(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2014-523840
(P2014-523840A)
(43)公表日　平成26年9月18日(2014.9.18)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C01G 51/00	(2006.01)	C01G	51/00	A	4G048
H01M 4/525	(2010.01)	H01M	4/525		5H050
H01M 4/36	(2006.01)	H01M	4/36	C	

審査請求 有　予備審査請求 未請求　（全 48 頁）

(21)出願番号　特願2014-513995 (P2014-513995)
(86)(22)出願日　平成24年5月29日 (2012.5.29)
(85)翻訳文提出日　平成25年12月6日 (2013.12.6)
(86)国際出願番号　PCT/EP2012/059986
(87)国際公開番号　WO2012/171780
(87)国際公開日　平成24年12月20日 (2012.12.20)
(31)優先権主張番号　61/498,038
(32)優先日　平成23年6月17日 (2011.6.17)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　501094270
ユミコア
ベルギー国　ブリュッセル、リュ　ドゥ　マレ、３１
(74)代理人　100108453
弁理士　村山　靖彦
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100089037
弁理士　渡邊　隆
(74)代理人　100110364
弁理士　実広　信哉
(72)発明者　マキシム・ブランジェロ
大韓民国・チョナン・３３１－２００・ソブク－グ・チャム－ドン・４１０
最終頁に続く

(54)【発明の名称】コア材料の元素と１種類以上の金属酸化物との混合物でコーティングされたリチウム金属酸化物粒子

(57)【要約】
蓄電池中のカソード材料として使用するためのリチウム金属酸化物粉末であって、コア材料および表面層からなり、コアが、Ｌｉ、金属M、および酸素の元素からなる層状結晶構造を有し、Ｌｉの含有量が化学量論的に制御され、金属Mが式$M=Co_{1-a}M'_a$（式中、$0 \leqq a \leqq 0.05$であり、M’は、Ａｌ、Ｇａ、およびBからなる群のいずれか１種類以上の金属である）で表され；表面層は、コア材料の元素および無機N系酸化物の混合物からなり、Nが、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃａ、Ｂａ、Ｙ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｎａ、Ｚｎ、Ｚｒ、およびＳｉからなる群のいずれか１種類以上の金属である、金属酸化物粉末。

