

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 4 月 14 日(14.04.2011)

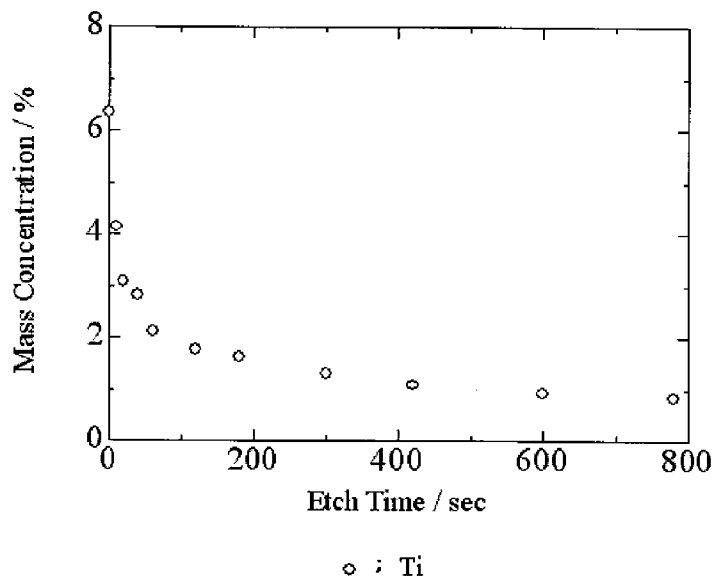
(10) 国際公開番号
WO 2011/043296 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/067370
- (22) 国際出願日: 2010 年 10 月 4 日(04.10.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-231841 2009 年 10 月 5 日(05.10.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化学工業株式会社 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大石 義英 (OOISHI Yoshihide) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (74) 共通の代表者: 日本化学工業株式会社 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.); 〒1368515 東京都江東区亀戸 9 丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法及びリチウム二次電池

[図1]



(57) 要約:

(57) Abstract: Provided is a positive electrode active material for lithium secondary batteries, which has excellent cycle characteristics and rate characteristics, and low DC resistance when used as the positive electrode material in a lithium secondary battery. The positive electrode active material can be manufactured in an industrially advantageous manner, and makes it possible to obtain a lithium secondary battery in which swelling caused by the generation of gas that accompanies reaction with a non-aqueous electrolyte is suppressed. The lithium secondary battery positive pole active material is made from a lithium/transition metal composite oxide which contains 0.20 wt% to 2.00 wt% of Ti atoms and is produced by mixing a lithium compound, a cobalt compound and titanium dioxide, and then firing the resultant mixture. The Ti atoms are present in the depth direction from the surface of the lithium/transition metal composite oxide particles and have a concentration gradient that is highest at the surface of the particles.

[続葉有]



【課題】リチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、特にサイクル特性、レート特性に優れ、直流（DC）抵抗が低く、非水電解液との反応に伴うガス発生に起因する膨れが抑制されたリチウム二次電池を得ることができ、また、該正極活物質を工業的に有利に製造することが出来るリチウム二次電池正極活物質を提供する。 【解決手段】本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、リチウム化合物、コバルト化合物及び二酸化チタンを混合し、次いで得られる混合物を焼成することにより生成されるTi原子を0.20～2.00重量%含有するリチウム遷移金属複合酸化物からなるリチウム二次電池用正極活物質であって、前記Ti原子はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面から深さ方向に存在し、且つ粒子表面で最大となる濃度勾配を有することを特徴する。

明 細 書

発明の名称：

リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法及びリチウム二次電池 技術分野

[0001] 本発明はリチウム二次電池用正極活物質、その製造方法及び、特にサイクル特性、レート特性に優れ、直流（DC）抵抗が低く、非水電解液との反応に伴うガス発生に起因する膨れが抑制されたリチウム二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、家庭電器においてポータブル化、コードレス化が急速に進むに従い、ラップトップ型パソコン、携帯電話、ビデオカメラ等の小型電子機器の電源としてリチウムイオン二次電池が実用化されている。このリチウムイオン二次電池については、1980年に水島等によりコバルト酸リチウムがリチウムイオン二次電池の正極活物質として有用であるとの報告がなされて以来、リチウム系複合酸化物に関する研究開発が活発に進められており、これまでに多くの提案がなされている。

[0003] しかしながら、コバルト酸リチウムを用いたリチウム二次電池にはコバルト原子の溶出等によるサイクル特性の劣化と言う問題がある。

また、下記特許文献1には、コバルト酸リチウムの粒子表面の一部に酸化チタン及び／又はチタン酸リチウムがTiとして2.0～4.0モル%の量で被覆されたりチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池が提案されている。

また、下記特許文献2には、コバルト酸リチウムの粒子表面におけるチタンの存在割合が20%以上であるリチウムコバルト系複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池が提案されている。

[0004] 前記特許文献1～2のTi原子を含む正極活物質は、コバルト酸リチウムの粒子表面のみに高濃度でTi原子が存在し、粒子内部までTi原子が存在

し難く、また、該正極活物質を用いたリチウム二次電池においても、サイクル特性、レート特性に優れ、直流（DC）抵抗が低く、非水電解液との反応に伴うガス発生に起因する膨れが抑制されたリチウム二次電池が得られ難い。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-151078号公報

特許文献2：特開2005-123111号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、このような背景技術に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、リチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、特にサイクル特性、レート特性に優れ、更に直流（DC）抵抗が低く、非水電解液との反応に伴うガス発生に起因する膨れが抑制されたリチウム二次電池を得ることができるリチウム二次電池用正極活物質、及び該正極活物質を工業的に有利に製造することが出来るリチウム二次電池正極活物質の製造方法を提供することにある。また、本発明は、該正極活物質を用いた、特にサイクル特性、レート特性に優れ、更に直流（DC）抵抗が低く、非水電解液との反応に伴うガス発生に起因する膨れが抑制されたリチウム二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、かかる実情において鋭意研究を重ねた結果、リチウム化合物、コバルト化合物及び二酸化チタンを混合し、次いで得られる混合物を焼成することにより生成されるTi原子を特定の範囲で含有するリチウム遷移金属複合酸化物のうち、含有されるTi原子が、粒子表面から深さ方向に特有の濃度分布を有するものを正極活物質として用いたリチウム二次電池は、特にサイクル特性、レート特性に優れ、更に直流（DC）抵抗が低く、非水

