解質としては、例えばポリエチレンオキサイド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖又はポリオキシアルキレン鎖の少なくとも一種以上を含む高分子化合物などの有機系高分子電解質を用いることができる。また、高分子化合物に非水電解液を保持させた、いわゆるゲルタイプのもを用いることもできる。また $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ などの硫化物を含む無機系固体電解質が挙げられ、これらの2種以上の混合物を用いてもよい。これら固体電解質を用いることで、リチウム二次電池の安全性をより高めることができることがある。

【0098】

また、本実施形態のリチウム二次電池において、固体電解質を用いる場合には、固体電解質がセパレータの役割を果たす場合もあり、その場合には、セパレータを必要としないこともある。

【0099】

以上のような構成の正極活物質は、上述した本実施形態のリチウム含有複合金属酸化物を用いているため、正極活物質を用いたリチウム二次電池の高電圧サイクル特性を延ばすことができる。

【0100】

また、以上のような構成の正極は、上述した本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質を有するため、リチウム二次電池の高電圧サイクル特性を延ばすことができる。

【0101】

さらに、以上のような構成のリチウム二次電池は、上述した正極を有するため、従来よりも高電圧サイクル特性に優れたリチウム二次電池となる。

【実施例】

【0102】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。以下の実施例において、実施例2は参考例とする。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 3 】

本実施例においては、リチウム二次電池用正極活物質の評価を、次のようにして行った。

【 0 1 0 4 】

〔 組成分析 〕

後述の方法で製造されるリチウム複合金属化合物の組成分析は、得られたリチウム複合金属化合物の粉末を塩酸に溶解させた後、誘導結合プラズマ発光分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製、SPS3000）を用いて行った。

【 0 1 0 5 】

〔 リチウム二次電池用正極活物質の積分強度比測定 〕

10

リチウム二次電池用正極活物質の粉末X線回折測定は、X線回折装置（X'Pert PRO、PANalytical社）を用いて行った。得られたリチウム二次電池用正極活物質を専用の基板に充填し、Cu-K α 線源を用いて、回折角 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ の範囲にて測定を行うことで、粉末X線回折図形を得た。粉末X線回折パターン総合解析ソフトウェアJADE5を用い、該粉末X線回折図形からピークA'に対応するピーク積分強度AおよびピークB'に対応するピークの積分強度Bを得て、積分強度Aと積分強度Bの比（A/B）を算出した。

$$\begin{aligned} \text{ピークA'} : 2\theta &= 18.7 \pm 1^\circ \\ \text{ピークB'} : 2\theta &= 44.6 \pm 1^\circ \end{aligned}$$

【 0 1 0 6 】

20

〔 リチウム二次電池用正極活物質に含まれる残留リチウム定量（中和滴定） 〕

リチウム二次電池用正極活物質20gと純水100gを100mlビーカーに入れ、5分間攪拌した。攪拌後、リチウム二次電池用正極活物質を濾過し、残った濾液の60gに0.1mol/L塩酸を滴下し、pHメーターにて濾液のpHを測定した。pH = 8.3 \pm 0.1時の塩酸の滴定量をAml、pH = 4.5 \pm 0.1時の塩酸の滴定量をBmlとして、下記の計算式より、リチウム二次電池用正極活物質中に残存する炭酸リチウム及び水酸化リチウム濃度を算出した。下記の式中、炭酸リチウム及び水酸化リチウムの分子量は、各原子量を、H；1.000、Li；6.941、C；12、O；16、として算出した。

炭酸リチウム濃度（％）＝

30

$0.1 \times (B - A) / 1000 \times 73.882 / (20 \times 60 / 100) \times 100$ 水酸化

リチウム濃度（％）＝

$0.1 \times (2A - B) / 1000 \times 23.941 / (20 \times 60 / 100) \times 100$

【 0 1 0 7 】

〔 水分含有量の測定 〕

測定するリチウム二次電池用正極活物質の粉末1gについて電量法カールフィッシャー水分計（831 Coulometer、Metrohm社製）を用い、正極活物質の水分含有量を測定した。

