

(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2012-17253

(P2012-17253A)

(43) 公開日 平成24年1月26日(2012.1.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1G 53/00 (2006.01)	CO1G 53/00 A	4G048
HO1M 4/525 (2010.01)	HO1M 4/52 102	5H029
HO1M 4/505 (2010.01)	HO1M 4/50 102	5H050
HO1M 10/0525 (2010.01)	HO1M 10/00 103	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2011-129629 (P2011-129629)	(71) 出願人 000166443 戸田工業株式会社 広島県大竹市明治新開1番4
(22) 出願日 平成23年6月9日(2011.6.9)	
(31) 優先権主張番号 特願2010-132392 (P2010-132392)	(72) 発明者 渡邊 浩康 福岡県北九州市若松区響町1-26 戸田 マテリアル株式会社北九州工場内
(32) 優先日 平成22年6月9日(2010.6.9)	(72) 発明者 石▲崎▼ 和俊 福岡県北九州市若松区響町1-26 戸田 マテリアル株式会社北九州工場内
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 今橋 大樹 福岡県北九州市若松区響町1-26 戸田 マテリアル株式会社北九州工場内
	(72) 発明者 中村 聡志 福岡県北九州市若松区響町1-26 戸田 マテリアル株式会社北九州工場内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム複合化合物粒子粉末及びその製造方法、並びに非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、二次電池の正極活物質として、サイクル特性が良好で高温保存特性に優れたリチウム複合化合物粒子粉末及び該リチウム複合化合物粒子粉末を用いた二次電池を提供する。

【解決手段】 $Li_{1+x}Ni_{1-y-z-a}Co_yMn_zM_aO_2$ で示されるリチウム複合化合物粒子粉末において、該リチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面を飛行時間型二次イオン質量分析装置で分析したときの、イオン強度比 $A (LiO^+ / NiO_2^+)$ が 0.5 以下であって、且つ、イオン強度比 $B (Li_3CO_3^+ / Ni^+)$ が 20 以下であることを特徴とするリチウム複合化合物粒子粉末である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成式 1 で示されるリチウム複合化合物粒子粉末において、該リチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面を飛行時間型二次イオン質量分析装置で分析したときの、イオン強度比 A ($\text{LiO}^+ / \text{NiO}_2^+$) が 0.5 以下であって、且つ、イオン強度比 B ($\text{Li}_3\text{CO}_3^+ / \text{Ni}^+$) が 20 以下であることを特徴とするリチウム複合化合物粒子粉末。

組成式 1

$\text{Li}_{1+x} \text{Ni}_{1-y-z-a} \text{Co}_y \text{Mn}_z \text{M}_a \text{O}_2$
 $M = \text{Ti}, \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Al}, \text{Zr}$ のうち少なくとも 1 種以上、 $-0.02 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 < y \leq 0.40$ 、 $0 < z \leq 0.40$ 、 $0 \leq a \leq 0.01$

10

【請求項 2】

平均二次粒子径が $1.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ である請求項 1 記載のリチウム複合化合物粒子粉末。

【請求項 3】

リチウム複合化合物粒子粉末を水に分散させた 2 重量%の懸濁液における粉体 pH が 1.0 以下である請求項 1 又は 2 記載のリチウム複合化合物粒子粉末。

【請求項 4】

カーボン含有量が 200 ppm 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末。

【請求項 5】

硫黄含有量が 100 ppm 以下であって、イオン強度比 C ($\text{LiSO}_3^+ / \text{NiO}_2^+$) が 0.4 以下であり、且つ、ナトリウム含有量が 100 ppm 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末。

20

【請求項 6】

炭酸リチウムの含有量が 0.10 重量%以下であり、かつ水酸化リチウムの含有量が 0.15 重量%である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末。

【請求項 7】

比表面積が $0.05 \sim 0.70 \text{ m}^2 / \text{g}$ である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法であって、該製造方法は、リチウム複合化合物粒子粉末を水溶媒で洗浄して不純物を除去する工程 (1)、該工程 (1) を経たリチウム複合化合物粒子粉末を熱処理する工程 (2) からなり、前記工程 (1) において用いるリチウム複合化合物粒子粉末の遷移金属及び元素 M の総モル数に対するリチウムの総モル数の比が 1.00 以上 1.10 以下であるリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法。

30

【請求項 9】

請求項 8 に記載のリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法であって、前記工程 (1) において該粉末を水溶媒に懸濁させる際に元素 M を含有するイオン性溶液を加えて元素 M を粒子表面に沈着させる工程を有するリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法。

40

【請求項 10】

請求項 8 又は 9 に記載のリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法であって、前記工程 (2) において熱処理を温度が $500 \sim 850$ で、炭酸濃度が 100 ppm 以下の空气中又は酸素中の雰囲気下で行うリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末を用いた非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、二次電池の正極活物質として、サイクル特性や熱安定性が良好で高温保存特性に優れたリチウム複合化合物粒子粉末及び該リチウム複合化合物粒子粉末を用いた二次電池を提供する。

【背景技術】

【0002】

近年、AV機器やパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高くなっている。また、近年地球環境への配慮から、電気自動車、ハイブリッド自動車の開発及び実用化がなされ、大型用途として保存特性の優れたリチウムイオン二次電池への要求が高くなっている。このような状況下において、充放電容量が大きく、保存特性

10

【0003】

従来、4V級の電圧をもつ高エネルギー型のリチウムイオン二次電池に有用な正極活物質としては、スピネル型構造の $LiMn_2O_4$ 、ジグザグ層状構造の $LiMnO_2$ 、層状岩塩型構造の $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 等が一般的に知られており、なかでも $LiNiO_2$ を用いたリチウムイオン二次電池は高い充放電容量を有する電池として注目されてきた。しかし、この材料は、充電時の熱安定性及び充放電サイクル耐久性に劣る為、更なる特性改善が求められている。