電解液との反応に伴うガス発生に起因する膨れが抑制される等の電池性能が優れたものになることを見出し本発明を完成するに至った。

[0008] 即ち、本発明が提供しようとする第一の発明は、リチウム化合物、コバルト化合物及び二酸化チタンを混合し、次いで得られる混合物を焼成することにより生成されるTi原子を0.20～2.00重量%含有するリチウム遷移金属複合酸化物からなるリチウム二次電池用正極活物質であって、前記Ti原子はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面から深さ方向に存在し、且つ粒子表面で最大となる濃度勾配を有することを特徴するリチウム二次電池用正極活物質である。

[0009] また、本発明が提供しようとする第二の発明は、リチウム化合物、コバルト化合物及び二酸化チタンを混合し、次いで得られる混合物を焼成してTi原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物を製造する方法において、リチウム化合物、コバルト化合物及び二酸化チタンを、コバルト原子とチタン原子に対するリチウム原子のモル比($Li / (Co + Ti)$)が0.90以上で、Co原子に対するTi原子のモル比(Ti / Co)が0.005～0.030で混合し、得られる混合物を焼成することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法である。

[0010] また、本発明が提供しようとする第三の発明は、前記第一の発明のリチウム二次電池用正極活物質を用いたことを特徴とするリチウム二次電池である。

発明の効果

[0011] 本発明の正極活物質は、リチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、特にサイクル特性、レート特性に優れ、直流(DC)抵抗が低く、非水電解液との反応に伴うガス発生に起因する膨れが抑制されたリチウム二次電池を得ることができる。

また、本発明のリチウム二次電池正極活物質の製造方法によれば、該リチウム二次電池正極活物質を工業的に有利な方法で製造することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例2で得られたリチウム遷移金属酸化物の深さ方向におけるチタン原子の量を表す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。

本発明に係るリチウム二次電池正極活物質（以下、単に「正極活物質」と言うこともある。）は、基本的にはリチウム化合物、コバルト化合物及び二酸化チタンを混合し、次いで得られる混合物を焼成することにより生成されるTi原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物からなる。

[0014] 本発明に係るリチウム二次電池用正極活物質は、Ti原子を0.20～2.00重量%含有するリチウム遷移金属複合酸化物であることに特徴付けられる。

本発明において、Ti原子の含有量を前記範囲にする理由は、Ti原子の含有量が0.20重量%未満ではTi原子はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面にのみ存在し、内部での存在が乏しいため、直流（DC）抵抗は改善するが、レート特性の改善効果が小さい傾向があり、一方、2.00重量%を超えると十分な放電容量が得られず、またTi原子がリチウム遷移金属複合酸化物粒子とは別に単独で Li_2TiO_3 粒子として存在する場合があるからである。なお、本発明において、Ti原子の含有量が0.40～1.20重量%のものであるとTi原子がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面から深さ方向に存在し、且つ粒子表面で最大となる濃度勾配を有することに加えて、更に粒子内部においてTi原子が十分に存在することから、直流（DC）抵抗、レート特性等の特性を更に向上させることができことから特に好ましい。

[0015] 従来の多くのTi原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物は、Ti原子が粒子内部に均一に存在するか、或いはTi原子が粒子表面に存在するかの何れかである。これに対して、本発明のリチウム二次電池用正極活物質では、粒子内部と粒子表面の両方にTi原子が存在するものである。更に本発明のリチウム二次電池正極活物質は、粒子表面から粒子内部までのTi原子

の濃度分布状態において、1つの特徴を有する。即ち、Ti原子はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子内部の粒子表面から深さ方向に存在し、且つ粒子表面で最大となる濃度勾配を有するものである。

本発明において、「Ti原子はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面から深さ方向に存在し、且つ粒子表面で最大となる濃度勾配」を有するとは、Ti原子の存在が、エックス線光電子分光（XPS）分析で、少なくとも深さ方向に50nmまでその存在が確認でき、この深さ方向50nmから粒子表面にかけて、粒子表面で最大濃度となる濃度勾配を有することを言う。従って、本発明では濃度勾配は、規則性のある濃度勾配であっても規則性のない濃度勾配であってもよい。また、深さ方向50nmでのTi原子濃度と、粒子表面で最大となるTi原子濃度との濃度差が2倍以上であることが好ましい。

このTi原子の濃度勾配は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子断面をエックス線光電子分光（XPS）分析及び電界放出形電子プローブマイクロアナライザ（FE-EMPA）で分析することにより確認することができる。

[0016] 本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物のTi原子は、少なくとも Li_2TiO_3 として存在することも本発明の特徴の1つである。

この Li_2TiO_3 の存在は、該リチウム遷移金属複合酸化物を線源としてCuK α 線を用いて、X線回折（XRD）分析したときに $2\theta = 20.5^\circ$ に Li_2TiO_3 の回折ピークが存在することから確認することができる。本発明者らによれば、該リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面に高濃度で存在するTi原子は、 Li_2TiO_3 であると推測している。

[0017] 更に、本発明のリチウム二次電池用正極活物質において、リチウム遷移金属複合酸化物に含有させるTi原子は、純粋な LiCoO_2 の結晶構造に影響を与える。即ち、純粋な LiCoO_2 のC軸の格子定数は $14.050 \sim 14.055$ オングストロームであるのに対して、本発明のリチウム二次電池用正極活物質では、C軸の格子定数が $14.055 \sim 14.070$ オングストローム、好ましくは $14.060 \sim 14.065$ オングストロームであり、

純粋な LiCoO_2 のC軸の格子定数より大きくなる。更に、本発明のリチウム二次電池用正極活物質では、純粋な LiCoO_2 の結晶子の大きさが(104)面方向において、700～750オングストロームであるのに対して、本発明のリチウム二次電池用正極活物質では、結晶子の大きさが、(104)面方向において、550～700オングストローム、好ましくは550～650オングストロームであり、純粋な LiCoO_2 に比べ結晶子の大きさが、(104)面方向において小さくなる。

このことは、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子内部に存在するTi原子による影響であると、本発明者らは推測している。

