

(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2019-81701

(P2019-81701A)

(43) 公開日 令和1年5月30日(2019.5.30)

(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 4/525	5H050
HO1M 4/505 (2010.01)	HO1M 4/505	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2019-6257 (P2019-6257)	(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成31年1月17日 (2019.1.17)	(71) 出願人	592197418 株式会社田中化学研究所 福井県福井市白方町45字砂浜割5番10
(62) 分割の表示	特願2017-209541 (P2017-209541) の分割	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
原出願日	平成29年10月30日 (2017.10.30)	(74) 代理人	100196058 弁理士 佐藤 彰雄
		(74) 代理人	100126664 弁理士 鈴木 慎吾
		(74) 代理人	100153763 弁理士 加藤 広之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム複合金属化合物、リチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル維持率が高いリチウム複合金属化合物、該リチウム複合金属化合物を用いたリチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池の提供。

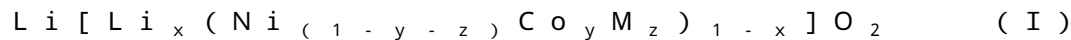
【解決手段】 組成式 (I) で表されるリチウム複合金属化合物であって、CuK 線を使用した粉末 X 線回折測定において、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内に回折ピークを示す結晶子径を L_a と定義し、 $2\theta = 64.5 \pm 1^\circ$ の範囲内に回折ピークを示す結晶子径を L_b と定義したとき、前記 L_a と前記 L_b との比 (L_a / L_b) が $L_a / L_b \geq 1.3$ となることを特徴とする、リチウム複合金属化合物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下組成式 (I) で表されるリチウム複合金属化合物であって、CuK 線を使用した粉末 X 線回折測定において、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内の回折ピークから算出した結晶子径を L_a と定義し、 $2\theta = 64.5 \pm 1^\circ$ の範囲内の回折ピークから算出した結晶子径を L_b と定義したとき、前記 L_a と前記 L_b との比 (L_a / L_b) が $L_a / L_b = 1.3$ となることを特徴とする、リチウム複合金属化合物。



(ただし、M は Mn、Fe、Cu、Ti、Mg、Al、W、B、Mo、Zn、Sn、Zr、Ga、Nb 及び V からなる群より選択される 1 種以上の金属元素であり、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 0.3$ 、 $0 < z < 0.2$ を満たす。)

10

【請求項 2】

前記 L_b が、 $600 < L_b < 800$ である、請求項 1 に記載のリチウム複合金属化合物。

【請求項 3】

BET 比表面積が $0.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ を越え、 $3.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である、請求項 1 または 2 に記載のリチウム複合金属化合物。

【請求項 4】

中和滴定の結果から換算値として求められる前記リチウム複合金属化合物に含まれる水酸化リチウム量が 0.3 質量% 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム複合金属化合物。

20

【請求項 5】

前記組成式 (I) において $0 < x < 0.2$ を満たす、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム複合金属化合物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム複合金属化合物を有するリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のリチウム二次電池用正極活物質を有するリチウム二次電池用正極。

【請求項 8】

請求項 7 に記載のリチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム複合金属化合物、リチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム複合金属化合物は、リチウム二次電池用正極活物質として用いられている。リチウム二次電池は、既に携帯電話用途やノートパソコン用途などの小型電源だけでなく、自動車用途や電力貯蔵用途などの中・大型電源においても、実用化が進んでいる。

40

【0003】

リチウム複合金属化合物の結晶構造は、充電時の正極からのリチウムの脱離と、放電時のリチウムの挿入に關与する。

このためリチウム複合金属化合物を使用したリチウム二次電池の電池特性を向上させるため、結晶構造を制御する試みがなされている。

例えば特許文献 1 には、リチウム二次電池の寿命特性、初回充電効率及び初期抵抗の低減を目的とし、リチウム複合金属化合物の (110) 面の結晶子サイズに対する、(003) 面の結晶子サイズの比率が 1.0 以上かつ 2.5 未満である構成を含むリチウム複合金属化合物粉体が記載されている。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2014/136760号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

サイクル維持率等の電池特性をさらに向上させるため、リチウム複合金属化合物には未だ改良の余地がある。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、上限電圧を4.45Vとした高電圧下におけるサイクル維持率が高いリチウム複合金属化合物、該リチウム複合金属化合物を用いたリチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池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】

【0006】

すなわち、本発明は、下記[1]～[8]の発明を包含する。

[1]以下組成式(I)で表されるリチウム複合金属化合物であって、CuK線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内の回折ピークから算出した結晶子径を L_a と定義し、 $2\theta = 64.5 \pm 1^\circ$ の範囲内の回折ピークから算出した結晶子径を L_b と定義したとき、前記 L_a と前記 L_b との比(L_a/L_b)が L_a/L_b 1.3となることを特徴とする、リチウム複合金属化合物。

$Li [Li_x (Ni_{(1-y-z)} Co_y M_z)_{1-x}] O_2$ (I) (ただし、MはMn、Fe、Cu、Ti、Mg、Al、W、B、Mo、Zn、Sn、Zr、Ga、Nb及びVからなる群より選択される1種以上の金属元素であり、 $-0.1 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 0.3$ 、 $0 < z < 0.2$ を満たす。)

[2]前記 L_b が、 $600 < L_b < 800$ である、[1]に記載のリチウム複合金属化合物。

[3]BET比表面積が $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ を越え $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、[1]または[2]に記載のリチウム複合金属化合物。

[4]中和滴定の結果から換算値として求められる前記リチウム複合金属化合物に含まれる水酸化リチウム量が0.3質量%以下である、[1]～[3]のいずれか1つに記載のリチウム複合金属化合物。

[5]前記組成式(I)において $0 < x < 0.2$ を満たす、[1]～[4]のいずれか1つに記載のリチウム複合金属化合物。

[6][1]～[5]いずれか1つに記載のリチウム複合金属化合物を有するリチウム二次電池用正極活物質。

[7][6]に記載のリチウム二次電池用正極活物質を有するリチウム二次電池用正極。

[8][7]に記載のリチウム二次電池用正極を有するリチウム二次電池。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、上限電圧を4.45Vとした高電圧下におけるサイクル維持率が高いリチウム複合金属化合物、該リチウム複合金属化合物を用いたリチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】リチウムイオン二次電池の一例を示す概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書において、「比表面積」は、BET(Brunauer, Emmet, Teller)法によって測定される値である。比表面積の測定では、吸着ガスとして窒素ガス

