

(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2018-152256
(P2018-152256A)

(43) 公開日 平成30年9月27日 (2018. 9. 27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	4 G 0 4 8
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	
CO 1 G 53/00 (2006.01)	CO 1 G 53/00 A	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2017-47959 (P2017-47959)	(71) 出願人 507151526 株式会社GSユアサ 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
(22) 出願日 平成29年3月14日 (2017. 3. 14)	(74) 代理人 100127513 弁理士 松本 悟
	(74) 代理人 100199691 弁理士 吉水 純子
	(74) 代理人 100206829 弁理士 相田 悟
	(72) 発明者 村松 弘将 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 株式会社GSユアサ 内
	Fターム(参考) 4G048 AA03 AA04 AB02 AB05 AC06 AD03 AE05
	最終頁に続く

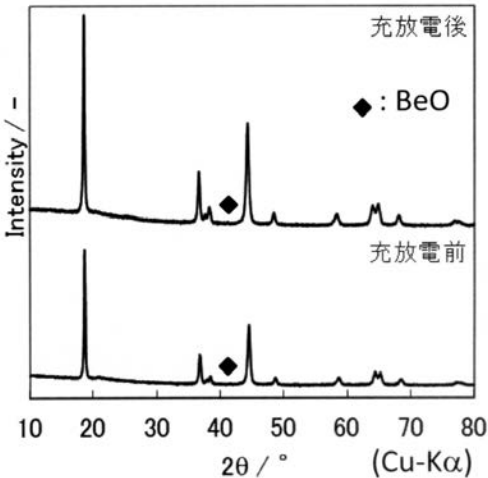
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質、非水電解質二次電池用正極、非水電解質二次電池、及び非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】充放電サイクル性能に優れた非水電解質二次電池用正極活物質及びその製造方法を提供する。

【解決手段】リチウム遷移金属複合酸化物の粒子を含む非水電解質二次電池用活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、 α - NaFeO_2 構造を有し、遷移金属元素 (Me) としてMn及びNi、又はMn、Ni及びCoを含み、Meに対するMnのモル比Mn/Meが $0.5 < \text{Mn/Me}$ であり、Meに対するLiのモル比Li/Meが $1 < \text{Li/Me}$ であり、前記粒子の表面に、Be化合物、Ge化合物又はBi化合物が存在している、非水電解質二次電池用正極活物質。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム遷移金属複合酸化物の粒子を含む非水電解質二次電池用活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、 α - NaFeO_2 構造を有し、遷移金属元素 (Me) として Mn 及び Ni、又は Mn、Ni 及び Co を含み、Me に対する Mn のモル比 Mn / Me が $0.5 < \text{Mn} / \text{Me}$ であり、Me に対する Li のモル比 Li / Me が $1 < \text{Li} / \text{Me}$ であり、前記粒子の表面に、Be 化合物、Ge 化合物又は Bi 化合物が存在している、非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記正極活物質は、Cu K α 線を用いたエックス線回折図において、Be 化合物、Ge 化合物又は Bi 化合物に帰属される回折ピークが観察される、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の正極活物質を含有する、非水電解質二次電池用正極。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の正極を備えた、非水電解質二次電池。

【請求項 5】

α - NaFeO_2 構造を有し、遷移金属元素 (Me) として Mn 及び Ni、又は Mn、Ni 及び Co を含み、Me に対する Mn のモル比 Mn / Me が $0.5 < \text{Mn} / \text{Me}$ であり、Me に対する Li のモル比 Li / Me が $1 < \text{Li} / \text{Me}$ であるリチウム遷移金属複合酸化物の粒子と、

Be 化合物、Ge 化合物又は Bi 化合物とを、固相で混合し、前記粒子の表面に、Be 化合物、Ge 化合物又は Bi 化合物を付着させる、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【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正極活物質、非水電解質二次電池用正極、非水電解質二次電池、及び非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、リチウム二次電池に代表される非水電解質二次電池用の正極活物質として、 α - NaFeO_2 型結晶構造を有する「 LiMeO_2 型」活物質 (Me は遷移金属元素) が検討され、 LiCoO_2 を用いた非水電解質二次電池が広く実用化されていた。しかし、 LiCoO_2 の放電容量は $120 \sim 130 \text{ mAh/g}$ 程度であった。前記 Me として、地球資源として豊富な Mn を用いることが望まれてきた。しかし、Me として Mn を含有させた「 LiMeO_2 型」活物質は、Me に対する Mn のモル比 Mn / Me が 0.5 を超える場合には、充電をするとスピネル型へと構造変化が起こり、結晶構造が維持できないため、充放電サイクル性能が著しく劣るという問題があった。

【0003】

そこで、Me に対する Mn のモル比 Mn / Me が 0.5 以下であり、充放電サイクル性能の点でも優れる「 LiMeO_2 型」活物質が種々提案され、一部実用化されている。例えば、リチウム遷移金属複合酸化物である $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ や $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を含有する正極活物質は $150 \sim 180 \text{ mAh/g}$ の放電容量を有する。

【0004】

一方、上記のようないわゆる「 LiMeO_2 型」活物質に対し、Me に対する Mn のモル比 Mn / Me が 0.5 を超え、Me に対するリチウム (Li) のモル比 Li / Me が 1 より大きい、いわゆる「リチウム過剰型」活物質は、「 LiMeO_2 型」活物質に比べて

10

20

30

40

50

高い放電容量を有することから、その実用化に向けて、検討が行われている。

【0005】

特許文献1には、「式 $Li_{1+x}M_{1-x}O_{2-z}F_z$ (Mは、非リチウム金属元素またはそれらの組み合わせであり、 $0.01 \leq x \leq 0.3$ であり、 $0 \leq z \leq 0.2$ である) で近似的に表されるリチウム金属酸化物を含み、約0.1～約0.75重量パーセントの金属/半金属酸化物でコーティングされた、リチウムイオン電池正極材料。」(請求項1)が記載され、この正極材料のサンプル1について、 $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMO_2$ 中の x が0.5で、Mn%遷移金属が65.63であることが表3に記載されている。

【0006】

そして、実施例5として、「実施例5 - 酸化ビスマスによるコーティング この実施例では、表3のサンプル1の式で表され、実施例1に記載のように形成される、高容量のリチウムに富む金属酸化物上の酸化ビスマスコーティングの形成を説明する。高容量カソード材料上の酸化ビスマスのコーティングは、硝酸ビスマスを活性リチウム金属酸化物上で乾燥させ、続いて焼成ステップを行うことで実施した。具体的には、硝酸ビスマスを選択された量の水中に溶解させ、 Bi_2O_3 でコーティングすべきカソード材料を硝酸ビスマス溶液中に分散させた。次に、この混合物を、乾燥するまで80～100℃で約2時間加熱した。得られた乾燥粉末を回収し、従来のマッフル炉中、乾燥空气中、300～400℃

で2時間焼成して、酸化ビスマスコーティングを形成した。」(段落[0091]～[0092])、「酸化ビスマスでコーティングされた材料をX線回折で調べる。コーティングされていない材料とともに、同じ材料の酸化ビスマスコーティング量が異なる4サンプルのX線回折図を図12に示している。サンプルは、約0.1、0.5、2.0および5.0重量パーセントのコーティング材料を使用して調製した。図12の回折図から分かるように、コーティングが材料の結晶構造を大きく変化させることはなかった。」(段落[0093])と記載されている。

【0007】

特許文献2には、「Li元素と、Ni、CoおよびMnから選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素とを含む(ただし、Li元素のモル量が該遷移金属元素の総モル量に対して1.2倍超である。)リチウム含有複合酸化物の表面に、Zr、Ti、Sn、Mg、Ba、Pb、Bi、Nb、Ta、Zn、Y、La、Sr、Ce、InおよびAlから選ばれる少なくとも一種の金属元素の酸化物(I)の微粒子が付着する粒子(II)からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用の正極活物質。」(請求項1)が記載されている。

【0008】

この正極活物質の実施例として、組成が「 $Li(Li_{0.2}Ni_{0.137}Co_{0.125}Mn_{0.538})O_2$ 」のリチウム含有複合酸化物を得(段落[0049]～[0052])、「攪拌している実施例のリチウム含有複合酸化物(15g)に対して、調製した ZrO_2 分散液(2.4g)を噴霧して添加し、実施例のリチウム含有複合酸化物と ZrO_2 分散液とを混合させながら接触させた。次いで、得られた混合物を、酸素含有雰囲気下300℃で1時間加熱し、リチウム含有複合酸化物の表面にZr元素の酸化物(I)の微粒子が付着する粒子(II)からなる実施例1の正極活物質(A)を得た。」(段落[0053])と記載されている。

【0009】

特許文献3には、「母体活物質表面に平均粒径が1μm以下の酸化物粒子およびカーボン粒子の少なくとも一方が付着していることを特徴とする正極活物質。」(請求項1)、「前記母体活物質表面に付着している酸化物粒子が、 SiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 および ZrO_2 から選択される少なくとも1種の酸化物粒子であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。」(請求項4)が記載されている。