[0018] 更に、本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、前記特性を有していることに加え、含有される Li_2CO_3 が0.10重量%以下、好ましくは0.05重量%以下であると非水電解液との反応に伴うガス発生に起因する膨れの抑制効果が、更に高くなる観点から好ましい。

[0019] 本発明のリチウム二次電池用正極活物質において、その他の好ましい諸物性は、レーザー回折・散乱法により求められる平均粒径が1～30 μm 、好ましくは3～25 μm の範囲であると、均一な厚さの塗膜の形成が可能となる観点から好ましい。また、BET比表面積が0.05～2.00 m^2/g 、好ましくは0.10～0.80 m^2/g の範囲であると非水電解液との反応に伴うガス発生に起因する膨れの抑制や安全性の観点から好ましい。

[0020] 前記諸物性を有する本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、リチウム化合物、コバルト化合物及び二酸化チタンを混合し、次いで得られる混合物を焼成してTi原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物を製造する方法において、コバルト原子とチタン原子に対するリチウム原子のモル比($\text{Li}/(\text{Co}+\text{Ti})$)が0.90以上で、Co原子に対するTi原子のモル比(Ti/Co)が0.005～0.030で混合し、得られる混合物を焼成することにより製造することができる。

[0021] 前記原料のリチウム化合物としては、例えば、リチウムの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩及び有機酸塩等が挙げられるが、この中、工業的に安価

な炭酸リチウムが好ましい。また、このリチウム化合物は平均粒径が $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 50 \mu\text{m}$ であると反応性が良好であるため特に好ましい。

[0022] 前記原料のコバルト化合物としては、コバルト酸化物、オキシ水酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩及び有機酸塩等が挙げられ、この中、酸化コバルトが工業的に入手し易く安価であるため好ましい。また、コバルト化合物は平均粒径が $0.5 \sim 30.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2.0 \sim 25.0 \mu\text{m}$ であると反応性が良好であるため特に好ましい。

[0023] 前記原料の二酸化チタンは、通常、工業的に塩素法または硫酸法により製造されるが、本発明では、硫酸法で製造されたものであっても、塩素法で製造されたものであっても、特に制限なく使用することができる。

本発明では、二酸化チタンは、BET比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、特に $5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものをを用いることが原料のコバルト化合物との反応性が良好である観点から好ましい。BET比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものをを用いる理由は、BET比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では原料のコバルト化合物との反応性に乏しいため、Ti原子がリチウム遷移金属複合酸化物の内部での存在に乏しくなる傾向があるためである。また、該二酸化チタンはレーザー回折・散乱法により求められる平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ であると原料のコバルト化合物との反応性が良好である観点から特に好ましい。

二酸化チタンの結晶構造は、アナターゼ型とルチル型に大別されるが、本発明ではいずれも使用できるが、反応性が良好である点で、アナターゼ型の含有量が70重量%以上のものが特に好ましく用いられる。

[0024] また、前記原料のリチウム化合物、コバルト化合物及び二酸化チタンは高純度リチウム遷移金属複合酸化物を製造するために、可及的に不純物含有量が少ないものが好ましいが、製造履歴等により、特にコバルト化合物と二酸化チタンには必然的に高濃度の硫酸根が含有される場合がある。この場合、得られるリチウム遷移金属複合酸化物に含有される硫酸根が SO_4 として $0.$

3重量%以下となるよう各原料を適宜選定して用いることが好ましい。

[0025] 反応操作は、まず、前記の原料のリチウム化合物、コバルト化合物及び二酸化チタンを所定量混合する。混合は、乾式又は湿式のいずれの方法でもよいが、製造が容易であるため乾式が好ましい。乾式混合の場合は、原料が均一に混合するようなブレンダー等を用いることが好ましい。

[0026] 上記した原料のリチウム化合物、コバルト化合物及び二酸化チタンの配合割合は、コバルト原子とチタン原子に対するリチウム原子のモル比 ($\text{Li} / (\text{Co} + \text{Ti})$) が0.90以上である。この理由は、コバルト原子とチタン原子に対するリチウム原子のモル比 ($\text{Li} / (\text{Co} + \text{Ti})$) が0.90未満では放電容量が著しく減少する傾向となるからである。本発明において、特にコバルト原子とチタン原子に対するリチウム原子のモル比 ($\text{Li} / (\text{Co} + \text{Ti})$) が0.98~1.10であると、安定した放電容量が得られる観点から特に好ましい。また、Co原子に対するTi原子のモル比 (Ti / Co) は0.005~0.030である。この理由は、Co原子に対するTi原子のモル比 (Ti / Co) が0.005未満ではTi原子はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面にのみ存在し、内部での存在が乏しいため、直流(DC)抵抗は改善するが、レート特性の改善効果が小さい傾向になり、一方、0.030を超えると十分な放電容量が得られず、またTi原子が単独で Li_2TiO_3 粒子として存在する場合があるからである。本発明において、特にCo原子に対するTi原子のモル比 (Ti / Co) が0.010~0.020であると、Ti原子がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面から深さ方向に存在し、且つ粒子表面で最大となる濃度勾配を有することに加え、更に粒子内部においてTi原子が十分に存在することにより、直流(DC)抵抗とレート特性の両方が改善される観点から特に好ましい。

[0027] 次いで、前記原料が均一混合された混合物を焼成する。本発明において前記焼成は800℃以上で行うことが好ましい。この理由は、焼成温度が800℃未満では原料のコバルト化合物と二酸化チタンの反応性に乏しいため、Ti原子がリチウム遷移金属複合酸化物の内部での存在に乏しく、レート特

性の改善効果が小さい傾向になるからである。本発明において、焼成は特に 900°C 以上、更に好ましくは $1000\sim 1100^{\circ}\text{C}$ の範囲であると、Ti 原子がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面から深さ方向に存在し、且つ粒子表面で最大となる濃度勾配を有する傾向が明確となる反応が首尾よく進行する観点から好ましい。

[0028] 焼成雰囲気は、大気中或いは酸素雰囲気中である。なお積極的に Li_2TiO_3 を生成させるため、反応の際に、空気、酸素ガスなどを積極的に循環させることが好ましい。また、これら焼成は必要により何度でも行うことができ、粉体特性を均一にするため、一度、焼成を行った後、粉砕し更に焼成を行ってもよい。焼成後は、適宜冷却し、必要に応じ粉砕、分級してTi 原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物を得、これを本発明のリチウム二次電池正極活物質とする。