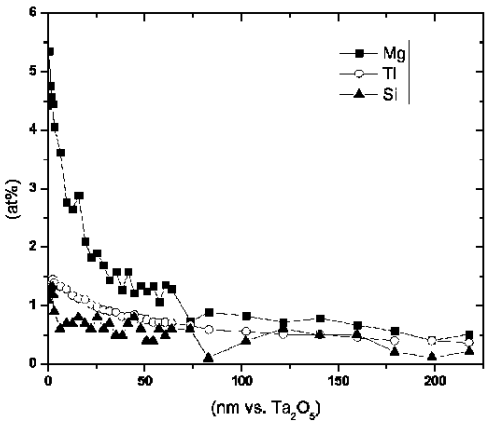


Figure 8

【特許請求の範囲】
【請求項１】
蓄電池中のカソード材料と使用するためのリチウム金属酸化物粉末であって、コア材料および表面層からなり、前記コアが、Ｌｉ、金属Ｍ、および酸素の元素からなる層状結晶構造を有し、前記Ｌｉの含有量が化学量論的に制御され、前記金属Ｍが式$Ｍ＝Ｃｏ_{1-a}Ｍ'_{a}$（式中、０≦ａ≦０．０５であり、Ｍ'は、Ａｌ、Ｇａ、およびＢからなる群のいずれか１種類以上の金属である）で表され；前記表面層は、前記コア材料の前記元素および無機Ｎ系酸化物の混合物からなり、Ｎが、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃａ、Ｂａ、Ｙ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｎａ、Ｚｎ、Ｚｒ、およびＳｉからなる群のいずれか１種類以上の金属である、金属酸化物粉末。
【請求項２】
０＜ａ≦０．０３、好ましくは０＜ａ≦０．０１である、請求項１に記載のリチウム金属酸化物粉末。
【請求項３】
平均粒度Ｄ５０が少なくとも５μｍ、好ましくは少なくとも１０μｍ、より好ましくは少なくとも１５μｍである、請求項１または２に記載のリチウム金属酸化物粉末。
【請求項４】
前記表面層の厚さが１００ｎｍ未満である、請求項１～３のいずれか一項に記載のリチウム金属酸化物粉末。
【請求項５】
前記表面層が、２０００ｐｐｍ未満のＬｉＦ、$Ｌｉ_{3}ＰＯ_{4}$、および$Ｌｉ_{2}ＳＯ_{4}$のいずれか１種類以上をさらに含む、請求項１～４のいずれか一項に記載のリチウム金属酸化物粉末。
【請求項６】
前記コア中の前記金属が反磁性である、請求項１～５のいずれか一項に記載のリチウム金属酸化物粉末。
【請求項７】
前記コアのＬｉが、三価の反磁性金属で取り囲まれた結晶学的位置を占有する、請求項６に記載のリチウム金属酸化物粉末。
【請求項８】
圧縮密度が少なくとも３．４０ｇ／$ｃｍ^{3}$、好ましくは少なくとも３．７０ｇ／$ｃｍ^{3}$、最も好ましくは少なくとも３．８０ｇ／$ｃｍ^{3}$である、請求項１～７のいずれか一項に記載のリチウム金属酸化物粉末。
【請求項９】
０．１Ｃ、好ましくは１Ｃの放電率で、２５℃において、$Ｌｉ^{+}$／Ｌｉに対して３．０～４．６Ｖの間でサイクルされるカソード中の活物質成分として使用される場合に、可逆電極容量が少なくとも２００ｍＡｈ／ｇ、好ましくは２１０ｍＡｈ／ｇ、最も好ましくは２１５ｍＡｈ／ｇとなる、請求項１～８のいずれか一項に記載のリチウム金属酸化物粉末。
【請求項１０】
１Ｃレート容量低下値が６０％未満、好ましくは４０％未満、最も好ましくは３０％未満である、請求項９に記載のリチウム金属酸化物粉末。
【請求項１１】
ＮがＭｇおよびＴｉからなり、前記Ｍｇの含有量が０．１～１ｍｏｌ％の間であり、前記Ｔｉの含有量が０．１～０．５ｍｏｌ％の間である、請求項１～１０のいずれか一項に記載のリチウム金属酸化物粉末。
【請求項１２】
全塩基含有量が５０μｍｏｌ／ｇ未満、好ましくは２５μｍｏｌ／ｇ未満、より好ましくは１５μｍｏｌ／ｇ未満である、請求項１～１１のいずれか一項に記載のリチウム金属酸化物粉末。