10

20

30

40

50

を用いる。

本明細書において「結晶子径」は、CuK α を線源とし、かつ回折角 2θ の測定範囲を 10° 以上 90° 以下とする粉末X線回折測定を行い、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲の回折ピークと、 $2\theta = 64.5 \pm 1^\circ$ の範囲の回折ピークの半値幅を算出し、Scherrer式 $L = K / B \cos \theta$ (L:結晶子径、K:Scherrer定数、B:ピーク半値幅)を用いることで結晶子径を算出することが出来る。該式により、結晶子サイズを算出することは従来から使用されている手法である(例えば「X線構造解析 - 原子の配列を決める -」2002年4月30日第3版発行、早稲田嘉夫、松原栄一郎著、参照)。

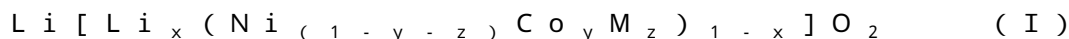
本明細書において、「Li」との表記は、特に言及しない限り当該金属単体ではなく、Li元素であることを示す。Ni、Co、Mn等の他の元素の表記も同様である。

本明細書において、リチウム複合金属化合物の組成分析は、誘導結合プラズマ分析法(以下、ICPと記す。)によって行う。また、リチウム複合金属化合物の元素の比率は、初回充電(活性化処理ともいう。)前のリチウム複合金属化合物における値である。

【0010】

<リチウム複合金属化合物>

本発明は、以下組成式(I)で表されるリチウム複合金属化合物であって、CuK α 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内の回折ピークから算出される結晶子径を L_a と定義し、 $2\theta = 64.5 \pm 1^\circ$ の範囲内の回折ピークから算出される結晶子径を L_b と定義したとき、前記 L_a と前記 L_b との比(L_a / L_b)が $L_a / L_b = 1.3$ となることを特徴とする、リチウム複合金属化合物である。



(ただし、MはMn、Fe、Cu、Ti、Mg、Al、W、B、Mo、Zn、Sn、Zr、Ga、Nb及びVからなる群より選択される1種以上の金属元素であり、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 0.3$ 、 $0 < z < 0.2$ を満たす。)

【0011】

前記「 L_a 」は、CuK α 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内にあるピークから求めた結晶子径である。リチウム複合金属化合物が、空間群R-3mに帰属される六方晶型の結晶構造である場合、 L_a は[003]方位の結晶子径となる。

前記「 L_b 」は、CuK α 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 64.5 \pm 1^\circ$ の範囲内にあるピークから求めた結晶子径である。リチウム複合金属化合物が、空間群R-3mに帰属される六方晶型の結晶構造である場合、 L_b は[018]方位の結晶子径となる。

【0012】

[L_a / L_b]

本実施形態のリチウム複合金属化合物は、前記 L_a と前記 L_b との比(L_a / L_b)が $L_a / L_b = 1.3$ である。 L_a / L_b は、1.29以下が好ましく、1.28以下がより好ましく、1.27以下が特に好ましい。 L_a / L_b の下限値は特に限定されず、一例を挙げると、0.1以上、0.2以上0.3以上である。

L_a / L_b の上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

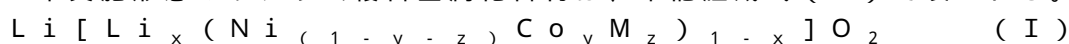
【0013】

本実施形態のリチウム複合金属化合物は $L_a / L_b = 1.3$ であり、等方性が高い結晶子構造をしている。本発明者らの検討により、 $L_a / L_b = 1.3$ であり等方性が高いリチウム複合金属化合物は上限電圧を4.45Vとした高電圧下におけるサイクル維持率が高いことが見出された。

【0014】

[組成式(I)]

本実施形態のリチウム複合金属化合物は、下記組成式(I)で表される。



(ただし、MはMn、Fe、Cu、Ti、Mg、Al、W、B、Mo、Zn、Sn、Zr

10

20

30

40

50

、Ga、Nb及びVからなる群より選択される1種以上の金属元素であり、 $-0.1 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 0.3$ 、 $0 < z < 0.2$ を満たす。)

【0015】

・x

サイクル維持率が高いリチウム二次電池を得る観点から、前記式(I)におけるxは -0.1 以上が好ましく、 -0.05 以上であることがより好ましく、0を超えることが特に好ましい。また、初回クーロン効率がより高いリチウム二次電池を得る観点から、前記式(I)におけるxは 0.2 以下であることが好ましく、 0.08 以下であることがより好ましく、 0.06 以下であることがさらに好ましい。

xの上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

前記組成式(I)において、xは $0 < x < 0.2$ を満たすことがより好ましい。

【0016】

・y

また、電池抵抗が低いリチウム二次電池を得る観点から、前記式(I)におけるyは0を超えることがより好ましく、 0.05 以上であることがさらに好ましい。前記式(I)におけるyは 0.3 以下であることが好ましく、 0.29 以下であることがより好ましく、 0.28 以下であることがさらに好ましい。

yの上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

【0017】

・z

また、サイクル維持率が高いリチウム二次電池を得る観点から、前記式(I)におけるzは0以上であることが好ましく、 0.03 以上であることがより好ましい。また、前記式(I)におけるzは 0.2 以下であることが好ましく、 0.18 以下であることがより好ましく、 0.17 以下であることがさらに好ましい。

zの上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

【0018】

前記組成式(I)におけるMは、Mn、Fe、Cu、Ti、Mg、Al、W、B、Mo、Zn、Sn、Zr、Ga、Nb及びVからなる群より選択される1種以上の金属元素を表す。サイクル維持率が高いリチウム二次電池を得る観点から、Mは、Mn、Ti、Mg、Al、W、B、Zrからなる群より選択される1種以上の金属であることが好ましく、Mn、Al、W、B、Zrからなる群より選択される1種以上の金属であることが好ましい。

【0019】

[600 L_b 800]

本実施形態のリチウム複合金属化合物は、CuK α 線を使用した粉末X線回折測定において、 $2\theta = 64.5 \pm 1^\circ$ の範囲内の回折ピークから算出した結晶子径を L_b としたとき、600 L_b 800 であることが好ましい。

【0020】

サイクル維持率が高いリチウム二次電池を得る観点から、前記 L_b は、600 以上が好ましく、610 以上がより好ましく、620 以上が特に好ましい。また、800 以下が好ましく、790 以下がより好ましく、780 以下が特に好ましい。 L_b の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

【0021】

[BET比表面積]

本実施形態において、リチウム複合金属化合物のBET比表面積(m^2/g)は、 $3.0 m^2/g$ 以下が好ましく、 $2.9 m^2/g$ 以下がより好ましく、 $2.8 m^2/g$ 以下が特に好ましい。下限値は $0.4 m^2/g$ を超えることが好ましく、 $0.5 m^2/g$ 以上であることがより好ましく、 $0.6 m^2/g$ 以上であることがさらに好ましい。

リチウム複合金属化合物のBET比表面積(m^2/g)の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

10

20

30

40

50

本実施形態のリチウム複合金属化合物のBET比表面積は、 $0.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ を越え $3.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。

