

(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2005-19063

(P2005-19063A)

(43) 公開日 平成17年1月20日(2005.1.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02 C	4 G O 4 8
CO 1 G 51/00	CO 1 G 51/00 A	5 H O 2 9
CO 1 G 53/00	CO 1 G 53/00 A	5 H O 5 0
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 34 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-179397 (P2003-179397)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成15年6月24日 (2003.6.24)	(74) 代理人	100090538 弁理士 西山 恵三
		(74) 代理人	100096965 弁理士 内尾 裕一
		(72) 発明者	萩原 一成 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 伸幸 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用の電極材料、電極構造体及びリチウム二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高温保存特性が良好で高サイクル特性を有する正極活物質、即ちリチウム二次電池用の電極材料、この電極材料を使用した電極構造体及びリチウム二次電池の提供。

【解決手段】 中心部とその表面を覆う表面部を有する粒子からなり、前記粒子の中心からその最表面までの距離の80～99%を前記中心部が占め前記距離の20～1%を前記表面部が占め、前記中心部及び表面部それぞれが $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する $\text{LiM}_{1-a}\text{D}_a\text{O}_2$ 及び $\text{LiM}_{1-b}\text{E}_b\text{O}_2$ (Mは、CoまたはNiであり、Dは前記MであるCoまたはNiの一部を置換した遷移金属元素またはAlであり、Eは前記MであるCoまたはNiの一部を置換した金属元素であり、 $M \neq E$ である)であり、中心部の元素Eの含有量は原子比で $E / (M + D + E) < 0.05$ を満足し、表面部の元素Dの含有量は原子比で $D / (M + D + E) < 0.05$ を満足する、リチウム二次電池用の電極材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中心部とその表面を覆う表面部を有し平均粒径が $0.1 \sim 10.0 \mu\text{m}$ である粒子からなり、前記粒子の中心からその最表面までの距離の $80 \sim 99\%$ を前記中心部が占め、前記距離の $20 \sim 1\%$ を前記表面部が占め、前記中心部が $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する $\text{LiM}_{1-a}\text{D}_a\text{O}_2$ (Mは、CoまたはNiであり、Dは、前記MであるCoまたはNiの一部を置換した遷移金属元素またはAlであり、 $M \neq D$ である) からなり、前記表面部が $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する $\text{LiM}_{1-b}\text{E}_b\text{O}_2$ (Mは、CoまたはNiであり、Eは、前記MであるCoまたはNiの一部を置換した金属元素であり、 $M \neq E$ である) からなり、前記中心部における元素Eの含有量は原子比で $E / (M + D + E) < 0.05$ を満足し且つ前記表面部における元素Dの含有量は原子比で $D / (M + D + E) < 0.05$ を満足し、前記中心部の置換元素Dの種類及びaと前記表面部の置換元素Eの種類およびbが互いに異なることを特徴とするリチウム二次電池用の電極材料。

【請求項 2】

前記表面部の厚さが $0.01 \mu\text{m}$ 以上である請求項 1 に記載の電極材料。

【請求項 3】

前記中心部における元素Eの含有量は原子比で $E / (M + D + E) < 0.01$ を満足し、前記表面部における元素Dの含有量は原子比で $D / (M + D + E) < 0.01$ を満足する請求項 1 または 2 に記載の電極材料。

【請求項 4】

前記中心部の $\text{LiM}_{1-a}\text{D}_a\text{O}_2$ および前記表面部の $\text{LiM}_{1-b}\text{E}_b\text{O}_2$ のMがCoであって、前記中心部の置換元素Dは、Al, Ti, Ni, 及びMnからなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む元素であり、前記aは $0.01 < a < 0.25$ の範囲であり、且つ前記表面部の置換元素Eは、2族及び13族に属する元素からなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む元素であり、前記bは $0.01 < b < 0.25$ の範囲である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の電極材料。

【請求項 5】

前記中心部の $\text{LiM}_{1-a}\text{D}_a\text{O}_2$ 及び前記表面部の $\text{LiM}_{1-b}\text{E}_b\text{O}_2$ のMがCoであって、前記中心部の置換元素Dは、Al, Mn, Ti, 及びNiからなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む元素であり、前記aは $0.01 < a < 0.25$ の範囲であり、且つ前記表面部の置換元素Eは、Al又は/及びMgを含む元素であり、前記bは $0.01 < b < 0.25$ の範囲である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の電極材料。

【請求項 6】

前記中心部の $\text{LiM}_{1-a}\text{D}_a\text{O}_2$ 及び前記表面部の $\text{LiM}_{1-b}\text{E}_b\text{O}_2$ のMがNiであって、前記中心部の置換元素Dは、Ti, Co, 及びMnからなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む元素であり、前記aは $0.01 < a < 0.25$ の範囲であり、且つ前記表面部の置換元素Eは、4族, 5族, 及び14族に属する元素からなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む元素であり、前記bは $0.01 < b < 0.25$ の範囲である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の電極材料。

【請求項 7】

前記中心部の $\text{LiM}_{1-a}\text{D}_a\text{O}_2$ 及び前記表面部の $\text{LiM}_{1-b}\text{E}_b\text{O}_2$ のMがNiであって、前記中心部の置換元素Dは、Ti, Co, 及びMnからなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む元素であり、前記aは $0.01 < a < 0.25$ の範囲であり、且つ前記表面部の置換元素Eは、V又は/及びSiを含む元素であり、前記bは $0.01 < b < 0.25$ の範囲である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の電極材料。

【請求項 8】

リチウム二次電池用の電極材料を有する電極構造体であって、前記電極材料として、中心部とその表面を覆う表面部を有し平均粒径が $0.1 \sim 10.0 \mu\text{m}$ である粒子からなり、前記粒子の中心からその最表面までの距離の $80 \sim 99\%$ を前記中心部が占め、前記距離の $20 \sim 1\%$ を前記表面部が占め、前記中心部が $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する LiM_1

— $a D_a O_2$ (Mは、CoまたはNiであり、Dは、前記MであるCoまたはNiの一部を置換した遷移金属元素またはAlであり、 $M \neq D$ である) からなり、前記表面部が $\alpha - NaFeO_2$ 構造を有する $LiM_1 - b E_b O_2$ (Mは、CoまたはNiであり、Eは、前記MであるCoまたはNiの一部を置換した金属元素であり、 $M \neq E$ である) からなり、前記中心部における元素Eの含有量は原子比で $E / (M + D + E) < 0.05$ を満足し且つ前記表面部における元素Dの含有量は原子比で $D / (M + D + E) < 0.05$ を満足し、前記中心部の置換元素Dの種類及びaと前記表面部の置換元素Eの種類およびbが互いに異なる、電極材料を使用することを特徴とする電極構造体。

【請求項9】

前記表面部の厚さが $0.01 \mu m$ 以上である請求項8に記載の電極構造体。

10

【請求項10】

前記中心部における元素Eの含有量は原子比で $E / (M + D + E) < 0.01$ を満足し、前記表面部における元素Dの含有量は原子比で $D / (M + D + E) < 0.01$ を満足する請求項8または9に記載の電極構造体。

【請求項11】

前記中心部の $LiM_1 - a D_a O_2$ および前記表面部の $LiM_1 - b E_b O_2$ のMがCoであって、前記中心部の置換元素Dは、Al, Ti, Ni, 及びMnからなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む元素であり、前記aは $0.01 < a < 0.25$ の範囲であり、且つ前記表面部の置換元素Eは、2族及び13族に属する元素からなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む元素であり、前記bは $0.01 < b < 0.25$ の範囲である請求

20

【請求項12】

前記中心部の $LiM_1 - a D_a O_2$ 及び前記表面部の $LiM_1 - b E_b O_2$ のMがCoであって、前記中心部の置換元素Dは、Al, Mn, Ti, 及びNiからなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む元素であり、前記aは $0.01 < a < 0.25$ の範囲であり、且つ前記表面部の置換元素Eは、Al又は／及びMgを含む元素であり、前記bは $0.01 < b < 0.25$ の範囲である請求項8乃至10のいずれかに記載の電極構造体。

【請求項13】

前記中心部の $LiM_1 - a D_a O_2$ 及び前記表面部の $LiM_1 - b E_b O_2$ のMがNiであって、前記中心部の置換元素Dは、Ti, Co, 及びMnからなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む元素であり、前記aは $0.01 < a < 0.25$ の範囲であり、且つ前記表面部の置換元素Eは、4族, 5族, 及び14族に属する元素からなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む元素であり、前記bは $0.01 < b < 0.25$ の範囲である請求

30

【請求項14】

前記中心部の $LiM_1 - a D_a O_2$ 及び前記表面部の $LiM_1 - b E_b O_2$ のMがNiであって、前記中心部の置換元素Dは、Ti, Co, 及びMnからなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む元素であり、前記aは $0.01 < a < 0.25$ の範囲であり、且つ前記表面部の置換元素Eは、V又は／及びSiを含む元素であり、前記bは $0.01 < b < 0.25$ の範囲である請求項8乃至10のいずれかに記載の電極構造体。

40

【請求項15】

少なくとも正極、負極及び電解質を有するリチウム二次電池であって、前記正極として、請求項8乃至14のいずれかに記載の電極構造体を使用することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項16】

リチウム二次電池の正極活物質材料として使用する、中心部と該中心部の表面を覆う表面部とからなる構成を有する正極活物質粒子について、前記中心部を $\alpha - NaFeO_2$ 構造を有する $LiM_1 - a D_a O_2$ (Mは、CoまたはNiであり、Dは、前記MであるCoまたはNiの一部を置換した遷移金属元素またはAlであり、 $M \neq D$ である) で構成し、前記中心部の外表面から前記粒子の最表面の間を前記表面部で占めるものとし、前記表面

50

部を $\alpha - \text{NaFeO}_2$ 構造を有する $\text{LiM}_{1-b}\text{E}_b\text{O}_2$ (Mは、CoまたはNiであり、Eは、前記MであるCoまたはNiの一部を置換した金属元素であり、 $M \neq E$ である) で構成し、前記中心部の置換元素Dの種類及びaと、前記表面部の置換元素Eの種類及びbが異なる正極活物質粒子を仮想的に表わせる特定の原子集合体モデルを作製し、電子の運動が従うシュレディンガーの波動方程式を解く手法である密度汎関数法を用いて、前記表面部の前記M原子と前記O原子の結合力を評価することにより前記D元素および前記E元素の添加可能性を予測し、その予測に基づいて正極活物質材料の適否を判定することを特徴とする正極活物質材料の適否判定方法。

【請求項17】

前記中心部の $\text{LiM}_{1-a}\text{D}_a\text{O}_2$ 及び前記表面部の $\text{LiM}_{1-b}\text{E}_b\text{O}_2$ のMがCoであって、前記中心部の置換元素Dは、Al, Ti, Ni, 及びMnからなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む元素であり、且つ前記表面部の置換元素Eは、2族及び13族に属する元素からなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む元素である請求項16に記載の正極活物質材料の適否判定方法。 10

【請求項18】

前記中心部の $\text{LiM}_{1-a}\text{D}_a\text{O}_2$ 及び前記表面部の $\text{LiM}_{1-b}\text{E}_b\text{O}_2$ のMがCoであって、前記中心部の置換元素Dは、Al, Mn, Ti, 及びNiからなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む元素であり、且つ前記表面部の置換元素Eは、Al又は/及びMgを含む元素である請求項16に記載の正極活物質材料の適否判定方法。

【請求項19】

前記中心部の $\text{LiM}_{1-a}\text{D}_a\text{O}_2$ 及び前記表面部 $\text{LiM}_{1-b}\text{E}_b\text{O}_2$ のMがNiであって、前記中心部の置換元素Dは、Ti, Co, 及びMnからなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む元素であり、且つ前記表面部の置換元素Eは、4族, 5族, 及び14族に属する元素からなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む元素である請求項16に記載の正極活物質材料の適否判定方法。 20

【請求項20】

前記中心部の $\text{LiM}_{1-a}\text{D}_a\text{O}_2$ 及び前記表面部の $\text{LiM}_{1-b}\text{E}_b\text{O}_2$ のMがNiであって、前記中心部の置換元素Dは、Ti, Co, 及びMnからなる群から選ばれる少なくとも1種類を含む元素、且つ前記表面部の置換元素Eは、V又は/及びSiを含む元素である請求項16に記載の正極活物質材料の適否判定方法。 30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池用の電極材料、前記電極材料を用いた電極構造体、及び前記電極構造体を用いたリチウム二次電池に関する。尚、本明細書における元素の属に関する表記はIUPAC Periodic Tableに準じている。