【0004】

特性劣化の要因の一つとして粒子表面に存在する不純物が原因となる場合がある。合成時における余剰のリチウムが粒子表面に存在したりすると、電極作成時にゲル化を誘発したりする。また炭酸塩化すると電池内部での反応によって炭酸ガスを発生しセルが膨れてしまい電池特性が悪化する。また、硫酸塩などが存在すると保存時に抵抗上昇を引き起こす。

20

【0005】

そこで、粒子表面に存在する不純物量を低減し表面状態を制御して、充放電に伴う電池内での副反応を抑制するとともに、粒子・電極としての劣化を抑制しサイクル特性および高温保存特性を改善することが強く要求されている。

【0006】

従来、二次電池の特性改善のために、容量を改善する技術（特許文献1～7）、サイクル特性を改善する技術（特許文献8～10）、保存性を改善する技術（特許文献3、11）、熱安定性を改善する技術（5～7、12）等がそれぞれ知られている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平3-64860号公報

【特許文献2】特開平9-259879号公報

【特許文献3】特開2003-17054号公報

【特許文献4】特開2004-171961号公報

【特許文献5】特開2007-273106号公報

40

【特許文献6】特開2008-117729号公報

【特許文献7】特開2008-198363号公報

【特許文献8】特開平4-328277号公報

【特許文献9】特開平8-138669号公報

【特許文献10】特開平9-17430号公報

【特許文献11】特開平9-231963号公報

【特許文献12】特開2007-273108号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

50

前記諸特性を満たす正極活物質は現在最も要求されているところであるが、未だ得られていない。

【0009】

即ち、水洗によって表面の不純物量を低減することによって、容量、サイクル、保存性、熱安定性を改善することが試みられている。

【0010】

確かに余剰のリチウム分を洗い落とすことにより塗料性の向上、電池内部での副反応が抑制されることでこれらの効果は期待できる。

【0011】

ただし、水洗の条件が不適切な場合、表面の一部がメタル化し、これらが充放電によって溶解し負極に析出しサイクルを悪化させる場合がある。また、正極活物質内部よりリチウムが引き抜かれ、本来の結晶構造が破壊されるため、サイクル特性を悪化させかねない。

10

【0012】

そこで、本発明は、正極活物質であるリチウム複合化合物粒子粉末の結晶構造と表面における不純物量を制御して、サイクル特性と保存特性とを改善したリチウム複合化合物粒子粉末を提供することを技術的課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

20

【0014】

即ち、本発明は、組成式1で示されるリチウム複合化合物粒子粉末において、該リチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面を飛行時間型二次イオン質量分析装置で分析したときの、イオン強度比A ($\text{LiO}^- / \text{NiO}_2^-$)が0.5以下であって、且つ、イオン強度比B ($\text{Li}_3\text{CO}_3^+ / \text{Ni}^+$)が20以下であることを特徴とするリチウム複合化合物粒子粉末である(本発明1)。

組成式1

$\text{Li}_{1+x} \text{Ni}_{1-y-z-a} \text{Co}_y \text{Mn}_z \text{M}_a \text{O}_2$
 $M = \text{Ti}, \text{Bi}, \text{Sb}, \text{Al}, \text{Zr}$ のうち少なくとも1種以上、 $-0.02 \leq x \leq 0.05$ 、 $0 < y \leq 0.40$ 、 $0 < z \leq 0.40$ 、 $0 \leq a \leq 0.01$

30

【0015】

また、平均二次粒子径が1.0~30 μm である本発明1記載のリチウム複合化合物粒子粉末である(本発明2)。

【0016】

また、リチウム複合化合物粒子粉末を水に分散させた2重量%の懸濁液における粉体pHが11.0以下である本発明1又は2記載のリチウム複合化合物粒子粉末である(本発明3)。

【0017】

また、カーボン含有量が200ppm以下である本発明1~3のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末である(本発明4)。

40

【0018】

また、硫黄含有量が100ppm以下であって、イオン強度比C ($\text{LiSO}_3^- / \text{NiO}_2^-$)が0.4以下であり、且つ、ナトリウム含有量が100ppm以下である本発明1~4のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末である(本発明5)。

【0019】

また、炭酸リチウムの含有量が0.10重量%以下であり、かつ水酸化リチウムの含有量が0.15重量%である本発明1~5のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末である(本発明6)。

【0020】

また、比表面積が0.05~0.70 m^2/g である本発明1~6のいずれかに記載の

50

リチウム複合化合物粒子粉末である（本発明 7）。

【0021】

また、本発明 1～7 のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法であって、該製造方法は、リチウム複合化合物粒子粉末を水溶媒で洗浄して不純物を除去する工程（1）、該工程（1）を経たリチウム複合化合物粒子粉末を熱処理する工程（2）からなり、前記工程（1）において用いるリチウム複合化合物粒子粉末の遷移金属及び元素 M の総モル数に対するリチウムの総モル数の比が 1.00 以上 1.10 以下であるリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法である（本発明 8）。

【0022】

また、本発明 8 に記載のリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法であって、前記工程（1）において該粉末を水溶媒に懸濁させる際に元素 M を含有するイオン性溶液を加えて元素 M を粒子表面に沈着させる工程を有するリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法である（本発明 9）。

10

【0023】

また、本発明 8 又は 9 に記載のリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法であって、前記工程（2）において熱処理を温度が 500～850 で、炭酸濃度が 100 ppm 以下の空气中又は酸素中の雰囲気下で行うリチウム複合化合物粒子粉末の製造方法である（本発明 10）。

【0024】

また、本発明 1～7 のいずれかに記載のリチウム複合化合物粒子粉末を用いた非水電解質二次電池である（本発明 11）。

20

【発明の効果】

【0025】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末は、二次電池の正極活物質として、サイクル特性が良好で高温保存特性に優れているので、二次電池の正極活物質として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図 1】リチウム複合化合物粒子の粒子断面の観察位置をしめす電子顕微鏡写真である。図中の A が粒子中心部であり、図中の B が表面部である。

【図 2】比較例 6 で得られたリチウム複合化合物粒子粉末の粒子中心部の電子線回折の写真である。

30

【図 3】実施例 5 で得られたリチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面部の電子線回折の写真である。