【 0 1 0 8 】

〔 BET比表面積測定 〕

40

リチウム二次電池用正極活物質粉末1gを窒素雰囲気中、150℃で15分間乾燥させた後、マウンテック社製Macsorb（登録商標）を用いて測定した。

【 0 1 0 9 】

〔 粒子径の測定 〕

レーザー回折粒度分布計（株式会社堀場製作所製、LA-950）を用い、リチウム金属複合酸化物粉末0.1gを、0.2質量％ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液50mlに投入し、該粉末を分散させた分散液を得た。得られた分散液について粒度分布を測定し、体積基準の累積粒度分布曲線を得た。得られた累積粒度分布曲線において、50％累積時の微小粒子側から見た粒子径（ D_{50} ）の値を、平均二次粒子径とした。また、同様に10％累積時の微小粒子側から見た粒子径（ D_{10} ）を10％累積径とし、90％累

50

積時の微小粒子側から見た粒子径 (D_{90}) を 90 % 累積径とした。

【0110】

[タップ密度の測定]

タップ密度は、J I S R 1628 - 1997 記載の方法で求めた。

【0111】

[リチウム二次電池の作製]

・リチウム二次電池用正極の作製

後述する製造方法で得られるリチウム二次電池用正極活物質と導電材 (アセチレンブラック) とバインダー (P V d F) とを、リチウム二次電池用正極活物質 : 導電材 : バインダー = 92 : 5 : 3 (質量比) の組成となるように加えて混練することにより、ペースト状の正極合剤を調製した。正極合剤の調製時には、N - メチル - 2 - ピロリドン有機溶媒として用いた。

10

【0112】

得られた正極合剤を、集電体となる厚さ $40 \mu\text{m}$ の Al 箔に塗布して 150 °C で 8 時間真空乾燥を行い、リチウム二次電池用正極を得た。このリチウム二次電池用正極の電極面積は 1.65 cm^2 とした。

【0113】

・リチウム二次電池 (コイン型セル) の作製

以下の操作を、乾燥空気雰囲気グローブボックス内で行った。

「リチウム二次電池用正極の作製」で作成した正極を、コイン型電池 R 2032 用のコインセル (宝泉株式会社製) の下蓋にアルミ箔面を下に向けて置き、その上に積層フィルムセパレータ (ポリエチレン製多孔質フィルムの上に、耐熱多孔層を積層 (厚み $16 \mu\text{m}$)) を置いた。ここに電解液を $300 \mu\text{L}$ 注入した。用いた電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとの 30 : 35 : 35 (体積比) 混合液に、 LiPF_6 を 1.0 mol/L となるように溶解して調製した。

20

次に、負極として金属リチウムを用いて、前記負極を積層フィルムセパレータの上側に置き、ガasket を介して上蓋をし、かしめ機でかしめてリチウム二次電池 (コイン型電池 R 2032。以下、「コイン型電池」と称することがある。) を作製した。

【0114】

・充放電試験

30

[サイクル試験]

「リチウム二次電池 (コイン型セル) の作製」で作製したコイン型電池を用いて、以下に示す条件にて、50 回のサイクル試験にて寿命評価を実施し、50 回後の放電容量維持率を以下の式にて算出した。なお、50 回後の放電容量維持率が高いほど、高電圧サイクル特性がよいことを示している。

$$50 \text{ 回後の放電容量維持率 (\%)} = 50 \text{ 回目の放電容量} / 1 \text{ 回目の放電容量} \times 100$$

以下、50 回後の放電容量維持率を『サイクル維持率』と記載することがある。

【0115】

[サイクル試験条件]

試験温度 : 25 °C

40

充電時条件 : 充電時最大電圧 4.45 V、充電時間 2.0 時間、充電電流 0.5 C A

充電後休止時間 : 10 分

放電時条件 : 放電時最小電圧 2.5 V、放電時間 1.0 時間、放電電流 1.0 C A

放電後休止時間 : 10 分

本試験において、充電、充電休止、放電、放電休止を順に実施した工程を 1 回としている。

【0116】

(実施例 1)