【0002】

【従来の技術】

最近、大気中に含まれる CO_2 ガス量が増加しつつあり、それがもたらす温室効果により地球の温暖化が懸念され、 CO_2 ガスの排出量を減らす対策が世界的規模で検討されている。例えば、化石燃料を燃焼させて得られる熱エネルギーを電気エネルギーに変換する火力発電所では、多量の CO_2 ガスが排出されるため、新たに火力発電所を建設することが難しくなっている。こうしたことから、増大する電力需要に対応するために、電力の有効利用法として、余剰電力である夜間電力を一般家庭に設置した二次電池に蓄えて、これを電力消費量が多い昼間に使用して負荷を平準化する、所謂ロードレベリングが提案されている。これとは別に、化石燃料で走る自動車は、 CO_2 ガスの他、 NO_x 、 SO_x 、炭化水素などを排出するので、大気汚染物質の他の発生源として問題視されている。大気汚染物質の発生源を少なくする観点から、二次電池に蓄えられた電気でモーターを駆動させて走る電気自動車は、大気汚染物質を排出しないので、注目され、早期実用化に向けて研究開発が盛んに行われている。こうしたロードレベリング用途や電気自動車に用いる二 40 50

次電池については、高エネルギー密度にして長寿命であり、且つ低コストであることが要求される。

さらに、ブック型パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ、ビデオカメラ及び携帯電話等のポータブル機器の電源に使用する二次電池については、小型にして軽量で且つより高性能な二次電池の早期提供が切望されている。

【0003】

上述した要求に対応する高性能な二次電池が各種提案され、実用化されているものもある。そうした実用に付されているリチウム二次電池の代表的な構成は、負極を構成する負極材料（負極活物質）に炭素材料を用い、正極を構成する正極材料（正極活物質）にリチウムコバルト複合酸化物（ LiCoO_2 ）を用い、電解質にエチレンカーボネイト系の電解質を用いるものである。前記正極材料として用いられているリチウムコバルト複合酸化物（ LiCoO_2 ）は、少ない資源のコバルトを原料に使用することから高価であるという欠点を有しているが、現存の正極材料（正極活物質）の中では最も実用価値の高いものとされている。この主たる理由は、他にこれに替わる有効なものが未だ提供されていないことにある。即ち、例えば、高容量及び高エネルギー密度化が期待されるリチウムニッケル複合酸化物（ LiNiO_2 ）や原料が資源的に豊富であり比較的安価であるリチウムマンガン複合酸化物（ LiMn_2O_4 ）は、合成が難しくまた充放電を繰り返すことで容量が低下するといった問題があるのに対し、リチウムコバルト複合酸化物（ LiCoO_2 ）は、合成が容易でありまた充放電を繰り返しても容量低下は比較的少ない。また、前記リチウムニッケル複合酸化物（ LiNiO_2 ）の欠点を改善するために開発されたリチウムニッケルコバルト複合酸化物（ $\text{LiNi}_{1-x}\text{CoO}_2$ ）は、充放電を繰り返した後の容量の維持という特性が未だ十分ではなく、リチウムコバルト複合酸化物（ LiCoO_2 ）に優るものではない。

【0004】

ところで、リチウム二次電池の正極に使用する正極材料（正極活物質）については、複数の異種元素からなる結晶系のリチウム遷移金属複合酸化物が多数提案されている。例えば特開平3-219571号公報には、 LiMn_2O_4 のMnの一部をCo, Cr, またはFeで置換した正極活物質材料が開示されている。また、特開平4-188571号公報には、 LiCoO_2 のCoの一部をTi, V, Cr, Mo, Ni, またはFeで置換した正極活物質材料が開示されている。これらの技術は、 LiMn_2O_4 または LiCoO_2 の構成元素の一部を異種元素で置換してその正極活物質としての特性の改善を目指したものであるが、これらの正極活物質材料は、充放電を繰り返した後の容量維持に係る特性については十分とは云えないものである。

【0005】

この他、特開平8-222219号公報には、正極活物質であるリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面を TiB_2 , TiC , TiN , TiSi_2 , Fe_3O_4 , IrO_2 , またはAuで被覆した正極活物質が開示されている。また、特開平8-250120号公報には、正極活物質であるリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面を TiSe_2 , TiTe_2 , TiS_2 , または MoS_2 で被覆した正極活物質が開示されている。これらは、主たる正極活物質粒子表面を所定の物質で被覆することにより該正極活物質粒子表面の特性の改善を目指したものである。しかし、このように表面を被覆した構成の正極活物質であっても、充放電を繰り返した後の容量維持に係る特性については十分とは云えないものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

リチウム遷移金属複合酸化物である $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する LiMO_2 （Mは、CoまたはNi）は、リチウム二次電池の正極活物質として有用であるとして評価されているが、充放電に伴う容量劣化が起き易く、特に60℃といった高温状態での充放電を繰り返す場合、その容量劣化はより大きくなるという重大な問題点があることから実用に価しないものとされている。

本発明は、この問題点を解決し、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する LiMO_2 の持つ優れた特性を生かし、充放電に伴う容量劣化が抑制されて優れた特性を発揮する正極活物質、即ちリチウム二次電池用の正極材料を提供することを目的とする。また本発明は、この正極材料を使用した電極構造体及びリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する LiMO_2 に係る上記問題点を解決すべく、実験を介して鋭意研究を重ねた。その結果、正極活物質としての $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する LiMO_2 (Mは、CoまたはNiである) 中のLiが抜けた状態のとき、該リチウム-遷移金属複合酸化物の粒子表面における遷移金属M-酸素の結合が弱まることを見出した。更に、前記リチウム-遷移金属複合酸化物(正極活物質)の粒子を中心部とし、その表面を覆う他のリチウム-遷移金属複合酸化物からなる表面部を形成し、前記中心部の遷移金属元素の一部を他の遷移金属元素またはAlで置換し、前記表面部の遷移金属元素の一部を特定元素で置換することによって、前記正極活物質の粒子表面での遷移金属-酸素の結合を強めることができることを見出した。

【0008】

即ち、中心部とその表面を覆う表面部とからなる平均粒径が $0.1 \sim 10.0 \mu\text{m}$ である正極活物質粒子であって、前記粒子の中心からその最表面までの距離の $80 \sim 99\%$ を前記中心部が占め前記距離の $20 \sim 1\%$ を前記表面部が占め、前記中心部が $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する $\text{LiM}_1\text{-aD}_a\text{O}_2$ (Mは、CoまたはNiであり、Dは、前記MであるCoまたはNiの一部を置換した遷移金属元素またはAlであり、 $M \neq D$ である) であり、前記表面部が $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する $\text{LiM}_1\text{-bE}_b\text{O}_2$ (Mは、CoまたはNiであり、Eは、前記MであるCoまたはNiの一部を置換した金属元素であり、 $M \neq E$ である) であり、前記中心部における元素Eの含有量は原子比で $E / (M + D + E) < 0.05$ を満足し、前記表面部における元素Dの含有量は原子比で $D / (M + D + E) < 0.05$ を満足する正極活物質粒子は、このように前記中心部の置換元素Dの種類及びaと前記表面部の置換元素Eの種類およびbが互いに異なることから、正極活物質粒子の表面における遷移金属-酸素の結合が強く、高温保存特性が良好で高サイクル特性を有するものであることを見出した。

【0009】

本発明は、以上見出した事実に基づくものである。即ち、本発明は、中心部とその表面を覆う表面部とからなる平均粒径が $0.1 \sim 10.0 \mu\text{m}$ である正極活物質粒子であって、前記粒子の中心からその最表面までの距離の $80 \sim 99\%$ を前記中心部が占め前記距離の $20 \sim 1\%$ を前記表面部が占め、前記中心部が $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する $\text{LiM}_1\text{-aD}_a\text{O}_2$ (Mは、CoまたはNiであり、Dは、前記MであるCoまたはNiの一部を置換した遷移金属元素またはAlであり、 $M \neq D$ である) であり、前記表面部が $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する $\text{LiM}_1\text{-bE}_b\text{O}_2$ (Mは、CoまたはNiであり、Eは、前記MであるCoまたはNiの一部を置換した金属元素であり、 $M \neq E$ である) であり、前記中心部における元素Eの含有量は原子比で $E / (M + D + E) < 0.05$ を満足し、前記表面部における元素Dの含有量は原子比で $D / (M + D + E) < 0.05$ を満足する正極活物質粒子からなる、リチウム二次電池用の電極材料、電極材料を使用した電極構造体、及び電極構造体を使用したリチウム二次電池を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する LiMO_2 (Mは、CoまたはNiである) 正極活物質材料において、リチウムイオン脱離時すなわち充電状態において、該正極活物質材料の粒子表面におけるM-Oの結合力が極端に減少することを見出した。このため、結晶構造が不安定となり充放電を繰り返す際、電気化学的に不活性となる構造変化を引き起こすと考えられる。また、前記粒子表面の不安定性のため水分との反応により表面の酸素が分解、遷移金属の溶解等が生じていると考えられる。さら

10

20

30

40

50

に、この表面の不安定性のため、有機溶媒、電解質の分解を引き起こしていると考えられる。

【0011】

本発明は、すくなくとも負極、セパレーター、充放電によってリチウムイオンの吸蔵－脱離可能な正極活物質からなる正極、及びイオンの伝導体である電解質からなるリチウム二次電池において、前記正極の正極活物質として、主構成物質の粒子表面が、図1に示すような構造をとることにより表面における遷移金属元素M－酸素の結合を強くし、結晶構造を安定化させ、表面を安定化させたリチウム－遷移金属複合酸化物の正極活物質を用いることを特徴とする。

【0012】

〔表面の結合力の算出方法〕

結合力の導出は、図2のフローチャートに示す方法により行った。以下この方法について詳しく説明する。計算方法は文献H. Adachi et al., Phys. Soc. Jpn., 875, 45 (1978)にある密度汎関数法を用いた。

【0013】

ステップ1：

〔モデル〕

先ず、使用した原子集合体モデルについて説明する。使用した原子集合体モデルを図3に示す。図3は、Li脱離状態のLiCoO₂またはLiNiO₂の結晶の一部を切り出したものである。図3において、△及び▲は酸素原子を示し、○及び□はM原子を示し、中心の◎は中心部の置換原子を示し、外側の●は表面部の置換原子を示す。表面のM－Oの結合は、▲の酸素原子と□のM元素間について調べた。

【0014】

〔モデルの妥当性〕

図3のモデルは、2つの酸素層に1つのM層がはさまれたクラスターモデルであるが、該クラスターの上下にα-NaFeO₂型LiMO₂は、Li層が存在するがLi脱離時を仮定しているためLiは存在しないモデルを用いている。従って、本来は〔O－M－O〕、空間、〔O－M－O〕、空間、…となる。このとき、各〔O－M－O〕は、お互いに空間により隔たっているため空間を越えて及ぼす結合に関する相互作用は〔O－M－O〕内のM－Oの結合に比べて十分に小さいため、O－M－Oが1つ形成したクラスターで十分に原子間の状態を表わすことが可能である。またM層において、内部を中心部、外側を表面部として扱ったことに関して内側も外側も上下に関して、酸素層一つしか存在しないため、どちらも表面を表現している可能性も考えられるが、Li脱離状態ではLiが存在しない空間が現実的にも起こるため、一つのM層の内部を中心部、外部を表面部と扱うことは妥当である。また、現実的には中心部の元素が一つではなく、複数個存在しより広がったクラスターを用いるべきであるが、表面のM－Oの結合の変化を調べるためには、中心部の元素は一つであっても、中心部の元素が表面へ影響を与えるため、図3のモデルは妥当と考えられる。

【0015】

〔計算方法〕

次に計算手順について詳細な説明を行う。

（計算式の単位系）

計算式の単位系は原子単位系で記述する。すなわち、以下の（数1）～（数5）の式のものを1とする。

【数1】

長さの単位：ボーア半径

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.529177 \times 10^{-10} \quad [\text{m}]$$

10

20

30

40

50

【数 2】

電荷の単位：陽子の電荷

$$e = 1.602177 \times 10^{-19} \quad [\text{C}]$$

【数 3】

エネルギーの単位：単位距離離れた 2 つの単位電荷の間に働く静電エネルギー

$$E_h = \frac{e^2}{a_0} = 27.211605 \quad [\text{eV}] \quad 10$$

【数 4】

質量の単位：電子の質量

$$m = 9.10939 \times 10^{-31} \quad [\text{kg}]$$

【数 5】

時間の単位：

20

$$t_0 = \frac{h}{2\pi E_h} = 2.418885 \times 10^{-17} \quad [\text{s}]$$

ここで、 h はプランク定数 ($6.626075 \times 10^{-34} \quad [\text{J} \cdot \text{s}]$)、ボーア半径はボーアの水素原子模型で用いられる量である。

【0016】

ステップ 2：

〔原子軌道の計算〕

モデル内で用いる原子の初期の電子密度を与えるために、孤立原子 v の位置 (外 1) における i 番目の電子に関する軌道 (原子軌道 (外 2)) とその固有エネルギー ε_i を求める。そのために以下の (数 6) 式のハミルトニアン (外 3) と (数 7) の式の波動方程式を用いた。

【外 1】

$$\vec{r}_v$$

【外 2】

$$a_i(\vec{r}_v)$$

40

【外 3】

$$h(\vec{r}_v)$$

【数 6】

ハミルトニアン：

$$h(\vec{r}_v) = -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_v}^2 - \frac{Z_v}{|\vec{r}_v - \vec{R}_v|} + \int \frac{D(\vec{r}')}{|\vec{r}_v - \vec{r}'|} dV' - 3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} D(\vec{r}_v) \right\}^{\frac{1}{3}}$$