【請求項１３】
炭素含有量が５０ｐｐｍ未満、好ましくは＜３５ｐｐｍ、より好ましくは≦２５ｐｐｍである、請求項１～１２のいずれか一項に記載のリチウム金属酸化物粉末。
【請求項１４】
導電率が10^{-4}Ｓ／ｃｍ未満、好ましくは10^{-5}Ｓ／ｃｍ未満である、請求項１～１３のいずれか一項に記載のリチウム金属系粉末。
【請求項１５】
前記表面層がLi_2CO_3およびＬｉＯＨなどのリチウム塩を実質的に含有しない、請求項１～１４のいずれか一項に記載のリチウム金属系粉末。
【請求項１６】
モノリスでジャガイモ型で非凝集の粒子からなる、請求項１～１５のいずれか一項に記載のリチウム金属系粉末。
【請求項１７】
前記粉末がバイモーダル粒子形状分布を有し、小さな粒度分画がＤ５０≦５μｍであって、３～２０体積％の間であり、大きな粒度分画がＤ５０≧１２μｍ、好ましくはＤ５０≧１５μｍである、請求項１～１６のいずれか一項に記載のリチウム金属系粉末。
【請求項１８】
前記コア材料が、酸素空孔と、前記層状結晶構造のMO_2層中のＭのＬｉによる置換とを実質的に有さない、請求項１～１７のいずれか一項に記載のリチウム金属系粉末。
【請求項１９】
前記コア材料が、Co^{2+}、ならびに中間スピンCo^{3+}およびCo^{4+}などの常磁性金属を実質的に含有しない、請求項１～１８のいずれか一項に記載のリチウム金属系粉末。
【請求項２０】
リチウム金属酸化物粉末の製造方法であって、前記金属Ｍが式$M=Co_{1-a}M'_a$（式中、０≦ａ≦０．０５、好ましくは０≦ａ≦０．０１であり、Ｍ’は、Ａｌ、Ｇａ、およびＢからなる群のいずれか１種類以上の金属である）で表され：
－第１のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末と、第１のＬｉを含む前駆体粉末との第１の混合物を提供するステップであって、前記第１の混合物のＬｉ対金属のモル比が＞１．０１であるステップと、
－前記第１の混合物を、酸素を含む雰囲気中、少なくとも６００℃の温度T_1で焼結させることによって、Ｌｉに富むリチウム金属酸化物化合物を得るステップと、
－第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末を提供するステップと、
－前記Ｌｉに富むリチウム金属酸化物化合物と、前記第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末とを混合することによって、第２の混合物を得るステップであって、Ｌｉ対金属のモル比が１．００±０．０１であるステップと、
－前記第２の混合物を、酸素を含む雰囲気中、少なくとも６００℃の温度T_2で焼結させるステップとを含む、方法。
【請求項２１】
コア材料および表面層からなるリチウム金属酸化物粉末の製造方法であって、前記コア材料が、Ｌｉ、金属Ｍ、および酸素の元素からなる層状結晶構造を有し、前記Ｌｉの含有量が化学量論的に制御され、前記金属Ｍが式$M=Co_{1-a}M'_a$（式中、０≦ａ≦０．０５、好ましくは０≦ａ≦０．０１であり、Ｍ’は、Ａｌ、Ｇａ、およびＢからなる群のいずれか１種類以上の金属である）で表され；前記表面層は、前記コア材料の前記元素および無機Ｎ系酸化物の混合物からなり、Ｎが、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃａ、Ｂａ、Ｙ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｎａ、Ｚｎ、Ｚｒ、およびＳｉからなる群のいずれか１種類以上の金属であり：
－第１のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末と、第１のＬｉを含む前駆体粉末との第１の混合物を提供するステップであって、前記第１の混合物のＬｉ対金属のモル比が＞１．０１であるステップと、

－前記第１の混合物を、酸素を含む雰囲気中、少なくとも６００℃の温度T_1で焼結させることによって、Ｌｉに富むリチウム金属酸化物化合物を得るステップと、
－第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末を提供するステップと、
－前記Ｌｉに富むリチウム金属酸化物化合物と、前記第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末とを混合することによって、第２の混合物を得るステップであって、Ｌｉ対金属のモル比が１．００±０．０１であるステップと、
－前記第２の混合物を、酸素を含む雰囲気中、少なくとも６００℃の温度T_2で焼結させるステップとを含み；
前記第１のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末、前記第１のＬｉを含む前駆体粉末、ならびに前記第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末のいずれか１つ以上が、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃａ、Ｂａ、Ｙ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｎａ、Ｚｎ、Ｚｒ、およびＳｉからなる群の少なくとも１種類の元素をさらに含む、方法。

【請求項２２】
第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末を提供する前記ステップが：
－第３のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末を提供するサブステップと、
－第２のＬｉを含む前駆体粉末を提供するサブステップと、
－Ｌｉ対金属のモル比が０．９未満、好ましくは０．７未満となる前記第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末が得られるような量で、前記第３のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末と、前記第２のＬｉ含む前駆体粉末とを混合するサブステップとを含む、請求項２０または２１に記載の方法。

