

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4301875号
(P4301875)

(45) 発行日 平成21年7月22日(2009.7.22)

(24) 登録日 平成21年5月1日(2009.5.1)

(51) Int.Cl.

F 1

H01M 4/50	(2006.01)	H01M 4/50	102
H01M 4/52	(2006.01)	H01M 4/52	102
C01G 51/00	(2006.01)	C01G 51/00	A
C01G 53/00	(2006.01)	C01G 53/00	A
C01G 45/00	(2006.01)	C01G 45/00	

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願2003-187357 (P2003-187357)

(22) 出願日

平成15年6月30日 (2003.6.30)

(65) 公開番号

特開2005-25975 (P2005-25975A)

(43) 公開日

平成17年1月27日 (2005.1.27)

審査請求日

平成18年6月9日 (2006.6.9)

(73) 特許権者 000005968

三菱化学株式会社

東京都港区芝4丁目14番1号

(72) 発明者 志塚 賢治

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
地 三菱化学株式会社内

審査官 富士 美香

(56) 参考文献 特開2003-092108 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウム二次電池正極材料用リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物及びそれを用いたリチウム二次電池用正極、並びにリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記組成式(1)で表され、一次粒子の平均粒径が実質的に3~20μmであり、BET比表面積が0.1m²/g以上2.0m²/g以下であることを特徴とするリチウム二次電池用正極材料用の層状構造のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物。



(式中、xは0.1~0.20、yは0.1~0.5、zは0.1~0.5、pは0~0.2の数を表し、かつ0.2~y+z+p~0.8、(1-y-z-p)/y=1である。Mは、Al, Fe, Ti, Mg, Cr, Ga, Cu, Zn及びNbよりなる群から選ばれた金属を表す。)

10

【請求項2】

組成式(1)中、(1-y-z-p):y:z=1:1:1であることを特徴とする請求項1記載のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物。

【請求項3】

嵩密度が、2.4g/cm³以上であることを特徴とする請求項1または2記載のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物。

【請求項4】

リチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物、コバルト化合物及びM金属化合物を含有する焼成前駆体混合物を、非酸化性ガス雰囲気下、700℃以上で焼成して、少なくともLi₆Co_{1-a}Q_aO₄相(式中、QはNi及び/又はMnを表し、aは0~a)

20

0 . 8 の数を表す。)を形成させた後、酸素含有ガス雰囲気下で焼成することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物の製造方法。

【請求項 5】

リチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物、コバルト化合物及びM金属化合物を含有する焼成前駆体混合物を、酸素含有ガス雰囲気下、1050以上で焼成することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物の製造方法。

【請求項 6】

焼成前駆体混合物が、ニッケル化合物、マンガン化合物、コバルト化合物及びM金属化合物を湿式混合し、乾燥した後、リチウム化合物を添加したものであることを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の製造方法。

【請求項 7】

集電体上に、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物及び結着剤を含有する正極活物質層を有することを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項 8】

請求項 7 記載のリチウム二次電池用正極、リチウムを吸蔵・放出可能な負極、及びリチウム塩を電解質として含有する非水電解液を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池正極用材料として用いられるリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物及びそれを用いたリチウム二次電池用正極、並びにリチウム二次電池に関するものである。更に詳しくは、一次粒子径が大きく嵩密度の高いリチウム二次電池正極材料用リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物及びそれを用いたリチウム二次電池用正極、並びにリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

リチウム二次電池は、エネルギー密度及び出力密度等に優れ、小型化・軽量化できるため、ノート型パソコン、携帯電話及びハンディビデオカメラ等の携帯機器の電源として急速に普及している。また、電気自動車や電力のロードレベリング等の電源としても注目されている。

【0003】

リチウム二次電池には、通常、正極活物質として、リチウム・マンガン複合酸化物、リチウム・コバルト複合酸化物又はリチウム・ニッケル複合酸化物や、これら複合酸化物の遷移金属の一部を他の金属で置換したリチウムと遷移金属とのリチウム系複合酸化物が用いられている。これらのリチウム系複合酸化物を用いたリチウム二次電池は、いずれも得られる電圧及び出力が高いという利点を有する。そしてリチウム系複合酸化物として種々の組成のものが提案されているが、中でも好ましいものの一つは層状構造のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物であり、このものを正極活物質とする電池は安全性が高いとされている。

【0004】

層状構造のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物を製造する方法としては、リチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物及びコバルト化合物からなる混合物を、酸素雰囲気下又は空気中で850で焼成する方法(特許文献1、2参照)等が提案されている。

しかしながら、上記方法で得られる層状構造のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物は、一次粒子の平均粒径が1μm未満であり、嵩密度は2.3g/cm³以下のものである。したがって、これを活物質とする正極は単位容積あたりの容量密度が小さい。