1. リチウム二次電池用正極活物質 1 の製造

攪拌機およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウ

50

ム水溶液を添加し、液温を 60 に保持した。

【0117】

硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との原子比が 0.875 : 0.095 : 0.02 となるように混合して、混合原料液を調製した。

【0118】

次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と 10.8 質量%の硫酸アルミニウム水溶液と、硫酸アンモニウム水溶液（錯化剤）とを連続的に添加した。硫酸アルミニウム水溶液はニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子とアルミニウム原子との原子比が 0.875 : 0.095 : 0.02 : 0.01 となるように流量を調整した。反応槽内の溶液の pH が 11.8 になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、遠心分離機で脱水、単離し、105 で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物 1 を得た。

【0119】

以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物 1 と水酸化リチウムと酸化タングステンを $Li / (Ni + Co + Mn + Al) = 1.05$ 、 $W / (Ni + Co + Mn + Al) = 0.004$ と成るように秤量して混合した後、酸素雰囲気下 760 で 5 時間焼成し、リチウム複合酸化物 1 を得た。次いで、リチウム複合酸化物 1 と酸化アルミニウムとを $Al / (Ni + Co + Mn + Al) = 0.015$ となるように秤量し、混合した後、酸素雰囲気下 760 で 10 時間焼成し、露点温度が -10 の雰囲気下で粉碎処理を行い、目的のリチウム二次電池用正極活物質 1 を得た。

【0120】

2. リチウム二次電池用正極活物質 1 の評価

要件 (1)

得られたリチウム二次電池用正極活物質 1 粒子の断面 STEM-EDX 分析により、被覆層を備えることが分かった。また、リチウム二次電池用正極活物質 1 の ICP 組成分析および結晶構造分析から、被覆層は、 $LiAlO_2$ 、 Li_2WO_4 、 Li_4WO_5 を含有し、リチウム二次電池用正極活物質中の、Ni と Co と Mn と Al の原子比の和に対する、被覆層における X の原子比の割合 ($X / (Ni + Co + Mn + Al)$) は 0.019 であった。

リチウム二次電池用正極活物質 1 に含まれるリチウム複合金属化合物を組成式 (I) に対応させたところ、 $x = 0.01$ 、 $a = 0.875$ 、 $b = 0.095$ 、 $c = 0.02$ 、 $d = 0.01$ であった。

要件 (2)

また、積分強度 A と積分強度 B の比 (A / B) は 1.23 であった。

要件 (3)

リチウム二次電池用正極活物質 1 に含まれる炭酸リチウムの含有量は、0.53 質量% であった。

リチウム二次電池用正極活物質 1 に含まれる水酸化リチウムの含有量は、0.51 質量% であった。

要件 (4)

リチウム二次電池用正極活物質 1 の水分含有量は 330 ppm であった。

【0121】

リチウム二次電池用正極活物質 1 の BET 比表面積は、 $0.26 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【0122】

リチウム二次電池用正極活物質 1 の D_{50} は、 $12.1 \mu\text{m}$ であり、 $(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ は 1.05 であった。

【0123】

リチウム二次電池用正極活物質 1 のタップ密度は 2.7 g/cc であった。

【0124】

リチウム二次電池用正極活物質1を用いてコイン型電池を作製しサイクル試験を行ったところ、放電容量維持率は83.9%であった。

【0125】

(実施例2)

1. リチウム二次電池用正極活物質2の製造

ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物1と水酸化リチウム粉末とを $Li / (Ni + Co + Mn + Al) = 1.03$ となるように秤量して混合した後、酸素雰囲気下760で5時間焼成し、さらに、酸素雰囲気下760で10時間焼成し、露点温度が-10の雰囲気下で粉碎処理を行い、目的のリチウム二次電池用正極活物質2を得た。