[0029] なお、必要に応じて行われる粉砕は、焼成して得られるTi 原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物がもろく結合したブロック状のものである場合等に適宜行うが、該リチウム遷移金属複合酸化物の粒子自体は特定の平均粒径、BET比表面積を有する。即ち、得られるTi 原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物は、平均粒径が $1\sim 30\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\sim 25\mu\text{m}$ であり、BET比表面積が $0.05\sim 2.00\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $0.10\sim 0.80\text{m}^2/\text{g}$ である。

[0030] また、本発明でリチウム二次電池正極活物質とする該リチウム遷移金属複合酸化物は上記粉体特性を有するものであることに加え、Ti 原子を $0.20\sim 2.00$ 重量%、好ましくは $0.40\sim 1.20$ 重量%含有し、該Ti 原子はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面から深さ方向に存在し、且つ粒子表面で最大となる濃度勾配を有する。

更に本発明の好ましい実施形態によれば、リチウム遷移金属複合酸化物に存在するTi 原子は、少なくとも粒子の表面では Li_2TiO_3 として存在することに加えて、該リチウム遷移金属複合酸化物のC軸の格子定数が $14.055\sim 14.070$ オングストローム、好ましくは $14.060\sim 14.$

065オングストロームの範囲であって、結晶子の大きさが、(104)面方向において、550～700オングストローム、好ましくは550～650オングストロームの範囲であり、Ti原子は粒子内部にも存在する。更に、該リチウム遷移金属複合酸化物は残存する Li_2CO_3 が0.10重量%以下、好ましくは0.05重量%以下であることが好ましい。

[0031] 本発明に係るリチウム二次電池は、上記リチウム二次電池正極活物質を用いるものであり、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含有する非水電解質からなる。正極は、例えば、正極集電体上に正極合剤を塗布乾燥等して形成されるものであり、正極合剤は正極活物質、導電剤、結着剤、及び必要により添加されるフィラー等からなる。本発明に係るリチウム二次電池は、正極に正極活物質である前記のTi原子を含有するリチウム複合物が均一に塗布されている。このため本発明に係るリチウム二次電池は、特に直流(DC)抵抗が低減し、負荷特性とサイクル特性の低下が生じ難い。

[0032] 正極合剤に含有される正極活物質の含有量は、70～100重量%、好ましくは90～98重量%が望ましい。

[0033] 正極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの等が挙げられる。これらの材料の表面を酸化して用いてもよく、表面処理により集電体表面に凹凸を付けて用いてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。集電体の厚さは特に制限されないが、1～500 μm とすることが好ましい。

[0034] 導電剤としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に限定はない。例えば、天然黒鉛及び人工黒鉛等の黒鉛、カーボンプラック、アセチレンプラック、ケッチェンプラック、チャンネルブラック、ファーネスプラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカー

ボンブラック類、炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスキー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物、或いはポリフェニレン誘導体等の導電性材料が挙げられ、天然黒鉛としては、例えば、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛及び土状黒鉛等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。導電剤の配合比率は、正極合剤中、1～50重量%、好ましくは2～30重量%である。

[0035] 結着剤としては、例えば、デンプン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレンージエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体またはその（Na⁺）イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸共重合体またはその（Na⁺）イオン架橋体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体またはその（Na⁺）イオン架橋体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体またはその（Na⁺）イオン架橋体、ポリエチレンオキシドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー等が挙げられ、これらは1種または2種以上組み合わせて用いることができる。な

お、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。結着剤の配合比率は、正極合剤中、1～50重量%、好ましくは5～15重量%である。

[0036] フィラーは正極合剤において正極の体積膨張等を抑制するものであり、必要により添加される。フィラーとしては、構成された電池において化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができるが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素等の繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、正極合剤中、0～30重量%が好ましい。

[0037] 負極は、負極集電体上に負極材料を塗布乾燥等して形成される。負極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの及びアルミニウム-カドミウム合金等が挙げられる。また、これらの材料の表面を酸化して用いてもよく、表面処理により集電体表面に凹凸を付けて用いてもよい。また、集電体の形態としては、例えば、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群、不織布の成形体などが挙げられる。集電体の厚さは特に制限されないが、1～500 μm とすることが好ましい。

[0038] 負極材料としては、特に制限されるものではないが、例えば、炭素質材料、金属複合酸化物、リチウム金属、リチウム合金、ケイ素系合金、錫系合金、金属酸化物、導電性高分子、カルコゲン化合物、Li-Co-Ni系材料、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。炭素質材料としては、例えば、難黒鉛化炭素材料、黒鉛系炭素材料等が挙げられる。金属複合酸化物としては、例えば、 $\text{S}_{n\text{p}}(\text{M}^1)_{1-\text{p}}(\text{M}^2)_q\text{O}_r$ (式中、 M^1 はMn、Fe、Pb及びGeから選ばれる1種以上の元素を示し、 M^2 はAl、B、P、Si、周期律表第1族、

第2族、第3族及びハロゲン元素から選ばれる1種以上の元素を示し、 $0 < p \leq 1$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 、 $1 \leq r \leq 8$ を示す。) 、 $Li_xFe_2O_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 、 Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$) 等の化合物が挙げられる。金属酸化物としては、 GeO 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 Bi_2O_5 等が挙げられる。導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等が挙げられる。

[0039] セパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持った絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径としては、一般的に電池用として有用な範囲であればよく、例えば、 $0.01 \sim 10 \mu m$ である。セパレーターの厚みとしては、一般的な電池用の範囲であればよく、例えば $5 \sim 300 \mu m$ である。なお、後述する電解質としてポリマーなどの固体電解質が用いられる場合には、固体電解質がセパレーターを兼ねるようなものであってもよい。

[0040] リチウム塩を含有する非水電解質は、非水電解質とリチウム塩とからなるものである。非水電解質としては、非水電解液、有機固体電解質、無機固体電解質が用いられる。非水電解液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブ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、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル

、1, 3-プロパンサルトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の非プロトン性有機溶媒の1種または2種以上を混合した溶媒が挙げられる。

[0041] 有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体又はこれを含むポリマー、リン酸エステルポリマー、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン等のイオン性解離基を含むポリマー、イオン性解離基を含むポリマーと上記非水電解液の混合物等が挙げられる。