10

20

30

40

50

また、充放電時に複合酸化物の結晶構造が変化しやすいため、電池のサイクル特性や安全性が不十分となる。

【0005】

【特許文献1】

特開平8-37007号公報

【特許文献2】

特開平5-242891号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は、リチウム二次電池用正極材料として好ましい一次粒子径が大きく、嵩密度の高い層状構造のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討したところ、リチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物及びコバルト化合物を含む焼成前駆体混合物を、最初に非酸化性ガス雰囲気で焼成し、次いで酸素含有ガス雰囲気で再度焼成するか、又は前記焼成前駆体混合物を酸素含有ガス雰囲気下、1050以上で焼成することにより、一次粒子の平均粒径が3～20μmである層状構造のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物が得られることを見出し、発明を完成させた。

【0008】

すなわち、本発明の要旨は、下記組成式(1)で表され、一次粒子の平均粒径が実質的に3～20μmであることを特徴とする層状構造のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物、に存する。



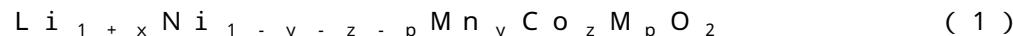
(式中、xは0.20、yは0.1～0.5、zは0.1～0.5、pは0.2の数を表し、かつ0.2=y+z+p=0.8である。Mは、Al, Fe, Ti, Mg, Cr, Ga, Cu, Zn及びNbよりなる群から選ばれた金属を表す。)

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に係る層状構造のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物（以下「複合酸化物」ということがある。）は、以下の組成式(1)で表されるものである。



(式中、xは0.20、yは0.1～0.5、zは0.1～0.5、pは0.2の数を表し、かつ0.2=y+z+p=0.8である。Mは、Al, Fe, Ti, Mg, Cr, Ga, Cu, Zn及びNbよりなる群から選ばれた金属を表す。)

組成式(1)において、xが小さいと複合酸化物中に未反応化合物が残存し、複合酸化物の結晶構造が若干不安定になる傾向がみられる。したがって、xは0.01以上、特に0.02以上が好ましい。逆に、xが大きいと複合酸化物が単一の結晶相とならず、またリチウムが遷移金属サイトに置換する可能性があるため、これを正極活物質とするリチウム二次電池の充放電容量が低下する傾向がみられる。したがって、xは0.15以下、特に0.10以下が好ましい。

【0010】

yが小さすぎると電池の安全性が低下することがあるので、0.2以上が好ましい。逆に、yが大きすぎると複合酸化物が単一の結晶相とならず、電池のサイクル特性や充放電容量が低下があるので、0.4以下が好ましい。

zが小さすぎると充放電時の複合酸化物の結晶構造が不安定となることがあるので、0.

10

20

30

40

50

2以上が好ましい。逆に、zが大きすぎると高価となり、また電池の安全性が低下することがあるので、0.4以下が好ましい。

【0011】

pが大きすぎると複合酸化物の結晶構造が単一の結晶相となりにくく、また電池の容量が低下するので、0.1以下、特に0が好ましい。

y+z+pが小さすぎると複合酸化物を製造するのが困難となり、また複合酸化物が炭酸ガスを吸収して劣化するので、y+z+pは0.3以上が好ましい。逆に、y+z+pが大きすぎると電池の容量が低下するので、0.7以下が好ましい。

【0012】

本発明に係るリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物は層状構造を有し、かつその一次粒子の平均粒径は実質的に3μm以上20μm以下である。一次粒子の平均粒径が小さいと、正極表面で副反応が起こるためサイクル特性が低下する。したがって、一次粒子の平均粒径は4μm以上、特に5μm以上が好ましい。逆に、平均粒径が大きすぎると、リチウム拡散が阻害され、又は導電パスが不足してレート特性や容量が低下する。したがって、一次粒子の平均粒径は15μm以下、特に10μm以下が好ましい。

10

【0013】

本発明における一次粒子の平均粒径は、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した長径と短径との算術平均径である。なお、本明細書において「実質的にA~Bμmの範囲内にある」とは、全体の90%以上、好ましくは95%以上、更に好ましくは98%以上が上記範囲の平均粒径のもので占められていることを意味する。

20

本発明に係る複合酸化物の嵩密度は、通常2.4g/cm³以上である。嵩密度が小さいと、前述のようにこれを活物質とする正極の容積あたりの充放電容量が小さく、かつ電池のサイクル特性や安全性が不十分となる。

本発明に係る複合酸化物のBET比表面積は、通常0.1m²/g以上2.0m²/g以下である。BET比表面積が小さいと電池性能が低下することがある。したがって、BET比表面積は0.2m²/g以上が好ましい。逆に、BET比表面積が大きいと正極活物質層を形成させる際の塗布性に支障が出ることがある。したがって、BET比表面積は1.0m²/g以下が好ましい。

【0014】

本発明に係る複合酸化物は、一次粒子が凝集して二次粒子を形成したものを含んでいてもよい。この二次粒子の平均粒径は、通常、9μm以上50μm以下である。平均粒径が小さいと、サイクル特性や作製した電池の安全性が低下することがある。したがって、平均粒径は10μm以上、特に11μm以上が好ましい。逆に、平均粒径が大きすぎると、内部抵抗が大きくなり十分な出力が得られなくなることがある。したがって、平均粒径は40μm以下、特に30μm以下が好ましい。なお、二次粒子の平均粒径は、分散媒として、例えば、0.1重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用いた公知のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置によって測定することができる。