【0010】

10

20

30

40

50

そして母材活物質（複合酸化物）が LiCoO_2 であり、酸化物が Bi_2O_3 である実施例 10 及び 11 について、「この複合酸化物を純水中に分散せしめて活物質分散液を調製する一方、表 1 に示す平均粒径を有する各酸化物粒子および／またはカーボン粒子を分散させて各種酸化物分散液を調製した。次に、活物質分散液に対して表 1 に示す付着量となるように酸化物分散液および／またはカーボン分散液を投入し、均一に混合した各分散液を調製した後に、各分散液を濃縮乾燥させることにより、母体活物質粒子表面に酸化物粒子および／またはカーボン粒子が付着した各実施例に係る正極活物質を製造した。」（段落 [0069]～[0074]、表 1）と記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0011】

【特許文献 1】特表 2013-503449 号公報

【特許文献 2】特開 2012-138197 号公報

【特許文献 3】特開 2003-109599 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

リチウム過剰型活物質においては、高い放電容量を有するものの、充放電サイクルに伴う容量低下が見られ、充放電サイクル性能に課題がある。この課題は、充放電中に正極活物質から Mn が溶出することと関連があると考えられる。リチウム過剰型活物質は、 LiMeO_2 型活物質に比べて Mn が溶出しやすい。その原因は、リチウム過剰型活物質では、 Me に対する Mn のモル比 Mn/Me が 0.5 を超え、 LiMeO_2 型活物質に比べて高いこと、及び、 LiMeO_2 型活物質では、充放電を行っても Mn は基本的に Mn^{4+} を維持し Mn^{3+} の溶出が起こりにくいものに対して、リチウム過剰型活物質は、 Li_2MnO_3 構造部分を有するため、前記 Li_2MnO_3 構造部分の Mn が充放電に伴って Mn^{3+} となり、 Mn^{3+} の溶出が起こり易いためと考えられる。

20

【0013】

特許文献 1 には、リチウム金属酸化物を硝酸ビスマス水溶液中に分散、混合した後、加熱乾燥し、空气中、300～400 で焼成して得たカソード材料が記載されている。しかし、そのエックス線回折図である図 12（図 4 に掲載）には、5.0 wt % の Bi_2O_3 を適用した試料ですら、酸化ビスマスに帰属する回折ピークが見当たらない。したがって、硝酸ビスマスに由来するビスマスは、300～400 の焼成工程を経ることにより、正極活物質の表面に酸化ビスマスとしては存在していないことが判る。

30

【0014】

特許文献 2 には、リチウム含有複合酸化物の表面に Zr 等の金属元素の酸化物の微粒子が付着した正極活物質について記載されている、しかし、具体的には、リチウム含有複合酸化物に対して ZrO_2 分散液を噴霧して添加、混合し、酸素含有雰囲気下 300 で加熱し、リチウム含有複合酸化物の表面に Zr 元素の酸化物の微粒子が付着する粒子を得たことしか記載されていない。

40

【0015】

特許文献 3 には、母体活物質表面に平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の Bi_2O_3 等の酸化物粒子が付着している正極活物質について記載されている。しかし、 Bi_2O_3 粒子については、 LiCoO_2 の分散液と Bi_2O_3 の分散液とを混合し、濃縮乾燥して、 LiCoO_2 表面に Bi_2O_3 粒子を付着させることしか記載されていない。

【0016】

本発明は、充放電サイクル性能に優れた非水電解質二次電池用正極活物質、前記活物質を含有する非水電解質二次電池用正極、及び前記正極を備えた非水電解質二次電池、及び前記活物質の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

50

本発明の第一の側面は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子を含む非水電解質二次電池用活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、 α - NaFeO_2 構造を有し、遷移金属元素(Me)としてMn及びNi、又はMn、Ni及びCoを含み、Meに対するMnのモル比 Mn/Me が $0.5 < \text{Mn}/\text{Me}$ であり、Meに対するLiのモル比 Li/Me が $1 < \text{Li}/\text{Me}$ であり、前記粒子の表面に、Be化合物、Ge化合物又はBi化合物が存在している、非水電解質二次電池用正極活物質である。

【0018】

本発明の第二及び第三の側面は、前記正極活物質を含有する非水電解質二次電池用正極、及び前記正極を備えた非水電解質二次電池である。

【0019】

本発明の第四の側面は、 α - NaFeO_2 構造を有し、遷移金属元素(Me)としてMn及びNi、又はMn、Ni及びCoを含み、Meに対するMnのモル比 Mn/Me が $0.5 < \text{Mn}/\text{Me}$ であり、Meに対するLiのモル比 Li/Me が $1 < \text{Li}/\text{Me}$ であるリチウム遷移金属複合酸化物の粒子とBe化合物、Ge化合物又はBi化合物とを、固相で混合し、前記粒子の表面に、Be化合物、Ge化合物又はBi化合物を付着させる、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、充放電サイクル性能に優れた非水電解質二次電池用正極活物質、前記正極活物質の製造方法、前記正極活物質を備える非水電解質二次電池用正極、及び前記正極を有する非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の一実施形態(実施例1-1)に係る正極活物質のエクス線回折図

【図2】本発明の一実施形態(実施例1-2)に係る正極活物質のエクス線回折図

【図3】本発明の一実施形態(実施例1-5)に係る正極活物質のエクス線回折図

【図4】先行技術に係る正極活物質のエクス線回折図

【図5】本発明の一側面に係る非水電解質二次電池の一実施形態を示す斜視図

【図6】本発明の一側面に係る非水電解質二次電池を複数個備えた蓄電装置を示す概略図

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明の構成及び作用効果について、技術思想を交えて説明する。但し、作用機構については推定を含んでおり、その正否は、本発明を制限するものではない。なお、本発明は、その精神又は主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができる。そのため、後述の実施形態又は実施例は、あらゆる点で単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。さらに、特許請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

【0023】

[正極活物質]

本発明の一実施形態(以下、「本実施形態」という。)に係る非水電解質二次電池用正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子を含み、前記粒子の表面に、Be化合物、Ge化合物又はBi化合物が存在している正極活物質である。上記それぞれの化合物としては、酸化物、水酸化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、窒化物、水素化物、硫化物等が挙げられるが、酸化物であるBe酸化物(BeO)、Ge酸化物(GeO_2)又はBi酸化物(Bi_2O_3)が好ましい。また、上記Be化合物、Ge化合物又はBi化合物は粒子の形態で存在することが好ましい。

【0024】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、高い放電容量が得られる点から、遷移金属元素(Me)としてMn及びNi、又はMn、Ni及びCoを含む。

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、放電容量が高い非水電解質二次電池を得るために

10

20

30

40

50

、遷移金属元素 Me に対する Mn のモル比 Mn / Me は 0.5 より大きく、 Me に対する Li のモル比 Li / Me は、 $1 < Li / Me$ のリチウム過剰型活物質とする。

上記のリチウム過剰型活物質は、組成式 $Li_{1+\alpha} Me_{1-\alpha} O_2$ ($0 < \alpha$)、又は $Li_{1+w} Me O_{2+w}$ ($0 < w$) と表され、典型的には、組成式 $Li_{1+\alpha} (Ni_x Co_y Mn_z)_{1-\alpha} O_2$ ($0 < \alpha$ 、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $0.5 < z$ 、 $x + y + z = 1$) と表される。

【0025】

Me に対する Li のモル比 Li / Me は、 $1.1 \sim 1.45$ が好ましく、 $1.1 \sim 1.4$ がより好ましく、特に $1.1 \sim 1.3$ が好ましい。この範囲であると、放電容量が特に向上する。

Me に対する Mn のモル比 Mn / Me は、 $0.51 \sim 0.7$ が好ましく、 $0.51 \sim 0.60$ がより好ましい。この範囲であると、後述する水酸化物前駆体のタップ密度を向上させることが可能であるため、体積当たりの放電容量が向上する。

リチウム遷移金属複合酸化物に含有される Co は、初期効率を向上させ、高率放電性能を高める効果があるが、前駆体のタップ密度を高くし、もって正極活物質の体積当たりの放電容量を高めるためには、少ない方が好ましい。また、希少資源であることからコスト高である。したがって、遷移金属元素 Me に対する Co のモル比 Co / Me は、 0.20 以下とすることが好ましく、 0.10 以下であることがより好ましく、 0 でもよい。

Me に対する Ni のモル比 Ni / Me は、 $0.2 \sim 0.5$ であることが好ましく、 $0.25 \sim 0.4$ がより好ましい。この範囲であると、水酸化物前駆体のタップ密度を向上させることが可能であるため、体積当たりの放電容量が向上する。

上記のような組成のリチウム遷移金属複合酸化物を用いることによって、体積当たりの放電容量が大きい非水電解質二次電池を得ることができる。

【0026】

上記の組成式における酸素のモル数は、化学量論的に計算される値であるが、前記リチウム遷移金属複合酸化物が $\alpha - NaFeO_2$ 型結晶構造を有している限り、必ずしも化学量論比どおりの値でなくてよい。

また、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、本発明の効果を損なわない範囲で、 Na 、 K 等のアルカリ金属、 Mg 、 Ca 等のアルカリ土類金属、 Fe 等の $3d$ 遷移金属に代表される遷移金属など少量の他の金属を含有することを排除するものではない。