10

【0126】

2. リチウム二次電池用正極活物質2の評価

要件(1)

得られたリチウム二次電池用正極活物質2の組成分析を行い、リチウム二次電池用正極活物質2に含まれるリチウム複合金属化合物を組成式(I)に対応させたところ、 $x = 0.0$ 、 $a = 0.875$ 、 $b = 0.095$ 、 $c = 0.02$ 、 $d = 0.01$ であった。

要件(2)

また、積分強度Aと積分強度Bの比(A/B)は1.25であった。

要件(3)

20

リチウム二次電池用正極活物質2に含まれる炭酸リチウムの含有量は、0.18質量%であった。

リチウム二次電池用正極活物質2に含まれる水酸化リチウムの含有量は、0.39質量%であった。

要件(4)

リチウム二次電池用正極活物質2の水分含有量は290ppmであった。

【0127】

リチウム二次電池用正極活物質2のBET比表面積は、 $0.26 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【0128】

リチウム二次電池用正極活物質2の D_{50} は、 $11.3 \mu\text{m}$ であり、 $(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ は1.04であった。

30

【0129】

リチウム二次電池用正極活物質2のタップ密度は 2.6 g/cc であった。

【0130】

リチウム二次電池用正極活物質2を用いてコイン型電池を作製しサイクル試験を行ったところ、放電容量維持率は84.3%であった。

【0131】

(実施例3)

1. リチウム二次電池用正極活物質3の製造

攪拌機およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を45に保持した。

40

【0132】

硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを、ニッケル原子とコバルト原子とマンガン原子との原子比が0.71:0.19:0.10となるように混合して、混合原料液を調製した。

【0133】

次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と硫酸アンモニウム水溶液(錯化剤)とを連続的に添加し、反応槽内の溶液のpHが10.4になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、遠心分離機で脱水、単離し、105で乾燥することにより、ニッケル

50

コバルトマンガン複合水酸化物 3 を得た。

【 0 1 3 4 】

以上のようにして得られたニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 3 と水酸化リチウム粉末とを $Li / (Ni + Co + Mn) = 1.05$ となるように秤量して混合した後、酸素雰囲気下 850 で 10 時間焼成し、さらに、酸素雰囲気下 700 で 5 時間焼成し、露点温度が -10 の雰囲気下で粉碎処理を行い、目的のリチウム二次電池用正極活物質 3 を得た。

【 0 1 3 5 】

2 . リチウム二次電池用正極活物質 3 の評価

要件 (1)

10

得られたリチウム二次電池用正極活物質 3 の組成分析を行い、リチウム二次電池用正極活物質 3 に含まれるリチウム複合金属化合物を組成式 (I) に対応させたところ、 $x = 0.02$ 、 $a = 0.71$ 、 $b = 0.19$ 、 $c = 0.10$ であった。

要件 (2)

また、積分強度 A と積分強度 B の比 (A / B) は 1.28 であった。

要件 (3)

リチウム二次電池用正極活物質 3 に含まれる炭酸リチウムの含有量は、 0.38 質量 % であった。

リチウム二次電池用正極活物質 3 に含まれる水酸化リチウムの含有量は、 0.33 質量 % であった。

20

要件 (4)

リチウム二次電池用正極活物質 3 の水分含有量は 510 ppm であった。

【 0 1 3 6 】

リチウム二次電池用正極活物質 3 の BET 比表面積は、 $0.55 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【 0 1 3 7 】

リチウム二次電池用正極活物質 3 の D_{50} は、 $8.7 \mu\text{m}$ であり、 $(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ は 0.96 であった。

【 0 1 3 8 】

リチウム二次電池用正極活物質 3 のタップ密度は $2.1 \text{ g} / \text{cc}$ であった。

【 0 1 3 9 】

30

リチウム二次電池用正極活物質 3 を用いてコイン型電池を作製しサイクル試験を行ったところ、放電容量維持率は 88.2 % であった。

【 0 1 4 0 】

(比較例 1)