【請求項２３】
前記第１の混合物のＬｉ対金属のモル比が１．０２～１．１２の間である、請求項２０～２２のいずれか一項に記載の方法。

【請求項２４】
前記第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末中のＣｏまたはＣｏおよびＭ’の、前記Ｌｉに富むリチウム金属酸化物化合物中の前記金属に対するモル比が、０．１：１～３０．０：１の間である、請求項２０～２３のいずれか一項に記載の方法。

【請求項２５】
T_1における前記焼成ステップおよびT_2における前記焼成ステップのそれぞれが、６～２４時間の間の時間で行われる、請求項２０～２４のいずれか一項に記載の方法。

【請求項２６】
前記第３のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末がリチウムを含有しない、請求項２１に記載の方法。

【請求項２７】
前記第１のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末および前記第１のＬｉを含む前駆体粉末のいずれか一方または両方が炭素をさらに含み、前記Ｌｉに富むリチウム金属酸化物化合物の炭素含有量が少なくとも５０ｐｐｍ、好ましくは少なくとも１００ｐｐｍである、請求項２０または２１に記載の方法。

【請求項２８】
ａ＝０であり、前記第１および前記第２のＣｏを含む前駆体粉末が、酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト、水酸化コバルト、炭酸コバルト、およびシュウ酸コバルトからなる群のいずれか１つである、請求項２０または２１に記載の方法。

【請求項２９】
ａ＝０であり、前記第１および前記第３のＣｏを含む前駆体粉末が、酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト、水酸化コバルト、炭酸コバルト、およびシュウ酸コバルトからなる群のいずれか１つである、請求項２１に記載の方法。

【請求項３０】
前記第１のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末、前記第１のＬｉを含む前駆体粉末、ならびに前記第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末のいずれか１つ以上が、Ｆ、Ｐ、およびＳのいずれか１つ以上をさらに含み；前記表面層が、２０００ｐｐ

ｍ未満のＬｉＦ、Li_3PO_4、およびLi_2SO_4のいずれか１つ以上をさらに含む、請求項２１に記載の方法。

【請求項３１】

前記Ｌｉに富むリチウム金属酸化物と、前記第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末との平均粒度の比が、少なくとも３：１、好ましくは少なくとも４：１、最も好ましくは少なくとも５：１である、請求項２０～３０のいずれか一項に記載の方法。

【請求項３２】

請求項１～１９のいずれか一項に記載のリチウム金属酸化物粉末の、電気化学セル中のカソードとしての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、化学量論的に制御されたリチウム含有量を有するコアと電子絶縁性表面とを有する高電圧安定性で高密度のリチウム金属酸化物粉末状化合物に関する。これらの化合物は、改善された高電圧電気化学的な性能および改善されたエネルギー密度を得るためにＭｇ、Ｔｉ、およびＡｌなどの周知の元素を含むことができる。これらの材料の製造方法も開示される。本発明のリチウム遷移金属酸化物粉末は、再充電可能なリチウム電池中のカソード活物質として使用することができる。

【背景技術】

【０００２】

高いエネルギー密度のため、再充電可能なリチウム電池およびリチウムイオン電池は、携帯電話、ラップトップ型コンピュータ、デジタルカメラ、およびビデオカメラなどの種々の携帯型エレクトロニクス用途において使用できる。市販のリチウムイオン電池は、通常、黒鉛系アノードと、$LiCoO_2$系カソード材料とからなる。今日の家庭用エレクトロニクスでは、より高いエネルギー密度を有する蓄電池が要求されるので、より要求の厳しい最終用途のために比容量が増加した$LiCoO_2$系材料への関心が高まっている。