【図 4】比較例 6 で得られたリチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面部の電子線回折の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

【0028】

先ず、本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末について述べる。

40

【0029】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末は、下記組成式 1 で示されるリチウム複合化合物からなる。

組成式 1

$Li_{1+x}Ni_{1-y-z-a}Co_yMn_zM_aO_2$
 $M = Ti, Bi, Sb, Al, Zr$ のうち少なくとも 1 種以上、 $-0.02 < x < 0.05$ 、 $0 < y < 0.40$ 、 $0 < z < 0.40$ 、 $0 < a < 0.01$

好ましくは $-0.015 < x < 0.05$ 、 $0.001 < y < 0.40$ 、 $0.001 < z < 0.40$ 、 $0 < a < 0.008$ であり、より好ましくは $-0.01 < x < 0.04$ 、 $0.01 < y < 0.30$ 、 $0.01 < z < 0.30$ 、 $0 < a < 0.006$ である。

50

【0030】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末は、リチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面を飛行時間型二次イオン質量分析装置で分析したときのイオン強度比A ($\text{LiO}^- / \text{NiO}_2^-$)が0.5以下である。イオン強度比A ($\text{LiO}^- / \text{NiO}_2^-$)が0.5を超える場合には、該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池のサイクル特性が低下する。好ましいイオン強度比A ($\text{LiO}^- / \text{NiO}_2^-$)は0.01~0.48であり、より好ましくは0.05~0.45である。

【0031】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末は、リチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面を飛行時間型二次イオン質量分析装置で分析したときのイオン強度比B ($\text{Li}_3\text{CO}_3^+ / \text{Ni}^+$)が20以下である。イオン強度比B ($\text{Li}_3\text{CO}_3^+ / \text{Ni}^+$)が20を超える場合には、該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池のサイクル特性が低下する。好ましいイオン強度比B ($\text{Li}_3\text{CO}_3^+ / \text{Ni}^+$)は0.1~18.0であり、より好ましくは0.5~15.0である。

10

【0032】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末は、リチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面を飛行時間型二次イオン質量分析装置で分析したときのイオン強度比C ($\text{LiSO}_3^- / \text{NiO}_2^-$)が0.4以下であることが好ましい。イオン強度比C ($\text{LiSO}_3^- / \text{NiO}_2^-$)が0.4を超える場合には、該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池の保存特性が低下する。より好ましいイオン強度比C ($\text{LiSO}_3^- / \text{NiO}_2^-$)は0.01~0.3であり、更により好ましくは0.05~0.25である。

20

【0033】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末の平均二次粒子径は1.0~30 μm が好ましい。平均二次粒子径が1.0 μm 未満の場合には、充填密度の低下や電解液との反応性が増加するため好ましくない。30 μm を超える場合には、リチウムイオンの拡散距離がのびるため導電性の低下、サイクル特性の悪化を引き起こすため、目的とする効果が得られない。より好ましい平均二次粒子径は2.0~20 μm である。

【0034】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末の平均一次粒子径は0.1 μm 以上が好ましい。平均一次粒子径が0.1 μm 未満の場合には、結晶性が悪くサイクル悪化の要因となる。また、平均一次粒子径が15 μm を超えると、リチウムの拡散を阻害するため、やはりサイクル劣化の要因となる。即ち、平均一次粒子径は0.1~15 μm がより好ましく、更により好ましくは0.5~12 μm である。

30

【0035】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末の粉体pHは11.0以下が好ましい。粉体pHが11.0を超える場合、正極の塗料性の悪化、即ち、該リチウム複合化合物粒子粉末を用いた正極用塗料の粘度が高くなり分散性が悪化し、集電体とした場合に性能が悪化したり、作製した二次電池のサイクル特性及び保存特性が低下する。好ましい粉体pHは10.8以下であり、より好ましくは9.0~10.7である。

【0036】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末のカーボン含有率は200ppm以下が好ましい。カーボンの含有量が200ppmを超える場合、該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池のサイクル特性が低下する。より好ましいカーボンの含有量は1.0~150ppmである。

40

【0037】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末の硫黄含有率は100ppm以下が好ましい。硫黄の含有量が100ppmを超える場合、該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池の保存特性が低下する。より好ましい硫黄の含有量は50ppm以下である。

【0038】

50

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末のナトリウム含有量は100ppm以下が好ましい。ナトリウムの含有量が100ppmを超える場合、該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池のサイクル特性が低下する。より好ましいナトリウムの含有量は50ppm以下である。

【0039】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末の炭酸リチウムの含有量は0.10重量%以下が好ましい。炭酸リチウムの含有量が0.10重量%を超える場合、電池内部での副反応およびガス発生によって該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池のサイクル特性が低下する。より好ましい炭酸リチウムの含有量は0.08重量%以下である。

10

【0040】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末の水酸化リチウムの含有量は0.15重量%以下が好ましい。水酸化リチウムの含有量が0.15重量%を超える場合、正極の塗料性の悪化や、該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池のサイクル特性が低下する。より好ましい水酸化リチウムの含有量は0.13重量%以下である。

【0041】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末のBET比表面積は $0.05 \sim 0.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましい。BET比表面積値が $0.05 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の場合には、該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池のサイクル特性が低下する。 $0.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える場合には該リチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池の保存特性が低下する。より好ましいBET比表面積は $0.06 \sim 0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

20

【0042】

次に、本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末の製造法について述べる。

【0043】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末は、あらかじめ作製したリチウム複合化合物粒子粉末を解砕し、水に分散させ水洗して不純物を除去する工程(1)、及び該工程(1)を経たリチウム複合化合物粒子粉末を、乾燥した後、 $500 \sim 850$ の温度範囲で、炭酸濃度が100ppm以下の空气中又は炭酸濃度が100ppm以下の酸素中で熱処理する工程(2)を経て得ることができる。