【0022】

[水酸化リチウム量]

本実施形態において、リチウム二次電池用正極活物質とした場合に正極活物質の取り扱いが容易となる観点から、リチウム複合金属化合物の中和滴定の結果から換算値として求められる水酸化リチウム量は 0.3 質量%以下であることが好ましく、 0.20 質量%以下がより好ましく、 0.15 質量%以下が特に好ましい。

【0023】

(層状構造)

リチウム複合金属化合物の結晶構造は、層状構造であり、六方晶型の結晶構造又は単斜晶型の結晶構造であることがより好ましい。

【0024】

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

【0025】

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

【0026】

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

【0027】

本発明に用いるリチウム化合物は、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酢酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、塩化リチウム、フッ化リチウムのうち何れか一つ、又は、二つ以上を混合して使用することができる。これらの中では、水酸化リチウム及び炭酸リチウムのいずれか一方又は両方が好ましい。

【0028】

<リチウム複合金属化合物の製造方法>

本発明のリチウム複合金属化合物の製造方法は、ニッケル、コバルト、Mを含む金属複合化合物の製造工程と、該金属複合化合物とリチウム化合物とを用いたリチウム複合金属化合物の製造工程とを備えることが好ましい。

【0029】

本発明のリチウム複合金属化合物の製造をするにあたり、まず、リチウム以外の金属、すなわち、Ni、Coから構成される必須金属からなる金属複合化合物、若しくは、Ni、Coから構成される必須金属並びに、Mn、Fe、Cu、Ti、Mg、Al、W、B、Mo、Nb、Zn、Sn、Zr、Ga及びVのうちいずれか1種以上の任意金属(以下、「任意金属M」と記載する。)を含む金属複合化合物を調製する。次いで、当該金属複合化合物を適当なリチウム塩と焼成する。

金属複合化合物としては、金属複合水酸化物又は金属複合酸化物が好ましい。

以下に、正極活物質の製造方法の一例を、金属複合化合物の製造工程と、リチウム複合金属化合物の製造工程とに分けて説明する。

【0030】

10

20

30

40

50

(金属複合化合物の製造工程)

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

【0031】

まず共沈殿法、特に特開2002-201028号公報に記載された連続法により、ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、任意金属Mの塩溶液、及び錯化剤を反応させ、 $Ni_aCo_bM_c(OH)_2$ (式中、 $a + b + c = 1$) で表される複合金属水酸化物を製造する。

【0032】

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

10

【0033】

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

20

【0034】

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

【0035】

上記ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、及び任意金属Mの塩溶液のほか、錯化剤を反応槽に連続して供給させると、ニッケル、コバルト、及び任意金属Mが反応し、 $Ni_aCo_bM_c(OH)_2$ が製造される。反応に際しては、反応槽の温度が例えば20以上80以下、好ましくは30以上70以下の範囲内で制御され、反応槽内のpH値は例えばpH9以上pH13以下、好ましくはpH10以上pH13以下の範囲内で制御され、反応槽内の物質が適宜攪拌される。反応槽は、形成された反応沈殿物を分離のためオーバーフローさせるタイプのものである。

30

【0036】

反応槽に供給する金属塩の濃度、攪拌速度、反応温度、反応pH、及び後述する焼成条件等を適宜制御することにより、最終的に得られるリチウム複合金属化合物を所望の物性に制御することができる。

【0037】

以上の反応後、得られた反応沈殿物を水で洗浄した後、乾燥し、ニッケルコバルト任意金属Mの複合化合物としてのニッケルコバルト任意金属Mの水酸化物を単離する。また、必要に応じて弱酸水や水酸化ナトリウムや水酸化カリウムを含むアルカリ溶液で洗浄してもよい。なお、上記の例では、ニッケルコバルト任意金属Mの複合水酸化物を製造しているが、ニッケルコバルト任意金属Mの複合酸化物を調製してもよい。ニッケルコバルト任意金属Mの複合水酸化物からニッケルコバルト任意金属Mの複合酸化物を調整する際は、300以上800以下の温度で1時間以上10時間以下の範囲で焼成し、酸化する酸化工程を実施してもよい。

40

【0038】

(リチウム複合金属化合物の製造工程)

・混合工程

上記金属複合酸化物又は水酸化物を乾燥した後、リチウム塩と混合する。リチウム塩としては、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、水酸化リチウム、水酸化リチウム水和物、酸化リチウムのうち何れか一つ、または、二つ以上を混合して使用

50

することができる。

【0039】

金属複合酸化物又は水酸化物の乾燥後に、適宜分級を行ってもよい。

【0040】

・本焼成工程

ニッケルコバルト任意金属Mの金属複合水酸化物または複合金属酸化物及びリチウム塩の混合物を焼成することによって、リチウム - ニッケルコバルト任意金属Mの複合酸化物が得られる。この焼成工程を「本焼成工程」と記載する。なお、焼成には、所望の組成に応じて乾燥空気、酸素雰囲気、不活性雰囲気等が用いられ、必要ならば複数の加熱工程を有する本焼成工程が実施される。

10

【0041】

上記金属複合酸化物又は水酸化物と、水酸化リチウム、炭酸リチウム等のリチウム化合物との焼成温度としては、特に制限はないが、650 以上1100 以下であることが好ましく、690 以上1050 以下であることがより好ましく、700 以上1025 以下がさらに好ましい。

【0042】

焼成時間は、3時間以上50時間以下が好ましい。焼成時間が50時間を超えると、リチウムの揮発によって実質的に電池性能に劣る傾向となる。焼成時間が3時間より少ないと、結晶成長が不十分となり、電池性能が悪くなる傾向となる。

20

【0043】

本実施形態においては、本焼成工程を上記の焼成温度及び焼成時間で実施することにより、前記 L_a/L_b を1.3以下に制御でき、等方性の高い結晶構造を有する焼成物を形成することができる。

【0044】

・洗浄工程

本焼成工程の後、焼成物を洗浄する洗浄工程を実施することが好ましい。洗浄工程を実施することにより、焼成物の結晶構造中からリチウムが抜け、構造が変化することで結晶子の等方性が高くなると考えられる。

【0045】

本実施形態において、洗浄液と焼成物とを接触させる方法としては、洗浄液中に、焼成物を投入して攪拌する方法や、洗浄液をシャワー水として、焼成物にかける方法や、焼成物のウェットケーキを洗浄液に投入し、攪拌する方法（リスラリー、リパルプ）が挙げられる。

30

【0046】

・スラリー濃度

本実施形態において、洗浄工程は、洗浄液と焼成物とを混合してスラリーを形成し、このスラリーを攪拌することによって焼成物粉末を洗浄することが好ましい。

その際に、洗浄液と焼成物粉末が混合したスラリーの濃度（スラリー濃度）は、特に限定されないが、5質量%以上に調整することが好ましく、10質量%以上に調整することがより好ましい。また、65質量%以下に調整することが好ましく、60質量%以下に調整することがより好ましい。