【０００３】

エネルギー密度を改善するための２つの一般的な方法は、（ａ）より高い電圧で充電可能となるより堅牢なカソード材料が必要とされる、コインセルに取り付けた場合のＬｉ金属に対して典型的には４．５Ｖまたはさらには４．６Ｖ、およびフルセルに取り付けた黒鉛に対して４．３５Ｖおよび４．４Ｖに充電電圧を増加させる方法、ならびに（ｂ）粉末粒子の粒度を増加させることが必要な充填密度を増加させる方法である。しかしこれら２つの方法の工業的応用範囲は、副次的な問題によって制限される。他方、充電電圧を増加させると、電極の挙動が不安定になり、その結果カソードが劣化して電解質の分解につながる。リチウムがLi_xCoO_2（ｘ＜１）から除去されると、Co^{3+}から不安定な酸化状態Co^{4+}への酸化が起こる。充電電圧が高いほど、Co^{4+}量が増加する。Co^{4+}濃度が高いと、電解質と充電されたカソードとの間での望ましくない副反応が増加する。これらの副反応によって、安全性が低下し、高電圧でのサイクル安定性が不十分となり、高温で充電されたカソードの貯蔵特性が不十分となる。他方、充填密度を増加させるために粒度を増加させると、蓄電池の出力能力が低下する。出力の要求を満たすためには、全体としての電池および特にカソード活物質自体が、十分に高いレート性能を有する必要がある。平均粒度が増加すると、固体リチウム拡散長が減少し、それによって最終的にレート性能が低下する。

【０００４】

カソード材料に関して公開されている結果を注意深く検討すると、$LiCoO_2$系の再充電可能なリチウム電池の制限をより良く理解することができる。最先端の$LiCoO_2$系材料開発における根本的な限界は、Ｌｉ過剰と粒度とのジレンマにある。国際公開第２０１０－１３９４０４号パンフレットにおいて、著者らは、最先端のＭｇおよびＴｉでドープされた$LiCoO_2$の調製に使用される充填密度、平均粒度、およびリチウム過剰の間の関係を説明している。要約すると、充填密度が高いほど、粒度が大きくなり、Ｌｉが

より過剰となり、これはＬｉ：Ｃｏ＞＞１．００と表され、通常、合成に使用される場合Ｌｉ：Ｃｏは約１．０５である。この機構は、いわゆる「リチウムフラックス効果」に基づいており、その場合、Ｌｉ過剰は、$LiCoO_2$粒子の成長を促進するフラックスとして機能し、それによって最終的に充填密度が増加する。通常、１８μｍの粒子の場合に約３．７０ｇ／ｃｍ^{3}の充填密度が達成される。著者らは、高い圧縮密度が好ましく、モノリスで、ジャガイモ型で、凝集していない一次$LiCoO_2$粒子が得られることも強調している。しかし、より大きなモノリス粒子を得るためにＬｉ：Ｃｏ過剰を大きくすることで、電気化学的性能が不十分となり、より低いＣレートおよびより低い放電容量が得られ、そのため、粒度の増加によって得られるエネルギー密度の増加が相殺される。このような大きなＬｉ：Ｃｏ値ではｐＨ、遊離塩基含有量、および炭素含有量も増加し、充電されたカソードの安全性、貯蔵性、および膨れ特性が低下する。Ｌｅｖａｓｓｅｕｒは、Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ．，２００２，１４，３５８４－３５９０において、^{7}Ｌｉ ＭＡＳ ＮＭＲによって示される構造欠陥濃度の増加と、Ｌｉ：Ｃｏ過剰の増加との間に明確な関係があることを立証している。

【０００５】

結果として、現在最先端の合成では、Ｌｉ：Ｃｏ過剰の少ない緻密なモノリス$LiCoO_2$系粒子を実現することができない。部分的な改善は達成されているが、上記の基本的な問題はまだ十分に解決されていない。したがって、より高い電圧で実際のセル中で安定な方法でサイクルを行うことができる高容量の$LiCoO_2$系カソードの必要性は明確である。