【0027】

本実施形態に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、 $\alpha - NaFeO_2$ 構造を有している。合成後（充放電前）の上記リチウム遷移金属複合酸化物は、空間群 $P3_112$ に帰属され、 $CuK\alpha$ 管球を用いたエックス線回折図上、 $2\theta = 21^\circ$ 付近に超格子ピーク ($Li [Li_{1/3} Mn_{2/3}] O_2$ 型の単斜晶に見られるピーク) が確認される。ところが、一度でも $4.5V (Li / Li^+)$ 付近を超えた充電を行うと、結晶中の Li の脱離に伴って結晶の対称性が変化することにより、この超格子ピークが消失して、上記リチウム遷移金属複合酸化物は空間群 $R3-m$ に帰属されるようになる。ここで、 $P3_112$ は、 $R3-m$ における $3a$ 、 $3b$ 、 $6c$ サイトの原子位置を細分化した結晶構造モデルであり、 $R3-m$ における原子配置に秩序性が認められるときに該 $P3_112$ モデルが採用される。なお、「 $R3-m$ 」は本来「 $R3m$ 」の「 3 」の上にバー「 $-$ 」を施して表記する。

【0028】

本実施形態に係る正極活物質は、前記リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に Be 化合物、 Ge 化合物又は Bi 化合物が存在している。 Be 化合物、 Ge 化合物又は Bi 化合物の存在により、充放電サイクル性能に優れた正極活物質を提供することができる。その理由は必ずしも明らかではないが、粒子の表面に Be 化合物、 Ge 化合物又は Bi 化合物という特定の金属化合物が存在することによって、リチウム過剰型のリチウム遷移金属複合酸化物の構成元素である Mn が充放電に伴い Mn^{3+} となって非水電解質中に溶出する現象が抑制され、充放電サイクル性能が向上すると推測される。

【0029】

10

20

30

40

50

本実施形態に係る正極活物質において、リチウム遷移金属複合酸化物の表面に存在するBe化合物、Ge化合物又はBi化合物は、粒子の表面の少なくとも一部をコートする量で存在することが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物に対して、Be、Ge又はBi元素換算で0.01～5質量%の添加であることが好ましく、0.1～1質量%がより好ましい。

0.01質量%以上とすることにより、充放電に伴う Mn^{3+} の溶出を抑制することができ、5質量%以下とすることにより正極活物質をコートする化合物由来の抵抗による、放電容量の低下を抑制することができる。

【0030】

本実施形態に係る正極活物質において、粒子表面にBe化合物、Ge化合物又はBi化合物が存在することは、エックス線回折測定を行い、BeO等のBe化合物、GeO₂等のGe化合物又はBi₂O₃等のBi化合物に帰属される回折ピークが観察されることにより、確認することができる。

前記回折ピークは、充放電サイクルの前後ともに確認することができる。

充放電サイクル前については、電池に組み込まれる前の正極活物質をエックス線回折測定に供すればよい。

充放電サイクル後については、電池を解体して取り出した電極から試料を採取する場合、電池を解体する前に、次の手順によって電池を放電状態とする。まず、0.1Cの電流で、正極の電位が4.3V(v.s. Li/Li⁺)となる電池電圧まで定電流充電を行い、同じ電池電圧にて、電流値が0.01Cに減少するまで定電圧充電を行い、充電末状態とする。30分の休止後、0.1Cの電流で、正極の電位が2.0V(v.s. Li/Li⁺)となる電池電圧に至るまで定電流放電を行い、放電末状態とする。金属リチウム電極を負極に用いた電池であれば、当該電池を放電末状態又は充電末状態とした後に電池を解体して電極を取り出せばよいが、金属リチウム電極を負極に用いた電池でない場合は、正極電位を正確に制御するため、電池を解体して電極を取り出した後に、金属リチウム電極を対極とした電池を組立ててから、上記の手順に沿って、放電末状態に調整する。電池の解体から測定までの作業は露点-60以下のアルゴン雰囲気中で行う。取り出した正極板は、ジメチルカーボネートを用いて電極に付着した電解質を十分に洗浄し室温にて一昼夜の乾燥後、アルミニウム箔集電体上の合剤を採取する。採取した合剤をめのう乳鉢で軽くほぐし、エックス線回折測定用試料ホルダーに配置して測定に供する。

【0031】

本願明細書において、エックス線回折測定及びこれを用いた半値幅の測定は、次の条件にて行う。線源はCuK α 、印加電圧は30kV、印加電流は15mAとする。サンプリング幅は0.01deg、走査時間は14分(スキャンスピードは5.0deg/min)、発散スリット幅は0.625deg、受光スリット幅は開放、散乱スリットは8.0mmとする。解析ソフトはエックス線回折装置に付属の「PDXL」を用いる。

【0032】

[正極活物質の製造方法]

次に、本実施形態に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を含む正極活物質の製造方法について説明する。

本実施形態に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、基本的に、目的とする酸化物の組成に基づく量比となるように金属元素(Li, Ni, Co, Mn等)を含有する原料を調整し、これを焼成することによって得ることができる。ただし、Li原料の量については、焼成中にLi原料の一部が消失することを見込んで、1～5%程度過剰に仕込むことが好ましい。

目的とする組成の酸化物を作製するにあたり、Li, Ni, Co, Mnのそれぞれの塩を混合・焼成するいわゆる「固相法」や、あらかじめNi, Co, Mnを一粒子中に存在させた共沈前駆体を作製しておき、これにLi化合物を混合・焼成する「共沈法」が知られている。「固相法」による合成過程では、特にMnはNi, Coに対して均一に固溶しにくいため、各元素が一粒子中に均一に分布した試料を得ることは困難である。これまで

文献などにおいては、固相法によってNiやCoの一部にMnを固溶($\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ など)しようという試みが多数なされているが、「共沈法」を選択の方が原子レベルで均一相を得ることが容易である。そこで、後述する実施例においては、「共沈法」を採用した。

【0033】

共沈前駆体を作製するにあたって、Co, Ni, MnのうちMnは酸化されやすく、Co, Ni, Mnが2価の状態ですべて均一に分布した共沈前駆体を作製することが容易ではないため、Co, Ni, Mnの原子レベルでの均一な混合は不十分なものとなりやすい。特に本発明の組成範囲においては、Mn比率がCo, Ni比率に比べて高いので、水溶液中の溶存酸素を除去することが重要である。溶存酸素を除去する方法としては、酸素を含まないガスをバブリングする方法が挙げられる。酸素を含まないガスとしては、限定されるものではないが、窒素ガス、アルゴンガス、二酸化炭素(CO_2)等を用いることができる。また、水溶液中にヒドラジン等の還元剤を含有させておいてもよい。

10

【0034】

溶液中でCo, Ni及びMnを含有する化合物を共沈させて前駆体を製造する工程におけるpHは限定されるものではないが、前記共沈前駆体を共沈水酸化物前駆体として作製する場合には、8~14とすることができる。タップ密度を大きくするためには、pHを制御することが好ましい。pHを11.5以下とすることにより、タップ密度を 1.00 g/cm^3 以上とすることができ、体積当たりの放電容量を向上させることができる。さらに、pHを11.0以下とすることにより、粒子成長速度を促進できるので、原料水溶液滴下終了後の攪拌継続時間を短縮できる。

20

【0035】

前記共沈前駆体は、Mn及びNi、又はMn、Ni及びCoが均一に混合された化合物であることが好ましい。本実施形態においては、正極活物質内部を密にするために、共沈前駆体を水酸化物とすることが好ましい。また、錯化剤を用いた晶析反応等を用いることによって、より高密度の大きな前駆体を作製することもできる。この場合、Li源と混合・焼成することでより高密度の活物質を得ることができるので、電極の体積当たりのエネルギー密度を向上させることができる。

【0036】

前記共沈前駆体の原料は、Mn化合物としては酸化マンガン、炭酸マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン、酢酸マンガン等を、Ni化合物としては、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル等を、Co化合物としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト、酢酸コバルト等を一例として挙げるることができる。

30

【0037】

本実施形態においては、アルカリ性を保った反応槽に前記共沈前駆体の原料水溶液を滴下供給して共沈水酸化物前駆体を得る反応晶析法を採用することが好ましい。ここで、中和剤には水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、又は水酸化カリウムを使用することができる。

【0038】

前記原料水溶液の滴下速度は、生成する共沈前駆体の1粒子内における元素分布の均一性に大きく影響を与える。特にMnは、CoやNiと均一な元素分布を形成しにくいので注意が必要である。好ましい滴下速度については、反応槽の大きさ、攪拌条件、pH、反応温度等にも影響されるが、 30 mL/min 以下が好ましい。放電容量を向上させるためには、滴下速度は 10 mL/min 以下がより好ましく、 5 mL/min 以下が最も好ましい。

40

【0039】

また、反応槽内に錯化剤が存在し、かつ一定の対流条件を適用した場合、前記原料水溶液の滴下終了後、さらに攪拌を続けることにより、粒子の自転及び攪拌槽内における公転が促進され、この過程で、粒子同士が衝突しつつ、粒子が段階的に同心円球状に成長する。即ち、共沈前駆体は、反応槽内に原料水溶液が滴下された際の金属錯体形成反応、及び