【数 7】

波動方程式：

$$h(\vec{r}_v) \cdot a_i(\vec{r}_v) = \varepsilon_i \cdot a_i(\vec{r}_v)$$

10

ここで、（数 8）で添え字は、微分を行う座標系を表わしている。 Z_v は原子核の電荷、（外 4）は原子核の位置である。

【数 8】

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

【外 4】

20

$$\vec{R}_v$$

（外 5）は、位置（外 6）における電子密度、積分内の $dV = dx dy dz$ 、 $\alpha = 0.7$ である。（数 6）の式の左辺第一項は、電子の運動エネルギー、第二項は原子核から受けるポテンシャル、第三項は電子系のポテンシャル、第四項は、交換ポテンシャルで補正項である。

【外 5】

$$D(\vec{r})$$

30

【外 6】

$$\vec{r}$$

【0 0 1 7】

ステップ 3：

〔初期の電子密度をモデルに与える〕

初期の電子密度（外 7）は原子軌道（外 8）の自乗の和とし、（数 9）の式のように与える。 40

【外 7】

$$D_{in}(\vec{r})$$

【外 8】

$$a_i(\vec{r})$$

【数 9】

$$D_{in}(\vec{r}) = \sum_i \left\{ a_i(\vec{r}) \right\}^2$$

ここで、添え字 i は全電子に対するものである。

10

【0018】

ステップ 4:

〔分子軌道の計算〕

ここで、LCAO法 (linear combination of atomic orbitals) を用いた。分子軌道を前述の各原子軌道の線形結合で表わす方法であり、すなわち、1 番目の電子の位置 (外 9) における分子軌道を (数 10) の式のように、

【外 9】

$$\vec{r}$$

20

【数 10】

$$\phi_l(\vec{r}) = \sum_i C_{il} \cdot a_i(\vec{r})$$

と表わす。ここで、 C_{il} は定数である。 C_{il} の値 ($0 \leq C_{il} \leq 1$) により、どの原子軌道が大きく分子軌道に関与しているか調べることが出来る。この関係を用いて分子軌道 (外 10) とその固有エネルギー ε_l を求める。

【外 10】

$$\phi_l(\vec{r})$$

30

そのために以下の (数 11) の式のハミルトニアン (外 11) と (数 12) の式の波動方程式を用いた。

【外 11】

$$h(\vec{r})$$

40

【数 11】

$$h(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \sum_v \frac{Z_v}{|\vec{r} - \vec{R}_v|} + \int \frac{D_{in}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' - 3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} D_{in}(\vec{r}) \right\}^{\frac{1}{3}}$$

【数 12】

$$h(\vec{r}) \cdot \phi_l(\vec{r}) = \varepsilon_l \cdot \phi_l(\vec{r})$$

ここで（数 1 1）の式の左辺第一項は、電子の運動エネルギー、第二項は系全ての原子核から受けるポテンシャル、第三項は電子系のポテンシャル、第四項は、交換ポテンシャルで補正項である。

【0 0 1 9】

ステップ 5：

〔永年方程式〕

10

上記波動方程式（数 1 2）の式を解くことと、永年方程式を解くことは同値のため、実際には成分表示の（数 1 3）の式または行列表示の（数 1 6）の式の行列式を解く。具体的な成分表示は（数 1 3）の式で表わされる。

【数 1 3】

成分表示：

$$\sum_i \sum_j (H_{ij} - \varepsilon_l \cdot S_{ij}) \cdot C_{ji} = 0$$

20

ここで、 H_{ij} は（数 1 4）の式、 S_{ij} は（数 1 5）の式で表わされる。

【数 1 4】

$$H_{ij} = \int a_i^*(\vec{r}) \cdot h(\vec{r}) \cdot a_j(\vec{r}) dV$$

【数 1 5】

$$S_{ij} = \int a_i^*(\vec{r}) \cdot a_j(\vec{r}) dV$$

30

また、（数 1 3）の式の成分表示を整理し、行列表記したものが（数 1 6）の式で表わされる。

【数 1 6】

行列表示：

$$(\hat{H} - \hat{\varepsilon} \cdot \hat{S}) \cdot \hat{C} = \hat{0}$$

40

記号の上の $\wedge$ は、それが行列であることを表わす。

上記、永年方程式を解くことで、分子軌道（外 1 2）とその固有エネルギー ε_l を求める。

【外 1 2】

$$\phi_l(\vec{r})$$

【0 0 2 0】

ステップ 6：

〔計算前後の電子密度の比較〕

50

分子軌道（外 1 3）の自乗の和より、計算後の電子密度（外 1 4）が求まり、（数 1 7）の式で表わされる。

【外 1 3】

$$\phi_l(\vec{r})$$

【外 1 4】

$$D_{out}(\vec{r})$$

10

【数 1 7】

$$D_{out}(\vec{r}) = \sum_l \left\{ \phi_l(\vec{r}) \right\}^2$$

次に計算前後の電子密度の差 Z を（数 1 8）の式から求める。

【数 1 8】

$$Z = D_{out}(\vec{r}) - D_{in}(\vec{r})$$

20

【0 0 2 1】

ステップ 7：

電子密度の差 $Z \neq 0$ のとき、計算後の電子密度を再度初めに入力した電子密度、すなわち、（数 1 9）としてステップ 3 へ戻る。

【数 1 9】

$$D_{in}(\vec{r}) = D_{out}(\vec{r})$$

【0 0 2 2】

30

ステップ 8：

$M = 0$ のとき、最終的な電子密度（数 2 0）として求め、そのときの分子軌道（外 1 5）とその固有エネルギー ε_l を得る。

【数 2 0】

$$D_{end}(\vec{r}) = D_{out}(\vec{r})$$

【外 1 5】

40

$$\phi_l(\vec{r})$$

【0 0 2 3】

ステップ 9：

〔結合力の計算〕

特定の原子 A と原子 B 間の結合力の強さを計算する。ここでの結合力は、共有結合性の強さを表わす。

計算方法は、マリケンの方法（文献：Mulliken, R. S., J. Chem. Phys., 23, 1833-1846 (1955)）であり、計算式は以下の（数 2 1）の式

50

を用いる。

【数 2 1】

原子 A, B 間の結合力：

$$Q_{AB} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} (f_i \cdot C_{il} \cdot C_{jl} \cdot S_{ij})$$

ここで、 f_i は分子軌道 l を占有する電子の占有数である。また、 i, j についての和は A 原子、B 原子に属するもののみにについて行うことを意味する。この Q_{AB} の大きさにより、結合力の強さを評価する。

10

【0024】

〔表面の結合力の計算結果〕

図 4 は、上記表面の結合力の算出方法にて計算した、 $LiMO_2$ の Li の有無による表面における $M-O$ の結合力の変化率（結合力の変化率 [%] = 表面の結合力 / $LiMO_2$ 時の表面の結合力 $\times 100$ ）を表している。 $M = Co$ 及び Ni とともに Li の抜けた状態で結合力が弱くなることが明らかになった。これが $\alpha-NaFeO_2$ 構造を有する $LiMO_2$ を正極に用いたリチウム二次電池の充放電を繰り返したときに構造の不安定性、 $60^\circ C$ 以上の高温下における保存時の金属イオンの溶出等の要因の 1 つと考えられる。

【0025】

図 5 は、 $M = Co$ のとき、内部の Co の原子を Al, Ti, Mn, Ni で置換、表面の Co の一部を他元素で置換したときの表面における $Co-O$ 結合力の増減率（増減率（%）= {（各表面、内部の元素置換したときの $Co-O$ の結合力）-（置換を全くしていないときの表面の $Co-O$ の結合力）} / （置換を全くしていないときの表面の $Co-O$ の結合力） $\times 100$ 、置換を全くしていないときの表面の $Co-O$ の結合力の増減率が 0 %）の変化を示すグラフであり、横軸は表面の置換元素を示す。この図 5 から、 $Co-O$ の結合力を強くする元素は、2 族、13 族に属する元素であり、より好ましくは Al, Mg であることを見出した。また、図 6 は、 $M = Ni$ のとき、内部の Ni の原子を Ti, Mn, Co で置換、表面の Ni の一部を他元素で置換したときの表面における $Ni-O$ 結合力の増減率（増減率（%）= {（各表面、内部の元素置換したときの $Ni-O$ の結合力）-（置換を全くしていないときの表面の $Ni-O$ の結合力）} / （置換を全くしていないときの表面の $Ni-O$ の結合力） $\times 100$ 、置換を全くしていないときの表面の $Ni-O$ の結合力の増減率が 0 %）の変化を示すグラフであり、横軸は表面の置換元素を示す。この図 6 から、 $Ni-O$ の結合力を強くする元素は、4 族、5 族、14 族に属する元素であり、より好ましくは V, Si であることが判った。

20

30

【0026】

〔正極活物質〕

本発明における正極活物質（正極活物質粒子）は、中心部とその表面を覆う表面部とからなる平均粒径が $0.1 \sim 10.0 \mu m$ である正極活物質粒子であって、前記粒子の中心からその最表面までの距離の $80 \sim 99\%$ を前記中心部が占め前記距離の $20 \sim 1\%$ を前記表面部が占め、前記中心部が $\alpha-NaFeO_2$ 構造を有する $LiM_{1-a}D_aO_2$ （ M は、 Co または Ni であり、 D は、前記 M である Co または Ni の一部を置換した遷移金属元素または Al であり、 $M \neq D$ である）であり、前記表面部が $\alpha-NaFeO_2$ 構造を有する $LiM_{1-b}E_bO_2$ （ M は、 Co または Ni であり、 E は、前記 M である Co または Ni の一部を置換した金属元素であり、 $M \neq E$ である）であり、前記中心部における元素 E の含有量は原子比で $E / (M + D + E) < 0.05$ を満足し且つ前記表面部における元素 D の含有量は原子比で $D / (M + D + E) < 0.05$ を満足し、前記中心部の置換元素 D の種類及び a と前記表面部の置換元素 E の種類および b が互いに異なることを特徴とするものである。

40

【0027】

正極活物質粒子の平均粒径が $10.0 \mu m$ より大きい範囲では電極材料層での正極活物質

50

のパッキング密度が下がり電池容量の低下を引き起こし易く、また、比表面積が小さくなるため高率放電性能の低下を引き起こし易い。正極活物質粒子の平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ より小さい範囲では、粒子同士の接触抵抗が増大し電極の抵抗値が高くなり高率放電特性の低下を引き起こし易い。これらの理由から、正極活物質粒子の平均粒径は $0.1 \sim 10.0 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。前記粒子の中心からその最表面までの距離の $80 \sim 99\%$ を前記中心部が占め前記距離の $20 \sim 1\%$ を前記表面部が占めるようにしたのは、実験を介して得られた結果に基づいて決定したものである。前記中心部が占める割合が、前記粒子の中心からその最表面までの距離の 99% 以上であると、前記表面部が薄すぎるため凹凸のある粒子の表面を一部被覆できない箇所ができてしまう。また前記中心部が占める割合が、前記粒子の中心からその最表面までの距離の 80% 以下であると、前記表面部が厚すぎて前記中心部の充放電容量の低下、サイクルに伴う容量の低下を引き起こし易い。 10

【0028】

前記中心部における元素 E の含有量は、原子比で $E / (M + D + E) \geq 0.05$ の範囲では中心部に E 元素の効果を及ぼし、容量低下を引き起こすため、前記中心部における元素 E の含有量は、原子比で $E / (M + D + E) < 0.05$ であるのが好ましい。また、前記表面部における元素 D の含有量は、原子比で $D / (M + D + E) \geq 0.05$ の範囲では中心部に E 元素の効果を及ぼし、容量低下を引き起こすため、前記中心部における元素 E の含有量は、原子比で $D / (M + D + E) < 0.05$ であるのが好ましい。更に、凹凸のある前記中心部の正極活物質粒子を非被覆部分がないように十分に被覆するために、前記表面部の厚さが $0.01 \mu\text{m}$ 以上であること好ましい。また、前記中心部中の元素 E による容量低下の影響をほとんどなくすために、前記中心部における元素 E の含有量は原子比で $E / (M + D + E) < 0.01$ であるのがより好ましい。同様に、前記表面部中の元素 D による容量低下の影響をほとんどなくすために、前記中心部における元素 E の含有量は原子比で $D / (M + D + E) < 0.01$ であるのがより好ましい。 20

【0029】

前記中心部の $\text{LiM}_{1-a}\text{D}_a\text{O}_2$ および前記表面部の $\text{LiM}_{1-b}\text{E}_b\text{O}_2$ の M が Co であって、前記中心部の置換元素 D が、Al, Ti, Mn, 及び Ni からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の元素であるのが好ましい。この場合、前記 a の範囲が $0.01 < a < 0.25$ であり、前記表面部の置換元素 E が、2 族及び 13 族に属する元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の元素であり、前記 b の範囲が $0.01 < b < 0.25$ であるのが好ましい。ここで、前記 a が 0.25 以上では、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型を維持できなく、著しく構造が不安定となり、初期の容量低下或いはサイクルを繰り返した後の容量低下を引き起こし易く、前記 a が 0.01 以下では、サイクルを繰り返した際の容量低下を抑制する十分な効果が得られない。同様に、前記 b が 0.99 以上では、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型を維持できないか若しくは著しく構造が不安定となり、初期の容量低下或いはサイクルを繰り返した後の容量低下を引き起こし易く、前記 b が 0.01 以下では、サイクルを繰り返した際の容量低下を抑制する十分な効果が得られない。 30