1 . リチウム二次電池用正極活物質 4 の製造

ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物 1 と水酸化リチウム粉末とを $Li / (Ni + Co + Mn + Al) = 1.00$ となるように秤量して混合した後、酸素雰囲気下 760 で 5 時間焼成し、リチウム複合酸化物 4 を得た。次いで、リチウム複合酸化物 4 と酸化アルミニウムとを $Al / (Ni + Co + Mn + Al) = 0.015$ となるように秤量し、混合した後、酸素雰囲気下 760 で 10 時間焼成し、露点温度が -10 の雰囲気下で粉碎処理を行い、目的のリチウム二次電池用正極活物質 4 を得た。

40

【 0 1 4 1 】

2 . リチウム二次電池用正極活物質 4 の評価

要件 (1)

得られたリチウム二次電池用正極活物質 4 粒子の断面 STEM - EDS 分析により、被覆層を備えることが分かった。また、リチウム二次電池用正極活物質 4 の ICP 組成分析および結晶構造分析から、被覆層は、 $LiAlO_2$ を含有し、リチウム二次電池用正極活物質中の、 Ni と Co と Mn と Al の原子比の和に対する、被覆層における X の原子比の割合 ($X / (Ni + Co + Mn + Al)$) は 0.015 であった。

リチウム二次電池用正極活物質 4 に含まれるリチウム複合金属化合物を組成式 (I) に

50

対応させたところ、 $x = 0.00$ 、 $a = 0.875$ 、 $b = 0.095$ 、 $c = 0.02$ 、 $d = 0.01$ であった。

要件(2)

また、積分強度 A と積分強度 B の比 (A/B) は 1.18 であった。

要件(3)

リチウム二次電池用正極活物質 4 に含まれる炭酸リチウムの含有量は、0.19 質量% であった。

リチウム二次電池用正極活物質 4 に含まれる水酸化リチウムの含有量は、0.25 質量% であった。

要件(4)

リチウム二次電池用正極活物質 4 の水分含有量は 280 ppm であった。

【0142】

リチウム二次電池用正極活物質 4 の BET 比表面積は、 $0.25 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0143】

リチウム二次電池用正極活物質 4 の D_{50} は、 $11.7 \mu\text{m}$ であり、 $(D_{90} - D_{10})/D_{50}$ は 1.04 であった。

【0144】

リチウム二次電池用正極活物質 4 のタップ密度は 2.4 g/cc であった。

【0145】

リチウム二次電池用正極活物質 4 を用いてコイン型電池を作製しサイクル試験を行ったところ、放電容量維持率は 74.9% であった。

【0146】

(比較例 2)

1. リチウム二次電池用正極活物質 5 の製造

ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物 1 と水酸化リチウム粉末とを $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al}) = 1.10$ となるように秤量して混合した後、酸素雰囲気下 760 で 5 時間焼成し、さらに、酸素雰囲気下 760 で 10 時間焼成し、露点温度が -10 の雰囲気下で粉碎処理を行い、目的のリチウム二次電池用正極活物質 5 を得た。

【0147】

2. リチウム二次電池用正極活物質 5 の評価

要件(1)

得られたリチウム二次電池用正極活物質 5 の組成分析を行い、リチウム二次電池用正極活物質 5 に含まれるリチウム複合金属化合物を組成式 (I) に対応させたところ、 $x = 0.04$ 、 $a = 0.875$ 、 $b = 0.095$ 、 $c = 0.02$ 、 $d = 0.01$ であった。

要件(2)

また、積分強度 A と積分強度 B の比 (A/B) は 1.25 であった。

要件(3)

リチウム二次電池用正極活物質 5 に含まれる炭酸リチウムの含有量は、1.11 質量% であった。

リチウム二次電池用正極活物質 5 に含まれる水酸化リチウムの含有量は、0.44 質量% であった。

要件(4)