40

【0047】

スラリー濃度を上記の範囲とすることにより、焼成物からリチウムが適度に溶出して焼成物の結晶構造が変化し、等方性の高い結晶構造を有するリチウム複合金属化合物を形成することができる。さらに、リチウム複合金属化合物のBET比表面積と水酸化リチウム量を本発明の好ましい範囲に制御することができる。

【0048】

・洗浄時間等

本実施形態において、洗浄工程に用いる洗浄液は例えば、水、アルカリ溶液が挙げられる。本実施形態においては水であることが好ましい。

50

本実施形態において、洗浄時間は特に限定されないが、不純物を十分に除去する観点から、1分間以上とすることが好ましく、5分間以上とすることがより好ましい。また、過度な洗浄を抑制する観点から、60分間以下が好ましく、30分間以下がより好ましい。また、洗浄に用いる洗浄水の温度は、0以上30以下が好ましく、5以上25以下がより好ましい。

【0049】

洗浄時間等を上記の条件とすることにより、焼成物からリチウムが適度に溶出して焼成物の結晶構造が変化し、等方性の高い結晶構造を有するリチウム複合金属化合物を形成することができる。さらに、リチウム複合金属化合物のBET比表面積と水酸化リチウム量を本発明の好ましい範囲に制御することができる。洗浄工程を実施することにより、焼成物の凝集が緩和するため、BET比表面積を大きくすることができる。

10

【0050】

・焼成粉の洗浄液への投入速度

本実施形態において、洗浄液と焼成物とを混合してスラリーを形成する際、焼成粉を、攪拌した洗浄液に投入する方法が好ましい。

その際、洗浄液への焼成粉の投入速度は、焼成粉の沈降を防ぐ観点から、洗浄液1Lに対して100g/分以上が好ましく、洗浄の均一化の観点から、洗浄液1Lに対して3500g/分以下が好ましい。

【0051】

焼成粉の洗浄液への投入速度を上記の条件とすることにより、焼成物からの過剰なりチウム溶出を防ぐことができ、サイクル特性に優れたリチウム複合金属化合物を形成することができる。さらに、リチウム複合金属化合物のBET比表面積と水酸化リチウム量を本発明の好ましい範囲に制御することができる。

20

【0052】

・乾燥工程

上記洗浄工程後、ろ過等により洗浄液から焼成物を分離する。その後乾燥し、粉碎後に適宜分級され、リチウム二次電池に適用可能なリチウム複合金属化合物とされる。

本実施形態においては、洗浄後の焼成物を乾燥させることにより、等方性の高い結晶子を形成することができる。

乾燥工程の温度や方法は特に限定されないが、乾燥温度は、十分に水分を除去する観点から、30以上であることが好ましく、40以上であることがより好ましく、50以上であることがさらに好ましい。

30

また、リチウム複合金属化合物の表面に異相が形成するのを防止する観点から、300以下であることが好ましく、250以下であることがより好ましく、200以下であることがさらに好ましい。

【0053】

リチウム複合金属化合物の製造方法は、前記乾燥工程のあとに再焼成工程を備える場合がある。しかし、本実施形態においては、再焼成工程を有さない製造方法で製造することにより、結晶子の異方成長が抑制されたリチウム複合金属化合物を得やすい。

【0054】

<リチウム二次電池>

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

40

【0055】

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

【0056】

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

50

【0057】

まず、図1(a)に示すように、帯状を呈する一对のセパレータ1、一端に正極リード21を有する帯状の正極2、および一端に負極リード31を有する帯状の負極3を、セパレータ1、正極2、セパレータ1、負極3の順に積層し、巻回することにより電極群4とする。

【0058】

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

10

【0059】

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

【0060】

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

【0061】

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

20

【0062】

以下、各構成について順に説明する。

(正極)

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

【0063】

(導電材)

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

30

【0064】

正極合剤中の導電材の割合は、正極活物質100質量部に対して5質量部以上20質量部以下であると好ましい。導電材として黒鉛化炭素繊維、カーボンナノチューブなどの繊維状炭素材料を用いる場合には、この割合を下げることも可能である。

40

【0065】

(バインダー)

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

50

ができる。

【0066】

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

【0067】

(正極集電体)

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

10

【0068】

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

【0069】

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

20

【0070】

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

【0071】

以上に挙げられた方法により、正極を製造することができる。

(負極)

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

30

【0072】

(負極活物質)

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

【0073】

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

40

【0074】

負極活物質として使用可能な酸化物としては、 SiO_2 、 SiO など式 SiO_x (ここで、 x は正の実数)で表されるケイ素の酸化物； TiO_2 、 TiO など式 TiO_x (ここで、 x は正の実数)で表されるチタンの酸化物； V_2O_5 、 VO_2 など式 VO_x (ここで、 x は正の実数)で表されるバナジウムの酸化物； Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO など式 FeO_x (ここで、 x は正の実数)で表される鉄の酸化物； SnO_2 、 SnO など式 SnO_x (ここで、 x は正の実数)で表されるスズの酸化物； WO_3 、 WO_2 など一般式 WO_x (ここで、 x は正の実数)で表されるタングステンの酸化物； $Li_4Ti_5O_{12}$ 、

50

LiVO₂などのリチウムとチタン又はバナジウムとを含有する複合金属酸化物；を挙げることができる。

【0075】

負極活物質として使用可能な硫化物としては、Ti₂S₃、TiS₂、TiSなど式TiS_x（ここで、xは正の実数）で表されるチタンの硫化物；V₃S₄、VS₂、VSなど式VS_x（ここで、xは正の実数）で表されるバナジウムの硫化物；Fe₃S₄、FeS₂、FeSなど式FeS_x（ここで、xは正の実数）で表される鉄の硫化物；Mo₂S₃、MoS₂など式MoS_x（ここで、xは正の実数）で表されるモリブデンの硫化物；SnS₂、SnSなど式SnS_x（ここで、xは正の実数）で表されるスズの硫化物；WS₂など式WS_x（ここで、xは正の実数）で表されるタングステンの硫化物；Sb₂S₃など式SbS_x（ここで、xは正の実数）で表されるアンチモンの硫化物；Se₅S₃、SeS₂、SeSなど式SeS_x（ここで、xは正の実数）で表されるセレンの硫化物；を挙げることができる。

10

【0076】

負極活物質として使用可能な窒化物としては、Li₃N、Li_{3-x}A_xN（ここで、AはNiおよびCoのいずれか一方又は両方であり、0 < x < 3である。）などのリチウム含有窒化物を挙げることができる。