50

、前記金属錯体が反応槽内の滞留中に生じる沈殿形成反応という２段階での反応を経て形成される。従って、前記原料水溶液の滴下終了後、さらに攪拌を続ける時間を適切に選択することにより、目的とする粒子径を備えた共沈前駆体を得ることができる。

【００４０】

原料水溶液滴下終了後の好ましい攪拌継続時間については、反応槽の大きさ、攪拌条件、pH、反応温度等にも影響されるが、粒子を均一な球状粒子として成長させるために０．５時間以上が好ましく、１時間以上がより好ましい。また、粒子径が大きくなりすぎることによって電池の低SOC領域における出力性能が充分でないものとなる虞を低減させるため、１５時間以下が好ましく、１０時間以下がより好ましく、５時間以下が最も好ましい。

【００４１】

また、水酸化物前駆体及びリチウム遷移金属複合酸化物の２次粒子の粒径を好適なものとするための好ましい攪拌継続時間は、制御するpHによって異なる。例えば、pHを８～１４に制御した場合には、攪拌継続時間は０．５～５時間が好ましく、pHを８～１１．５に制御した場合には、攪拌継続時間は０．５～３時間が好ましい。

【００４２】

水酸化物前駆体の粒子を、中和剤として水酸化ナトリウム等のナトリウム化合物を使用して作製した場合、その後の洗浄工程において粒子に付着しているナトリウムイオンを洗浄除去する。例えば、作製した水酸化物前駆体を吸引ろ過して取り出す際に、イオン交換水１００ｍＬによる洗浄回数を５回以上とするような条件を採用することができる。

【００４３】

本実施形態に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子は、前記水酸化物前駆体とLi化合物とを混合した後、熱処理することで好適に作製することができる。Li化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム等を用いることで好適に製造することができる。但し、Li化合物の量については、焼成中にLi化合物の一部が消失することを見込んで、１～５％程度過剰に仕込むことが好ましい。

【００４４】

焼成温度は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子を含む活物質の可逆容量に影響を与える。

焼成温度が高すぎると、得られた活物質が酸素放出反応を伴って崩壊すると共に、主相の六方晶に加えて単斜晶の $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 型に規定される相が、固溶相としてではなく、分相して観察される傾向がある。このような分相が多く含まれすぎると、活物質の可逆容量の減少を導くので好ましくない。このような材料では、X線回折図上 35° 付近及び 45° 付近に不純物ピークが観察される。従って、焼成温度は、活物質の酸素放出反応の影響する温度未満とすることが好ましい。活物質の酸素放出温度は、本実施形態に係るリチウム遷移金属複合酸化物の組成範囲においては、概ね１０００以上であるが、組成によって酸素放出温度に若干の差があるので、あらかじめ活物質の酸素放出温度を確認しておくことが好ましい。特に試料に含まれるCo量が多いほど前駆体の酸素放出温度は低温側にシフトすることが確認されているので注意が必要である。活物質の酸素放出温度を確認する方法としては、焼成反応過程をシミュレートするために、共沈前駆体とリチウム化合物を混合したものを熱重量分析(DTA-TG測定)に供してもよいが、この方法では測定機器の試料室に用いている白金が揮発したLi成分により腐食されて機器を傷めるおそれがあるので、あらかじめ５００程度の焼成温度を採用してある程度結晶化を進行させた組成物を熱重量分析に供することが好ましい。

また、焼成温度が高すぎると、活物質に分相が確認されない場合においても、活物質中のリチウム遷移金属複合酸化物の結晶化が進みすぎて結晶子が大きくなり、Liイオンの拡散が十分に行われないため、体積あたりの放電容量が低下する。

【００４５】

一方、焼成温度が低すぎると、結晶化が十分に進まず、電極特性が低下する傾向がある。本実施形態に係るリチウム遷移金属複合酸化物においては、焼成温度は少なくとも７００以上とすることが好ましい。十分に結晶化させることにより、結晶粒界の抵抗を軽減

10

20

30

40

50

し、円滑なリチウムイオン輸送を促すことができる。

【0046】

上記のように、好ましい焼成温度は、活物質の酸素放出温度により異なるから、一概に焼成温度の好ましい範囲を設定することは難しいが、モル比 Li / Me が $1.1 \sim 1.4$ である場合に体積当たりの放電容量を十分なものとするために、焼成温度を $700 \sim 900$ とすることが好ましい。

【0047】

本実施形態に係る活物質は、上記の製法により得られたリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に Be 化合物、 Ge 化合物又は Bi 化合物を存在させる手段として、前記粒子と Be 化合物、 Ge 化合物又は Bi 化合物とを固相混合することが好ましい。

10

【0048】

固相混合は、具体的にはボールミル装置を用いて行うことができる。

リチウム遷移金属複合酸化物の粒子と BeO 等の Be 化合物、 GeO_2 等の Ge 化合物又は Bi_2O_3 等の Bi 化合物の各粉末とを ZrO_2 等のセラミックボールとともにポットに投入し、回転させることにより乾式混合を行うことが好ましい。トルエン等を添加して湿式混合を行ってもよいが、乾式混合を選択することにより、大きな剪断力がかかって粒子の割れが生じるおそれを低減できるため、好ましい。また、混合時の回転速度および回転時間を大きくしすぎないことにより、粒子の割れが生じるおそれを低減できるため、回転速度は $50 \sim 300 \text{ rpm}$ が好ましく、回転時間は $5 \sim 120$ 分が好ましい。

上記のような固相混合を行うことにより、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に Be 化合物、 Ge 化合物又は Bi 化合物が粒子の形態で付着していると推定される。

20

本実施形態においては、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子と Be 化合物、 Ge 化合物又は Bi 化合物を固相混合した後、焼成しないで、そのまま正極活物質とする。

【0049】

〔負極活物質〕

負極活物質としては、限定されるものではなく、リチウムイオンを析出あるいは吸蔵することのできる形態のものであればどれを選択してもよい。例えば、 $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$ に代表されるスピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウム等のチタン系材料、 Si や Sb 、 Sn 系などの合金系材料、リチウム金属、リチウム合金（リチウム - シリコン、リチウム - アルミニウム、リチウム - 鉛、リチウム - スズ、リチウム - アルミ

30

【0050】

負極活物質の粉体は、平均粒子サイズ $100 \mu m$ 以下であることが好ましい。粉体を所定の形状で得るためには粉碎機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉碎時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉碎を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

40

【0051】

〔その他の電極構成成分〕

以上、正極及び負極の主要構成成分である正極活物質及び負極活物質について詳述したが、前記正極及び負極には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。

【0052】

導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属（

50

銅，ニッケル，アルミニウム，銀，金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を１種またはそれらの混合物として含ませることができる。

【 0 0 5 3 】

これらの中で、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが好ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して 0 . 1 重量 % ~ 5 0 重量 % が好ましく、特に 0 . 5 重量 % ~ 3 0 重量 % が好ましい。特にアセチレンブラックを 0 . 1 ~ 0 . 5 μ m の超微粒子に粉碎して用いると必要炭素量を削減できるため好ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V 型混合機、S 型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

10

【 0 0 5 4 】

前記結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン（ P T F E ），ポリフッ化ビニリデン（ P V D F ），ポリエチレン，ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン - プロピレン - ジエンターポリマー（ E P D M ），スルホン化 E P D M ，スチレンブタジエンゴム（ S B R ），フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを１種または２種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して 1 ~ 5 0 重量 % が好ましく、特に 2 ~ 3 0 重量 % が好ましい。

【 0 0 5 5 】

フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料を使用することができる。通常、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、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極または負極の総重量に対して添加量は 3 0 重量 % 以下が好ましい。

20

【 0 0 5 6 】

正極及び負極は、前記主要構成成分（正極においては正極活物質、負極においては負極材料）、およびその他の材料を混練し合剤とし、N - メチルピロリドン，トルエン等の有機溶媒又は水に混合させた後、得られた混合液を下記に詳述する集電体の上に塗布し、または圧着して 5 0 ~ 2 5 0 程度の温度で、2 時間程度加熱処理することにより好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリケーターロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコート等の手段を用いて任意の厚さ及び任意の形状に塗布することが好ましいが、これらに限定されるものではない。

30

【 0 0 5 7 】

[非水電解質]

本実施形態に係る非水電解質二次電池に用いる非水電解質は、限定されるものではなく、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。非水電解質に用いる非水溶媒としては、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、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類； γ - ブチロラクトン、 γ - バレロラクトン等の環状エステル類；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等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフランまたはその誘導体；1，3 - ジオキサン、1，4 - ジオキサン、1，2 - ジメトキシエタン、1，4 - ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソランまたはその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトン又はその誘導体等の単独またはそれら 2 種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

40

【 0 0 5 8 】

非水電解質に用いる電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 KClO_4 、 KSCN 等のリチウム（ Li ）、ナトリウム（ Na ）またはカリウム（ K ）の１種を含む無機イオン塩、 LiC