【0030】

前記中心部と前記表面部とからなる正極活物質粒子の好ましい一例としては、前記中心部の $\text{LiM}_{1-a}\text{D}_a\text{O}_2$ 及び前記表面部の $\text{LiM}_{1-b}\text{E}_b\text{O}_2$ の M が Co であって、前記中心部の置換元素 D が Al, Ti, Mn, 及び Ni からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の元素を含み、前記 a の範囲が $0.01 < a < 0.25$ であり、且つ前記表面部の置換元素 E が Al 又は Mg を含み、b の範囲が $0.01 < b < 0.25$ である正極活物質粒子が挙げられる。この場合、前記 a が 0.25 以上では、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型を維持できないか若しくは著しく構造が不安定となり、初期の容量低下或いはサイクルを繰り返した後の容量低下を引き起こし易く、前記 a が 0.01 以下では、サイクルを繰り返した際の容量低下を抑制する十分な効果が得られない。同様に、前記 b が 0.25 以上では、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型を維持できないか若しくは著しく構造が不安定となり、初期の容量低下或いはサイクルを繰り返した後の容量低下を引き起こし易く、前記 b が 0.01 以下では、サイクルを繰り返した際の容量低下を抑制する十分な効果が得られない。 40

【0031】

前記中心部と前記表面部とからなる正極活物質粒子の好ましい他の一例としては、前記中心部の $\text{LiM}_1 - a\text{D}_a\text{O}_2$ 及び前記表面部 $\text{LiM}_1 - b\text{E}_b\text{O}_2$ のMがNiであって、前記中心部の置換元素DがTi, Co, 及びMnからなる群から選ばれる少なくとも1種類を含み、前記aの範囲が $0.01 < a < 0.25$ であり、且つ前記表面部の置換元素Eが、4族, 5族, 及び14族に属する元素からなる群から選ばれる少なくとも1種類を含み、前記bの範囲が $0.01 < b < 0.25$ である正極活物質粒子が挙げられる。この場合、前記aが0.25以上では、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型を維持できないか若しくは著しく構造が不安定となり、初期の容量低下或いはサイクルを繰り返した後の容量低下を引き起し易く、前記aが0.01以下ではサイクルを繰り返した際の容量低下を抑制する十分な効果が得られない。同様に、前記bが0.25以上では、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型を維持できないか若しくは著しく構造が不安定となり、初期の容量低下或いはサイクルを繰り返した後の容量低下を引き起し易く、前記bが0.01以上では、サイクルを繰り返した際の容量低下を抑制する十分な効果が得られない。

【0032】

前記中心部と前記表面部とからなる正極活物質粒子の好ましい更なる一例としては、前記中心部の $\text{LiM}_1 - a\text{D}_a\text{O}_2$ 及び前記表面部の $\text{LiM}_1 - b\text{E}_b\text{O}_2$ のMがNiであって、前記中心部の置換元素Dが、Ti, Co, 及びMnからなる群から選ばれる少なくとも1種類を含み、前記aの範囲が $0.01 < a < 0.25$ であり、且つ前記表面部の置換元素Eが、V又は／及びSiを含み、前記bの範囲が $0.01 < b < 0.25$ である正極活物質粒子が挙げられる。この場合、前記aが0.25以上では、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型を維持できないか若しくは著しく構造が不安定となり、初期の容量低下、サイクルを繰り返した後の容量低下を引き起し易く、前記aが0.01以下では、サイクルを繰り返した際の容量低下を抑制する十分な効果が得られない。同様に、前記bが0.25以上では、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型を維持できないか若しくは著しく構造が不安定となり、初期の容量低下或いはサイクルを繰り返した後の容量低下を引き起し易く、前記bが0.01以上では、サイクルを繰り返した際の容量低下を抑制する十分な効果が得られない。

【0033】

前記正極活物質粒子の前記中心部と前記表面部の界面は、単なる物理的な接触等ではなく、原子が化学的に結合した状態であり、前記中心部の置換元素Dの含有量a及び前記表面部の置換元素Eの含有量は粒子の中心からの距離により変化し、より好ましくは、前記中心部では該中心部と前記表面部の界面に近づくにつれて置換元素Dの含有量aが徐々に減少し、且つ、前記表面部では、前記中心部と前記表面部の界面に近づくにつれて置換元素Eの含有量bが徐々に減少することが望ましい。

【0034】

〔リチウム原料、M元素原料〕

リチウムの原料としては、リチウム金属、リチウムの塩、酸化物、水酸化物、窒化物、硫化物、ハロゲン化物、有機金属化合物などを用いるが、これらに限定されるものではない。M元素 (CoまたはNi) の原料としては、これら元素の金属、塩、酸化物、水酸化物、窒化物、硫化物、ハロゲン化物、有機金属化合物などを用いるが、これらに限定されるものではない。

リチウムの塩及びM元素の塩の代表例としては、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、スルファミン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩、ギ酸塩、及びアンモニウム塩が挙げられる。

【0035】

〔D元素 (遷移金属元素、アルミニウム元素) の原料〕

遷移金属元素の原料としては、遷移金属元素の金属 (遷移金属)、遷移金属元素の塩、酸化物、水酸化物、窒化物、硫化物、ハロゲン化物、有機遷移金属化合物などを用いるが、これらに限定されるものではない。アルミニウム元素の原料としては、アルミニウム金属、アルミニウムの塩、酸化物、水酸化物、窒化物、硫化物、ハロゲン化物、有機遷移金属

化合物などを用いるが、これらに限定されるものではない。前記遷移金属及び遷移金属化合物の遷移金属元素としては、部分的にd殻あるいはf殻を有する元素で、Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, 及びZnが挙げられる。これらの中、第一遷移系列金属のTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, 及びCuが好ましい。

前記D元素の塩の代表例としては、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、スルファミン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩、ギ酸塩、及びアンモニウム塩が挙げられる。

【0036】

〔E元素の原料〕

E元素の原料としては、該元素の金属、塩、酸化物、水酸化物、窒化物、硫化物、ハロゲン化物、有機金属化合物などを用いるが、これらに限定されるものではない。 10

【0037】

〔正極活物質粒子の形成方法〕

正極活物質粒子の中心部と表面部の形成方法として、焼成により表面に焼き付ける方法、化学的に活物質表面を処理する方法、電気化学的に活物質表面に析出させる方法、蒸着により表面をコートする方法、ボールミル等により活物質微粉末に機械的エネルギーを与え中心部と表面部を強固に結合させる方法、及びこれらの方法の2種類またはそれ以上の組み合わせによる方法等が挙げられる。

特に、中心部を構成する材料を合成後、該中心部材料の表面に表面部を構成する材料を湿式にて均一にコートし、焼成により表面部を構成する材料の一部が前記中心部の中心からその最表面までの距離の80%以上の範囲で内部へ拡散させる方法が好ましいものとして 20
挙げられる。具体的には、表面部を形成する材料（例えば、所定の塩）を所定の割合で溶解させた有機溶媒にあらかじめ合成した中心部を構成する材料を拡散させたままの状態では有機溶媒を飛散させることで、乾燥した中心部を構成する材料に表面部を構成する所定の比率の塩が均一にコートされた前駆体を作製し、この前駆体を焼成することにより目的物を得る方法が好ましい方法として例示できる。但し、これに限定されるものではない。

【0038】

〔湿式法に用いる原料〕

前記表面部を形成させるために有機溶媒に添加する原料として、例えば、上述した元素の金属、塩、酸化物、水酸化物、窒化物、硫化物、ハロゲン化物、又有機金属化合物を用い 30
ることができる。均一にコートするために、好ましくはアルコールなどの有機溶媒に溶ける硝酸塩、硫酸塩、有機金属化合物が望ましい。

【0039】

前記有機金属化合物としては、例えば、金属元素のアルコキシド、アセチルアセトナート、オクチル酸塩、ナフテン酸塩などを用いることができる。

そうしたアルコキシドの具体例として、 $Mn(OC_2H_5)_2$, $Mn(OC_3H_7)_2$, $Mn(OC_4H_9)_2$, $Ni(OC_2H_5)_2$, $Ni(OC_3H_7)_2$, $Ni(OC_4H_9)_2$, $Co(OC_2H_5)_2$, $Co(OC_3H_7)_2$, $Co(OC_4H_9)_2$, $Ti(OC_2H_5)_2$, $Ti(OC_3H_7)_2$, $Ti(OC_4H_9)_2$, $Fe(OC_2H_5)_2$, $Fe(OC_3H_7)_2$, $Fe(OC_4H_9)_2$, $Cu(OC_2H_5)_2$, $Cu(OC_3H_7)_2$, $Cu(OC_4H_9)_2$, $VO(OCH_3)_3$, $VO(OC_2H_5)_3$, $VO(OC_3H_7)_3$, $VO(OC_4H_9)_3$, $Y(OC_4H_9)_3$, $Li(OCH_3)$, $Zn(OC_2H_5)_2$, $Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$, $Si(OC_3H_7)_4$, $Si(OC_4H_9)_4$, $Al(OCH_3)_3$, $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(OC_3H_7)_3$, 及び $Al(OC_4H_9)_3$ を挙げることができる。 40

【0040】

前記アセチルアセトナートの具体例として、 $Cu(C_5H_7O_2)_2$, $Co(C_5H_7O_2)_2(H_2O)_2$, $Co(C_5H_7O_2)_3$, $Ni(C_5H_7O_2)_2(H_2O)_2$, $Mn(C_5H_7O_2)_2(H_2O)_2$, $Cr(C_5H_7O_2)_3$, $VO(C_5H_7O_2)_2$, $V(C_5H_7O_2)_3$, $Fe(C_5H_7O_2)_3$, $Zn(C_5H_7O_2)_2$, $Ti($ 50

$\text{OC}_4\text{H}_9)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O})_2$, $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, 及び $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ を挙げることができる。

前記オクチル酸塩の具体例として、 $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$, $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_3$, $\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$, $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$, $\text{Zr}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_4$, $\text{Y}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_3$, 及び $\text{La}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_3$ を挙げることができる。

【0041】

前記ナフテン酸塩の具体例として、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ の一般式で表されるナフテン酸の塩の、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸鉄、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸バナジウム、ナフテン酸イットリウム、及びナフテン酸ランタンを挙げることができる。 10

前記有機溶媒として使用するアルコールの具体例として、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、及びプロピレングリコールを挙げることができる。

【0042】

上記電気化学的に活物質表面に析出させる方法として、電気化学的に粒子を成長させることにより中心部と表面部の遷移金属分布を所望の状態にする方法が挙げられる。詳しくは、例えば、pHを調節しながら、沈殿のしやすさの違いを利用し、遷移金属塩とLi塩の濃度勾配を形成させた前駆体を作製し、この前駆体を焼成することにより目的物を得る方法が挙げられる。但し、これに限定されるものではない。 20

上記蒸着により表面をコートする方法としては、熱CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、フィラメント法、反応性スパッタリング法、或いは電子ビーム法が採用できる。熱CVDは加熱によって、プラズマCVDは放電によって、レーザーCVDはレーザーの熱エネルギーあるいは光エネルギーによって、フィラメント法はタングステンなどのフィラメントの加熱によって、反応性スパッタリング法は反応性ガス雰囲気中でスパッタリングすることによって、電子ビーム法は電子ビーム加熱によって、それぞれ気相反応を起こして目的物を調製する。反応性スパッタリング法と電子ビーム法では、原料の物質が固体であることが望ましい。

【0043】

〔電極構造体〕

図7は、本発明の電極材料からなる電極構造体の一例の断面を模式的に示す概念図である。図7において、700は集電体、701は電極材料層、702は電極構造体、703は活物質（電極材料）、704は導電補助材、705は結着剤、をそれぞれ示す。図7(a)に示す電極構造体702は、集電体700上に、電極材料粉末（正極材料粉末）からなる電極材料層701が設けられた構成のものである。図7(b)に示す電極構造体702は、集電体700上に、活物質（正極材料粉末）703と導電補助材704と結着剤705からなる電極材料層701が設けられた構成のものである。尚、図7(a)及び図7(b)では、集電体700の片面のみに電極材料層701が設けているが、電池の形態によっては集電体700の両面に設けることができる。尚、図7(c)は、本発明の電極材料の粒子の一例の断面を模式的に示す概念図である。 40

【0044】

〔電極構造体702の作製〕

電極構造体702は、活物質（正極材料粉末）を含む電極材料を集電体700上に配置し加圧成型して電極材料層701を形成することにより作製できる。例えば、活物質703（正極材料粉末）に結着剤705及び導電補助材704を混合し、得られる混合物を集電体700と共に成型することにより作製できる。この他、正極材料粉末703に、結着剤705と導電補助材704を混合し、適宜、溶媒を添加して粘度を調節してペーストを調整し、該ペーストを集電体700上に塗布し乾燥して電極材料層701を形成することにより作製できる。この際、必要に応じて、形成した電極材料層701の厚みをロールプレス等で調整する。電極構造体の作製は、水分を十分除去した乾燥空気中で行うのが好まし 50