[0042] 無機固体電解質としては、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩、硫化物等を用いることができ、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 P_2S_5 、 Li_2S 又は $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{X}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{X}$ 、（式中、Xは LiI 、 B_2S_3 、又は Al_2S_3 から選ばれる少なくとも1種以上）等が挙げられる。

[0043] 更に、無機固体電解質が非晶質（ガラス）の場合は、リン酸リチウム（ Li_3PO_4 ）、酸化リチウム（ Li_2O ）、硫酸リチウム（ Li_2SO_4 ）、酸化リン（ P_2O_5 ）、硼酸リチウム（ Li_3BO_3 ）等の酸素を含む化合物、 $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ （ x は $0 < x < 4$ ）、 $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ （ x は $0 < x < 4$ ）、 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ （ x は $0 < x < 4$ ）、 $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ （ x は $0 < x < 3$ ）等の窒素を含む化合物を無機固体電解質に含有させることができる。この酸素を含む化合物又は窒素を含む化合物の添加により、形成される非晶質骨格の隙間を広げ、リチウムイオンが移動する妨げを軽減し、更にイオン伝導性を向上させることができる。

[0044] リチウム塩としては、上記非水電解質に溶解するものが用いられ、例えば

、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等の1種または2種以上を混合した塩が挙げられる。

[0045] また、非水電解質には、放電、充電特性、難燃性を改良する目的で、以下に示す化合物を添加することができる。例えば、ピリジン、トリエチルホスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 N -置換オキサゾリジノンと N 、 N -置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウム、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホンアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル、ホスホニウム塩及び三級スルホニウム塩、ホスファゼン、炭酸エステル等が挙げられる。また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性を持たせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

[0046] 本発明に係るリチウム二次電池は、電池性能、特にサイクル特性に優れたリチウム二次電池であり、電池の形状はボタン、シート、シリンダー、角、コイン型等いずれの形状であってもよい。

[0047] 本発明に係るリチウム二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、ノートパソコン、ラップトップパソコン、ポケットワープロ、携帯電話、コードレス子機、ポータブルCDプレーヤー、ラジオ、液晶テレビ、バックアップ電源、電気シェーバー、メモリーカード、ビデオムービー等の電子機器

、自動車、電動車両、ゲーム機器等の民生用電子機器が挙げられる。

実施例

[0048] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

<二酸化チタン試料>

二酸化チタン (TiO_2) は下記諸物性を有するものを使用した、なお、平均粒径はレーザー回折・散乱法により求めた。

[表1]

結晶型	BET比表面積 (m^2/g)	平均粒径 (μm)
アナターゼ ルチル化率：28%	20.0	0.3

注) 昭和電工社製；商品名 F1

[0049] {実施例1～4}

表2に示したCo原子とLi原子のモル比となるように四酸化三コバルト（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）、炭酸リチウム（平均粒径 $7\mu\text{m}$ ）を秤量し、更に表1に示した前記二酸化チタンを表2に示すモル比となるように乾式で家庭用ミキサーを用いて60秒間十分に混合し原料混合物を得た。次いで得られた原料混合物をアルミナ製の鉢で表2に示す温度と時間で大気中で大気を循環させながら焼成した。焼成終了後、該焼成物を粉碎、分級してTi原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物を得た。

[0050] {比較例1}

表2に示したCo原子とLi原子のモル比となるように四酸化三コバルト（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）、炭酸リチウム（平均粒径 $7\mu\text{m}$ ）を秤量し、乾式で家庭用ミキサーを用いて60秒間十分に混合し原料混合物を得た。次いで得られた原料混合物をアルミナ製の鉢で表2に示す温度と時間で大気中で焼成した。焼成終了後、該焼成物を粉碎、分級してリチウム遷移金属複合酸化物を得た。

[0051] {比較例 2 ～ 4 }

表 2 に示した Co 原子と Li 原子のモル比となるように四酸化三コバルト（平均粒径 $5 \mu\text{m}$ ）、炭酸リチウム（平均粒径 $7 \mu\text{m}$ ）を秤量し、更に表 1 に示した前記二酸化チタンを表 2 に示すモル比となるように乾式で家庭用ミキサーを用いて 60 秒間十分に混合し原料混合物を得た。次いで得られた原料混合物をアルミナ製の鉢で表 2 に示す温度と時間で大気中で大気を循環させながら焼成した。焼成終了後、該焼成物を粉砕、分級して Ti 原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物を得た。

[0052] [表 2]

	原料混合物の各原料のモル比				焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)
	Li 原子	Co 原子	Ti 原子	Li/(Co+Ti)	
実施例 1	1.005	1.000	0.005	1.000	1000
実施例 2	1.010	1.000	0.010	1.000	1000
実施例 3	1.020	1.000	0.020	1.000	1000
実施例 4	1.029	1.000	0.030	0.999	1000
比較例 1	1.000	1.000	—	1.000	900
比較例 2	1.001	1.000	0.001	1.000	900
比較例 3	1.002	1.000	0.003	0.999	1000
比較例 4	1.048	1.000	0.050	0.999	1000

[0053] <リチウム遷移金属複合酸化物の物性評価>

実施例及び比較例で得られたリチウム遷移金属複合酸化物について、Ti 原子含有量、 LiCO_3 含有量、平均粒径、BET 比表面積、Ti 原子の分布の状態、 Li_2TiO_3 の存在の有無、C 軸の格子定数及び (104) 面方向の結晶子の大きさを求めた。また、その結果を表 4 に示す。

[0054] (1) Ti 原子含有量

Ti 含有量は試料を酸で溶解し、その溶解液を ICP により測定して求めた値である。

[0055] (2) LiCO_3 含有量

試料 5 g、純水 100 g をビーカーに計り採りマグネチックスターラーを

用いて5分間分散させる。次いでこの分散液をろ過し、そのろ液30mlを自動滴定装置（型式COMTITE-2500）にて0.1N-HClで滴定し残留 Li_2CO_3 を算出した。

[0056] (3) 平均粒径

平均粒径はレーザー回折・散乱法により測定した。

[0057] (4) Ti原子の分布の状態

実施例2で得られたリチウム遷移金属複合酸化物粒子についてエックス線光電子分光（XPS）分析により、表面をアルゴンでエッチングしていき、深さ方向でTiピークを測定した。その結果を表3及び図1に示す。Co原子、O原子、C原子、Li原子の深さ方向の濃度分布を表3に併記した。