【０００６】

従来技術においては、この問題に対処するためのいくつかの方法が提案されている。高電圧安定性を実現するために、$LiCoO_2$材料は、通常、コーティング（たとえばAl_2O_3による）またはその他の化学改質（たとえばフッ素化表面の形成によって）が行われる。問題の１つは、コーティングされた緻密な$LiCoO_2$は可逆容量が低い場合が多く、そのため、より高い電圧に充電することによるエネルギー密度の増加の一部は、固有の低い容量によって打ち消されることである。この効果は、酸化アルミニウム保護コーティングおよびＬｉＦ保護コーティングの場合に確認されることがあるが、ZrO_2、$AlPO_4$などの他のコーティング方法の場合でも類似の効果が確認される。

【０００７】

文献をさらに検討すると、高電圧安定性を実現するためにはコーティングは全く不要となりうることが分かる。たとえばＣｈｅｎおよびＤａｈｎ（Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ｓｏｌｉｄ－Ｓｔａｔｅ Ｌｅｔｔ．，Ｖｏｌｕｍｅ ７，Ｉｓｓｕｅ １，ｐｐ．Ａ１１－Ａ１４（２００４））は、Ｌｉ金属アノードを有するコインセルで試験した場合に、新しく調製した$LiCoO_2$が、４．５Ｖにおいて安定な方法でサイクル可能であることを報告している。このような方法は、コインセルの場合には正しい場合があるが、実際の商業的なセルではその効果が再現できない。これらの結果は、公開から数年後の現在、特殊な処理が行われ純粋ではない$LiCoO_2$が高電圧用途で商業的に販売されていることで確認されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

現在、高電圧性能につながる他の方法は知られていない。本発明の目的の１つは、高充填密度、高レート性能、改善された放電容量を有し、高性能二次電池用途で高充電電圧で長期間のサイクル中に高い安定性を示すカソード材料を見いだすことである。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

第１の態様から見ると、本発明は、蓄電池中のカソード材料として使用するためのリチウム金属酸化物粉末であって、Ｌｉ、金属Ｍ、および酸素の元素からなるコア材料であって、Ｌｉ含有量が化学量論的に制御され、金属Ｍが式$M=Co_{1-a}M'_a$（式中、０≦

ａ≦０．０５、好ましくは０≦ａ≦０．０１であり、Ｍ’は、Ａｌ、Ｇａ、およびＢからなる群のいずれか１種類以上の金属である）で表されるコア材料と；コア材料の元素および無機Ｎ酸化物粒子の混合物からなる表面層であって、Ｎが、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃａ、Ｂａ、Ｙ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｎａ、Ｚｎ、Ｚｒ、およびＳｉからなる群のいずれか１種類以上の金属である表面層とからなる、リチウム金属酸化物粉末を提供することができる。Ｌｉ含有量が化学量論的に制御されるとは、割合Ｌｉ／Ｍ＝１．００±０．０１であることを意味する。

【００１０】

コアは層状構造であり（リチウムコバルタイト（ｌｉｔｈｉｕｍ　ｃｏｂａｌｔｉｔｅ）は、コバルト原子および酸素原子によって形成された八面体のスラブまたは層の間にあるリチウムの複数の層からなることが知られている）、層状結晶構造のMO_2層中に酸素空孔およびＭのＬｉによる置換が実質的に存在しない場合がある。また、コア材料は、Co^{2+}ならびに中間スピンCo^{3+}およびCo^{4+}などの常磁性金属を実質的に含有しない場合がある。Ｍ中のすべての金属は、反磁性および三価であってよい。したがってコア中のＬｉは、三価で反磁性の金属で取り囲まれた結晶学的位置を占めることができる。表面層の厚さは、平均粒度Ｄ５０の０．００８倍未満であってよい。