【0077】

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

20

【0078】

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

【0079】

負極活物質として使用可能な合金としては、Li-Al、Li-Ni、Li-Si、Li-Sn、Li-Sn-Niなどのリチウム合金；Si-Znなどのシリコン合金；Sn-Mn、Sn-Co、Sn-Ni、Sn-Cu、Sn-Laなどのスズ合金；Cu₂Sb、La₃Ni₂Sn₇などの合金；を挙げることにもできる。

【0080】

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

30

【0081】

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

【0082】

前記の負極合剤は、必要に応じて、バインダーを含有してもよい。バインダーとしては、熱可塑性樹脂を挙げることができ、具体的には、PVdF、熱可塑性ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンおよびポリプロピレンを挙げることができる。

40

【0083】

（負極集電体）

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

【0084】

このような負極集電体に負極合剤を担持させる方法としては、正極の場合と同様に、加

50

圧成型による方法、溶媒などを用いてペースト化し負極集電体上に塗布、乾燥後プレスし圧着する方法が挙げられる。

【0085】

(セパレータ)

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

【0086】

本実施形態において、セパレータは、電池使用時(充放電時)に電解質を良好に透過させるため、JIS P 8117で定められるガーレー法による透気抵抗度が、50秒/100cc以上、300秒/100cc以下であることが好ましく、50秒/100cc以上、200秒/100cc以下であることがより好ましい。

【0087】

また、セパレータの空孔率は、好ましくは30体積%以上80体積%以下、より好ましくは40体積%以上70体積%以下である。セパレータは空孔率の異なるセパレータを積層したものであってもよい。

【0088】

(電解液)

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

【0089】

電解液に含まれる電解質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{COCF}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiBOB (ここで、BOBは、*bis*(oxalato)borateのことである。)、 LiFSI (ここで、FSIは*bis*(fluorosulfonyl)imideのことである)、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 などのリチウム塩が挙げられ、これらの2種以上の混合物を使用してもよい。なかでも電解質としては、フッ素を含む LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ および $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものを用いることが好ましい。

【0090】

また前記電解液に含まれる有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタンなどのカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルタンなどの含硫黄化合物、又はこれらの有機溶媒にさらにフルオロ基を導入したもの(有機溶媒が有する水素原子のうち1以上をフッ素原子で置換したもの)を用いることができる。

【0091】

有機溶媒としては、これらのうちの2種以上を混合して用いることが好ましい。中でもカーボネート類を含む混合溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートとの

10

20

30

40

50

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

【0092】

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

10

【0093】

上記の電解液の代わりに固体電解質を用いてもよい。固体電解質としては、例えばポリエチレンオキサイド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖又はポリオキシアルキレン鎖の少なくとも一種以上を含む高分子化合物などの有機系高分子電解質を用いることができる。また、高分子化合物に非水電解液を保持させた、いわゆるゲルタイプのものを用いることもできる。また Li_2S-SiS_2 、 Li_2S-GeS_2 、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-B_2S_3$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_2SO_4$ 、 $Li_2S-GeS_2-P_2S_5$ などの硫化物を含む無機系固体電解質が挙げられ、これらの2種以上の混合物を用いてもよい。これら固体電解質を用いることで、リチウム二次電池の安全性をより高めることができることがある。

20

【0094】

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

【0095】

以上のような構成の正極活物質は、上述した本実施形態のリチウム複合金属化合物を用いているため、正極活物質を用いたリチウム二次電池の上限電圧4.45Vとした高電圧におけるサイクル維持率を向上させることができる。

30

【0096】

また、以上のような構成の正極は、上述した本実施形態のリチウム二次電池用正極活物質を有するため、リチウム二次電池の上限電圧4.45Vとした高電圧におけるサイクル維持率を向上させることができる。

【0097】

さらに、以上のような構成のリチウム二次電池は、上述した正極を有するため、従来よりも上限電圧4.45Vとした高電圧におけるサイクル維持率の高い二次電池となる。

【実施例】

【0098】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

40

【0099】

本実施例においては、リチウム複合金属化合物の評価を次のようにして行った。

【0100】

<組成分析>

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

【0101】

<リチウム複合金属化合物中の水酸化リチウム定量（中和滴定）>

50

リチウム複合金属化合物 20 g と純水 100 g を 100 mL ビーカーに入れ、5 分間攪拌した。攪拌後、リチウム複合金属化合物を濾過し、残った濾液の 60 g に 0.1 mol/L 塩酸を滴下し、pH メーターにて濾液の pH を測定した。pH = 8.3 ± 0.1 時の塩酸の滴定量を A mL、pH = 4.5 ± 0.1 時の塩酸の滴定量を B mL とし、下記の計算式より、リチウム複合金属化合物中に含まれる水酸化リチウム濃度を算出した。下記の式中、水酸化リチウムの分子量は、各原子量を、Li ; 6.941、C ; 12、O ; 16、として算出した。

$$\text{水酸化リチウム濃度 (\%)} = 0.1 \times (B - A) / 1000 \times 73.882 / (20 \times 60 / 100) \times 100$$

【0102】

< 粉末 X 線回折測定 >

粉末 X 線回折測定は、X 線回折装置 (株式会社リガク製 Ultima IV) を用いて行った。リチウム複合金属化合物粉末を専用の基板に充填し、Cu-K 線源を用いて、回折角 $2\theta = 10^\circ \sim 100^\circ$ 、サンプリング幅 0.03° 、スキャンスピード $20^\circ / \text{min}$ の条件にて測定を行うことで、粉末 X 線回折図形を得た。

統合粉末 X 線解析ソフトウェア PD X L を用い、該粉末 X 線回折図形から $2\theta = 18.7 \pm 1^\circ$ の範囲内の回折ピークの結晶子径を L_a 及び、 $2\theta = 64.5 \pm 1^\circ$ の範囲内の回折ピークの結晶子径を L_b とし、前記 L_a と前記 L_b との比 (L_a / L_b) を算出した。

【0103】

< BET 比表面積測定 >

リチウム複合金属化合物粉末 1 g を窒素雰囲気中、 105° で 30 分間乾燥させた後、マウンテック社製 Mac sorb (登録商標) を用いて測定した (単位: m^2 / g)。

【0104】

[リチウム二次電池の作製]

・リチウム二次電池用正極の作製

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

【0105】

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

【0106】

・リチウム二次電池 (コイン型セル) の作製

以下の操作を、乾燥空気雰囲気グローブボックス内で行った。

「リチウム二次電池用正極の作製」で作成した正極を、コイン型電池 R2032 用のコインセル (宝泉株式会社製) の下蓋にアルミ箔面を下に向けて置き、その上に積層フィルムセパレータ (ポリエチレン製多孔質フィルムの上に、耐熱多孔層を積層 (厚み $16 \mu\text{m}$)) を置いた。ここに電解液を $300 \mu\text{L}$ 注入した。用いた電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとの 30 : 35 : 35 (体積比) 混合液に、LiPF₆ を $1.0 \text{ mol} / \text{L}$ となるように溶解して調製した。