なお、エックス線光電子分光分析の条件は、下記のとおりである。

エッチングレート；7.7nm/min（Arでの表面エッチング）

エッチング時間；10sec×2回，20sec×2回，1min×2回，2min×2回，3min×2回

[表3]

時間(秒)	Mass Concentration (%)					深さ方向 (nm)
	Co 2p	O 1s	Ti 2p	C 1s	Li 1s	
0	44.59	34.75	6.34	8.33	5.99	0
10	57.26	33.06	4.12	0.63	4.92	1
20	62.72	29.44	3.06	0.39	4.39	3
40	64.97	28.04	2.79	0.3	3.91	5
60	67.43	26.63	2.11	0.07	3.76	8
120	59.38	25.3	1.75	0	3.56	15
180	70.68	24.34	1.62	0	3.36	23
300	70.94	24.44	1.29	0	3.33	39
420	71.38	24.19	1.08	0	3.36	54
600	71.69	24.28	0.92	0	3.11	77
780	71.39	24.34	0.83	0	3.15	100

表3及び図1の結果より、Ti原子はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子内部から粒子表面にかけて存在し、且つ粒子表面で最大濃度となる濃度勾配を有していることが分かる。

また、実施例 2 で得られたリチウム遷移金属酸化物粒子をカットして粒子断面を電界放出形電子プローブマイクロアナライザ（FE-EPMA）（装置名；JXA8500F 日本電子 測定条件；加速電圧 15 kV、倍率 3000、照射電流 4.861×10^{-8} A）で Ti 原子をマッピング分析した。FE-EPMA のマッピング分析の結果、Ti 原子は粒子内部及び粒子表面に存在し、特に粒子表面では高濃度で存在していることが確認できた。

また、実施例 1、3、4 及び比較例 2～4 についても同様に FE-EPMA 分析を行ったが、Ti 原子は粒子内部及び粒子表面に存在し、特に粒子表面では高濃度で存在していることが確認できた。

従って、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物において、該 Ti 原子はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面から深さ方向に存在し、且つ粒子表面で最大となる濃度勾配を有することが確認できた。

[0058] (5) Li_2TiO_3 の存在の確認

リチウム遷移金属複合酸化物試料を線源として $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いて X 回折（XRD）分析することにより、 $2\theta = 20.5^\circ$ の Li_2TiO_3 の回折ピークの存在の有無を確認した。

その結果、実施例 1～4 及び比較例 2～4 において Li_2TiO_3 の回折ピークが確認できた。

[0059] (6) C 軸の格子定数及び（104）面方向の結晶子の大きさ

格子定数はリチウム遷移金属複合酸化物試料を線源として $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いて X 線回折（XRD）分析により得た回折パターンを用いてリートベルト解析することにより、格子定数、構造パラメータを精密化して求めた。リートベルト解析は、X 線回折パターンを用い、この中に含まれている情報を抽出するために、実測で得られた回折パターンと、結晶構造モデルから予想される回折パターンとをフィティングすることにより、結晶構造に関するパラメータの精密化を行う方法である。

結晶子の大きさは、回折角（ 2θ ） 45° の（104）面の X 線回折ピークの半値幅を算出し、下記（式 1）の Scherrer の式より求めた。

結晶子の大きさ D (オングストローム) $= K \lambda / (\beta \cos \theta) \cdots (1)$

K : Scherrer 定数 (0.9)

λ : 使用 X 線管球の波長 ($\text{Cu K}\alpha = 1.5405$ オングストローム)

β : 結晶子の大きさによる回折線の広がりの幅 (radian)

θ : 回折角 $2\theta / 2$ (degree)

[0060]

[表4]

	Ti 原子含有 量 (重量%)	平均粒径 (μ m)	B E T 比表 面積 (m^2/g)	C 軸格子定数 ($\text{\AA}$)	(104)面結晶子の 大きさ ($\text{\AA}$)	Li_2CO_3 含有量 (重量%)	Li_2TiO_3 の有無
実施例 1	0.222	4.8	0.58	14.059	675	0.03	有
実施例 2	0.463	4.7	0.59	14.063	625	0.02	有
実施例 3	1.017	4.3	0.65	14.067	574	0.02	有
実施例 4	1.495	4.5	0.67	14.067	574	0.01	有
比較例 1	0.000	4.0	0.56	14.055	724	0.07	無
比較例 2	0.005	4.1	0.56	14.056	712	0.05	有
比較例 3	0.009	4.3	0.57	14.057	699	0.05	有
比較例 4	2.481	4.6	0.68	14.065	598	0.03	有

[0061] <電池性能試験>

(1) リチウム二次電池の作製；

実施例 1～4 及び比較例 1～4 で得られたリチウム遷移金属複合酸化物 9 1 重量%、黒鉛粉末 6 重量%、ポリフッ化ビニリデン 3 重量%を混合して正極剤とし、これを N-メチルー 2-ピロリジノンに分散させて混練ペーストを調製した。該混練ペーストをアルミ箔に塗布したのち乾燥、プレスして直径 15 mm の円盤に打ち抜いて正極板を得た。

この正極板を用いて、セパレーター、負極、正極、集電板、取り付け金具、外部端子、電解液等の各部材を使用してコイン型リチウム二次電池を製作した。このうち、負極は金属リチウム箔を用い、電解液にはエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの 1 : 1 混練液 1 リットルに LiPF_6 1 モルを溶解したものを使用した。

[0062] (2) 電池の性能評価

作製したコイン型リチウム二次電池を室温で下記条件で作動させ、下記の電池性能を評価した。その結果を表 5 に示す。

<サイクル特性の評価>

まず 0.5 C にて 4.4 V まで 2 時間かけて充電を行い、更に 4.4 V で 3 時間電圧を保持させる定電流・定電圧充電 (CCCV 充電) を行った。その後、以下に示す所定の電流量にて、2.7 V まで定電流放電 (CC 放電) させる充放電を行い、これらの操作を 1 サイクルとして 1 サイクル毎に放電容量を測定した。このサイクルを 20 サイクル繰り返し、1 サイクル目 (1st) と 20 サイクル目 (20th) のそれぞれの放電容量から、下記式 (2) により容量維持率を算出した。なお、1 サイクル目の放電容量を初期放電容量とした。