30

【0015】

本発明に係る複合酸化物は、所定量のリチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物、コバルト化合物及びM金属化合物を、常法に従って混合して焼成前駆体混合物を調製した後、このものを、最初に非酸化性ガス雰囲気で焼成し、次いで酸素含有ガス雰囲気で再度焼成することにより製造することができる。

40

リチウム化合物としては、例えば、LiOH、LiOH·H₂O等のリチウム水酸化物；Li₂CO₃、LiNO₃、リチウムハロゲン化物等の無機リチウム塩などの無機リチウム化合物：アルキルリチウム；酢酸リチウム等のカルボン酸リチウム塩などの有機リチウム化合物が挙げられる。これらのうち、LiOH又はLiOH·H₂Oが好ましい。これらは水溶性であるため、焼成前駆体混合物の調製に水系分散媒を用いる場合に分散媒中の溶解や分散が容易であり、焼成前駆体混合物中での分散の均一性が良好である。また、窒素元素及びイオウ元素等を含まないので、焼成の際、NO_x及びSO_x等の有害物質が発生しない。

50

【0016】

ニッケル化合物としては、例えば、 Ni(OH)_2 ； NiO ； NiOOH ； NiCO_3 ・ $2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiSO_4 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、ニッケルハロゲン化物等の無機ニッケル塩などの無機ニッケル化合物；酢酸ニッケル、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等のカルボン酸ニッケル塩などの有機ニッケル化合物が挙げられる。これらのうち、焼成処理の際に NO_x 及び SO_x 等の有害物質を発生させない Ni(OH)_2 、 NiO 、 NiOOH 、 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等が好ましい。更に好ましいのは、安価に入手でき、しかも反応性が高い Ni(OH)_2 、 NiO 又は NiOOH である。

【0017】

10

マンガン化合物としては、例えば、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 等のマンガン酸化物； MnOOH ； MnCO_3 、 $\text{Mn(NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、マンガンハロゲン化物等の無機マンガン塩などの無機マンガン化合物；酢酸マンガンクエン酸、マンガン等のカルボン酸マンガン塩などの有機マンガン化合物が挙げられる。これらのうち、焼成処理の際に NO_x 及び SO_x 等の有害物質が発生せず、安価に入手できる MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 が好ましい。

【0018】

コバルト化合物としては、例えば、 Co(OH)_2 ； CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 等のコバルト酸化物； $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co(SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、コバルトハロゲン化物等の無機コバルト塩； $\text{Co(OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等のカルボン酸コバルト塩などの有機コバルト化合物が挙げられる。これらのうち、焼成処理の際に NO_x 及び SO_x 等の有害物質が発生しない Co(OH)_2 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 が好ましい。更に好ましいのは、安価に入手でき、しかも反応性が高い Co(OH)_2 である。

20

【0019】

なお、リチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物及びコバルト化合物は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

複合酸化物にはM金属を含有させてよい。M金属化合物としては、M金属の水酸化物；酸化物；オキシ水酸化物；ハロゲン化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩等の無機塩などの無機M金属化合物：酢酸塩、蔴酸塩等のモノ又はジカルボン酸塩等の有機M金属化合物が挙げられる。M金属化合物の金属は、Al, Fe, Ti, Mg, Cr, Ga, Cu, Zn又はNbであり、Cuが好ましい。M金属及びM金属化合物は、それぞれ1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

30

【0020】

上述したリチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物及びコバルト化合物、並びに所望のM金属化合物を、組成式(1)の組成となるように湿式又は乾式で混合してリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物の焼成前駆体混合物を調製する。好ましくは湿式混合法が用いられ、その例としては、原料化合物の混合溶液から焼成前駆体混合物を生成させる共沈法、均一沈殿法、アルコキシド法、電解法、ゾル-ゲル法、噴霧乾燥法、熱ケロセン法、凍結乾燥法及びエマルジョン法等が挙げられ、これらのうちでは共沈法が好ましい。

40

【0021】

共沈法としては、例えば、ニッケル化合物、マンガン化合物及びコバルト化合物、並びに所望のM金属化合物の混合水溶液と、 NaOH 水溶液及び NH_3 水溶液とを混合し、得られた水酸化物又は酸化物を LiOH 又は Li_2CO_3 と混合した後、焼成する方法が挙げられる(特開2003-17052号公報参照)。

また、湿式混合法の他の例としては、リチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物及びコバルト化合物、並びに所望のM金属化合物を分散媒に分散又は溶解させて得られるスラリーを乾燥させた後、焼成する方法が挙げられる。好ましいのは、最初にリチウム化合物を除く各金属化合物を分散媒に分散又は溶解させてスラリーとし、これを乾燥させた