【0044】

本発明において、処理に用いるリチウム複合化合物粒子粉末は、通常の方法で得られるものであって、例えば、リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、及びマンガン化合物を混合して加熱処理して得る方法や、あらかじめニッケル、コバルト、及びマンガンからなる複合化合物を形成した後、該複合化合物とリチウム化合物とを混合・加熱処理する方法、溶液中でリチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、及びマンガン化合物を反応させる方法のいずれの方法で得られたものでもよい。

30

【0045】

また、元素Mを含む場合には、例えば、リチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、マンガン化合物、及び元素Mを含む化合物を混合して加熱処理して得る方法や、あらかじめニッケル、コバルト、及びマンガンからなる複合化合物を形成した後、該複合化合物と元素Mを含む化合物とリチウム化合物とを混合・加熱処理する方法、溶液中でリチウム化合物、ニッケル化合物、コバルト化合物、マンガン化合物、及び元素Mを含む化合物を反応させる方法のいずれの方法で得られたものでもよい。

40

【0046】

また、前記工程(1)においてリチウム複合化合物粒子粉末を水溶媒に懸濁させる際に元素Mを含有するイオン性溶液を加えて元素Mを粒子表面に沈着させてもよい。

【0047】

なお、処理に用いるリチウム複合化合物粒子粉末は、遷移金属元素(Ni、Co、Mn)及び元素Mの総モル数に対するリチウムの総モル数の比($\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{M})$)が1.00以上1.10以下であることが好ましい。前記比が1.00未満の場合

50

、反応が不十分で容量低下を引き起こす。1.10を超える場合、過剰のリチウム成分が残存することになり好ましくない。より好ましい遷移金属元素及び元素Mの総モル数に対するリチウムの総モル数の比($Li / (Ni + Co + Mn + M)$)は1.03~1.08である。

【0048】

本発明においては、水洗前にリチウム複合化合物粒子粉末を解砕することが好ましい。

【0049】

本発明においては、リチウム複合化合物粒子粉末に対して重量比で5倍以上、好ましくは5倍量~8倍量で、水温が20以下である純水に20分程度、懸濁させ、濾過したのち、懸濁時に対して同量から2倍量、好ましくは同量の純水で通水洗浄を行う。懸濁時間は30分以内が好ましい。

10

【0050】

使用する純水量が少なすぎると洗浄が不十分となる。また、懸濁時間を長時間とすると生産性の点からも好ましくなく、更には粒子結晶中からLiが引き抜かれる場合もあるため好ましくない。水洗時に用いる純水の温度が高いと粒子からのLi引き抜きが早くなり、余剰Liの水洗時に同時に結晶中からもLiが引き抜かれる場合があるため組成の制御が困難となる。これらを検討した結果、20以下、より好ましくは10以下(好ましくは凍結しない範囲でできるだけ低温であり、より好ましくは4以上)の純水で20分以内、より好ましくは0.5分~20分の水洗が好ましい。水洗した後、ろ別、乾燥して熱処理を行う。

20

【0051】

粒子表面の結晶性を安定化させるため、熱処理が必要となる。熱処理温度としては、500~850が好ましい。500未満の場合には、得られるリチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池は保存特性が低下する。850を超える場合には、得られるリチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池はサイクル特性が低下する。より好ましい熱処理温度は600~800である。

保持時間は1~5時間が好ましい。1時間より短い場合には表面の結晶性が不十分であり、5時間より長い場合には生産性とコストの面から好ましくない。

【0052】

前記熱処理の際の雰囲気は、炭酸濃度が100ppm以下の空气中又は炭酸濃度が100ppm以下の酸素中である。炭酸濃度が100ppmを超える場合には、得られたリチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池はサイクル特性が低下する。また、窒素などの還元性雰囲気では熱処理時に酸素リリースをするため好ましくない。

30

【0053】

前記製造方法により、本発明において規定されるイオン強度比A(LiO^- / NiO_2^-)、イオン強度比B($Li_3CO_3^+ / Ni^+$)、イオン強度比C($LiSO_3^- / NiO_2^-$)、粉体pH、カーボン含有量、硫黄含有量、ナトリウム含有量、炭酸リチウム含有量、水酸化リチウムの含有量を達成することができる。

【0054】

次に、本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末からなる正極活物質を用いた正極について述べる。

40

【0055】

本発明における正極活物質を用いて正極を製造する場合には、常法に従って、導電剤と結着剤とを添加混合する。導電剤としてはアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等が好ましく、結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等が好ましい。

【0056】

本発明における正極活物質を用いて製造される二次電池は、前記正極、負極及び電解質から構成される。

【0057】

50

負極活物質としては、リチウム金属、リチウム/アルミニウム合金、リチウム/スズ合金、グラファイトや黒鉛等を用いることができる。

【0058】

また、電解液の溶媒としては、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの組み合わせ以外に、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル等のカーボネート類や、ジメトキシエタン等のエーテル類の少なくとも1種類を含む有機溶媒を用いることができる。

【0059】

さらに、電解質としては、六フッ化リン酸リチウム以外に、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム等のリチウム塩の少なくとも1種類を上記溶媒に溶解して用いることができる。

10

【0060】

<作用>

二次電池のサイクル特性の改善には、正極活物質を構成するリチウム複合化合物粒子粉末の粒子表面での劣化を抑制することが重要であり、高温保存特性などは電池内部でのガス発生をいかに抑制するかが重要となる。

不純物が電池内に存在すると様々な特性に影響を及ぼす。特に反応・合成時に余剰に添加したリチウム原料は粒子の表面に未反応のまま残存し、電池作成時より悪影響を及ぼす。酸化リチウム、水酸化リチウムが強アルカリとして働くと塗料化の際にゲル化し、又は塗料保存性を悪化させる。また、炭酸リチウム化していると、電池の内部で充電時にガスを発生することとなり、サイクル特性や保存特性に悪影響を及ぼす。また、硫酸リチウムとして表面に存在すると、保存時にインピーダンス上昇を起し、結果としてサイクル特性の劣化につながる。