[0063] 容量維持率 (%)

$$= (20 \text{ サイクル目の放電容量} / 1 \text{ サイクル目の放電容量}) \times 100 \cdots (2)$$

[0064] <レート特性の評価>

まず0.5Cにて4.3Vまで2時間かけて充電を行い、更に4.3Vで3時間電圧を保持させる定電流・定電圧充電（CCCV充電）を行った。その後、以下に示す所定の電流量にて、2.7Vまで定電流放電（CC放電）させる充放電を行い、これらの操作を1サイクルとして1サイクル毎に放電容量を測定した。

各サイクルの放電電流量について、1から3サイクルは0.2C、4から6サイクルは0.5C、7から9サイクルは1.0C、10から12サイクルは2.0Cとし、3サイクル目の放電容量を0.2C時の放電容量、6サイクル目の放電容量を0.5C時の放電容量、9サイクル目の放電容量を1.0C時の放電容量、12サイクル目の放電容量を2.0C時の放電容量とした。また3サイクル目の平均作動電圧を0.2C時の平均作動電圧、6サイクル目の平均作動電圧を0.5C時の平均作動電圧、9サイクル目の平均作動電圧を1.0C時の平均作動電圧、12サイクル目の平均作動電圧を2.0C時の平均作動電圧とした。

[0065] <直流（DC）抵抗の評価>

まず0.5Cにて4.3Vまで2時間かけて充電を行い、更に4.3Vで3時間電圧を保持させる定電流・定電圧充電（CCCV充電）を行った。その後、25℃の恒温槽内で0.2Cで放電したときの電流値を $I_{0.2C}$ 、放電開始0秒と6秒の電位差を $\Delta V_{0.2C}$ 、0.5Cで放電したときの電流値を $I_{0.5C}$ 、放電開始0秒と6秒の電位差を $\Delta V_{0.5C}$ 、1.0Cで放電したときの電流値を $I_{1.0C}$ 、放電開始0秒と6秒の電位差を $\Delta V_{1.0C}$ とする。x軸を電流値、y軸を電位差としてプロットし、最小二乗法にて得られる直線の傾きを25℃の直流（DC）抵抗とした。また-10℃の恒温槽内で0.2Cで放電したときの電流値を $I_{0.2C}$ 、放電開始0秒と6秒の電位差を $\Delta V_{0.2C}$ 、0.5Cで放電したときの電流値を $I_{0.5C}$ 、放電開始0秒と6秒の電位差を $\Delta V_{0.5C}$ 、1.0Cで放電したときの電流値を $I_{1.0C}$ 、放電開始0秒と6秒の電位差を $\Delta V_{1.0C}$ とする。x軸を電流値、y軸を電位差としてプロットし、最小二乗法にて得られる直線の傾きを-10℃の直流（DC）抵抗とした。

。

[0066] <保存試験前後での膨れ>

0.5 Cにて4.5 Vまで2時間かけて充電を行い、更に4.5 Vで3時間電圧を保持させる定電流・定電圧充電（CCCV充電）を行った。その直後にマイクロメータにて測定したコイン型リチウム二次電池の厚みを D_0 、このコイン型リチウム二次電池を60℃の恒温槽内で150時間保存した直後にマイクロメータにて測定したコイン型リチウム二次電池の厚みを D_{150} とする。膨れ量は以下の式（3）にて算出した。

$$\text{膨れ (mm)} = D_{150} - D_0 \quad \dots (3)$$

[0067]

[表5]

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
サイクル	放電容量 (mAh/g)	1 s t	171.2	170.3	171.9	165.7	174.3	168.6	167.8	156.8
		20 t h	161.9	162.0	163.0	156.9	162.8	155.9	156.2	144.0
	容量維持率 (%)	94.6	95.1	94.8	94.7	93.4	92.4	93.1	91.8	
レート	放電容量 (mAh/g)	0.2C	156.8	155.1	154.1	152.6	158.9	153.8	156.5	143.7
		0.5C	155.3	153.5	152.3	151.0	156.5	150.6	153.9	140.8
		1.0C	153.6	152.4	151.5	149.2	152.5	146.4	151.6	138.4
		2.0C	151.1	150.1	148.9	147.2	145.0	137.5	147.2	134.7
	平均作動電圧 (V)	0.2C	3.83	3.82	3.83	3.83	3.82	3.81	3.82	3.80
		0.5C	3.86	3.80	3.83	3.85	3.77	3.81	3.83	3.79
DCR	R(Ω)	1.0C	3.81	3.81	3.82	3.86	3.68	3.74	3.81	3.78
		2.0C	3.78	3.80	3.82	3.82	3.55	3.63	3.74	3.74
		25℃	25.9	26.4	22.0	23.8	31.8	20.6	21.4	24.3
		-10℃	131.6	143.2	103.9	122.6	211.1	112.5	124.8	117.0
保存試験前後での膨れ (mm)		0.003	0.002	0.001	0.002	0.007	0.002	0.002	0.012	

注) 表中の「1 s t」は1サイクル目、「20 t h」は20サイクル目を示す。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明の正極活物質は、リチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、特にサイクル特性、レート特性に優れ、直流（DC）抵抗が低く、非水電解液との反応に伴うガス発生に起因する膨れが抑制されたりリチウム二次電池を得ることができる。