50

後、これにリチウム化合物を混合して焼成する方法である。この方法では、中空粒子ができるにくくなるため、嵩密度の高い粒子を得ることができる。

【0022】

湿式法で用いる分散媒としては、有機溶媒、水のいずれも用いることができるが、水を用いるのが好ましい。

スラリー中のリチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、M金属化合物の平均粒径は、通常、 $2 \mu m$ 以下である。平均粒径が大きすぎると、焼成工程での反応性が低下する。また、得られるリチウム系複合酸化物の球状度が低下し複合酸化物の嵩密度が低くなることがある。したがって、スラリー中の金属化合物は、平均粒径が $1 \mu m$ 以下、特に $0.5 \mu m$ 以下となるように粉碎するのが好ましい平均粒径の下限は任意だが、通常は平均粒径が $0.01 \mu m$ 未満となるように微粒子化することは費用がかかるだけで無意味である。したがって、粉碎は平均粒径が $0.02 \mu m$ 以上、好ましくは $0.1 \mu m$ 以上となるように行うべきである。金属化合物は、予め粉碎してから分散媒に分散してもよく、また分散媒中で粉碎してもよい。粉碎装置としては、ボールミル、ビーズミル、振動ミル等を用いればよい。ボールミルでは1時間～2日間程度、ビーズミルでは滞留時間 0.1 時間～6時間程度で粉碎・混合するのが好ましい。

【0023】

次いで、得られた混合物を、乾燥して焼成前駆体混合物とする。乾燥は、噴霧乾燥方式により行うのが好ましく、これにより均一な球状粉体を得ることができる。噴霧乾燥に際しては、噴霧装置、スラリー濃度、乾燥温度を適宜選択することにより、中実で平均粒子径が $50 \mu m$ 以下、特に $40 \mu m$ 以下の粒子が生成するように行うのが好ましい。平均粒径の下限は任意だが、通常 $3 \mu m$ 以上、好ましくは $4 \mu m$ 以上となるように条件を設定する。

【0024】

なお、リチウム化合物以外の金属化合物を上記方法に準じて湿式混合し乾燥した後、リチウム化合物と混合して焼成前駆体混合物を調製する場合、リチウム化合物の平均粒径は、通常 $0.01 \mu m$ 以上 $500 \mu m$ 以下である。平均粒径が小さいとリチウム化合物の大気中での安定性が低くなる。したがって、リチウム化合物の平均粒径は $0.1 \mu m$ 以上、更に $0.2 \mu m$ 以上、特に $0.5 \mu m$ 以上が好ましい。逆に、平均粒径が大きすぎると電池性能が低下があるので、平均粒径は $100 \mu m$ 以下、更に $50 \mu m$ 以下、特に $20 \mu m$ 以下が好ましい。リチウム化合物と他の金属化合物との混合には、常用されている任意の粉体混合装置を用いることができる。金属化合物が大気中の二酸化炭素と反応しないように、窒素又はアルゴン等の不活性ガス雰囲気で混合するのが好ましい。

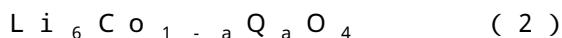
【0025】

得られた焼成前駆体混合物を、箱形炉、管状炉、トンネル炉、ロータリーキルン等の装置を用いて焼成することにより、本発明に係るリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物を製造することができる。

本発明では、非酸化性ガス雰囲気での焼成、及び酸素含有ガス雰囲気での焼成からなる2段階焼成を行い、複合酸化物を製造する。

【0026】

本発明者らの検討によれば、非酸化性ガス雰囲気の焼成では、下記組成式(2)で表されるリチウム・コバルト系複合酸化物相が形成される。



(式中、QはNi及び/又はMnを表し、aは0 a 0.8の数を表す。)

このリチウム・コバルト系複合酸化物相は、 $Li_6 CoO_4$ 相をベースとし、Coサイトの一部がNi及び/又はMnで置換されたものである。

【0027】

なお、このリチウム・コバルト系複合酸化物相と同時に岩塩構造を有する下記組成式(3)で表されるニッケル系複合酸化物相及びNi相も形成されるのが好ましい。



10

20

30

40

50

(式中、Q'はCo, Mn, Liよりなる群から選ばれた元素を表し、bは0 b 0 . 8の数を表す。)

このニッケル系複合酸化物相は岩塩構造を有するNiO相をベースとし、Niサイトの一部がCo, Mn, Liから選ばれる元素で置換されたものである。なお、ベース相であるLi₆CoO₄相、NiO相、Ni相は、各々PDF(Powder Diffraction File)ナンバーの38-1140、44-1159、04-0850に相当し、この相に他の元素が固溶した場合でも、XRDパターンのピーク位置や強度に多少の変化が生じることはあるが、その回折プロファイルの基本パターンは同様とみなしてよい。

【0028】

10

非酸化性ガス雰囲気下の焼成で生成するこれらの複合酸化物相は、高嵩密度化に適した粒子形態と平均粒径を示す。次の酸素含有ガス雰囲気下の焼成で、この高嵩密度化に適した粒子形態と平均粒径とを反映しながら、結晶相が層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物へと変化する。