く、不活性ガス雰囲気下で行うのがより好ましい。

尚、電極構造体を作製した後、例えばマイクロ波加熱等によって脱水し、真空乾燥器で脱水をするのもよい。

以下に、電極構造体 702 の構成材料のそれぞれについて説明する。

【0045】

〔導電補助材 704〕

導電補助材 704 の役割は、活物質 703〔本発明の電極材料粉末（正極材料粉末）〕が電子伝導性がほとんどないため、電子導電を補助し、集電を容易にすることである。導電補助材 704 としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイト粉などの各種炭素材、ニッケル、チタン、銅、ステンレススチール、などの金属材料が使用できる。導電補助材 704 の活物質 703〔本発明の電極材料粉末（正極材料粉末）〕に対する混合重量比率は、1 以下が好ましい。

10

【0046】

〔結着剤 705〕

結着剤 705 は、電極材料粉 703 同士を接着し、充放電サイクルにおいてクラックが生じて集電体 700 から脱落するのを防ぐ役割を有している。結着剤 705 としては、有機溶媒に安定な、フッ素樹脂、ポリフッ化ビリニデン、スチレンーブタジエンラバー、ポリエチレン、ポリプロピレン、シリコーン樹脂、及びポリビニルアルコールからなる群から選択される一種類またはそれ以上の樹脂を使用することができる。尚、結着剤 705 の活物質 703〔本発明の電極材料粉末（正極材料粉末）〕に対する混合重量比率は、0.1 以下が好ましい。

20

【0047】

〔集電体 700〕

集電体 700 としては、電池反応に不活性なもので、繊維状、多孔状あるいはメッシュ状のアルミニウム、チタン、ニッケル、ステンレス、白金などを使用することができる。

【0048】

〔電極材料層 701〕

電極材料層 701 は、基本的には電極材料粉末 703〔本発明の電極材料粉末（正極材料粉末）〕から構成される層で、該電極材料粉末と導電補助材や結着剤としての高分子材などの複合化された層である。

30

電極材料層 701 は、前記電極材料粉末 703 に、適宜、導電補助材 704、結着剤 705 を加え混合し、得られる混合物を集電体 700 上に塗布し、加圧成形することにより形成できる。容易に塗布できるようにするため、前記混合物に溶剤を添加してペースト状にすることも好ましい。前記塗布方法として、例えば、コーター塗布方法、スクリーン印刷方法が適用できる。また、溶剤を添加することなく上記電極材料粉末 703 と導電補助材 704 と結着剤 705 を混合するか或いは結着材を加えずに前記電極材料粉末と前記導電補助材を混合して集電体上に配置して加圧成形することにより電極材料層 701 を形成することも可能である。

【0049】

図 8 は、本発明のリチウム二次電池の一例の構成を模式的に示す概念図である。図 8 に示すリチウム二次電池では、正極 803（上述した本発明の電極構造体）と負極 801 がイオン伝導体（電解質）802 を介して対向し電池ハウジング（ケース）806 内に収容され、負極 801 及び正極 803 は、それぞれ負極端子 804、正極端子 805 に接続されている。

40

以下に、本発明のリチウム二次電池のこれらの構成部材のそれぞれについて説明する。

【0050】

〔正極 803〕

正極 803 としては、上述した本発明の電極構造体 702 を使用する。

【0051】

〔負極 801〕

50

正極 803 の対極となる負極 801 は、少なくともリチウムイオンのホスト材となる負極材料（負極活物質）からなり、好ましくはリチウムイオンのホスト材となる負極材料から形成された層と集電体からなる。さらに該負極材料から形成された層は、リチウムイオンのホスト材となる負極材料と結着剤、場合によっては、これらに導電補助材を加えた材料からなるのが好ましい。

【0052】

〔負極材料〕

上記リチウムイオンのホスト材となる負極材料（負極活物質）としては、炭素、リチウムと電気化的に合金化する金属材料、リチウム金属、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物、リチウム－遷移金属酸化物、リチウム－遷移金属硫化物、及びリチウム－遷移金属窒化物からなる群から選択される一種類またはそれ以上の物質が使用できる。前記リチウムと電気化的に合金化する金属材料としては、シリコン、錫、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、亜鉛、及び鉛からなる群から選択される一種類またはそれ以上の元素を含有する金属材料が好適に用いられる。また、前記遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、及び遷移金属窒化物の遷移金属元素としては、部分的に d 殻あるいは f 殻を有する元素で、Sc, Y, ランタノイド, アクチノイド, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, 及び Au を包含する。高いエネルギー密度のリチウム二次電池を得るためには、負極材料（負極活物質）にリチウム金属を使用するのが好ましい。

10

20

【0053】

〔負極集電体〕

上記負極に用いる集電体としては、繊維状、多孔状あるいはメッシュ状のカーボン、ステンレススチール、チタン、ニッケル、銅、白金、金などを使用することができる。

【0054】

〔イオン伝導体 802〕

イオン伝導体 802 としては、電解液（電解質を溶媒に溶解させて調製した電解質溶液）を保持させたセパレータ、固体電解質、または電解液を高分子ゲルなどでゲル化した固形化電解質などのリチウムイオンの伝導体を使用できる。

イオン伝導体 802 は、導電率が高ければ高いほど好ましく、少なくとも 25℃での導電率は $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上あることが好ましく、 $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上あることがより好ましい。

30

【0055】

〔電解質〕

上記電解質としては、リチウムイオン (Li^+) とルイス酸イオン (BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , ClO_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$) からなる塩、およびこれらの混合塩を使用できる。これらの他に、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、などの陽イオンとルイス酸イオンとの塩も使用できる。前記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行っておくことが望ましい。電解液の漏洩を防止するために、ゲル化することが好ましい。ゲル化剤としては電解液の溶媒を吸収して膨潤するようなポリマーを用いるのが望ましく、そうしたポリマーの好ましい具体例として、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。

40

【0056】

〔電解質の溶媒〕

上記電解質の溶媒としては、アセトニトリル： CH_3CN 、ベンズニトリル： $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ 、プロピレンカーボネイト： PC 、エチレンカーボネイト： EC 、ジメチルホルムアミド： DMF 、テトラヒドロフラン： THF 、ニトロベンゼン： $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、クロロベンゼン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、

50

スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ジメトキシエタン、ギ酸メチル、３－メチルー２－オキダゾリジノン、２－メチルテトラヒドロフラン、二酸化イオウ、塩化ホスリル、塩化チオニル、塩化スルフリル、及びこれらの混合液が使用できる。

これらの溶媒は、活性アルミナ、モレキュラーシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムなどで脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中でアルカリ金属共存下で蒸留して不純物除去と脱水を行うのがよい。

【００５７】

電解液の漏洩を防止するために、固体電解質もしくは固形化電解質を使用することが好ましい。固体電解質としては、リチウム元素とケイ素元素と酸素元素とリン元素もしくはイオウ元素からなる酸化物などのガラス、エーテル構造を有する有機高分子の高分子錯体、などが挙げられる。固形化電解質としては、前記電解液をゲル化剤でゲル化して固形化したものが好ましい。ゲル化剤としては、電解液の溶媒を吸収して膨潤するようなポリマーを用いるのが望ましく、そうしたポリマーの好ましい具体例として、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。

10

【００５８】

〔セパレータ〕

上記セパレータは、リチウム二次電池内で負極８０１と正極８０３の短絡を防ぐ役割がある。また、電解液を保持する役割をする場合もある。

20

該セパレータとしては、リチウムイオンが移動できる細孔を有し、且つ電解液に不溶で安定である必要がある。したがって、セパレータとしては、ガラス、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン、フッ素樹脂などの不織布或いはマイクロポア構造の材料のものが好適に用いられる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、或いは金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。

【００５９】

〔電池の形状と構造〕

本発明のリチウム二次電池の具体的な形状としては、例えば、扁平形、円筒形、直方体形、シート形などがある。また、該電池の構造としては、例えば、単層式、多層式、スパイラル式などがある。その中でも、スパイラル式円筒形の電池は、正極と負極の間にセパレータを挟んで巻くことによって、電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるという特徴を有する。また、直方体形やシート形の電池は、複数の電池を収納して構成する機器の収納スペースを有効に利用することができる特徴を有する。

30

【００６０】

図９は、扁平型（コイン型）リチウム二次電池の一例の構成を模式的に示す略断面図である。図１０は、スパイラル式円筒型リチウム二次電池の一例の構成を模式的に示す略断面図である。図９及び図１０において、９０１と１００３は負極、９０３と１００６は正極、９０４と１００８は負極端子（負極キャップまたは負極缶）、９０５と１００９は正極端子（正極缶または正極キャップ）、９０２と１００７はイオン伝導体、９０６と１０１０はガスケット、１００１は負極集電体、１００７は正極集電体、１０１１は絶縁板、１０１２は負極リード、１０１３は正極リード、１０１４は安全弁、を夫々示す。

40

【００６１】

〔扁平型（コイン型）リチウム二次電池〕

図９に示す扁平型（コイン型）リチウム二次電池では、正極材料層有する正極９０３と負極材料層を有する負極９０１が、例えば少なくとも電解液を保持したセパレータで形成されたイオン伝導体９０２を介して、積層されており、この積層体が正極端子としての正極缶９０５内に正極側から収容され、負極側が負極端子としての負極キャップ９０４より被覆されている。そして正極缶内の他の部分にはガスケット９０６が配置されている。

【００６２】

〔スパイラル式円筒型リチウム二次電池〕

50

図10に示すスパイラル式円筒型の二次電池では、正極集電体1004上に形成された正極材料層1005を有する正極1006と、負極集電体1001上に形成された負極材料層1002を有する負極1003が、例えば少なくとも電解液を保持したセパレータで形成されたイオン伝導体1007を介して対向し、多重に捲回された円筒状の積層体を形成している。当該円筒状の積層体が、負極端子としての負極缶1008内に収容されている。また、当該負極缶1008の開口部側には正極端子としての正極キャップ1009が設けられており、負極缶内の他の部分においてガスケット1010が配置されている。また前記積層体は、絶縁板1011を介して正極キャップ側と隔てられている。正極1006については正極リード1013を介して正極キャップ1009に接続されている。また負極1003については負極リード1012を介して負極缶1008と接続されている。正極キャップ側には電池内部の内圧を調整するための安全弁1014が設けられている。尚、図9における正極903の活物質層及び図10における正極1006の活物質層1005としては、先に述べた本発明の正極材料粉末からなる層を用いている。

10

【0063】

〔電池の組立〕

以下では、図9、図10に示した電池の組立方法の一例を説明する。

(1) 負極(901、1003)と正極(903、1006)の間に、セパレータ(901、1007)を挟んで、正極缶(905)または負極缶(1008)に組み込む。

(2) 電解液を注入した後、負極キャップ(904)または正極キャップ(1009)とガスケット(906、1010)を組み立てる。

20

(3) 上記(2)で得られたものをかしめることによって、電池は完成する。

尚、上述したリチウム二次電池の材料調製、および電池の組立は、水分が十分除去された乾燥空气中、または乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

【0064】

以下では、上述したリチウム二次電池を構成する部材について説明する。

〔ガスケット〕

ガスケット(906、1010)の材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂、各種ゴムが使用できる。電池の封口方法としては、図9と図10のようにガスケットを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法を用いることができる。また、図10の絶縁板(1011)の材料としては、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いられる。

30

【0065】

〔外缶〕

電池の外缶は、正極缶または負極缶(905、1008)及び負極キャップまたは正極キャップ(904、1009)から構成される。外缶の材料としては、ステンレススチールが好適に用いられる。特に、チタンクラッドステンレス板や銅クラッドステンレス板、ニッケルメッキ鋼板などが多用される。

図9では、正極缶(905)が、図10では負極缶(1008)が、電池ハウジング(ケース)と端子を兼ねているため、その構成材料は、ステンレススチールが好ましい。但し、正極缶または負極缶が電池ハウジングと端子を兼用していない場合には、電池ケースの材質は、ステンレススチール以外にも亜鉛などの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、または、金属もしくはガラス繊維とプラスチックの複合材を用いることができる。

40

【0066】

〔安全弁〕

リチウム二次電池には、電池の内圧が高まったときの安全対策として、安全弁が備えられている。安全弁としては、例えば、ゴム、スプリング、金属ボール、破裂箔などが使用できる。

【0067】

〔実施例〕

以下に示す実施例により本発明を更に詳細に説明する。但し、これらの実施例は例示的な

50

ものであり、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0068】

【実施例1】

図8に示す構成のリチウム二次電池を以下のようにして作製した。

1. 電極材料（正極活物質材料）の作製

(1) $\text{LiNi}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ の合成：

$\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Ti}) = 1.06$ （原子比）、 $\text{Ni} / \text{Ti} = 97.5 / 2.5$ （原子比）となるように、クエン酸リチウム、硝酸ニッケル、テトラエトキシチタン（ $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）を秤量後、重量パーセント濃度20%となるようにクエン酸を水に溶かした水溶液中にクエン酸リチウム、硝酸ニッケルを溶かし、60℃に加温し攪拌した状態で、テトラエトキシチタン（ $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）を添加した後、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥させて、前駆体を得た。得られた前駆体を750℃、12時間、酸素雰囲気中（3L/min）で焼成することにより中心部を為す $\text{LiNi}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ を合成した。