リチウム二次電池用正極活物質 5 の水分含有量は 540 ppm であった。

【0148】

リチウム二次電池用正極活物質 5 の BET 比表面積は、 $0.38 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0149】

リチウム二次電池用正極活物質 5 の D_{50} は、 $14.4 \mu\text{m}$ であり、 $(D_{90} - D_{10})/D_{50}$ は 1.27 であった。

【0150】

リチウム二次電池用正極活物質 5 のタップ密度は 2.2 g/cc であった。

10

20

30

40

50

【0151】

リチウム二次電池用正極活物質5を用いてコイン型電池を作製しサイクル試験を行ったところ、放電容量維持率は59.4%であった。

【0152】

(比較例3)

1. リチウム二次電池用正極活物質6の製造

ニッケルコバルトマンガンアルミニウム複合水酸化物1と水酸化リチウム粉末とを $Li / (Ni + Co + Mn + Al) = 1.04$ となるように秤量して混合した後、酸素雰囲気下760で5時間焼成し、リチウム複合酸化物6を得た。次いで、リチウム複合酸化物6と酸化アルミニウムとを $Al / (Ni + Co + Mn + Al) = 0.015$ となるように秤量し、混合した後、酸素雰囲気下760で10時間焼成し、大気雰囲気下で粉碎処理を行い、目的のリチウム二次電池用正極活物質6を得た。

10

【0153】

2. リチウム二次電池用正極活物質6の評価

要件(1)

得られたリチウム二次電池用正極活物質6粒子の断面STEM-EDX分析により、被覆層を備えることが分かった。また、リチウム二次電池用正極活物質6のICP組成分析および結晶構造分析から、被覆層は、 $LiAlO_2$ を含有し、リチウム二次電池用正極活物質中の、NiとCoとMnとAlの原子比の和に対する、被覆層におけるXの原子比の割合($X / (Ni + Co + Mn + Al)$)は0.015であった。

20

リチウム二次電池用正極活物質6に含まれるリチウム複合金属化合物を組成式(I)に対応させたところ、 $x = 0.02$ 、 $a = 0.875$ 、 $b = 0.095$ 、 $c = 0.02$ 、 $d = 0.01$ であった。

要件(2)

また、積分強度Aと積分強度Bの比(A / B)は1.21であった。

要件(3)

リチウム二次電池用正極活物質6に含まれる炭酸リチウムの含有量は、0.22質量%であった。

リチウム二次電池用正極活物質6に含まれる水酸化リチウムの含有量は、0.63質量%であった。

30

要件(4)

リチウム二次電池用正極活物質6の水分含有量は1222ppmであった。

【0154】

リチウム二次電池用正極活物質6のBET比表面積は、 $0.22 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【0155】

リチウム二次電池用正極活物質6の D_{50} は、 $11.2 \mu\text{m}$ であり、 $(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ は0.96であった。

【0156】

リチウム二次電池用正極活物質6のタップ密度は 2.4 g / cc であった。

【0157】

リチウム二次電池用正極活物質6を用いてコイン型電池を作製しサイクル試験を行ったところ、放電容量維持率は75.3%であった。

40

【0158】

下記表1～3に、リチウム二次電池用正極活物質の組成等をまとめて記載する。

【0159】

【表 1】

	Ni/Me	Co/Me	Mn/Me	Al/Me	積分強度比 A/B
	mol%	mol%	mol%	mol%	-
実施例 1	87.5	9.5	2.0	1.0	1.23
実施例 2	87.5	9.5	2.0	1.0	1.25
実施例 3	71.0	19.0	10.0	0.0	1.28
比較例 1	87.5	9.5	2.0	1.0	1.18
比較例 2	87.5	9.5	2.0	1.0	1.25
比較例 3	87.5	9.5	2.0	1.0	1.21