焼成前駆体混合物を焼成する非酸化性ガス雰囲気とは、実質的に酸素を含まないガスの雰囲気を意味する。このようなガスとしては、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム及び水素よりなる群から選ばれたガスを挙げることができ、これらのうち窒素が好ましい。なお、本明細書において「実質的に酸素を含まない」とは、酸素分圧が通常0.01気圧以下、好ましくは0.005気圧以下、より好ましくは0.001気圧以下であることを意味する。

20

【0029】

非酸化性ガス雰囲気での焼成温度は、通常700以上で行う。焼成温度が低いと前述した組成式(2)で表されるリチウム・コバルト系複合酸化物相が所望の粒子サイズまで成長しないことがある。したがって、焼成は720以上、特に740以上で行うのが好ましい。逆に、焼成温度が高すぎると、激しく焼結して焼成後の粉碎の歩留まりが悪くなることがある。したがって、焼成は900以下、特に800以下で行うのが好ましい。

【0030】

焼成時間は、通常1時間以上である。焼成時間が短いと反応が完全に進行しないことがある。したがって、5時間以上、特に10時間以上が好ましい。更に長時間焼成しても、特に支障はないが、不経済である。通常は100時間以下の焼成時間で十分であり、50時間以下、特に25時間以下が好ましい。

30

非酸化性ガス雰囲気での焼成の次に行われる酸素含有ガス雰囲気での焼成は、通常、酸素分圧が0.1気圧以上であれば、任意のガス雰囲気で行うことができる。例えば、空気及び酸素が挙げられ、このうち空気が好ましい。

【0031】

酸素含有ガス雰囲気の焼成温度は、1050以下で、かつ非酸化性ガス雰囲気の焼成温度より高く設定するのが好ましい。焼成温度が低いと、層状構造のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物の生成が不完全となり、結晶性が劣るものが生成することがある。したがって、焼成は800以上、特に900以上で行うのが好ましい。逆に、焼成温度が高すぎると、酸素欠損等により結晶相の安定性が低下することがある。したがって、焼成は1000以下で行うのが好ましい。

40

焼成時間は、通常1時間以上100時間以下である。焼成時間が短いと、反応が不完全となることがある。したがって、焼成は5時間以上、特に10時間以上行うのが好ましい。また、更に長時間焼成しても、特に支障はないが、不経済である。したがって、通常は100時間の焼成で十分であり、50時間以下、特に25時間以下行うのが好ましい。

【0032】

また、本発明に係る複合酸化物は、前述の焼成前駆体混合物を、酸素含有ガス雰囲気下、1050以上で焼成することによっても製造することができる。焼成温度が低いと、一次粒子の平均粒径が小さくなり、層状構造のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸

50

化物の生成が不完全となる。したがって、1075以上、特に1100以上で焼成するのが好ましい。逆に、焼成温度が高すぎると、リチウムが揮散しやすくなるために所望の組成の複合酸化物が得られず、また激しく焼結して焼成後の粉碎・解碎の歩留まりが悪くなることがある。したがって、焼成は1200以下、特に1150以下で行うのが好ましい。

焼成時間は、通常1時間以上100時間以下である。焼成時間が短いと、反応が不完全となることがある。したがって、5時間以上、特に10時間以上が好ましい。また、100時間を超える焼成時間は実用的ではないので、50時間以下、特に25時間以下が好ましい。

【0033】

2段階焼成での非酸化性ガス雰囲気での焼成及び酸素含有ガス雰囲気での焼成は、非酸化性ガス雰囲気での焼成に引き続いて、雰囲気ガスを酸素含有ガスに切り替えて焼成を続行する方式で行うこともできるが、非酸化性ガス雰囲気での焼成後、いったん降温し、所望により解碎処理を行った後、酸素含有ガス雰囲気で焼成する分割焼成方式で行ってもよい。一般に、分割焼成方式の方が、粒子の形状が正極活物質として好適なリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物が生成する。なお、解碎処理は、生成した粒子が酸素含有ガスと十分接触し、かつその粒子の平均粒径が3μm以上20μm以下の範囲を保持するように行えばよい。

【0034】

分割焼成では、非酸化性ガス雰囲気の焼成及び酸素含有ガス雰囲気の焼成における昇温操作を、それぞれ毎分1以上10以下の速度となるように行うのが好ましい。昇温速度が遅いのは実用的ではなく、逆に速すぎると炉内温度が設定温度に追従しなくなることがある。また、降温操作は、それぞれ毎分0.1以上5以下の速度となるように行うのが好ましい。降温速度が遅いのは実用的ではなく、逆に速すぎると得られる複合酸化物の均一性が劣ることがある。また、2段階焼成及び1段階焼成のいずれにおいても、解碎処理を挟んで昇温・焼成・降温の操作を2回以上繰り返してもよい。