(2) 前記(1)で得られた $\text{LiNi}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ 粒子（以下、これを「中心部粒子」という）の表面を覆う表面部としての $\text{LiNi}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_2$ の形成：

エタノール中に $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{V}) = 1.06$ （原子比）、 $\text{Ni} / \text{V} = 90 / 10$ （原子比）となるように、硝酸リチウム、硝酸Ni、バナジルエトキシド（ $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ）を溶解し、これに前記(1)で得られた中心部粒子を $(\text{Ni} + \text{V})_{\text{表面部}} / (\text{Ni} + \text{Ti})_{\text{中心部}} = 0.03$ （原子比、添え字は、中心部、表面部における構成する元素を表し以下同様の表記を用いる）となるように分散させた後、ロータリーエバポレーターにて、エタノールを蒸発させ、前記中心部粒子の表面にリチウム塩、ニッケル塩、バナジウム塩が物理的に付着した前駆体を得た。得られた前駆体を500℃、3時間、酸素雰囲気下で焼成して正極活物質粒子（粉末）を得た。

(3) 正極活物質粉末の分析

得られた正極活物質粒子のX線回折解析（XRD）による回折ピークから、該正極活物質は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型構造を有する単一の結晶構造のものであることを確認した。

走査電子顕微鏡（SEM）による観察結果から、前記正極活物質粒子は、平均粒径が3μmであることを確認した。

スキャニングマイクロオージェ分析により、前記正極活物質粒子の深さ方向への元素分析を行った結果、表面から約0.15μmまで $\text{Ni} / \text{V} = 90 / 10$ （原子比）で、その後0.15μm以上は、V元素の存在は認められなかった。また、0.15μmまでは、Ti元素の存在は認められず、0.15μm以上では、 $\text{Ni} / \text{Ti} = 97.5 / 2.5$ （原子比）であることを確認した。

【0069】

2. リチウム二次電池の作製

(1) 正極803の作製

上記1で得られた正極活物質粒子（粉末）とアセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレン粉末を重量比80：16：4で混合し、得られた混合物にn-メチル-2-ピロリドンを加え十分混練し、スラリーを調製した。このスラリーを正極集電体である厚さ30μmのアルミニウム箔の片面に均一に塗布し、乾燥した後ロールプレス機にて加圧成型し、正極集電体上に前記正極活物質粒子からなる正極活物質層を有するシート状の電極構造体を得た。この電極構造体を直径5mmの円盤状に打ち抜き、真空乾燥機中で、温度80℃で3時間乾燥して正極803を作製した。

(2) 負極801の作製

厚さ0.5mmの金属リチウム箔を負極集電体である厚さ30μmの圧延銅箔上に圧着し、直径5mmの円盤状に打ち抜くことにより負極801を作製した。

(3) イオン伝導体802

イオン伝導体802として、電解液（電解質を溶媒に溶解させて調製した電解質溶液）を

保持させたセパレータを使用した。即ち、前記電解液として、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DME）の等量混合液媒に、電解質として四フッ化ホウ酸リチウム塩を1 M（mol/l）溶解したものを用意した。前記セパレータとしては、ポリプロピレン不織布でポリプロピレンの微孔セパレータをサンドイッチしたものを用意した。

（４）電池の組み立て

上記（１）で作製した正極 803 と上記（２）で作製した負極 801 の間に上記（３）で用意したセパレータを挟み、得られた積層体をチタンクラッドのステンレス材の正極缶 905 に挿入し、上記（３）で用意した電解液を注入した後、チタンクラッドのステンレス材の負極キャップ 904 とフッ素ゴムのガスケット 906 で密閉して、リチウム二次電池 10 を作製した。

３．電池性能の評価

上記 2 で得られたリチウム二次電池の性能の評価を充放電サイクル試験を介して行った。即ち、前記リチウム二次電池に対する充放電サイクル試験は、室温 25℃ と 60℃ において、定電流充放電試験を行い、充電電流密度 0.2 mA/cm² で、カットオフ電圧 4.2 V まで充電した後、放電電流密度 0.2 mA/cm² で、カットオフ電圧 2.5 V まで放電し、このサイクルを 1 サイクルとし、150 サイクル充放電試験を繰り返し、150 サイクル目の容量維持率〔容量維持率（％）＝{150 サイクル目の放電容量／1 サイクル目の放電容量} × 100〕を求めた。得られた評価結果を表 1 に示す。

【0070】

20

【実施例 2】

電極材料（正極活物質材料）を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を作製し、その性能を評価した。得られた評価結果を表 1 に示す。

〔電極材料（正極活物質材料）の作製〕

実施例 1 の 1-（１）と同様にして、中心部を為す $\text{LiNi}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ を合成した。次いで、この $\text{LiNi}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ 粒子（以下、これを「中心部粒子」という）の表面を覆う表面部としての $\text{LiNi}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_2$ を形成した。即ち、エタノール中に $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Si})=1.06$ （原子比）、 $\text{Ni}/\text{Si}=90/10$ （原子比）となるように、硝酸リチウム、硝酸ニッケル、テトラエトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）を溶解させ、これに前記中心部粒子を（ $\text{Ni}+\text{Si}$ ）表面部／（ $\text{Ni}+\text{Ti}$ ）中心部＝0.03（原子比）となるように分散させた後、ロータリーエバポレーターにて、エタノールを蒸発させ、前記中心部粒子の表面にリチウム塩、ニッケル塩、ケイ素の塩が物理的に付着した前駆体を得た。得られた前駆体を 500℃、3 時間、酸素雰囲気下で焼成して正極活物質粒子（粉末）を得た。

【0071】

【実施例 3】

電極材料（正極活物質材料）を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を作製し、その性能を評価した。得られた評価結果を表 1 に示す。

40

〔電極材料（正極活物質材料）の作製〕

（１） $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ の合成：

$\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})=1.06$ （原子比）、 $\text{Ni}/\text{Mn}=90/10$ （原子比）となるように、クエン酸リチウム、硝酸ニッケル、硝酸マンガンを経量後、重量パーセント濃度 20% となるようにクエン酸を水に溶かした水溶液中に溶かし、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥させて、前駆体を得た。得られた前駆体を 750℃、12 時間、酸素雰囲気中（3 L/min）で焼成することにより中心部を為す $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を合成した。

（２）前記（１）で得られた $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粒子（以下、これを「中心部粒子」という）の表面を覆う表面部としての $\text{LiNi}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$ の形成：

50

エタノール中に $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Ti}) = 1.06$ (原子比)、 $\text{Ni} / \text{Ti} = 90 / 10$ (原子比) となるように、硝酸リチウム、硝酸 Ni 、テトラエトキシチタン ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を溶解させ、これに前記中心部粒子を ($\text{Ni} + \text{Ti}$) 表面部 / ($\text{Ni} + \text{Mn}$) 中心部 = 0.03 (原子比) となるように分散させた後、ロータリーエバポレーターにて、エタノールを蒸発させ、前記中心部粒子の表面にリチウム塩、ニッケル塩、チタン塩が物理的に付着した前駆体を得た。得られた前駆体を 500°C 、3 時間、酸素雰囲気下で焼成して正極活物質粒子 (粉末) を得た。

【0072】

【実施例 4】

電極材料 (正極活物質材料) を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を作製し、その性能を評価した。得られた評価結果を表 1 に示す。 10

〔電極材料 (正極活物質材料) の作製〕

(1) $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の合成：

$\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co}) = 1.0$ (原子比)、 $\text{Ni} / \text{Co} = 90 / 10$ (原子比) となるように、クエン酸リチウム、硝酸ニッケル、硝酸コバルトを秤量後、重量パーセント濃度 20 % となるようにクエン酸を水に溶かした水溶液中に溶かし、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥させて、前駆体を得た。得られた前駆体を 750°C 、12 時間、酸素雰囲気中 (3 L/min) で焼成することにより中心部を為す $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を合成した。 20

(2) 前記 (1) で得られた $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 粒子 (以下、これを「中心部粒子」という) の表面を覆う表面部としての $\text{LiNi}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_2$ の形成：

エタノール中に $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{V}) = 1.06$ (原子比)、 $\text{Ni} / \text{V} = 90 / 10$ (原子比) となるように、硝酸リチウム、硝酸ニッケル、バナジルエトキシド ($\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) を溶解し、これに前記中心部粒子を ($\text{Ni} + \text{V}$) 表面部 / ($\text{Ni} + \text{Co}$) 中心部 = 0.03 (原子比) となるように分散させた後、ロータリーエバポレーターにて、エタノールを蒸発させ、前記中心部粒子の表面にリチウム塩、ニッケル塩、バナジウム塩が物理的に付着した前駆体を得た。得られた前駆体を 500°C 、3 時間、酸素雰囲気下で焼成して正極活物質粒子 (粉末) を得た。

【0073】 30

【実施例 5】

電極材料 (正極活物質材料) を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を作製し、その性能を評価した。得られた評価結果を表 1 に示す。

〔電極材料 (正極活物質材料) の作製〕

(1) $\text{LiCo}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ の合成：

$\text{Li} / (\text{Co} + \text{Ti}) = 1.0$ (原子比)、 $\text{Co} / \text{Ti} = 97.5 / 2.5$ (原子比) となるように、クエン酸リチウム、硝酸コバルト、テトラエトキシチタン ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を秤量後、重量パーセント濃度 20 % となるようにクエン酸を水に溶かした水溶液中にクエン酸リチウム、硝酸コバルトを溶かし、 60°C に加温し攪拌した状態で、テトラエトキシチタン ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を添加した後、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥させて、前駆体を得た。得られた前駆体を 800°C 、12 時間、酸素雰囲気中 (3 L/min) で焼成することにより中心部を為す $\text{LiCo}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ を合成した。 40

(2) 前記 (1) で得られた $\text{LiCo}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ 粒子 (以下、これを「中心部粒子」という) の表面を覆う表面部としての $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ の形成：

エタノール中に $\text{Li} / (\text{Co} + \text{Al}) = 1.0$ (原子比)、 $\text{Co} / \text{Al} = 90 / 10$ (原子比) となるように、硝酸リチウム、硝酸コバルト、硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) を溶解し、これに前記中心部粒子を ($\text{Co} + \text{Al}$) 表面部 / ($\text{Co} + \text{Ti}$) 中心部 = 50

0.03 (原子比)となるように分散させた後、ロータリーエバポレーターにて、エタノールを蒸発させ、前記中心部粒子の表面にリチウム塩、コバルト塩、アルミニウム塩が物理的に付着した前駆体を得た。得られた前駆体を500℃、3時間、酸素雰囲気下で焼成して正極活物質粒子(粉末)を得た。

【0074】

【実施例6】

電極材料(正極活物質材料)を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製し、その性能を評価した。得られた評価結果を表1に示す。

〔電極材料(正極活物質材料)の作製〕

実施例5の「電極材料(正極活物質材料)の作製」の(1)と同様にして、中心部を為す $\text{LiCo}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ を合成した。次いで、この $\text{LiCo}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ 粒子(以下、これを「中心部粒子」という)の表面を覆う表面部としての $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ を形成した。即ち、エタノール中に $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Mg})=1.0$ (原子比)、 $\text{Co}/\text{Mg}=90/10$ (原子比)となるように、硝酸リチウム、硝酸コバルト、硝酸マグネシウムを溶解し、これに前記中心部粒子を $(\text{Co}+\text{Mg})_{\text{表面部}}/(\text{Co}+\text{Ti})_{\text{中心部}}=0.03$ (原子比)となるように分散させた後、ロータリーエバポレーターにて、エタノールを蒸発させ、前記中心部粒子の表面にリチウム塩、コバルト塩、マグネシウム塩が物理的に付着した前駆体を得た。得られた前駆体を500℃、3時間、酸素雰囲気下で焼成して正極活物質粒子(粉末)を得た。

【0075】

【実施例7】

電極材料(正極活物質材料)を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製し、その性能を評価した。得られた評価結果を表1に示す。

〔電極材料(正極活物質材料)の作製〕

(1) $\text{LiCo}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ の合成:

$\text{Li}/(\text{Co}+\text{Al})=1.0$ (原子比)、 $\text{Co}/\text{Al}=97.5/2.5$ (原子比)となるように、クエン酸リチウム、硝酸コバルト、硝酸アルミニウム($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)を秤量後、重量パーセント濃度20%となるようにクエン酸を水に溶かした水溶液中に溶かし、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥させて、前駆体を得た。得られた前駆体を800℃、12時間、酸素雰囲気中(3L/min)で焼成することにより中心部を為す $\text{LiCo}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ を合成した。

(2) 前記(1)で得られた $\text{LiCo}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 粒子(以下、これを「中心部粒子」という)の表面を覆う表面部としての $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ の形成:

エタノール中に $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Mg})=1.0$ (原子比)、 $\text{Co}/\text{Mg}=90/10$ (原子比)となるように、硝酸リチウム、硝酸コバルト、硝酸マグネシウムを溶解させ、これに前記中心部粒子を $(\text{Co}+\text{Mg})_{\text{表面部}}/(\text{Co}+\text{Al})_{\text{中心部}}=0.03$ (原子比)となるように分散させた後、ロータリーエバポレーターにて、エタノールを蒸発させ、前記中心部粒子の表面にリチウム塩、コバルト塩、マグネシウム塩が物理的に付着した前駆体を得た。得られた前駆体を500℃、3時間、酸素雰囲気下で焼成して正極活物質粒子(粉末)を得た。

【0076】

【実施例8】

電極材料(正極活物質材料)を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製し、その性能を評価した。得られた評価結果を表1に示す。

〔電極材料(正極活物質材料)の作製〕

(1) $\text{LiCo}_{0.975}\text{Mn}_{0.025}\text{O}_2$ の合成:

10

20

30

40

50

$\text{Li} / (\text{Co} + \text{Mn}) = 1.0$ (原子比)、 $\text{Co} / \text{Mn} = 97.5 / 2.5$ (原子比) となるように、クエン酸リチウム、硝酸コバルト、硝酸マンガンを秤量後、重量パーセント濃度 20% となるようにクエン酸を水に溶かした水溶液中に溶かし、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥させて、前駆体を得た。得られた前駆体を 800℃、12 時間、酸素雰囲気中 (3 L/min) で焼成することにより中心部を為す $\text{LiCo}_{0.975}\text{Mn}_{0.025}\text{O}_2$ を合成した。

(2) 前記 (1) で得られた $\text{LiCo}_{0.975}\text{Mn}_{0.025}\text{O}_2$ 粒子 (以下、これを「中心部粒子」という) の表面を覆う表面部としての $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ の形成:

エタノール中に $\text{Li} / (\text{Co} + \text{Al}) = 1.0$ (原子比)、 $\text{Co} / \text{Al} = 90 / 10$ (原子比) となるように、硝酸リチウム、硝酸コバルト、硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) を溶解させ、これに前記中心部粒子を $(\text{Co} + \text{Al})_{\text{表面部}} / (\text{Co} + \text{Mn})_{\text{中心部}} = 0.03$ (原子比) となるように分散させた後、ロータリーエバポレーターにて、エタノールを蒸発させ、前記中心部粒子の表面にリチウム塩、コバルト塩、アルミニウム塩が物理的に付着した前駆体を得た。得られた前駆体を 500℃、3 時間、酸素雰囲気下で焼成して正極活物質粒子 (粉末) を得た。

【0077】

【実施例 9】

電極材料 (正極活物質材料) を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を作製し、その性能を評価した。得られた評価結果を表 1 に示す。

〔電極材料 (正極活物質材料) の作製〕

(1) $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ の合成:

$\text{Li} / (\text{Co} + \text{Ni}) = 1.0$ (原子比)、 $\text{Co} / \text{Ni} = 90 / 10$ (原子比) となるように、クエン酸リチウム、硝酸コバルト、硝酸ニッケルを秤量後、重量パーセント濃度 20% となるようにクエン酸を水に溶かした水溶液中に溶かし、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥させて、前駆体を得た。得られた前駆体を 800℃、12 時間、酸素雰囲気中 (3 L/min) で焼成することにより中心部を為す $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ を合成した。

(2) 前記 (1) で得られた $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 粒子 (以下、これを「中心部粒子」という) の表面を覆う表面部としての $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ の形成:

エタノール中に $\text{Li} / (\text{Co} + \text{Al}) = 1.0$ (原子比)、 $\text{Co} / \text{Al} = 90 / 10$ (原子比) となるように、硝酸リチウム、硝酸コバルト、硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) を溶解させ、これに前記中心部粒子を $(\text{Co} + \text{Al})_{\text{表面部}} / (\text{Co} + \text{Ni})_{\text{中心部}} = 0.03$ (原子比) となるように分散させた後、ロータリーエバポレーターにて、エタノールを蒸発させ、前記中心部粒子の表面にリチウム塩、コバルト塩、アルミニウム塩が物理的に付着した前駆体を得た。得られた前駆体を 500℃、3 時間、酸素雰囲気下で焼成して正極活物質粒子 (粉末) を得た。

【0078】

【比較例 1】

電極材料 (正極活物質材料) を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を作製し、その性能を評価した。得られた評価結果を表 1 に示す。

〔電極材料 (正極活物質材料) の作製〕

$\text{Li} / \text{Ni} = 1.06$ (原子比) となるように、クエン酸リチウム、硝酸ニッケルを秤量後、重量パーセント濃度 20% となるようにクエン酸を水に溶かした水溶液中に溶かし、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥させて、前駆体を得た。得られた前駆体を 750℃、12 時間、酸素雰囲気中 (3 L/min) で焼成することにより LiNiO_2 の粒子 (粉末) を得、これを正極活物質材料とした。

【0079】

【比較例 2】

電極材料（正極活物質材料）を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を作製し、その性能を評価した。得られた評価結果を表 1 に示す。

〔電極材料（正極活物質材料）の作製〕

比較例 1 と同様にして、中心部を為す LiNiO_2 を作製した。次いで、この LiNiO_2 粒子（以下、これを「中心部粒子」という）の表面を覆う表面部としての $\text{LiNi}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_2$ を形成した。即ち、エタノール中に $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{V})=1.06$ （原子比）、 $\text{Ni}/\text{V}=90/10$ （原子比）となるように、硝酸リチウム、硝酸ニッケル、バナジルエトキシド（ $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ）を溶解させ、これに前記中心部粒子を（ $\text{Ni}+\text{V}$ ）表面部/ Ni 中心部 = 0.03（原子比）となるように分散させた後、ロータリーエバポレーターにて、エタノールを蒸発させ、前記中心部粒子の表面にリチウム塩、ニッケル塩、バナジウム塩が物理的に付着した前駆体を得た。得られた前駆体を 500°C 、3 時間、酸素雰囲気下で焼成して正極活物質粒子（粉末）を得た。

【0080】

【比較例 3】

電極材料（正極活物質材料）を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を作製し、その性能を評価した。得られた評価結果を表 1 に示す。

〔電極材料（正極活物質材料）の作製〕

$\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Ti})=1.06$ （原子比）、 $\text{Ni}/\text{Ti}=97.5/2.5$ （原子比）となるように、クエン酸リチウム、硝酸ニッケル、テトラエトキシチタン（ $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）を秤量後、重量パーセント濃度 20% となるようにクエン酸を水に溶かした水溶液中にクエン酸リチウム、硝酸ニッケルを溶かし、 60°C に加温し攪拌した状態で、テトラエトキシチタン（ $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）を添加した後、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥させて、前駆体を得た。得られた前駆体を 750°C 、12 時間、酸素雰囲気中（ $3\text{L}/\text{min}$ ）で焼成することにより $\text{LiNi}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ の粒子（粉末）を得、これを正極活物質材料とした。

【0081】

【比較例 4】

電極材料（正極活物質材料）を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を作製し、その性能を評価した。得られた評価結果を表 1 に示す。

〔電極材料（正極活物質材料）の作製〕

$\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})=1.06$ （原子比）、 $\text{Ni}/\text{Mn}=90/10$ （原子比）となるように、クエン酸リチウム、硝酸ニッケル、硝酸マンガン秤量後、重量パーセント濃度 20% となるようにクエン酸を水に溶かした水溶液中に溶かし、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥させて、前駆体を得た。得られた前駆体を 750°C 、12 時間、酸素雰囲気中（ $3\text{L}/\text{min}$ ）で焼成することにより $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ の粒子（粉末）を得、これを正極活物質材料とした。

【0082】

【比較例 5】

電極材料（正極活物質材料）を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を作製し、その性能を評価した。得られた評価結果を表 1 に示す。

〔電極材料（正極活物質材料）の作製〕

$\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})=1.0$ （原子比）、 $\text{Ni}/\text{Co}=90/10$ （原子比）となるように、クエン酸リチウム、硝酸ニッケル、硝酸コバルトを秤量後、重量パーセント濃度 20% となるようにクエン酸を水に溶かした水溶液中に溶かし、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥させて、前駆体を得た。得られた前駆体を 750°C 、12 時間、酸素雰囲気中

(3 L/min) で焼成することにより $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ の粒子 (粉末) を得、これを正極活物質材料とした。

【0083】

【比較例 6】

電極材料 (正極活物質材料) を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を作製し、その性能を評価した。得られた評価結果を表 1 に示す。

〔電極材料 (正極活物質材料) の作製〕

$\text{Li}/\text{Co} = 1.0$ (原子比) となるように、クエン酸リチウム、硝酸コバルトを秤量後、重量パーセント濃度 20% となるようにクエン酸を水に溶かした水溶液中に溶かし、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥させて、前駆体を得た。得られた前駆体を 800℃、12 時間、酸素雰囲気中 (3 L/min) で焼成することにより LiCoO_2 の粒子 (粉末) を得、これを正極活物質材料とした。

【0084】

【比較例 7】

電極材料 (正極活物質材料) を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を作製し、その性能を評価した。得られた評価結果を表 1 に示す。

〔電極材料 (正極活物質材料) の作製〕

比較例 6 と同様にして、中心部を為す LiCoO_2 を作製した。次いで、この LiCoO_2 粒子 (以下、これを「中心部粒子」という) の表面を覆う表面部としての $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ の形成した。即ち、エタノール中に $\text{Li}/(\text{Co} + \text{Al}) = 1.0$ (原子比)、 $\text{Co}/\text{Al} = 90/10$ (原子比) となるように、硝酸リチウム、硝酸コバルト、硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) を溶解、分散させ、これに前記中心部粒子を ($\text{Co} + \text{Al}$) 表面部 / Co 中心部 = 0.03 (原子比) となるように分散させた後、ロータリーエバポレーターにて、エタノールを蒸発させ、前記中心部粒子の表面にリチウム塩、コバルト塩、アルミニウム塩が物理的に付着した前駆体を得た。得られた前駆体を 500℃、3 時間、酸素雰囲気下で焼成して正極活物質粒子 (粉末) を得た。

【0085】

【比較例 8】

電極材料 (正極活物質材料) を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を作製し、その性能を評価した。得られた評価結果を表 1 に示す。

〔電極材料 (正極活物質材料) の作製〕

$\text{Li}/(\text{Co} + \text{Ti}) = 1.0$ (原子比)、 $\text{Co}/\text{Ti} = 97.5/2.5$ (原子比) となるように、クエン酸リチウム、硝酸コバルト、テトラエトキシチタン ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を秤量後、重量パーセント濃度 20% となるようにクエン酸を水に溶かした水溶液中にクエン酸リチウム、硝酸コバルトを溶かし、60℃ に加温し攪拌した状態で、テトラエトキシチタン ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を添加した後、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥させて、前駆体を得た。得られた前駆体を 800℃、12 時間、酸素雰囲気中 (3 L/min) で焼成することにより $\text{LiCo}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ の粒子 (粉末) を得、これを正極活物質材料とした。

【0086】

【比較例 9】

電極材料 (正極活物質材料) を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を作製し、その性能を評価した。得られた評価結果を表 1 に示す。

〔電極材料 (正極活物質材料) の作製〕

$\text{Li}/(\text{Co} + \text{Al}) = 1.0$ (原子比)、 $\text{Co}/\text{Al} = 97.5/2.5$ (原子比) となるように、クエン酸リチウム、硝酸コバルト、硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)

秤量後、重量パーセント濃度 20% となるようにクエン酸を水に溶かした水溶液中に溶かし、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥させて、前駆体を得た。得られた前駆体を 800℃、12 時間、酸素雰囲気中 (3 L/min) で焼成することにより $\text{LiCo}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ の粒子 (粉末) を得、これを正極活物質材料とした。

【0087】

【比較例 10】

電極材料 (正極活物質材料) を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を作製し、その性能を評価した。得られた評価結果を表 1 に示す。

〔電極材料 (正極活物質材料) の作製〕

$\text{Li} / (\text{Co} + \text{Mn}) = 1.06$ (原子比)、 $\text{Co} / \text{Mn} = 97.5 / 2.5$ (原子比) となるように、クエン酸リチウム、硝酸コバルト、硝酸マンガン を秤量後、重量パーセント濃度 20% となるようにクエン酸を水に溶かした水溶液中に溶かし、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥させて、前駆体を得た。得られた前駆体を 800℃、12 時間、酸素雰囲気中 (3 L/min) で焼成することにより $\text{LiCo}_{0.975}\text{Mn}_{0.025}\text{O}_2$ の粒子 (粉末) を得、これを正極活物質材料とした。

【0088】

【比較例 11】

電極材料 (正極活物質材料) を以下に述べるようにして作製した以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム二次電池を作製した。