20

【0061】

これらの抑制のためには余剰のリチウム・硫酸分・炭酸分の残存量を極力低減することが必要となる。

【0062】

ただし、 $LiNiO_2$ などのニッケル系の正極活物質は、水分に触れることで粒子内部からもリチウムが引き抜かれ、粒子表面から結晶構造の破壊が始まる。

【0063】

そこで、本発明では、前記現象を抑制するために、余剰成分だけを低減できるように洗浄するとともに、表面性を制御するために脱炭酸した空気または脱炭酸した酸素の雰囲気下で熱処理を行うことによって、余剰リチウムなどの残存塩が少なく、炭酸ガスの吸着が少なく、比表面積と結晶性を制御したリチウム複合化合物粒子粉末が得られるものである。

30

【0064】

洗浄条件が不適切であれば表面の一部が低価数化し、これらが充放電によって溶解し負極に析出しLi脱挿入時の抵抗成分になり、サイクルを悪化させる場合がある。そこで、本発明では、リチウム複合化合物粒子粉末の表面状態を飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)による不純物強度の測定をし、粒子表面に存在する不純物量を低減し、且つ、粒子表面の結晶性を安定化させることによって、サイクル特性が良好で高温保存特性に優れた二次電池の正極活物質としたものである。

40

【実施例】

【0065】

本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0066】

生成物の同定については、粉末X線回折(RIGAKU Cu-K 40kV 40mA)を用いた。

【0067】

また、元素分析にはプラズマ発光分析装置(セイコー電子工業製 SPS4000)を用いた。

50

【0068】

平均一次粒子径は、エネルギー分散型X線分析装置付き走査電子顕微鏡SEM-EDX〔(株)日立ハイテクノロジーズ製〕により判断した。

【0069】

平均二次粒子径(D50)はレーザー式粒度分布測定装置LMS-30〔セイシン企業(株)製〕を用いて湿式レーザー法で測定した体積基準の平均粒子径である。

【0070】

粒子の表面状態は、飛行時間型二次イオン質量分析装置TOF-SIMS5〔ION-TOF社製〕を用いて観察し、イオン強度比A($\text{LiO}^+/\text{NiO}_2^+$)、イオン強度比B($\text{Li}_3\text{CO}_3^+/\text{Ni}^+$)、イオン強度比C($\text{LiSO}_3^-/\text{NiO}_2^+$)について算出した。

10

【0071】

粉体pHは、0.5gの粉末を25mlの蒸留水に懸濁して2wt%の分散液を作成し、室温にて静置して懸濁液のpH値を測定した。

【0072】

カーボン含有量は、炭素、硫黄測定装置EMIA-520〔(株)ホリバ製作所製〕を用いて試料を燃焼炉で酸素気流中にて燃焼させ、測定された量である。

【0073】

硫黄含有量は、炭素、硫黄測定装置EMIA-520〔(株)ホリバ製作所製〕を用いて試料を燃焼炉で酸素気流中にて燃焼させ、測定された量である。

20

【0074】

ナトリウムの含有量は、前記プラズマ発光分析装置(セイコー電子工業製SPS4000)を用いた。

【0075】

炭酸リチウム及び水酸化リチウムの含有量は、三角フラスコ中に試料20gを純水100mlに懸濁し、Ar雰囲気中で密栓しマグネティックスターラーを用いて20分間攪拌によって余剰の炭酸リチウムおよび水酸化リチウムを溶媒中に抽出し、吸引濾過によって試料と濾液を分離し、濾液について塩酸を用いた滴定によって測定した。このときの指示薬はフェノールフタレインとプロモクレゾールグリーンメチルを用いて終点を判別し、滴定量より試料中の炭酸リチウム、水酸化リチウムを見積もり、余剰分とした。

30

【0076】

BET比表面積は、窒素によるBET法に基づいて測定した。

【0077】

正極活物質の電池特性は、下記製造法によって正極、負極及び電解液を調製しコイン型の電池セルを作製して評価した。

【0078】

<正極の作製>

正極活物質と導電剤であるアセチレンブラック及び結着剤のポリフッ化ビニリデンを重量比で85:10:5となるように精秤し、乳鉢で十分に混合してからN-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを調整した。次に、このスラリーを集電体のアルミニウム箔に150 μm の膜厚で塗布し、150 $^\circ\text{C}$ で真空乾燥してから16mmの円板状に打ち抜き正極板とした。

40

【0079】

<負極の作製>

金属リチウム箔を16mmの円板状に打ち抜いて負極を作製した。

【0080】

<電解液の調製>

炭酸エチレンと炭酸ジエチルとの体積比50:50の混合溶液に電解質として六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を1モル/リットル混合して電解液とした。

【0081】

50

< コイン型電池セルの組み立て >

アルゴン雰囲気グローブボックス中で SUS 316 製のケースを用い、上記正極と負極の間にポリプロピレン製のセパレータを介し、さらに電解液を注入して CR 2032 型のコイン電池を作製した。

【 0082 】

< 電池評価 >

前記コイン型電池を用いて、二次電池の充放電試験を行った。測定条件としては、室温で、測定レートを 1.0 C とし、カットオフ電圧は 3.0 ~ 4.3 V の間で充放電を繰り返した。レートが 1.0 C の場合、0.2 C などの場合に比べて短時間で充放電することになり (1 C では 1 時間で行うのに対し、0.2 C では 5 時間かけて行う。)、大きな電流密度で充放電を行うものである。

10

【 0083 】

電池の膨れはカーボン負極を用いた 500 mAh のラミネート型のセルを作成し、4.2 V まで充電したセルを 85 °C で 24 時間の保存を行い、その保存前後での体積測定より変化率を求めた。

抵抗上昇は 4.3 V まで充電したコインセルを 60 °C で 4 週間の保存を行い、その前後で交流インピーダンス測定し抵抗の上昇率を求めた。インピーダンス測定は Solartron 社製 1287 型インターフェースと 1252 A 型周波数応答アナライザからなる交流インピーダンス測定装置を用いて行った。

【 0084 】

20

実施例 1

コバルトとニッケルとマンガンからなる水酸化物に炭酸リチウムを $Li / (Ni + Co + Mn)$ が 1.04 となるような比率で混合し、酸素雰囲気 900 °C で 10 時間焼成してリチウム複合化合物粒子粉末を得た。解砕したリチウム複合化合物粒子粉末 60 g を水温が 20 °C の純水 300 ml に懸濁し、20 分間攪拌の後に濾過、洗浄した。