【0035】

上記のいずれの焼成法によっても一次粒子の平均粒径が大きい層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物を得ることができる。この複合酸化物は、リチウム二次電池用正極材料として適したものである。このリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物を用いる正極の製造は、常法により行うことができる。すなわち、この複合酸化物と接着剤、並びに必要に応じて導電材及び増粘剤等を乾式で混合してシート状にしたものを作成するか、又はこれらの材料を分散媒に溶解又は分散させてスラリーとして、これを正極集電体に塗布し、乾燥することにより、正極活物質層を集電体上に形成させることができる。

【0036】

本発明に係るリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物は、正極活物質層中に、10重量%以上99.9重量%以下となるように用いるのが好ましい。含有量が低いと電気容量が不十分となることがある。したがって、30重量%以上、特に50重量%以上が好ましい。逆に含有量が高すぎると正極の強度が不足することがある。したがって、99重量%以下が好ましい。

【0037】

接着剤は、分散媒に対して安定であれば任意のものを用いることができる。具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子、SBR(ステレン-ブタジエンゴム)、NBR(アクリロニトリル-ブタジエンゴム)、フッ素ゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；ステレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体及びその水素添加物、EPDM(エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体)、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソブレンスチレンブロック共重合体及びその水素添加物等の熱可塑

10

20

30

40

50

性エラストマー状高分子；シンジオタクチック - 1 , 2 - ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン - オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子；アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0038】

結着剤は、正極活物質層中に、0.1重量%以上80重量%以下となるように用いるのが好ましい。含有量が低いと正極活物質を十分保持できず、正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまうことがある。したがって、1重量%以上、特に5重量%以上が好ましい。逆に、含有量が高すぎると電池容量や導電性が低下することがある。したがって、60重量%以下、特に40重量%以下が好ましい。

10

【0039】

導電材としては、例えば、銅、ニッケル等の金属材料：天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）；アセチレンブラック等のカーボンブラック；ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素材料などが挙げられる。なお、これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0040】

導電材は、正極活物質中に、0.01重量%以上50重量%以下となるように用いるのが好ましい。含有量が低いと導電性が不十分となることがある。したがって、0.1重量%以上、特に1重量%以上が好ましい。逆に、含有量が高すぎると電池容量が低下することがある。したがって、30重量%以下、特に15重量%以下が好ましい。

20

【0041】

スラリーの調製に用いる分散媒としては、正極材料及び結着剤、並びに導電材及び増粘剤を溶解又は分散することが可能なものであれば、その種類に特に制限はなく、水系媒体と有機系媒体のどちらを用いてもよい。水系媒体としては、例えば、水、アルコール等が挙げられる。有機系媒体としては、例えば、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類；キノリン、ピリジン等の複素環化合物；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；酢酸メチル、アクリル酸メチル等のエステル類；ジエチレントリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン等のアミン類；ジメチルエーテル、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル類；N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒などを挙げることができる。特に水系媒体を用いる場合、増粘剤に併せて分散媒を加え、SBR等のラテックスを用いてスラリー化するのが好ましい。なお、これらの分散媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

30

正極活物質層の厚さとしては、10～200μmが好ましい。

【0042】

40

正極集電体の材質としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ、チタン、タンタル等の金属材料；カーボンクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が挙げられる。中でも金属材料、特にアルミニウムが好ましい。

集電体の形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスピンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が挙げられ、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。これらのうち、金属薄膜が好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。薄膜の厚さは任意であるが、通常は1μm以上100μm以下である。薄いと集電体として必要な強度が不足することがある。したがって、3μm以上、特に5μm以上が好ましい。逆に厚すぎると、取り扱いづらくなる。したがって、1mm以下、特に50μm以下が好ましい。

50

【0043】

なお、塗布・乾燥によって得られた正極活物質層は、ローラープレス等により圧密して正極活物質の充填密度を上げるのが好ましい。

次に、本発明のリチウム二次電池について説明する。

本発明に係るリチウム二次電池は、上述のリチウム二次電池用正極、リチウムを吸蔵・放出可能な負極及びリチウム塩を電解塩として含有する非水電解液を有するものである。

【0044】

負極は、負極集電体上に負極活物質層を形成させることにより製造すればよい。

負極集電体の材質としては、例えば、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属材料；カーボンクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が挙げられる。金属材料の形状としては、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜等が挙げられ、炭素材料の形状としては、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。これらのうち、金属薄膜が好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成してもよい。薄膜の厚さは任意であるが、通常は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。薄いと集電体として必要な強度が不足することがある。したがって、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましい。逆に厚すぎると取り扱いづらくなる。したがって、 1 mm 以下、特に $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

10

【0045】

負極活物質層に含まれる負極活物質は、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば任意であるが、通常は安全性の高さの面からリチウムを吸蔵、放出できる炭素材料が用いられる。

20

炭素材料としては、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛（グラファイト）や、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物が挙げられる。有機物の熱分解物としては、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチの炭化物、石油系ピッチの炭化物、石炭系又は石油系のピッチを酸化処理したもの炭化物、ニードルコークス、ピッチコークス、フェノール樹脂、結晶セルロース等の炭化物等及びこれらを一部黒鉛化した炭素材、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等が挙げられる。これらのうち、黒鉛、特に種々の原料から得た易黒鉛性ピッチに高温熱処理を施すことによって製造された人造黒鉛若しくは精製天然黒鉛又はこれらの黒鉛にピッチを含む黒鉛材料等であって種々の表面処理を施したもののが好ましい。これらの炭素材料は、それぞれ1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