次に、負極として金属リチウムを用いて、前記負極を積層フィルムセパレータの上側に置き、ガasket を介して上蓋をし、かしめ機でかしめてリチウム二次電池 (コイン型電池 R2032。以下、「コイン型電池」と称することがある。) を作製した。

【0107】

・充放電試験

[サイクル試験]

10

20

30

40

50

「リチウム二次電池（コイン型セル）の作製」で作製したコイン型電池を用いて、以下に示す条件にて、50回のサイクル試験にて寿命評価を実施し、50回後の放電容量維持率を以下の式にて算出した。なお、50回後の放電容量維持率が高いほど、高電圧サイクル特性がよいことを示している。50回後の放電容量維持率（%）= 50回目の放電容量 / 1回目の放電容量 × 100

以下、50回後の放電容量維持率を『サイクル維持率』と記載することがある。

【0108】

<充放電試験条件>

試験温度：25

充電最大電圧4.45V、充電電流0.5CA、定電流定電圧充電、0.05CA電流値にて終了

放電最小電圧2.5V、放電電流1.0CA、定電流放電

【0109】

（実施例1）

リチウム複合金属化合物1の製造

[ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物製造工程]

攪拌機およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を58に保持した。

【0110】

硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液を、ニッケル原子とコバルト原子の原子比が0.80:0.15となるように混合して、混合原料液を調製した。

【0111】

次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と24.2質量%の硫酸アルミニウム水溶液と、硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加し、窒素ガスを連続通気させた。硫酸アルミニウム水溶液はニッケル原子とコバルト原子とアルミニウム原子の原子比が0.80:0.15:0.05となるように流量を調整した。反応槽内の溶液のpHが11.6なるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、遠心分離機で脱水、単離し、105で乾燥することにより、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物1を得た。

【0112】

[酸化工程]

ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物1を、650で5時間焼成することで、ニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物1を得た。

【0113】

[混合工程]

以上のようにして得られたニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物1と水酸化リチウム粉末とを $Li / (Ni + Co + Al) = 1.07$ となるように秤量して混合した。

【0114】

[焼成工程]

その後、上記混合工程で得られた混合物を、酸素雰囲気下、780で6時間焼成し、焼成物1を得た。

【0115】

[洗浄工程]

その後、得られた焼成物1を水で洗浄した。洗浄工程は、焼成物1を300g分取し、攪拌した300gの純水に、洗浄液1L当たり3000g/分の速度で加え、スラリー化した後、得られたスラリーを10分間攪拌し、脱水することにより行った。

【0116】

[乾燥工程]

その後、上記洗浄工程で得られたウエットケーキを150で12時間乾燥させ、リチ

ウム複合金属化合物洗浄乾燥粉 1 (以下、リチウム複合金属化合物 1 とする。) を得た。

【0117】

リチウム複合金属化合物 1 の評価

得られたリチウム複合金属化合物 1 の組成分析を行い、組成式 (I) に対応させたところ、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.15$ 、 $z = 0.05$ 、であった。

【0118】

リチウム複合金属化合物 1 の L_a / L_b 、サイクル維持率 (%)、BET 比表面積 (単位: m^2 / g)、及び水酸化リチウム量 (単位: 質量%) を表 1 に記載する。

【0119】

(実施例 2)

リチウム複合金属化合物 2 の製造

[洗浄工程]

上記にて得られた焼成物 1 を水で洗浄した。洗浄工程は、焼成物 1 を 300 g 分取し、攪拌した 700 g の純水に、洗浄液 1 L 当たり 1285 g / 分の速度で加え、スラリー化した後、得られたスラリーを 10 分間攪拌し、脱水することにより行った。

【0120】

[乾燥工程]

その後、上記洗浄工程で得られたウェットケーキを 150 で 12 時間乾燥させ、リチウム複合金属化合物洗浄乾燥粉 2 (以下、リチウム複合金属化合物 2 とする。) を得た。

【0121】

リチウム複合金属化合物 2 の評価

得られたリチウム複合金属化合物 2 の組成分析を行い、組成式 (I) に対応させたところ、 $x = 0.02$ 、 $y = 0.15$ 、 $z = 0.05$ であった。

【0122】

リチウム複合金属化合物 2 の L_a / L_b 、サイクル維持率 (%)、BET 比表面積 (単位: m^2 / g)、及び水酸化リチウム量 (単位: 質量%) を表 1 に記載する。

【0123】

(実施例 3)

リチウム複合金属化合物 3 の製造

[ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物製造工程]

攪拌機およびオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を 70 に保持した。

【0124】

硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液を、ニッケル原子とコバルト原子の原子比が 0.75 : 0.20 となるように混合して、混合原料液を調製した。

【0125】

次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と 24.2 質量% の硫酸アルミニウム水溶液と、硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加し、窒素ガスを連続通気させた。硫酸アルミニウム水溶液はニッケル原子とコバルト原子とアルミニウム原子の原子比が 0.75 : 0.20 : 0.05 となるように流量を調整した。反応槽内の溶液の pH が 11.0 なるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、遠心分離機で脱水、単離し、105 で乾燥することにより、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物 2 を得た。

【0126】

[混合工程]

以上のようにして得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物 2 と水酸化リチウム粉末とを $Li / (Ni + Co + Al) = 1.10$ となるように秤量して混合した。

【0127】

[焼成工程]

10

20

30

40

50

その後、上記混合工程で得られた混合物を、酸素雰囲気下、780 で6時間焼成し、焼成物2を得た。

【0128】

[洗浄工程]

その後、得られた焼成物2を水で洗浄した。洗浄工程は、焼成物3を4000g分取し、攪拌した9333gの純水に、洗浄液1L当たり214g/分の速度で加え、スラリー化した後、得られたスラリーを10分間攪拌し、脱水することにより行った。

【0129】

[乾燥工程]

その後、上記洗浄工程で得られたウエットケーキを150 で8時間乾燥させ、リチウム複合金属化合物洗浄乾燥粉3(以下、リチウム複合金属化合物3とする。)を得た。

【0130】

リチウム複合金属化合物3の評価

得られたリチウム複合金属化合物3の組成分析を行い、組成式(I)に対応させたところ、 $x = -0.01$ 、 $y = 0.20$ 、 $z = 0.05$ であった。

【0131】

リチウム複合金属化合物3の L_a/L_b 、サイクル維持率(%）、BET比表面積(単位： m^2/g)、及び水酸化リチウム量(単位：質量%)を表1に記載する。

【0132】

(実施例4)

リチウム複合金属化合物4の製造

[ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物製造工程]