50

F_3SO_3 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ 、 $(CH_3)_4NBF_4$ 、 $(CH_3)_4NBr$ 、 $(C_2H_5)_4NClO_4$ 、 $(C_2H_5)_4NI$ 、 $(C_3H_7)_4NBr$ 、 $(n-C_4H_9)_4NClO_4$ 、 $(n-C_4H_9)_4NI$ 、 $(C_2H_5)_4N-maleate$ 、 $(C_2H_5)_4N-benzoate$ 、 $(C_2H_5)_4N-phthalate$ 、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは２種類以上混合して用いることが可能である。

【００５９】

さらに、 $LiPF_6$ 又は $LiBF_4$ と、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ のようなパーフルオロアルキル基を有するリチウム塩を混合して用いることにより、さらに電解質の粘度を下げる事ができるので、低温特性をさらに高めることができ、また、自己放電を抑制することができ、より好ましい。

また、非水電解質として常温溶融塩やイオン液体を用いてもよい。

【００６０】

非水電解質における電解質塩の濃度としては、高い電池特性を有する非水電解質電池を確実に得るために、 $0.1\text{ mol/l} \sim 5\text{ mol/l}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $0.5\text{ mol/l} \sim 2.5\text{ mol/l}$ である。

【００６１】

〔セパレータ〕

セパレータとしては、優れた高率放電性能を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

【００６２】

セパレータの空孔率は強度の観点から 98 体積％以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は 20 体積％以上が好ましい。

【００６３】

また、セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。非水電解質を上記のようにゲル状態で用いると、漏液を防止する効果がある点で好ましい。

【００６４】

さらに、セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、電解質の保液性が向上するため好ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 μm 以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に電解質を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

【００６５】

前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。該モノマーは、ラジカル開始剤を併用して加熱や紫外線 (UV) を用いたり、電子線 (EB) 等の活性光線等を用いて架橋反応

10

20

30

40

50

を行わせることが可能である。

【0066】

[非水電解質二次電池の構成]

本実施形態に係る非水電解質二次電池の構成については特に限定されるものではなく、正極、負極及びロール状のセパレータを有する円筒型電池、角型電池（矩形状の電池）、扁平型電池等が一例として挙げられる。

図5に、本発明に係る非水電解質二次電池の一実施形態である矩形状のリチウム二次電池1の外観斜視図を示す。なお、同図は、容器内部を透視した図としている。図1に示す非水電解質二次電池1は、電極群2が電池容器3に収納されている。電極群2は、正極活物質を備える正極と、負極活物質を備える負極とが、セパレータを介して捲回されることにより形成されている。正極は、正極リード4'を介して正極端子4と電氣的に接続され、負極は、負極リード5'を介して負極端子5と電氣的に接続されている。

10

【0067】

[蓄電装置の構成]

本発明は、上記の非水電解質二次電池を複数個集合した蓄電装置としても実現することができる。蓄電装置の一実施形態を図6に示す。図6において、蓄電装置30は、複数の蓄電ユニット20を備えている。それぞれの蓄電ユニット20は、複数の非水電解質二次電池1を備えている。前記蓄電装置30は、電気自動車（EV）、ハイブリッド自動車（HEV）、プラグインハイブリッド自動車（PHEV）等の自動車用電源として搭載することができる。

20

【実施例】

【0068】

< 正極活物質の作製 >

（実施例1-1）

前駆体の作製

正極活物質の作製にあたって、反応晶析法を用いて水酸化物前駆体を作製した。まず、硫酸ニッケル6水和物315.4g、硫酸コバルト7水和物168.6g、及び硫酸マンガ5水和物530.4gを秤量し、これらの全量をイオン交換水4Lに溶解させ、Ni：Co：Mnのモル比が30：15：55となる1.0Mの硫酸塩水溶液を作製した。次に、5Lの反応槽に2Lのイオン交換水を注ぎ、イオン交換水中に含まれる酸素濃度を低減させるため、N₂ガスを30分間バブリングさせた。反応槽の温度は50（±2）に設定し、攪拌モーターを備えたパドル翼を用いて反応槽内を1500rpmの回転速度で攪拌しながら、反応層内に対流が十分おこるように設定した。前記硫酸塩原液を1.3mL/minの速度で反応槽に50時間滴下した。ここで、滴下の開始から終了までの間、4.0Mの水酸化ナトリウム、1.25Mのアンモニア、及び0.1Mのヒドラジンからなる混合アルカリ溶液を適宜滴下することにより、反応槽中のpHが常に9.8（±0.1）を保つように制御するとともに、反応液の一部をオーバーフローにより排出することにより、反応液の総量が常に2Lを超えないように制御した。滴下終了後、反応槽内の攪拌をさらに1時間継続した。攪拌の停止後、室温で12時間以上静置した。次に、吸引過装置を用いて、反応槽内に生成した水酸化物前駆体粒子を分離し、さらにイオン交換水を用いて粒子に付着しているナトリウムイオンを洗浄除去し、電気炉を用いて、空気雰囲気中、常圧下、80にて20時間乾燥させた。その後、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして、水酸化物前駆体を作製した。

30

40

【0069】

リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の作製（焼成工程）

前記水酸化物前駆体2.262gに、水酸化リチウム1水和物1.294gを加え、瑪瑙製自動乳鉢を用いてよく混合し、Li：（Ni，Co，Mn）のモル比が120：100である混合粉体を調製した。ペレット成型機を用いて、6MPaの圧力で成型し、直径25mmのペレットとした。ペレット成型に供した混合粉体の量は、想定する最終生成物の質量が2.5gとなるように換算して決定した。前記ペレット1個を全長約100mm

50

のアルミナ製ボートに載置し、箱型電気炉（型番：AMF20）に設置し、空気雰囲気中、常圧下、常温から800℃まで10時間かけて昇温し、800℃で4時間焼成した。前記箱型電気炉の内部寸法は、縦10cm、幅20cm、奥行き30cmであり、幅方向20cm間隔に電熱線が入っている。焼成後、ヒーターのスイッチを切り、アルミナ製ボートを炉内に置いたまま自然放冷した。この結果、炉の温度は5時間後には約200℃程度にまで低下するが、その後の降温速度はやや緩やかである。一昼夜経過後、炉の温度が100℃以下となっていることを確認してから、ペレットを取り出し、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして、リチウム遷移金属複合酸化物 $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.27}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ の粒子を作製した。

【0070】

表面コート

前記リチウム遷移金属複合酸化物 4.500g に、添加化合物として酸化ベリリウム 0.034g を添加し、直径が5mmの ZrO_2 製のボール 87.3g とともに、 ZrO_2 製の80mlのポットに投入した。前記ポットをボールミル装置（FRITSCHE製pulverisette6）に設置し、空気雰囲気中、常圧下、常温、回転速度100rpmの条件において15分間ボールミル処理を行った。その後、前記ポットから粉末を取り出し、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして、実施例1-1に係る、粒子表面にBeOが存在するリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を作製した。リチウム遷移金属複合酸化物に対するBe元素の添加量は、0.3質量%に相当する。

粒子表面にBeOが存在することは、エックス線回折装置（Rigaku社製、型名：MiniFlex II）を用いて上記条件にて粉末エックス線回折測定を行い、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造に特有の回折ピークとともに、BeOに帰属される回折ピークが観察されることにより確認した（図1参照）。

【0071】

（実施例1-2）

酸化ベリリウムに代えて、二酸化ゲルマニウム 0.019g（リチウム遷移金属複合酸化物に対するGe元素の添加量は0.3質量%に相当）を用いたことを除いては実施例1-1と同様にして、実施例1-2に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を作製した。上記の同様の粉末エックス線回折測定により、この粒子の表面に GeO_2 が存在することを確認した（図2参照）。

【0072】

（実施例1-3～1-5）

酸化ベリリウムに代えて、三酸化ニビスマス 0.005g、0.015g、及び0.050g（リチウム遷移金属複合酸化物に対するBi元素の添加量はそれぞれ0.1、0.3、及び1.0質量%に相当）をそれぞれ用いたことを除いては実施例1-1と同様にして、実施例1-3、実施例1-4、及び実施例1-5に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を作製した。上記の同様の粉末エックス線回折測定により、実施例1-5の粒子の表面に Bi_2O_3 が存在することを確認した（図3参照）。

【0073】

（比較例1-1）

実施例1-1で作製したリチウム遷移金属複合酸化物を、そのまま比較例1-1に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子（コートなし）とした。

【0074】

（比較例1-2）

酸化ベリリウムを添加しなかったことを除いては実施例1-1と同様の操作を行って、比較例1-2に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子（コートなし）を作製した。

【0075】

（比較例1-3）

酸化ベリリウムに代えて、炭酸カリウム 0.027g を用いたことを除いては実施例1

10

20

30

40

50

- 1と同様にして、比較例 1 - 3に係る K を含むコートがされたリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を作製した。