30

【0046】

黒鉛材料としては、学振法によるX線回折で求めた格子面（002面）のd値（層間距離）が、通常 0.335 nm 以上 0.34 nm 以下、特に 0.337 nm 以下であるものが好ましい。黒鉛材料の灰分は、黒鉛材料の重量に対して、通常1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下である。学振法によるX線回折で求めた黒鉛材料の結晶子サイズ（Lc）は、通常 30 nm 以上、好ましくは 50 nm 以上、より好ましくは 100 nm 以上である。レーザー回折・散乱法により求めた黒鉛材料のメジアン径は、通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $7\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

40

【0047】

また、黒鉛材料のBET法比表面積は、通常 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、通常 $25.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $20.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $15.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $10.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。アルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析で、 $1580\sim1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲で検出されるピークP_Aの強度I_Aと、 $1350\sim1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲で検出されるピークP_Bの強度I_Bとの強度比I_A/I_Bが、0以上0.5以下であるものが好ましく、ピークP_Aの半価幅は 26 cm^{-1} 以下、特に 25 cm^{-1} 以下が好ましい。

炭素材料以外の負極活物質としては、例えば、酸化錫や酸化ケイ素などの金属酸化物；リ

50

チウム単体やリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金などが挙げられる。これらは、それぞれ1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、炭素材料と組み合わせて用いてもよい。

【0048】

負極活物質層は、正極活物質層と同様にして形成させればよい。すなわち、前述の負極活物質及び結着剤、並びに所望により増粘剤及び導電材を、分散媒でスラリー化したものを負極集電体に塗布し、乾燥することにより形成させることができる。分散媒、結着剤、導電材及び増粘剤としては、正極活物質と同じものを用いることができる。

【0049】

電解質としては、例えば、有機電解液、高分子固体電解質、ゲル状電解質、無機固体電解質等が挙げられ、これらのうち有機電解液が好ましい。10

有機電解液に用いる有機溶媒には公知のいずれのものも用いることができる。例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等のカーボネート類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル等のエーテル類；4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類；スルホラン、メチルスルホラン等のスルホラン系化合物；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド化合物；-ブチロラクトン等のラクトン類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル等のニトリル類；1,2-ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類；アミン類；エステル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等のリン酸エステル化合物等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。20

有機電解液は、電解質を解離させるため、25における比誘電率が20以上である高誘電率溶媒を含んでいるのが好ましい。中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及びそれらの水素原子をハロゲン等の他の元素又はアルキル基等で置換した有機溶媒を含んでいるのが好ましい。有機電解液全体に占める高誘電率溶媒の電解液の割合は、通常20重量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは40重量%以上である。また、有機電解液には、CO₂、N₂O、CO、SO₂等のガスやポリサルファイドS_x²⁻など負極表面にリチウムイオンの効率良い充放電を可能にする良好な被膜を形成する添加剤を、任意の割合で添加してもよい。30

【0050】

溶質となるリチウム塩は、従来公知の任意のものを用いることができる。具体例としては、LiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiB(C₆H₅)₄、LiCl、LiBr、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、LiC(SO₂CF₃)₃、LiN(SO₃CF₃)₂等が挙げられる。これらの溶質は1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0051】

電解液中におけるリチウム塩の濃度は、通常0.5mol/L以上1.5mol/L以下である。この濃度が、高くても低くても伝導度が低下し、電池特性が低下することがある。したがって、下限が0.75mol/L以上、上限が1.25mol/L以下が好ましい。40

有機電解液に用いる無機固体電解質としては、電解質として用いることが知られている結晶質・非晶質の任意のものを用いることができる。結晶質の無機固体電解質としては、例えば、LiI、Li₃N、Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO₄)₃(M=Al、Sc、Y、La)、Li_{0.5}^{3x}RE_{0.5}^{+x}TiO₃(RE=La、Pr、Nd、Sm)等が挙げられる。非晶質の無機固体電解質としては、例えば、4.9LiI-34.1Li₂O-61B₂O₅、33.3Li₂O-66.7SiO₂等の酸化物ガラス等が挙げられる。これらは任意の1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比50

率で用いてもよい。

【0052】

二次電池は、電極同士の短絡を防止するため正極と負極の間に非水電解質を保持するセパレータを備えているのが好ましい。

セパレータの材質や形状は、使用する有機電解液に対して安定で、かつ保液性に優れ、更に電極同士の短絡を確実に防止できるものであれば任意である。例えば、各種の高分子材料からなる微多孔性のフィルム、シート、不織布等が挙げられる。高分子材料としては、例えば、ナイロン、セルロースアセテート、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等のポリオレフィン高分子が挙げられる。化学的及び電気化学的な安定性の点からはポリオレフィン系高分子が好ましく、電池の自己閉塞温度の点からはポリエチレンが好ましい。ポリエチレンとしては、高温形状維持性に優れる超高分子ポリエチレンが好ましい。ポリエチレンの分子量は、50万以上500万以下が好ましい。分子量が小さいと高温時の形状が維持できなくなることがある。したがって、分子量は100万以上、特に150万が好ましい。逆に、分子量が大きすぎると流動性が低くなり、加熱時セパレータの穴が閉塞しないことがある。したがって、分子量は400万以下、特に300万以下が好ましい。