該粉末を 120 °C で一晩乾燥した後に再度解砕し、脱炭酸 (CO_2 濃度 20 ppm、なお、大気中の CO_2 濃度は約 390 ppm である) した酸素雰囲気のもと 800 °C で 5 時間熱処理を行った。

【 0085 】

実施例 2

実施例 1 において焼成して得られた粉末を実施例 1 と同様の処理で洗浄、乾燥したリチウム複合化合物粒子粉末を解砕し、脱炭酸 (CO_2 濃度 20 ppm) した酸素雰囲気のもと 600 °C で 5 時間熱処理を行った。

30

【 0086 】

実施例 3

コバルトとニッケルとマンガンからなる水酸化物に炭酸リチウムを $Li / (Ni + Co + Mn)$ が 1.02 となるような比率で混合し、空気中で 950 °C で 10 時間焼成してリチウム複合化合物粒子粉末を得た。得られたリチウム複合化合物粒子粉末 60 g を実施例 1 と同様の処理で洗浄、乾燥した後に解砕し、脱炭酸 (CO_2 濃度 20 ppm) した酸素雰囲気のもと 800 °C で 5 時間熱処理を行った。

40

【 0087 】

実施例 4

コバルトとニッケルとマンガンからなる水酸化物に炭酸リチウムを $Li / (Ni + Co + Mn)$ が 1.00 となるような比率で混合し、酸素雰囲気 890 °C で 10 時間焼成してリチウム複合化合物を得た。得られたリチウム複合化合物粒子粉末 60 g を実施例 1 と同様の処理で洗浄、乾燥した後に解砕し、脱炭酸 (CO_2 濃度 20 ppm) した酸素雰囲気のもと 800 °C で 5 時間熱処理を行った。

【 0088 】

実施例 5

コバルトとニッケルとマンガンからなる水酸化物に炭酸リチウムを所定の比率で混合し

50

、酸素雰囲気中で890 で10時間焼成してリチウム複合化合物粒子粉末を得た。解砕したリチウム複合化合物粒子粉末60gを300mlの純水に懸濁し、アルミン酸ソーダを加えた後pHを9.0に調整し、粉末の表面に所定量のアルミニウムを沈着させた。該粉末の懸濁液を実施例1の洗浄と同様の条件で洗浄し、 $Li / (Ni + Co + Mn + Al)$ が1.04であるリチウム複合化合物粒子粉末を得た。

該粉末を120 で一晩乾燥した後に再度解砕し、脱炭酸(CO_2 濃度20ppm)した酸素雰囲気のもと800 で5時間熱処理を行った。

【0089】

実施例6

コバルトとニッケルとマンガンからなる水酸化物に炭酸リチウムを所定の比率で混合し、酸素雰囲気中で890 で10時間焼成してリチウム複合化合物粒子粉末を得た。解砕したリチウム複合化合物粒子粉末60gを300mlの純水に懸濁し、アルカリを添加した後に所定量の硫酸チタン溶液を加えて、粉末の表面にチタンを沈着させた。該粉末の懸濁液を実施例1の洗浄と同様の条件で洗浄し、 $Li / (Ni + Co + Mn + Ti)$ が1.04であるリチウム複合化合物粒子粉末を得た。

該粉末を120 で一晩乾燥した後に再度解砕し、脱炭酸(CO_2 濃度20ppm)した酸素雰囲気のもと700 で5時間熱処理を行った。

【0090】

実施例7

コバルトとニッケルとマンガンからなる水酸化物に酸化ビスマス、酸化アンチモン、炭酸リチウムを $Li / (Ni + Co + Mn + Bi + Sb)$ が1.04となるような比率で混合し、酸素雰囲気中で890 で10時間焼成してリチウム複合化合物粒子粉末を得た。得られたリチウム複合化合物粒子粉末60gを実施例1と同様の処理で洗浄、乾燥した後に解砕し、脱炭酸(CO_2 濃度20ppm)した酸素雰囲気のもと800 で5時間熱処理を行った。

【0091】

実施例8

コバルトとニッケルとマンガンからなる水酸化物に酸化ジルコニウム、炭酸リチウムを $Li / (Ni + Co + Mn + Zr)$ が1.04となるような比率で混合し、酸素雰囲気中で890 で10時間焼成してリチウム複合化合物粒子粉末を得た。得られたリチウム複合化合物粒子粉末60gを実施例1と同様の処理で洗浄、乾燥した後に解砕し、脱炭酸(CO_2 濃度20ppm)した酸素雰囲気のもと800 で5時間熱処理を行った。

【0092】

実施例9

コバルトとニッケルとマンガンからなる水酸化物に酸化ビスマス、酸化ジルコニウム、炭酸リチウムを $Li / (Ni + Co + Mn + Bi + Zr)$ が1.04となるような比率で混合し、酸素雰囲気中で890 で10時間焼成してリチウム複合化合物粒子粉末を得た。得られたリチウム複合化合物粒子粉末60gを実施例1と同様の処理で洗浄、乾燥した後に解砕し、脱炭酸(CO_2 濃度20ppm)した酸素雰囲気のもと800 で5時間熱処理を行った。

【0093】

比較例1

実施例1において焼成して得られたリチウム複合化合物粒子粉末に洗浄処理及び熱処理を行っていないものである。

【0094】

比較例2

実施例1において焼成して得られたリチウム複合化合物粒子粉末に洗浄処理を行うことなく、脱炭酸(CO_2 濃度20ppm)した酸素雰囲気のもと800 で5時間熱処理を行った。