【0076】

< 非水電解質二次電池用正極の作製 >

前記の実施例及び比較例に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子をそれぞれ非水電解質二次電池用正極活物質として用いて、以下の手順で非水電解質二次電池用正極を作製した。N - メチルピロリドン分散媒とし、正極活物質、アセチレンブラック (A B) 及びポリフッ化ビニリデン (P V d F) が質量比 90 : 5 : 5 の割合で混練分散されている塗布用ペーストを作製した。該塗布ペーストを厚さ 20 μ m のアルミニウム箔集電体の片方の面に塗布し、正極を作製した。なお、全ての実施例及び比較例に係る非水電解質二次電池同士で試験条件が同一になるように、一定面積当たりに塗布されている活物質の質量及び塗布厚みを統一した。

10

【0077】

< 非水電解質二次電池の作製 >

前記正極に対して、正極の単独挙動を正確に観察する目的のため、対極、即ち負極には金属リチウムをニッケル箔集電体に密着させて用いた。ここで、非水電解質二次電池の容量が負極によって制限されないよう、負極には十分な量の金属リチウムを配置した。

【0078】

非水電解質 (電解液) として、エチレンカーボネート (E C) / エチルメチルカーボネート (E M C) / ジメチルカーボネート (D M C) が体積比 6 : 7 : 7 である混合溶媒に濃度が 1 m o l / l となるように L i P F ₆ を溶解させた溶液を用いた。セパレータとして、ポリアクリレートで表面改質したポリプロピレン製の微孔膜を用いた。外装体には、ポリエチレンテレフタレート (15 μ m) / アルミニウム箔 (50 μ m) / 金属接着性ポリプロピレンフィルム (50 μ m) からなる金属樹脂複合フィルムを用い、正極端子及び負極端子の開放端部が外部露出するように電極を収納し、前記金属樹脂複合フィルムの内面同士が向かい合った融着代を注液孔となる部分を除いて気密封止し、前記電解液を注液後、注液孔を封止した。

20

【0079】

以上の手順にて作製された非水電解質二次電池 (以下、それぞれ実施例 1 - 1 電池、比較例 1 - 1 電池等という。) は、25 ° C の下、初期充放電工程に供した。充電は、電流 0 . 1 C 、電圧 4 . 6 V の定電流定電圧充電とし、充電終止条件は電流値が 0 . 02 C に減衰した時点とした。放電は、電流 0 . 1 C 、終止電圧 2 . 0 V の定電流放電とした。この充放電を 2 サイクル行った。ここで、充電後及び放電後にそれぞれ 30 分の休止過程を設け、初期放電容量を確認した。

30

【0080】

[充放電サイクル試験]

次に、30 サイクルの充放電試験を行った。充電は、電流 0 . 5 C 、電圧 4 . 45 V の定電流定電圧充電とし、充電終止条件は電流値が 0 . 02 C に減衰した時点とした。放電は、電流 0 . 5 C 、終止電圧 2 . 0 V の定電流放電とした。ここで、充電後及び放電後にそれぞれ 10 分の休止過程を設けた。上記充放電サイクル試験における 1 サイクル目の放電容量に対する 30 サイクル目の放電容量の百分率を算出し、「容量維持率」とした。

40

以上の結果を表 1 に示す。

【0081】

【表 1】

	Ni/Co/Mn	Li/Me	添加化合物	添加量 mass%	30サイクル容量 維持率%	備考
実施例 1 - 1	30/15/55	1.2	BeO	0.3	97.0	ボールミル処理
実施例 1 - 2	30/15/55	1.2	GeO ₂	0.3	96.8	ボールミル処理
実施例 1 - 3	30/15/55	1.2	Bi ₂ O ₃	0.1	96.9	ボールミル処理
実施例 1 - 4	30/15/55	1.2	Bi ₂ O ₃	0.3	97.8	ボールミル処理
実施例 1 - 5	30/15/55	1.2	Bi ₂ O ₃	1.0	96.5	ボールミル処理
比較例 1 - 1	30/15/55	1.2	-	-	95.1	未処理
比較例 1 - 2	30/15/55	1.2	-	-	94.1	ボールミル処理
比較例 1 - 3	30/15/55	1.2	K ₂ CO ₃	0.3	95.0	ボールミル処理

10

20

【0082】

表 1 によると、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子と Be 化合物、Ge 化合物又は Bi 化合物をボールミル装置で固相混合して作製した正極活物質を有する実施例 1 - 1 ~ 1 - 5 電池は、コート原料となる化合物を添加せず、ボールミル処理を行わない活物質を有する比較例 1 - 1 電池、及びコート原料となる化合物を添加せず、ボールミル処理を行った活物質を有する比較例 1 - 2 電池と比べて 30 サイクル後の容量維持率が高いことがわかる。

コート原料として炭酸カリウムを添加し、ボールミル処理を行った活物質を有する比較例 1 - 3 電池では、この効果は見られなかった。

【0083】

30

[エックス線回折測定]

実施例 1 - 1、1 - 2 及び 1 - 5 電池について、充放電サイクル試験後の正極活物質を放電末状態で取り出し、エックス線回折装置 (Rigaku 社製、型名 : Mini Flex II) を用いて上記条件にて粉末エックス線回折測定を行った。

結果を図 1 ~ 3 に示す。前記の実施例に係る活物質において、 α -NaFeO₂ 構造に特有の回折ピークとともに、それぞれ、BeO、GeO₂ 又は Bi₂O₃ に帰属される回折ピークが観察された。

【0084】

(実施例 2 - 1)

硫酸ニッケル 6 水和物 473.1 g、及び硫酸マンガン 5 水和物 530.4 g を秤量し、これらの全量をイオン交換水 4 L に溶解させ、Ni : Mn のモル比が 45 : 55 となる 1.0 M の硫酸塩水溶液を作製した。前記硫酸塩水溶液を反応槽に滴下する開始から終了までの間、反応槽中の pH を常に 10.2 (± 0.1) を保つように制御した以外は実施例 1 - 1 と同様にして、水酸化物前駆体を作製した。

前記水酸化物前駆体 2.211 g に、水酸化リチウム 1 水和物 1.371 g を加え、Li : (Ni , Mn) のモル比が 130 : 100 である混合粉体を調製した。以上の点を除いては、実施例 1 - 1 と同様にして、リチウム遷移金属複合酸化物 Li_{1.13}Ni_{0.39}Mn_{0.48}O₂ を作製した。

前記リチウム遷移金属複合酸化物 4.500 g に、二酸化ゲルマニウム 0.019 g を添加したことを除いては実施例 1 - 1 と同様にして、実施例 2 - 1 に係る表面に GeO₂

40

50

が存在するリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を作製した。

【0085】

(実施例2-2)

二酸化ゲルマニウムに代えて、三酸化ニビスマス0.015gを用いたことを除いては実施例2-1と同様にして、実施例2-2に係る表面に Bi_2O_3 が存在するリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を作製した。

【0086】

(実施例2-3)

硫酸ニッケル6水和物315.4g、硫酸コバルト112.4g、及び硫酸マンガン5水和物578.6gを秤量し、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$ のモル比が30:10:60となる1.0Mの硫酸塩水溶液を作製した。前記硫酸塩水溶液を反応槽に滴下する開始から終了までの間、4.0Mの水酸化ナトリウム、0.6Mのアンモニア、及び0.3Mのヒドラジンからなる混合アルカリ溶液を適宜滴下することにより、反応槽中のpHを常に9.55(±0.1)を保つように制御した。以上の点を除いては実施例1-1と同様にして、水酸化物前駆体を作製した。

前記水酸化物前駆体2.211gに、水酸化リチウム1水和物1.373gを加え、 $\text{Li}:(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})$ のモル比が130:100である混合粉体を調製した以外は、実施例1-1と同様にして、リチウム遷移金属複合酸化物 $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.26}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ を作製した。

前記リチウム遷移金属複合酸化物4.500gに対して、二酸化ゲルマニウム0.019gを用いたことを除いては、実施例1-1と同様のボールミル処理を行い、実施例2-3に係る表面に GeO_2 が存在するリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を作製した。

【0087】

(実施例2-4)

二酸化ゲルマニウムに代えて、三酸化ニビスマス0.015gを用いたことを除いては実施例2-3と同様にして、実施例2-4に係る表面に Bi_2O_3 が存在するリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を作製した。

【0088】

(実施例2-5)

硫酸ニッケル6水和物262.8g、硫酸コバルト224.9g、及び硫酸マンガン5水和物530.4gを秤量し、 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}$ のモル比が25:20:55となる1.0Mの硫酸塩水溶液を作製した。前記硫酸塩水溶液を反応槽に滴下する開始から終了までの間、4.0Mの水酸化ナトリウム、1.5Mのアンモニア、及び0.2Mのヒドラジンからなる混合アルカリ溶液を適宜滴下することにより、反応槽中のpHを常に9.8(±0.1)を保つように制御した以外は実施例1-1と同様にして、水酸化物前駆体を作製した。

前記水酸化物前駆体2.262gに、水酸化リチウム1水和物1.294gを加え、 $\text{Li}:(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})$ のモル比が120:100である混合粉体を調製した。以上の点を除いては、実施例1-1と同様にして、リチウム遷移金属複合酸化物 $\text{Li}_{1.09}\text{Ni}_{0.23}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ を作製した。