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

【0133】

硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液を、ニッケル原子とコバルト原子の原子比が0.88:0.09となるように混合して、混合原料液を調製した。

【0134】

次に、反応槽内に、攪拌下、この混合原料溶液と7.2質量%の硫酸アルミニウム水溶液と、硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加し、窒素ガスを連続通気させた。硫酸アルミニウム水溶液はニッケル原子とコバルト原子とアルミニウム原子の原子比が0.88:0.09:0.03となるように流量を調整した。反応槽内の溶液のpHが12.1となるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物粒子を得て、水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、遠心分離機で脱水、単離し、350 で乾燥することにより、ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物3を得た。

【0135】

[酸化工程]

得られたニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物3を670 で3時間焼成することによりニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物2を得た。

【0136】

[混合工程]

以上のようにして得られたニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物2と水酸化リチウム粉末とを $Li/(Ni+Co+Al) = 1.10$ となるように秤量して混合した。

【0137】

[焼成工程]

その後、上記混合工程で得られた混合物を、酸素雰囲気下、720 で10時間焼成し、焼成物3を得た。

【0138】

[洗浄工程]

10

20

30

40

50

その後、得られた焼成物 3 を水で洗浄した。洗浄工程は、焼成物 3 を 4 0 0 0 g 分取し、攪拌した 9 3 3 3 g の純水に、洗浄液 1 L 当たり 2 1 4 g / 分の投入速度で加え、スラリー化し、得られたスラリーを 2 0 分間攪拌し、脱水することにより行った。

【 0 1 3 9 】

[乾燥工程]

その後、上記洗浄工程で得られたウエットケーキを 1 5 0 ° で 8 時間乾燥させ、リチウム複合金属化合物洗浄乾燥粉 4 (以下、リチウム複合金属化合物 4 とする。)を得た。

【 0 1 4 0 】

リチウム複合金属化合物 4 の評価

得られたリチウム複合金属化合物 4 の組成分析を行い、組成式 (I) に対応させたところ、 $x = 0 . 0 3$ 、 $y = 0 . 0 9$ 、 $z = 0 . 0 3$ 、であった。 10

【 0 1 4 1 】

リチウム複合金属化合物 4 の L_a / L_b 、サイクル維持率 (%)、B E T 比表面積 (単位 : m^2 / g)、及び水酸化リチウム量 (単位 : 質量 %) を表 1 に記載する。

【 0 1 4 2 】

(比較例 1)

リチウム複合金属化合物 5 の製造

[混合工程]

上記ニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物 1 と水酸化リチウム粉末とを $L_i / (N_i + C o + A l) = 1 . 1 0$ となるように秤量して混合した。 20

【 0 1 4 3 】

[焼成工程]

その後、上記混合工程で得られた混合物を、酸素雰囲気下、7 8 0 ° で 6 時間焼成し、焼成物 4 を得た。

【 0 1 4 4 】

[洗浄工程]

その後、得られた焼成物 4 を水で洗浄した。洗浄工程は、焼成物 4 を 4 0 0 0 g 分取し、攪拌した 9 3 3 3 g の純水に、洗浄液 1 L 当たり 2 1 4 g / 分の速度で加え、スラリー化し、得られたスラリーを 1 0 分間攪拌し、脱水することにより行った。

【 0 1 4 5 】

[乾燥工程]

その後、上記洗浄工程で得られたウエットケーキを 1 0 5 ° で 1 2 時間乾燥させ、リチウム複合金属化合物洗浄乾燥粉 5 を得た。

【 0 1 4 6 】

[再焼成工程]

その後、酸素雰囲気下、7 8 0 ° で 5 時間再焼成し、リチウム複合金属化合物再焼成粉 5 (以下、リチウム複合金属化合物 5 とする。)を得た。

【 0 1 4 7 】

リチウム複合金属化合物 5 の評価

得られたリチウム複合金属化合物 5 の組成分析を行い、組成式 (I) に対応させたところ、 $x = 0 . 0$ 、 $y = 0 . 1 5$ 、 $z = 0 . 0 5$ であった。 40

【 0 1 4 8 】

リチウム複合金属化合物 5 の L_a / L_b 、サイクル維持率 (%)、B E T 比表面積 (単位 : m^2 / g)、及び水酸化リチウム量 (単位 : 質量 %) を表 1 に記載する。

【 0 1 4 9 】

(比較例 2)

リチウム複合金属化合物 6 の製造

[洗浄工程]

上記にて、得られた焼成物 2 を水で洗浄した。洗浄工程は、焼成物 2 を 4 0 0 0 g 分取し、攪拌した 9 3 3 3 g の純水に、洗浄液 1 L 当たり 2 1 4 g / 分の速度で加え、スラリー 50

一化し、得られたスラリーを20分間攪拌し、脱水することにより行った。

【0150】

[乾燥工程]

その後、上記洗浄工程で得られたウェットケーキを105℃で12時間乾燥させた。

【0151】

[再焼成工程]

その後、酸素雰囲気化、780℃で5時間再焼成し、リチウム複合金属化合物再焼成粉6(以下、リチウム複合金属化合物6とする。)を得た。

【0152】

リチウム複合金属化合物6の評価

10

得られたリチウム複合金属化合物6の組成分析を行い、組成式(I)に対応させたところ、 $x = 0.0$ 、 $y = 0.20$ 、 $z = 0.05$ であった。

【0153】

リチウム複合金属化合物6の L_a/L_b 、サイクル維持率(%)、BET比表面積(単位： m^2/g)、及び水酸化リチウム量を表1に記載する。

【0154】

(比較例3)

リチウム複合金属化合物7の製造

[混合工程]

上記ニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物2と水酸化リチウム粉末とを $Li/(Ni + Co + Al) = 1.05$ となるように秤量して混合した。

20

【0155】

[焼成工程]

その後、上記混合工程で得られた混合物を、酸素雰囲気下、700℃で10時間焼成し、焼成物5を得た。

【0156】

[洗浄工程]

その後、得られた焼成物5を水で洗浄した。洗浄工程は、焼成物5を4000g分取し、攪拌した9333gの純水に、洗浄液1L当たり214g/分の投入速度で加え、スラリー化し、得られたスラリーを20分間攪拌し、脱水することにより行った。

30

【0157】

[乾燥工程]

その後、上記洗浄工程で得られたウェットケーキを150℃で8時間乾燥させ、リチウム複合金属化合物洗浄乾燥粉7を得た。

[再焼成工程]

その後、酸素雰囲気化、760℃で10時間再焼成し、リチウム複合金属化合物再焼成粉7(以下、リチウム複合金属化合物7とする。)を得た。

【0158】

リチウム複合金属化合物7の評価

40

得られたリチウム複合金属化合物7の組成分析を行い、組成式(I)に対応させたところ、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.09$ 、 $z = 0.03$ 、であった。