【0095】

10

20

30

40

50

比較例 3

実施例 3 において焼成して得られたリチウム複合化合物粒子粉末に洗浄処理及び熱処理を行っていないものである。

【0096】

比較例 4

実施例 4 において焼成して得られたリチウム複合化合物粒子粉末に洗浄処理及び熱処理を行っていないものである。

【0097】

比較例 5

コバルトとニッケルとマンガンからなる水酸化物に酸化アルミニウム、炭酸リチウムを $Li / (Ni + Co + Mn + Al)$ が 1.04 となるような比率で混合し、酸素雰囲気で 890 で 10 時間焼成してリチウム複合化合物を得た。得られたリチウム複合化合物粒子粉末には洗浄処理及び熱処理を行わなかった。

10

【0098】

比較例 6

実施例 5 において粉末の表面にアルミニウムを沈着させ、洗浄した後、一晚乾燥させたリチウム複合化合物粒子粉末を、脱炭酸していない酸素雰囲気のもと 800 で 5 時間熱処理を行った。

【0099】

比較例 7

実施例 5 において粉末の表面にアルミニウムを沈着させ、洗浄した後、一晚乾燥させたリチウム複合化合物粒子粉末を、脱炭酸していない空気雰囲気のもと 800 で 5 時間熱処理を行った。

20

【0100】

比較例 8

実施例 6 において粉末の表面にチタンを沈着させ、一晚乾燥させたリチウム複合化合物粒子粉末に洗浄処理及び熱処理を行っていないものである。

【0101】

比較例 9

実施例 8 において焼成して得られたリチウム複合化合物粒子粉末に洗浄処理及び熱処理を行っていないものである。

30

【0102】

このときの製造条件を表 1 に、得られたリチウム複合化合物粒子粉末の組成比を表 2 に、諸特性を表 3 に示す。

【0103】

【表 1】

	水洗前の Li/ 金属元素	製造条件			
		洗浄処理	熱処理		
			水洗 (-)	温度 (°C)	雰囲気
		種類			脱炭酸
実施例1	1.04	有り	800	酸素	○
実施例2	1.04	有り	600	酸素	○
実施例3	1.02	有り	800	酸素	○
実施例4	1.00	有り	800	酸素	○
実施例5	1.04	有り	800	酸素	○
実施例6	1.04	有り	700	酸素	○
実施例7	1.04	有り	800	酸素	○
実施例8	1.04	有り	800	酸素	○
実施例9	1.04	有り	800	酸素	○
比較例1	1.04	無し	--	--	--
比較例2	1.04	無し	800	酸素	○
比較例3	1.02	無し	--	--	--
比較例4	1.04	無し	--	--	--
比較例5	1.04	無し	--	--	--
比較例6	1.04	有り	800	酸素	×
比較例7	1.04	有り	800	空気	×
比較例8	1.04	無し	--	--	--
比較例9	1.04	無し	--	--	--

10

20

【 0 1 0 4 】

【表 2】

	組成比					組成式
	Li _{1+x} Ni _{1-y-z-a} Co _y Mn _z MaO ₂					組成式
	x	y	z	M	a	組成式
実施例1	0.04	0.20	0.20	-	0.000	Li _{1.04} Ni _{0.60} Co _{0.20} Mn _{0.20} O ₂
実施例2	0.04	0.20	0.20	-	0.000	Li _{1.04} Ni _{0.60} Co _{0.20} Mn _{0.20} O ₂
実施例3	0.02	0.20	0.30	-	0.000	Li _{1.02} Ni _{0.50} Co _{0.20} Mn _{0.30} O ₂
実施例4	0.00	0.20	0.20	-	0.000	Li _{1.00} Ni _{0.60} Co _{0.20} Mn _{0.20} O ₂
実施例5	0.04	0.20	0.20	Al	0.002	Li _{1.04} Ni _{0.598} Co _{0.20} Mn _{0.20} Al _{0.002} O ₂
実施例6	0.04	0.20	0.20	Ti	0.005	Li _{1.04} Ni _{0.595} Co _{0.20} Mn _{0.20} Ti _{0.005} O ₂
実施例7	0.04	0.20	0.20	Bi, Sb	0.002	Li _{1.04} Ni _{0.598} Co _{0.20} Mn _{0.20} Bi _{0.0018} Sb _{0.0002} O ₂
実施例8	0.04	0.20	0.20	Zr	0.002	Li _{1.04} Ni _{0.598} Co _{0.20} Mn _{0.20} Zr _{0.002} O ₂
実施例9	0.04	0.20	0.20	Zr, Bi	0.004	Li _{1.04} Ni _{0.596} Co _{0.20} Mn _{0.20} Bi _{0.002} Zr _{0.002} O ₂
比較例1	0.04	0.20	0.20	-	0.000	Li _{1.04} Ni _{0.60} Co _{0.20} Mn _{0.20} O ₂
比較例2	0.04	0.20	0.20	-	0.000	Li _{1.04} Ni _{0.60} Co _{0.20} Mn _{0.20} O ₂
比較例3	0.02	0.20	0.30	-	0.000	Li _{1.02} Ni _{0.50} Co _{0.20} Mn _{0.30} O ₂
比較例4	0.04	0.20	0.20	-	0.000	Li _{1.04} Ni _{0.60} Co _{0.20} Mn _{0.20} O ₂
比較例5	0.04	0.20	0.20	Al	0.002	Li _{1.04} Ni _{0.598} Co _{0.20} Mn _{0.20} Al _{0.002} O ₂
比較例6	0.04	0.20	0.20	Al	0.002	Li _{1.04} Ni _{0.598} Co _{0.20} Mn _{0.20} Al _{0.002} O ₂
比較例7	0.04	0.20	0.20	Al	0.002	Li _{1.04} Ni _{0.598} Co _{0.20} Mn _{0.20} Al _{0.002} O ₂
比較例8	0.04	0.20	0.20	Ti	0.005	Li _{1.04} Ni _{0.595} Co _{0.20} Mn _{0.20} Ti _{0.005} O ₂
比較例9	0.04	0.20	0.20	Zr	0.002	Li _{1.04} Ni _{0.598} Co _{0.20} Mn _{0.20} Zr _{0.002} O ₂