前記リチウム遷移金属複合酸化物4.500gに対して、二酸化ゲルマニウム0.019gを用いたことを除いては実施例1-1と同様のボールミル処理を行い、実施例2-5に係る表面に GeO_2 が存在するリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を作製した。

【0089】

(実施例2-6)

二酸化ゲルマニウムに代えて、三酸化ニビスマス0.015gを用いたことを除いては実施例2-5と同様にして、実施例2-6に係る表面に Bi_2O_3 が存在するリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を作製した。

【0090】

(比較例2-1)

実施例 2 - 1 において作製したリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.39}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$ をそのまま比較例 2 - 1 に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子（コートなし）とした。

【0091】

実施例 2 - 1 ~ 2 - 6、及び比較例 2 - 1 に係る粒子をそれぞれ正極活物質として用いた以外は、実施例 1 - 1 電池と同様にして、非水電解質二次電池を作製し、実施例 1 - 1 電池と同様の充放電サイクル試験を行って 30 サイクル後の容量維持率を測定した。結果を以下の表 2 に示す。

【0092】

【表 2】

	Ni/Co/Mn	Li/Me	添加化合物	添加量 mass%	30サイクル容量 維持率%	備考
実施例 2 - 1	45/0/55	1.3	GeO_2	0.3	98.5	ボールミル処理
実施例 2 - 2	45/0/55	1.3	Bi_2O_3	0.3	98.8	ボールミル処理
実施例 2 - 3	30/10/60	1.3	GeO_2	0.3	97.7	ボールミル処理
実施例 2 - 4	30/10/60	1.3	Bi_2O_3	0.3	97.9	ボールミル処理
実施例 2 - 5	25/20/55	1.2	GeO_2	0.3	97.7	ボールミル処理
実施例 2 - 6	25/20/55	1.2	Bi_2O_3	0.3	97.4	ボールミル処理
比較例 2 - 1	45/0/55	1.3	-	-	93.2	未処理

【0093】

表 2 によると、粒子表面に Ge 化合物又は Bi 化合物が存在するリチウム過剰型活物質を有する実施例 2 - 1 ~ 2 - 6 電池は、実施例 1 - 1 ~ 1 - 5 電池とはリチウム遷移金属複合酸化物の組成が異なるが、容量維持率が高く、充放電サイクル性能が向上したことがわかる。

【0094】

（比較例 3 - 1）

硫酸銅 5 水和物 0.060 g をイオン交換水 100 mL に溶解させた。300 mL ビーカーに実施例 1 - 1 で作製したリチウム遷移金属複合酸化物 4.500 g を加えて、溶液の温度を 25℃ に設定し、マグネティックスターラーを用いて 400 rpm の回転速度で撹拌した。そこに前記硫酸銅 5 水和物の水溶液を 1.3 mL/min の速度で反応槽に 100 mL 滴下した。滴下終了後、溶液の pH が 11.0 となるまで 0.2 M の水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。次に、吸引ろ過装置を用いて、反応槽内の粉末を分離し、電気炉を用いて、空気雰囲気中、常圧下、80℃ にて 20 時間乾燥させた。その後、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして、比較例 3 - 1 に係る、Cu を表面にコートしたリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を作製した。

【0095】

（比較例 3 - 2 ~ 3 - 4）

硫酸鉄 7 水和物 0.076 g、硫酸セリウム 4 水和物 0.044 g、及び硫酸ジルコニウム 4 水和物 0.059 g を各々イオン交換水 100 mL に溶解させた水溶液を作製した。硫酸銅 5 水和物の水溶液に代えて、前記の水溶液をそれぞれ用いたことを除いては、比較例 3 - 1 と同様にして、比較例 3 - 2、比較例 3 - 3、及び比較例 3 - 4 に係る、Fe、Ce、又は Zr を表面にコートしたリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を作製した。

【 0 0 9 6 】

(比較例 3 - 5)

実施例 1 - 1 で作製したリチウム遷移金属複合酸化物の粒子に対して、特表 2 0 1 3 - 5 0 3 4 4 9 号公報の段落 [0 0 9 2] に記載の方法に準拠し、添加量が 0 . 1 質量 % となる硝酸ビスマス 5 水和物を用いて、液相処理を行った。具体的には、0 . 0 0 4 5 g の硝酸ビスマスを 4 5 m l のイオン交換水に溶解させた硝酸ビスマス水溶液に、実施例 1 - 1 で作製したリチウム遷移金属複合酸化物の粒子 4 . 5 0 0 g を分散させた。次に、この分散液をマグネティックスターラーを用いて 4 0 0 r p m の回転速度で攪拌しながら 1 0 0 で約 2 時間加熱し、乾燥させた。得られた乾燥粉末を箱型電気炉 (型番 : A M F 2 0) 内に設置し、乾燥空気雰囲気中、常圧下、4 0 0 で 2 時間焼成して、比較例 3 - 5 に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子 (コートなし) を作製した。

10

【 0 0 9 7 】

(比較例 3 - 6)

硫酸銅 5 水和物の水溶液に代えて、イオン交換水を用いたことを除いては比較例 3 - 1 と同様の処理を行って、比較例 3 - 6 に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子 (コートなし) を作製した。

【 0 0 9 8 】

比較例 3 - 1 ~ 3 - 6 に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を正極活物質に用いた以外は、実施例 1 - 1 電池と同様にして、比較例 3 - 1 ~ 3 - 6 に係る非水電解質二次電池を作製し、実施例 1 - 1 電池と同様の充放電サイクル試験を行って 3 0 サイクル後の容量維持率を測定した。結果を以下の表 3 に実施例 1 - 3 電池、及び比較例 1 - 1 電池とともに示す。

20

【 0 0 9 9 】

【 表 3 】

	Ni/Co/Mn	Li/Me	添加化合物	添加量 mass%	30 サイクル容量 維持率%	備考
実施例 1 - 3	30/15/55	1.2	Bi_2O_3	0.1	96.9	ボールミル処理
比較例 1 - 1	30/15/55	1.2	-	-	95.1	未処理
比較例 3 - 1	30/15/55	1.2	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.3	93.2	液相処理
比較例 3 - 2	30/15/55	1.2	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.3	93.7	液相処理
比較例 3 - 3	30/15/55	1.2	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.3	94.1	液相処理
比較例 3 - 4	30/15/55	1.2	$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.3	93.6	液相処理
比較例 3 - 5	30/15/55	1.2	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.1	86.5	特表 2013-503449 の手法
比較例 3 - 6	30/15/55	1.2	-	-	94.3	液相処理

30

40

【 0 1 0 0 】

表 3 によると、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子に対して C u , F e , C e 又は Z r の硫酸塩水和物を添加して液相処理を行った比較例 3 - 1 ~ 比較例 3 - 4 電池、及び先に挙げた特許文献 1 (特表 2 0 1 3 - 5 0 3 4 4 9 号公報) の実施例 5 における酸化ビスマスのコーティング手法を、L i / M e が 1 . 2 のリチウム遷移金属複合酸化物に適用して液相処理した例である比較例 3 - 5 電池は、 Bi_2O_3 を添加してボールミル処理を行った実施例 1 - 3 電池より容量維持率が低いばかりでなく、何も処理を行わない粒子を用い

50

た比較例 1 - 1 電池や、化合物を添加することなく液相処理のみを行った比較例 3 - 6 電池よりもさらに容量維持率が低いことがわかる。

【0101】

(比較例 4 - 1)

実施例 1 - 1 で作製した水酸化物前駆体 2.227 g に、水酸化リチウム 1 水和物 1.312 g と、酸化ベリリウム 0.021 g とを加え、瑪瑙製自動乳鉢を用いてよく混合し、Li : (Ni, Co, Mn, Be) のモル比が 120 : 100、(Ni, Co, Mn) : Be のモル比が 100 : 3 (リチウム遷移金属複合酸化物に対する Be 元素の添加量は 0.3 質量%に相当)である混合粉体を調製した以外は実施例 1 - 1 と同様にして焼成工程を行い、比較例 4 - 1 に係る Be を含むリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を作製した。

10

【0102】

(比較例 4 - 2)

実施例 1 - 1 で作製した水酸化物前駆体 2.186 g に、水酸化リチウム 1 水和物 1.288 g と、二酸化ゲルマニウム 0.032 g とを加え、瑪瑙製自動乳鉢を用いてよく混合し、Li : (Ni, Co, Mn, Ge) のモル比が 120 : 100、(Ni, Co, Mn) : Ge のモル比が 100 : 0.6 (リチウム遷移金属複合酸化物に対する Ge 元素の添加量は 0.5 質量%に相当)である混合粉体を調製した以外は実施例 1 - 1 と同様にして焼成工程を行い、比較例 4 - 2 に係る Ge を含むリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を作製した。

20

【0103】

(比較例 4 - 3)