【0159】

リチウム複合金属化合物7の L_a/L_b 、サイクル維持率(%)、BET比表面積(単位： m^2/g)、及び水酸化リチウム量(単位：質量%)を表1に記載する。

【0160】

【表 1】

	仕様	組成	L_a (Å)	L_b (Å)	L_a/L_b	サイクル 維持率(%)	BET 比表面積 (m^2/g)	水酸化リチウム量 (質量%)
実施例 1	洗浄乾燥品	Ni:Co:Al=80:15:5	756	758	1.00	90.7	0.8	0.29
実施例 2	洗浄乾燥品	Ni:Co:Al=80:15:5	829	661	1.25	85.8	1.1	0.07
実施例 3	洗浄乾燥品	Ni:Co:Al=75:20:5	773	724	1.07	86.2	1.3	0.07
実施例 4	洗浄乾燥品	Ni:Co:Al=88:9:3	716	690	1.04	86.8	1.2	0.11
比較例 1	再焼成品	Ni:Co:Al=80:15:5	686	479	1.43	80.5	0.3	0.25
比較例 2	再焼成品	Ni:Co:Al=75:20:5	705	514	1.37	81.8	0.2	0.20
比較例 3	再焼成品	Ni:Co:Al=88:9:3	708	523	1.35	80.7	0.4	0.37

10

20

30

40

50

【0161】

上記表 1 に記載のとおり、実施例 1 ~ 4 のリチウム複合金属化合物は高電圧におけるサイクル維持率がいずれも 85% 以上と高かった。これに対し、 L_a/L_b が 1.3 を超え

、異方性が高い結晶構造と思われる比較例 1 及び 2 は、高電圧におけるサイクル維持率が低かった。

【0162】

(実施例 5)

リチウム複合金属化合物 8 の製造

[混合工程]

上記ニッケルコバルトアルミニウム複合水酸化物 2 と水酸化リチウム粉末とを $Li / (Ni + Co + Al) = 1.07$ となるように秤量して混合した。

【0163】

[焼成工程]

その後、上記混合工程で得られた混合物を、酸素雰囲気下、780 で 6 時間焼成し、リチウム複合金属化合物本焼成粉 8 (以下、リチウム複合金属化合物 8 とする。)を得た。

10

【0164】

リチウム複合金属化合物 8 の評価

得られたリチウム複合金属化合物 8 の組成分析を行い、組成式 (I) に対応させたところ、 $x = 0.07$ 、 $y = 0.20$ 、 $z = 0.05$ であった。

【0165】

リチウム複合金属化合物 8 の L_a 、 L_b 、 L_a / L_b を表 2 に記載する。

【0166】

(実施例 6)

リチウム複合金属化合物 9 の製造

[洗浄工程]

上記リチウム複合金属化合物 8 を水で洗浄した。洗浄工程は、リチウム複合金属化合物 8 を 6970 g 分取し、攪拌した 16263 g の純水に、洗浄液 1 L 当たり 171 g / 分の投入速度で加え、スラリー化し、得られたスラリーを 10 分間攪拌し、脱水することにより行った。

【0167】

[乾燥工程]

その後、上記洗浄工程で得られたウエットケーキを 105 で 12 時間乾燥させ、リチウム複合金属化合物洗浄乾燥粉 9 (以下、リチウム複合金属化合物 9 とする。)を得た。

30

【0168】

リチウム複合金属化合物 9 の評価

得られたリチウム複合金属化合物 9 の組成分析を行い、組成式 (I) に対応させたところ、 $x = -0.01$ 、 $y = 0.20$ 、 $z = 0.05$ であった。

【0169】

リチウム複合金属化合物 9 の L_a 、 L_b 、 L_a / L_b を表 2 に記載する。

【0170】

(比較例 4)

リチウム複合金属化合物 10 の製造

[再焼成工程]

上記リチウム複合金属化合物 9 を酸素雰囲気下、780 で 5 時間再焼成し、リチウム複合金属化合物再焼成粉 10 (以下、リチウム複合金属化合物 10 とする。)を得た。

40

【0171】

リチウム複合金属化合物 10 の評価

得られたリチウム複合金属化合物 10 の組成分析を行い、組成式 (I) に対応させたところ、 $x = -0.01$ 、 $y = 0.20$ 、 $z = 0.05$ 、であった。

【0172】

【表 2】

	仕様	L_a (Å)	L_b (Å)	L_a/L_b
実施例 5	本焼成品	741	634	1.17
実施例 6	洗浄乾燥品	770	738	1.04
比較例 4	再焼成品	719	506	1.42

【0173】

上記表 2 に記載の結果の通り、本焼成を行った後、洗浄乾燥工程を実施した実施例 6 は、洗浄乾燥工程を実施しない実施例 5 に比べて L_a / L_b が小さく、等方性が高い結晶構造を形成することができた。

また、洗浄乾燥後に、さらに再焼成を実施した比較例 4 は L_a / L_b が大きく、異方性が高い結晶構造が形成されることがわかった。

【符号の説明】

【0174】

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

【図 1】

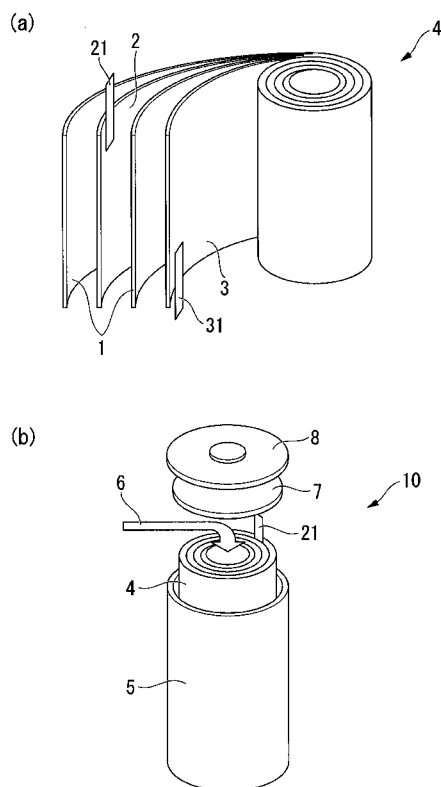


図 1

フロントページの続き

(72)発明者 影浦 淳一

愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学株式会社内

(72)発明者 松本 佳世

福井県福井市白方町 4 5 字砂浜割 5 番 1 0 株式会社田中化学研究所内

F ターム(参考) 4G048 AA03 AA04 AB02 AC06 AD03 AD06 AE05

5H050 AA07 BA16 BA17 CA08 CB01 CB02 CB03 CB05 CB07 CB08

CB09 CB11 CB12 DA02 FA17 FA19 HA01 HA02 HA07 HA13