また、本発明のリチウム二次電池正極活物質の製造方法によれば、該リチウム二次電池正極活物質を工業的に有利な方法で製造することができる。

請求の範囲

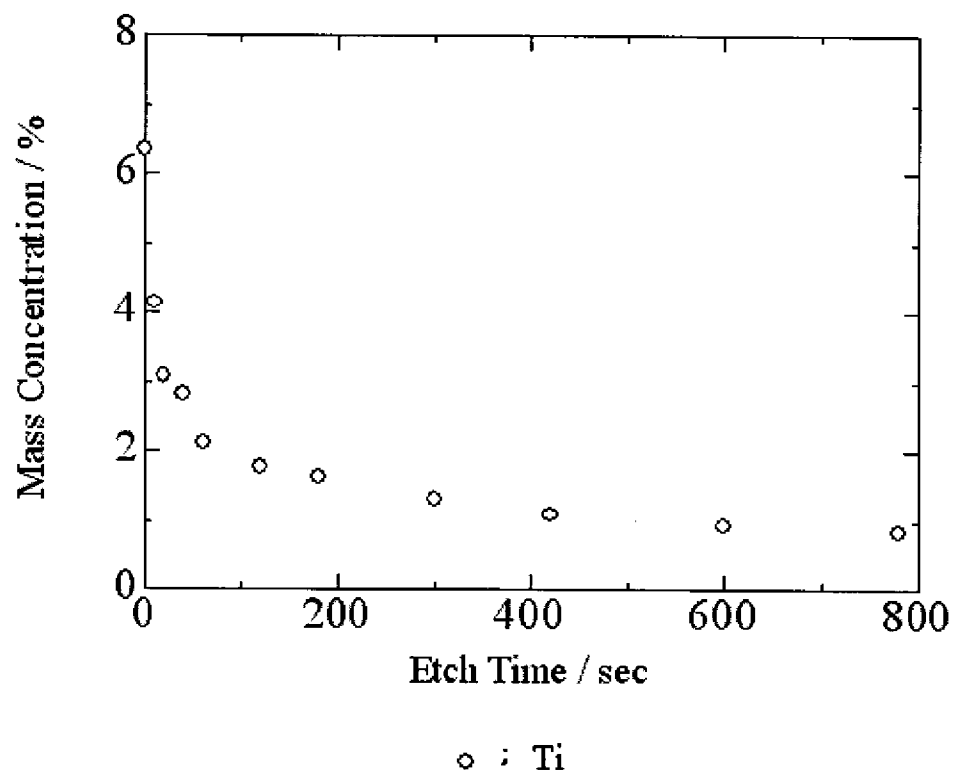
- [請求項1] リチウム化合物、コバルト化合物及び二酸化チタンを混合し、次いで得られる混合物を焼成することにより生成されるTi原子を0.20～2.00重量%含有するリチウム遷移金属複合酸化物からなるリチウム二次電池用正極活物質であって、前記Ti原子はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面から深さ方向に存在し、且つ粒子表面で最大となる濃度勾配を有することを特徴するリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項2] 前記リチウム遷移金属複合酸化物に含有されるTi原子は、少なくとも Li_2TiO_3 として存在することを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項3] 残存する Li_2CO_3 が0.10重量%以下であることを特徴とする請求項1又は2記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項4] 前記リチウム遷移金属複合酸化物のC軸の格子定数が14.055～14.070オングストロームの範囲であって、結晶子の大きさが、(104)面方向において、550～700オングストロームの範囲であることを特徴とする請求項1乃至3記載のリチウム二次電池用正極活物質。
- [請求項5] リチウム化合物、コバルト化合物及び二酸化チタンを混合し、次いで得られる混合物を焼成してTi原子を含有するリチウム遷移金属複合酸化物を製造する方法において、リチウム化合物、コバルト化合物及び二酸化チタンを、コバルト原子とチタン原子に対するリチウム原子のモル比($\text{Li}/(\text{Co}+\text{Ti})$)が0.90以上で、Co原子に対するTi原子のモル比(Ti/Co)が0.005～0.030で混合し、得られる混合物を焼成することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。
- [請求項6] 前記二酸化チタンはBET比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものを使用することを特徴とする請求項5記載のリチウム二次電池用正極活物質

の製造方法。

[請求項7] 前記焼成は800℃以上で行うことを特徴とする請求項5又は6記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

[請求項8] 請求項1乃至4の何れか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01) i, H01M4/36(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/525, H01M4/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-223008 A (Honjo Chemical Corp.), 17 August 2001 (17.08.2001), claims; paragraphs [0036] to [0052]; particularly, examples 1, 3, 4 & US 6582854 B1	1-5, 7, 8 6
X Y	JP 5-13082 A (Sony Corp.), 22 January 1993 (22.01.1993), claims; paragraphs [0024] to [0032] & EP 511632 A1	1-5, 7, 8 6
Y	JP 2008-103308 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 01 May 2008 (01.05.2008), paragraph [0105] & US 2009/0104530 A1 & EP 2006937 A2 & WO 2007/116971 A1	6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 December, 2010 (03.12.10)

Date of mailing of the international search report
14 December, 2010 (14.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067370

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-288899 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 October 2003 (10.10.2003), paragraph [0009] (Family: none)	6
A	JP 2001-243948 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 07 September 2001 (07.09.2001), claims; overall of "Detailed Explanation of the Invention" & US 2001/0016285 A1	1-8
A	JP 2002-246026 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 30 August 2002 (30.08.2002), claims; overall of "Detailed Explanation of the Invention" & US 2002/0081495 A1	1-8
A	JP 2005-44743 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 17 February 2005 (17.02.2005), claims; overall of "Detailed Explanation of the Invention" (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/525 (2010.01)i, H01M4/36 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/525, H01M4/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2001-223008 A (本荘ケミカル株式会社) 2001.08.17, 特許請求の範囲、【0036】 - 【0052】、特に実施例1, 3, 4 & US 6582854 B1	1-5, 7, 8 6
X Y	JP 5-13082 A (ソニー株式会社) 1993.01.22, 特許請求の範囲、【0024】 - 【0032】 & EP 511632 A1	1-5, 7, 8 6
Y	JP 2008-103308 A (三菱化学株式会社) 2008.05.01, 【0105】 & US 2009/0104530 A1 & EP 2006937 A2 & WO 2007/116971 A1	6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 4 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐武 紀子

4 X

4 4 9 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-288899 A (松下電器産業株式会社) 2003. 10. 10, 【0009】参照 (ファミリーなし)	6
A	JP 2001-243948 A (三星エスディアイ株式会社) 2001. 09. 07, 特許請求の範囲、発明の詳細な説明全体 & US 2001/0016285 A1	1-8
A	JP 2002-246026 A (三洋電機株式会社) 2002. 08. 30, 特許請求の範囲、発明の詳細な説明全体 & US 2002/0081495 A1	1-8
A	JP 2005-44743 A (日亜化学工業株式会社) 2005. 02. 17, 特許請求の範囲、発明の詳細な説明全体 (ファミリーなし)	1-8