【0053】

リチウム二次電池の形状は、一般的に採用されている各種形状の中から、その用途に応じて適宜選択することができる。形状としては、例えば、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が挙げられる。リチウム二次電池は、目的とする電池の形状に合わせ公知の方法により組み立てればよい。

【0054】

【実施例】

以下に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制限されるものではない。なお、複合酸化物の相は粉末X線回折パターンにより同定した。一次粒子の平均粒径はSEM観察により測定し、メジアン径は超音波分散5分後に測定した。また、嵩密度としては、複合酸化物約10gを10mLのガラス製メスシリンダーに入れ200回タップすることにより測定したタップ密度を採用した。

【0055】

(実施例1)

Ni(OH)_2 、 Mn_3O_4 及び Co(OH)_2 を、 $\text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co} = 0.33 : 0.33 : 0.33$ のモル比となるように秤量し、混合した後、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機（シンマルエンタープライゼス社製：ダイノーミルKDL A型）を用いて、スラリー中の固形分を平均粒径0.15μmに粉碎した。

【0056】

スラリーをスプレードライヤーにより噴霧乾燥して得られた粒子に、粉碎した LiOH 粉末を($\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co}$)に対して Li が1.05のモル比となるように添加し、よく混合して焼成前駆体混合物を得た。この焼成前駆体混合物約13gを容積30mLのアルミナ製るつぼに仕込み、18L/minの窒素流通下、750で15時間焼成(昇降温速度5/min)し、 Li_6CoO_4 をベースとする相、岩塩構造を有する NiO 相をベースとする相、及び Ni 相を含有する中間の焼結体を得た。これを解碎した後、アルミナ製るつぼに仕込み、9L/minの空気流通下、950で10時間焼成(昇降温速度5/min)した後、解碎して、組成式が $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ の層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を得た。このものの一次粒子径、メジアン径、嵩密度、BET比表面積を表1に示す。

【0057】

(実施例2)

10

20

30

40

50

実施例1で調製した焼成前駆体混合物約256gを容積約784mLのアルミナ製るつぼに仕込み、9L/minの空気流通下、950で12時間焼成(昇降温速度5/min)し、室温まで冷却し解碎した後、再度、9L/minの空気流通下、950で12時間焼成(昇降温速度5/min)した。得られた焼結体約10gをアルミナ製るつぼに仕込み、空気雰囲気中、1100で10時間焼成(昇降温速度5/min)した後、解碎して、組成式が $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ の層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を得た。このものの一次粒子径、メジアン径、嵩密度、BET比表面積を表1に示す。

【0058】

(比較例1)

実施例1において、窒素流通下の焼成を、650で15時間焼成(昇降温速度5/min)した以外は実施例1と同様にして、中間の焼結体を得た。このものは、 Li_6CoO_4 相をベースとする相、岩塩構造を有する NiO 相をベースとする相及び Ni 相を有するものであった。これを解碎した後、アルミナ製るつぼに仕込み、9L/minの空気流通下、950で10時間焼成(昇降温速度5/min)し、解碎して、組成式が $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ の層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を得た。このものの一次粒子径、メジアン径、嵩密度、BET比表面積を表1に示す。

【0059】

(比較例2)

実施例1において、窒素流通下の焼成を行わず、9L/minの空気流通下、950で10時間焼成(昇降温速度5/min)した以外は実施例1と同様にして、組成式が $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ の層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を得た。このものの一次粒子径、メジアン径、嵩密度、BET比表面積を表1に示す。

【0060】

(比較例3)

実施例2において、1100で焼成を行う前の焼結体である層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の一次粒子径、メジアン径、嵩密度、BET比表面積を表1に示す。

【0061】

【表1】

表1

	一次粒子径 μm	メジアン径 μm	嵩密度 g/cm^3	BET比表面積 m^2/g
実施例1	5~10	12.8	2.41	0.35
実施例2	3~20	16.1	2.47	0.28
比較例1	1~3	15.1	2.12	0.50
比較例2	0.3~1	7.1	1.96	1.01
比較例3	0.3~1	11.8	2.30	0.58

【0062】

【発明の効果】

本発明によれば、平均粒径が大きく、かつ嵩密度が高くてリチウム二次電池用正極に用いるのに好適なリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物を調製することができる。これを用い作製した正極を備えたリチウム二次電池は、サイクル特性に優れているので、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電

10

20

30

40

50

話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ、電力のロードレベリング等の電源、電気自転車、電気スクーター、電気自動車等に用いることができる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/50

C01G 45/00

C01G 51/00

C01G 53/00

H01M 4/52