実施例 1 - 1 で作製した水酸化物前駆体 2.103 g に、水酸化リチウム 1 水和物 1.239 g と、三酸化ニビスマス 0.035 g とを加え、瑪瑙製自動乳鉢を用いてよく混合し、Li : (Ni, Co, Mn, Bi) のモル比が 120 : 100、(Ni, Co, Mn) : Bi のモル比が 100 : 1.2 (リチウム遷移金属複合酸化物に対する Bi 元素の添加量は 0.7 質量%に相当)である混合粉体を調製した以外は実施例 1 - 1 と同様にして焼成工程を行い、比較例 4 - 3 に係る Bi を含むリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を作製した。

【0104】

30

比較例 4 - 1 ~ 4 - 3 に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を正極活物質に用いた以外は、実施例 1 - 1 電池と同様にして、非水電解質二次電池を作製し、実施例 1 - 1 電池と同様の充放電サイクル試験を行って 30 サイクル後の容量維持率を測定した。結果を以下の表 4 に実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 電池、及び比較例 1 - 1 電池とともに示す。

【0105】

【表 4】

	Ni/Co/Mn	Li/Me	添加化合物	添加量 mass%	30サイクル容量 維持率%	備考
実施例 1 - 1	30/15/55	1.2	BeO	0.3	97.0	ボールミル処理
実施例 1 - 2	30/15/55	1.2	GeO ₂	0.3	96.8	ボールミル処理
実施例 1 - 3	30/15/55	1.2	Bi ₂ O ₃	0.1	96.9	ボールミル処理
比較例 4 - 1	30/15/55	1.2	BeO	0.3	94.8	活物質焼成時に添加
比較例 4 - 2	30/15/55	1.2	GeO ₂	0.5	95.0	活物質焼成時に添加
比較例 4 - 3	30/15/55	1.2	Bi ₂ O ₃	0.7	94.9	活物質焼成時に添加
比較例 1 - 1	30/15/55	1.2	-	-	95.1	未処理

10

【0106】

比較例 4 - 1 ~ 4 - 3 電池は、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 電池と同じ添加化合物を用いて活物質を作製しているが、添加化合物を前駆体とリチウム化合物に混合した状態で焼成しているから、添加化合物は活物質の結晶構造中に取り込まれている。

比較例 4 - 1 ~ 4 - 3 電池は、粒子の表面に Be 化合物、Ge 化合物又は Bi 化合物が存在している実施例 1 - 1 ~ 1 - 3 電池に比べて容量維持率が低く、添加化合物処理を行わない比較例 1 - 1 電池よりもさらに容量維持率が低かった。

20

【0107】

(比較例 5 - 1)

リチウム遷移金属複合酸化物として、LiCoO₂ (住友金属鉱山社製) 4.500 g を用いた以外は実施例 1 - 3 と同様にして、比較例 5 - 1 に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を作製した。

30

【0108】

(比較例 5 - 2)

特許文献 3 (特開 2003 - 109599 号公報) の実施例 10 についての記載に準拠し、リチウム遷移金属複合酸化物として LiCoO₂ (住友金属鉱山社製) をイオン交換水に分散した分散液を調整する一方、前記リチウム遷移金属複合酸化物に対して 0.1 質量%に相当する Bi₂O₃ をイオン交換水に分散した分散液を調製した、次に、各分散液の全量を混合し、マグネティックスターラーを用いて 400 rpm の回転速度で撹拌しながら 100 で濃縮乾燥した。このようにして、比較例 5 - 2 に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を作製した。

40

【0109】

(比較例 5 - 3)

比較例 5 - 1 で用いた LiCoO₂ を、そのまま比較例 5 - 3 に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子 (コートなし) とした。

【0110】

比較例 5 - 1 ~ 5 - 3 に係るリチウム遷移金属複合酸化物の粒子を正極活物質に用いた以外は、実施例 1 - 1 電池と同様にして、比較例 5 - 1 ~ 5 - 3 に係る非水電解質二次電池を作製した。比較例 5 - 1 ~ 5 - 3 に係る非水電解質二次電池は、充電電位を高くしすぎると、LiCoO₂ が不活性化してしまうため、初期充放電工程における充電電圧を 4.45 V とした。この点を除いては実施例 1 - 1 電池と同様の充放電サイクル試験を行って 30 サイクル後の容量維持率を測定した。結果を以下の表 5 に実施例 1 - 3 電池とともに

50

に示す。

【 0 1 1 1 】

【 表 5 】

	Ni/Co/Mn	Li/Me	添加化合物	添加量 mass%	30サイクル容量 維持率%	備考
実施例 1 - 3	30/15/55	1.2	Bi_2O_3	0.1	96.9	ボールミル処理
比較例 5 - 1	LiCoO_2	1.0	Bi_2O_3	0.1	84.5	ボールミル処理
比較例 5 - 2	LiCoO_2	1.0	Bi_2O_3	0.1	59.7	特開2003-109599の手法
比較例 5 - 3	LiCoO_2	1.0	-	-	85.0	未処理

10

【 0 1 1 2 】

実施例 1 - 3 電池と比較例 5 - 1 電池とを対比すると、 Bi_2O_3 を添加し、同じボールミル処理を行って活物質を作製していても、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子が LiCoO_2 である比較例 5 - 1 電池は、リチウム過剰型活物質を用いた実施例 1 - 3 電池と比べて、容量維持率が低いことがわかる。また、比較例 5 - 1 電池と比較例 5 - 3 電池と

20

を対比すると、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子が LiCoO_2 である場合、ボールミル処理の有無は、容量維持率の向上に寄与しないことがわかる。

比較例 5 - 2 電池は、 LiCoO_2 の粒子に対して、 Bi_2O_3 の粒子を湿式で固相混合しており、容量維持率が大きく低下することがわかる。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 1 3 】

電気自動車（EV）、ハイブリッド自動車（HEV）、プラグインハイブリッド自動車（PHEV）等では、充放電サイクル性能が優れることが求められる。本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物を含有する正極活物質を用いることにより、充放電サイクル性能が向上した非水電解質二次電池を提供することができるので、この非水電解質二次電池は、特に、電気自動車（EV）用、ハイブリッド自動車（HEV）用、プラグインハイブリッド自動車（PHEV）用の非水電解質二次電池として有用である。

30

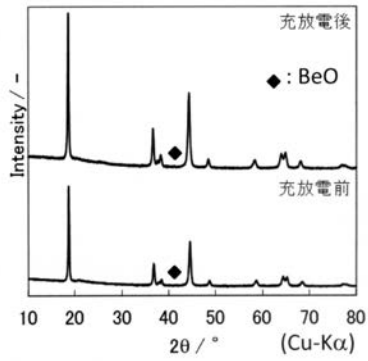
【符号の説明】

【 0 1 1 4 】

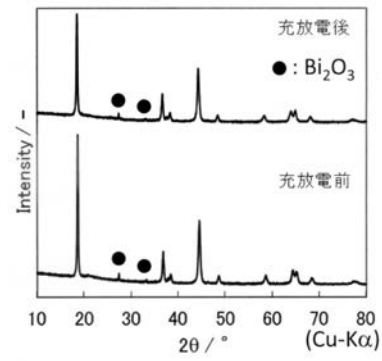
- 1 非水電解質二次電池
- 2 電極群
- 3 電池容器
- 4 正極端子
- 4' 正極リード
- 5 負極端子
- 5' 負極リード
- 20 蓄電ユニット
- 30 蓄電装置

40

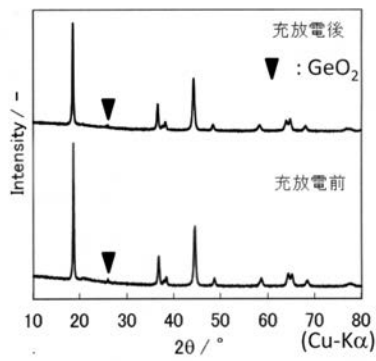
【図 1】



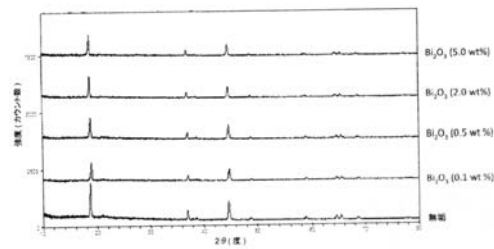
【図 3】



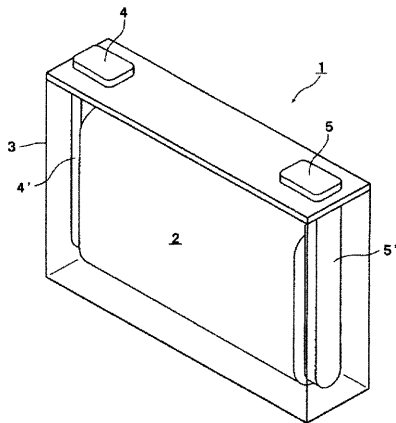
【図 2】



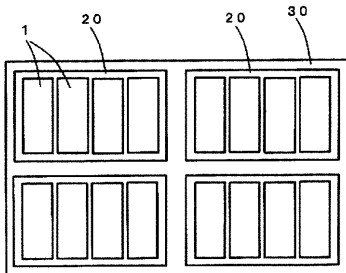
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA07 BA16 BA17 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07 CB08 CB09
CB11 CB12 FA05 FA17 FA19 GA10 GA22 HA02 HA13