〔電極材料 (正極活物質材料) の作製〕

$\text{Li} / (\text{Co} + \text{Ni}) = 1.06$ (原子比)、 $\text{Co} / \text{Mn} = 90 / 10$ (原子比) となるように、クエン酸リチウム、硝酸コバルト、硝酸ニッケル を秤量後、重量パーセント濃度 20% となるようにクエン酸を水に溶かした水溶液中に溶かし、スプレードライヤーを用いて噴霧乾燥させて、前駆体を得た。得られた前駆体を 800℃、12 時間、酸素雰囲気中 (3 L/min) で焼成することにより $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ の粒子 (粉末) を得、これを正極活物質材料とした。

【0089】

【表 1】

10

20

	中心部の 主な構成物	表面部の 主な構成物	25℃ (室温下)		60℃	
			初期放電容 量 [mAh / g]	150サイクル目 の容量維持率 [%]	初期放電容 量 [mAh / g]	150サイクル目 の容量維持率 [%]
実施例 1	$\text{LiNi}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_2$	200	95	190	85
実施例 2	$\text{LiNi}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_2$	195	94	185	83
実施例 3	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$	190	94	180	84
実施例 4	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_2$	193	95	182	82
実施例 5	$\text{LiCo}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	150	98	145	90
実施例 6	$\text{LiCo}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_2$	150	97	145	90
実施例 7	$\text{LiCo}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_2$	155	98	150	92
実施例 8	$\text{LiCo}_{0.975}\text{Mn}_{0.025}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	150	95	145	90
実施例 9	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	150	92	145	88
比較例 1	LiNiO_2	-----	200	70	190	60
比較例 2	LiNiO_2	$\text{LiNi}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_2$	200	75	190	66
比較例 3	$\text{LiNi}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$	-----	200	85	190	75
比較例 4	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	-----	190	75	180	65
比較例 5	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	-----	193	80	175	77
比較例 6	LiCoO_2	-----	160	90	145	75
比較例 7	LiCoO_2	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$	150	88	140	80
比較例 8	$\text{LiCo}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$	-----	145	85	140	70
比較例 9	$\text{LiCo}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$	-----	150	90	142	75
比較例 10	$\text{LiCo}_{0.975}\text{Mn}_{0.025}\text{O}_2$	-----	155	88	145	65

10

20

30

40

50

【0090】

【発明の効果】

上述したように本発明によれば、粒子の表面における遷移金属－酸素の結合が強く、高温保存特性が良好で高サイクル特性を有する電極材料（正極活物質材料）が達成でき、これにより保存特性に優れ、エネルギー密度の大きく、高サイクル特性の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】

【図1】本発明の中心部と表面部とからなる正極活物質の一例の断面を模式的に示す。

【図2】表面の結合力の算出方法のフローチャートを示す。

【図3】Li脱離状態の LiCoO_2 または LiNiO_2 の結晶についての原子集合体モデルを示す。

【図4】 LiMO_2 と MO_2 の表面におけるM－O結合力変化についてのグラフである。

【図5】 $\text{M}=\text{Co}$ のとき、内部のCoの原子をAl、Ti、Mn、Niで置換、表面のCoの一部を他元素で置換したときの表面におけるCo－O結合力の増減率（増減率（%）＝{（各表面、内部の元素置換したときのCo－Oの結合力）－（置換を全くしていないときの表面のCo－Oの結合力）}／（置換を全くしていないときの表面のCo－Oの結合力）×100、置換を全くしていないときの表面のCo－Oの結合力の増減率が0%）の変化を示すグラフである。

【図6】 $\text{M}=\text{Ni}$ のとき、内部のNiの原子をTi、Mn、Coで置換、表面のNiの一部を他元素で置換したときの表面におけるNi－O結合力の増減率（増減率（%）＝{（各表面、内部の元素置換したときのNi－Oの結合力）－（置換を全くしていないときの

表面の $Ni-O$ の結合力) } / (置換を全くしていないときの表面の $Ni-O$ の結合力) $\times 100$ 、置換を全くしていないときの表面の $Ni-O$ の結合力の増減率が 0%) の変化を示すグラフである。

【図 7】本発明の電極材料からなる電極構造体の一例の構成を模式的に示す断面図である。

【図 8】本発明のリチウム二次電池の一例の構成を模式的に示す断面図である。

【図 9】扁平型 (コイン型) リチウム二次電池の一例の構成を模式的に示す断面図である。

【図 10】スパイラル式円筒型リチウム二次電池の一例の構成を模式的に示す断面図である。

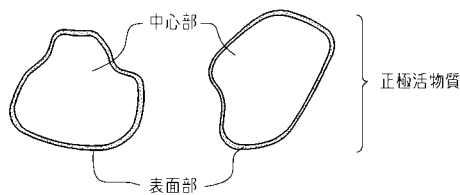
10

【符号の説明】

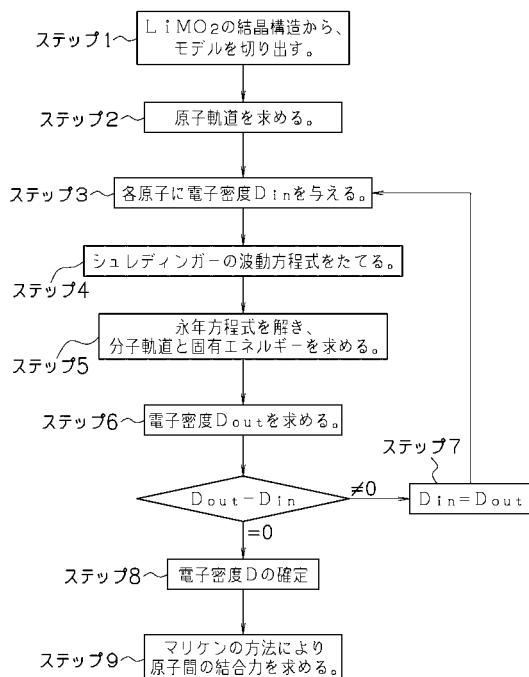
- 700 集電体
- 701 電極材料層
- 702 電極構造体
- 703 活物質 (電極材料)
- 704 導電補助材
- 705 結着剤
- 801 負極
- 802 イオン伝導体 (電解質)
- 803 正極
- 804 負極端子
- 805 正極端子

20

【図 1】

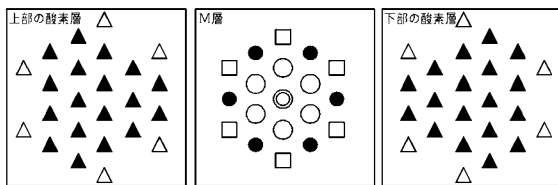


【図 2】

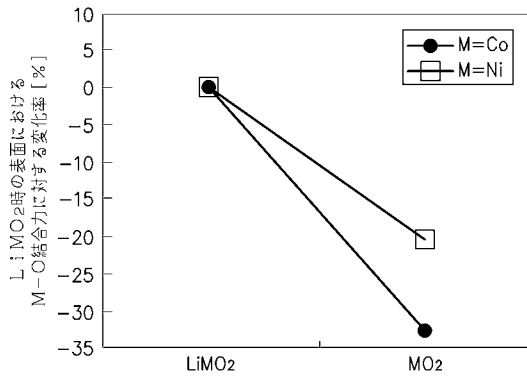


【図 3】

原子集合体モデル

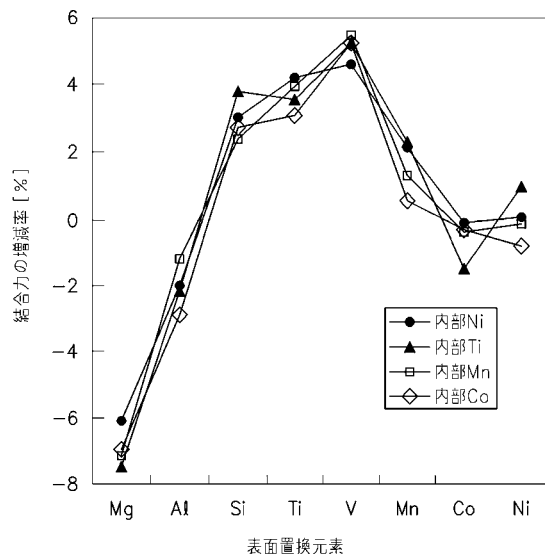


【図 4】

LiMO₂とMO₂の表面におけるM-O結合力変化

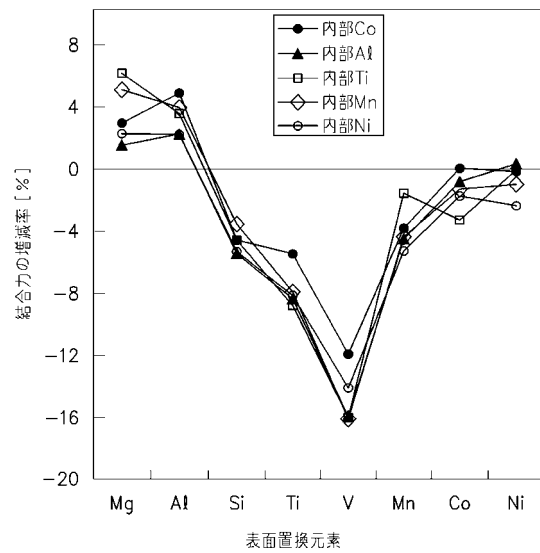
【図 6】

M=Ni



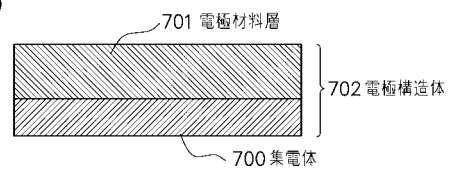
【図 5】

M=Co

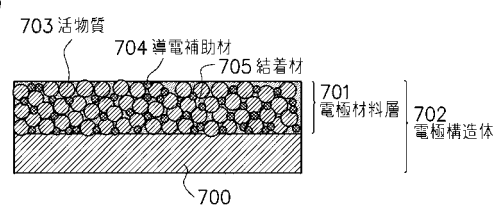


【図 7】

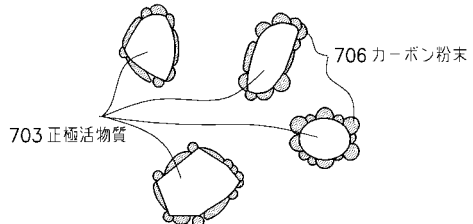
(a)



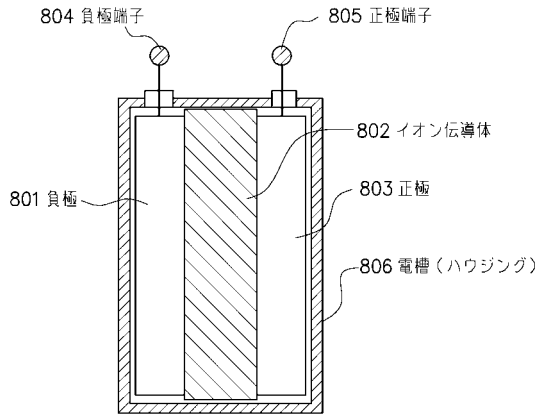
(b)



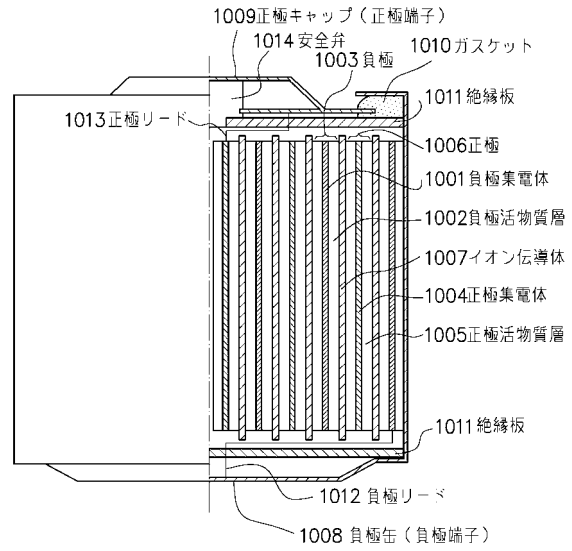
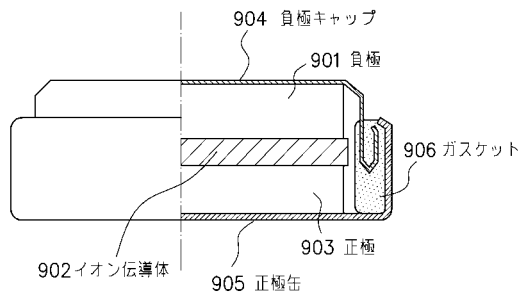
(c)



【 図 1 0 】



【图 9】



フロントページの続き

(72)発明者 井上 勝彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

キヤノン株式会社内

(72)発明者 川上 総一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

キヤノン株式会社内

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

5H029 AJ04 AJ05 AK03 AL01 AL02 AL03 AL04 AL12 AM02 AM03

AM04 AM05 AM07 AM12 AM16 BJ02 BJ03 BJ14 DJ16 DJ17

EJ04 EJ12 HJ02 HJ04 HJ05

5H050 AA07 AA10 BA16 BA17 CA08 CB02 CB03 CB05 CB07 CB08

CB09 CB12 EA10 EA24 FA17 FA18 FA19 HA02 HA04 HA05