10

20

【 0 1 0 5 】

30

【 表 3 】

	表面データ:イオン強度比				粉体データ						電池評価データ				
	TOF-SIMS				物性値		余剰成分				サイクル	保存特性			
	LiO-/NiO2-	Li3CO3+/Ni+	LiSO3-/NiO2-	(-)	D50	BET	粉体pH	カーボン含有率	硫黄含有率	ナトリウム含有量		LiOH	Li2CO3	維持率	膨れ
	(-)	(-)	(-)	(-)	(μm)	(m^2/g)	(-)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(wt%)	(wt%)	(%)		
実施例1	0.38	6.2	0.14		12.1	0.16	10.6	126	24	12	0.06	0.06	91	15	32
実施例2	0.37	7.5	0.16		12.1	0.35	10.7	140	23	15	0.05	0.06	92	12	24
実施例3	0.36	9.3	0.15		12.0	0.13	10.5	146	48	26	0.04	0.07	90	19	47
実施例4	0.25	6.4	0.16		11.7	0.15	10.6	87	44	19	0.08	0.04	90	14	31
実施例5	0.30	2.0	0.14		12.0	0.20	10.7	75	26	14	0.08	0.03	91	12	25
実施例6	0.38	8.8	0.13		12.0	0.21	10.7	118	35	17	0.11	0.06	93	17	27
実施例7	0.44	7.8	0.11		12.7	0.16	10.6	107	1	31	0.12	0.06	92	17	52
実施例8	0.38	1.5	0.18		12.1	0.13	10.5	98	32	24	0.06	0.04	92	12	22
実施例9	0.43	6.3	0.15		12.6	0.17	10.6	114	1	29	0.11	0.06	92	16	43
比較例1	0.59	38.9	0.68		12.1	0.21	11.3	250	427	231	0.25	0.12	84	57	115
比較例2	0.64	43.0	0.66		12.2	0.19	11.5	240	398	248	0.26	0.13	86	52	122
比較例3	0.57	54.3	0.63		12.0	0.23	11.1	303	395	192	0.24	0.14	82	53	173
比較例4	0.62	42.3	0.70		12.1	0.21	11.3	250	427	231	0.25	0.12	85	48	90
比較例5	0.72	35.8	0.60		12.0	0.19	11.3	288	407	225	0.26	0.12	85	55	98
比較例6	0.35	28.2	0.15		12.0	0.22	10.8	208	32	10	0.08	0.08	82	47	92
比較例7	0.42	24.0	0.11		12.0	0.21	10.8	224	30	10	0.07	0.09	79	50	106
比較例8	0.52	32.7	0.56		12.1	0.21	11.3	290	388	220	0.28	0.13	85	75	127
比較例9	0.52	41.5	0.60		12.1	0.24	11.4	308	423	247	0.22	0.11	84	41	86

得られたリチウム複合化合物粒子粉末（実施例 5、比較例 6）を樹脂に包埋後、FIB加工を行ったのち、図 1 に示すとおり粒子内部（図 1 中の A）と表面近傍（図 1 中の B）について、nano-ED（電子線回折）を確認した。図 2 には、比較例 6 の粒子の中心部の電子線回折像を示すが、実施例 5 の粒子の中心部も同様の回折像であり、いずれの試料も、粒子中心部では結晶性を保っていることが確認された。

熱処理あり・脱炭酸なし（比較例 6）では、図 4 に示すとおり、表面の結晶性は悪く、リチウムの動きを阻害されることが予想される。また、熱処理あり・脱炭酸あり（実施例 5）では、図 3 に示すとおり、結晶性が改善されて、サイクル特性も改善されていることが確認された。

【 0 1 0 7 】

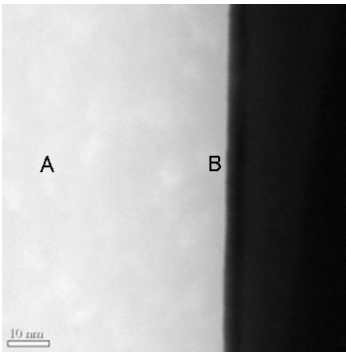
本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末を用いて作製した二次電池の電池特性は、サイクル維持率が 90% 以上であり、保存特性のうち、電池の膨れが 20% 以下と小さく、更に、抵抗上昇率も 60% 以下と低いものである。

【 産業上の利用可能性 】

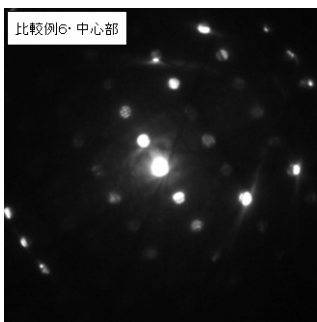
【 0 1 0 8 】

本発明に係るリチウム複合化合物粒子粉末は、二次電池の正極活物質として、サイクル特性が良好で高温保存特性に優れているので、二次電池の正極活物質として好適である。

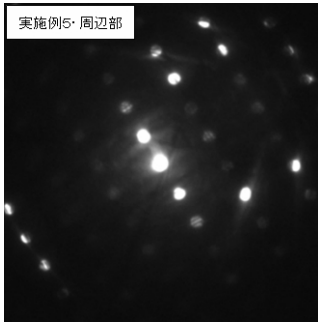
【 図 1 】



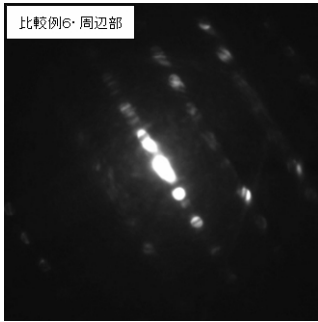
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 修

福岡県北九州市若松区響町1 - 2 6 戸田マテリアル株式会社北九州工場内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AA07 AA08 AB01 AB05 AB06 AC06 AD04 AD06 AE05
5H029 AJ05 AK03 CJ02 CJ08 CJ12 CJ28 DJ16 HJ01 HJ02 HJ05
HJ07 HJ10 HJ14
5H050 AA07 AA10 BA17 CA08 CA09 FA17 GA02 GA10 GA12 GA27
GA28 HA01 HA02 HA05 HA07 HA10 HA14