10

20

【 0 1 6 0 】

【表 2】

	残留 Li		水分量 (p p m)	組成式 (A)中の x	BET 比表面積 (m ² /g)
	Li ₂ CO ₃ (質量%)	LiOH (質量%)			
実施例 1	0.53	0.51	330	1	0.26
実施例 2	0.18	0.39	290	0	0.26
実施例 3	0.38	0.33	510	2	0.55
比較例 1	0.19	0.25	280	0	0.25
比較例 2	1.11	0.44	540	4	0.38
比較例 3	0.22	0.63	1222	2	0.22

30

40

【 0 1 6 1 】

【表 3】

	D ₅₀ (μ m)	(D ₉₀ -D ₁₀)/D ₅₀	タップ密度 (g/cc)	被覆粒子又は 被覆層	X/(Ni+Co+Mn+M) (mol%)	被覆粒子又は被覆層	サイクル特性 (4.45V50cyc.) (%)
実施例1	12.1	1.05	2.7	有り	1.9	LiAlO ₂ , Li ₂ WO ₄ , Li ₄ WO ₅	83.9
実施例2	11.3	1.04	2.6	無し	0	-	84.3
実施例3	8.7	0.96	2.1	無し	0	-	88.2
比較例1	11.7	1.04	2.4	有り	1.5	LiAlO ₂	74.9
比較例2	14.4	1.27	2.2	無し	0	-	59.4
比較例3	11.2	0.96	2.4	有り	1.5	LiAlO ₂	75.3

【0162】

上記結果に記載のとおり、本発明を適用した実施例1～3は、高電圧サイクル特性がい
ずれも80%以上と高かった。これに対し、本発明を適用しない比較例1～3は、高電圧
サイクル特性がいずれも80%を大きく下回った。

【符号の説明】

【0163】

1...セパレータ、2...正極、3...負極、4...電極群、5...電池缶、6...電解液、7...ト
ップインシュレーター、8...封口体、10...リチウム二次電池、21...正極リード、31
...負極リード

10

20

30

40

【図 1】

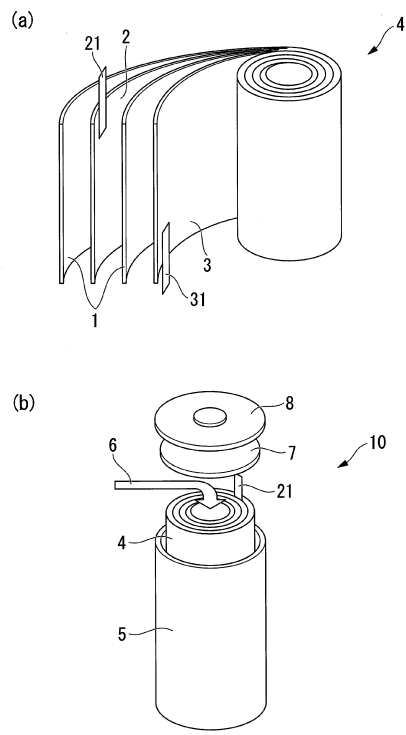


図 1

フロントページの続き

- (72)発明者 今成 裕一郎
愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学株式会社内
- (72)発明者 高森 健二
福井県福井市白方町 4 5 字砂浜割 5 番 1 0 株式会社田中化学研究所内
- (72)発明者 前田 裕介
福井県福井市白方町 4 5 字砂浜割 5 番 1 0 株式会社田中化学研究所内

審査官 小川 進

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 0 / 1 1 3 5 1 2 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 6 / 0 3 5 8 5 3 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 6 / 0 3 5 8 5 2 (W O , A 1)
特開 2 0 1 6 - 0 2 6 9 8 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 5 / 1 8 2 6 6 5 (W O , A 1)
特開 2 0 1 2 - 2 3 0 8 9 8 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 2 4 3 9 7 1 (U S , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 1 2 1 1 7 9 (U S , A 1)
特開 2 0 0 3 - 0 1 7 0 5 4 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 2 7 0 0 4 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 0 0 0 6 0 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 3 6 - 4 / 6 2
C 0 1 G 5 3 / 0 0