【００１１】

一実施形態においては、本発明の粉末は、一般式$LiCo_{1-a-b}M'_aM''_bO_2$（式中、０＜ａ≦０．０５および０≦ｂ≦０．０２であり、Ｍ’は、Ａｌ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃａ、Ｂａ、Ｙ、Ｂ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｎａ、Ｇａ、Ｚｎの群からのいずれか１種類以上の元素を含み；Ｍ”は、Ｆ、Ｐ、Ｓ、Ｚｒの群からのいずれか１種類以上の元素含む）で表される。元素Ｆ、Ｐ、およびＳは、ＬｉＦ、Li_3PO_4、およびLi_2SO_4の形態で表面上に存在することができる。別の一実施形態においては、リチウム金属酸化物粉末の表面におけるＭ’およびＭ”の濃度は、粉末全体のＭ’およびＭ”の濃度の少なくとも５倍である。さらに別の一実施形態においては、Ｍ’はＡｌ、Ｍｇ、およびＴｉからなり、Ａｌ含有量は０．１～１ｍｏｌ％の間であり、Ｍｇ含有量は０．１～１ｍｏｌ％の間であり、Ｔｉ含有量は０．１～０．５ｍｏｌ％の間である。異なる実施形態のリチウム金属酸化物粉末は、平均粒度Ｄ５０が少なくとも５μｍ、好ましくは少なくとも８μｍ、より好ましくは少なくとも１２μｍであってよい。一実施形態においては、粉末の平均粒度Ｄ５０は少なくとも１５μｍである。

【００１２】

一実施形態においては、本発明の粉末は、１つのＬｉの寄与が－０．５ｐｐｍ付近を中心とすることを特徴とする^{7}Ｌｉ　ＭＡＳ　ＮＭＲスペクトルを有し、本発明の粉末は、カソード中の活物質成分として使用し、０．１Ｃ、好ましくは１Ｃの放電率で２５℃において、Li^+／Ｌｉに対して３．０～４．６Ｖの間でサイクルを行った場合に、少なくとも２００ｍＡｈ／ｇ、好ましくは２１０ｍＡｈ／ｇおよび最も好ましくは２１５ｍＡｈ／ｇの可逆電極容量を有する。このリチウム金属酸化物粉末は１Ｃレート容量低下が６０％未満、好ましくは４０％未満、最も好ましくは３０％未満となることができる。本発明のリチウム金属酸化物粉末は、１Ｃ容量低下が６０％、好ましくは４０％未満、最も好ましくは３０％未満となることもできる。

【００１３】

別の一実施形態においては、リチウム金属酸化物粉末は、スピン格子緩和時間Ｔ１が少なくとも５００ｍｓ、好ましくは少なくとも７５０ｍｓ、最も好ましくは少なくとも９００ｍｓである。本発明のリチウム金属酸化物粉末は、５０μｍｏｌ／ｇ未満、好ましくは２５μｍｏｌ／ｇ未満、より好ましくは１５μｍｏｌ／ｇ未満の全塩基含有量を有することもできる。一実施形態においては、リチウム金属酸化物粉末の炭素含有量は５０ｐｐｍ未満、好ましくは＜３５ｐｐｍ、より好ましくは≦２５ｐｐｍであってよい。別の一実施形態においては、リチウム金属酸化物粉末は10^{-4}Ｓ／ｃｍ未満の導電率を有することができる。

【００１４】

本発明のリチウム金属酸化物粉末は、一般式$LiCo_{1-a}M_aO_2$（式中、$0<a\leqq0.05$、好ましくは$0<a\leqq0.01$であり、Mは、Ａｌ、Ｂ、およびＧａの群からのいずれか１種類以上の元素を含む）で表される化学量論化合物を少なくとも９７ｍｏｌ％含むことができる。

【００１５】

さらに別の一実施形態においては、リチウム金属系粉末は、小さな粒度分画および大きな粒度分画を有するバイモーダル粒子形状分布を有し、小さな粒度分画はＤ５０≦５μｍであり３～２０体積％の間であり、大きな粒度分画はＤ５０≧１２μｍ、好ましくはＤ５０≧１５μｍである。

【００１６】

第２の態様から見ると、本発明は、リチウム金属酸化物粉末の製造方法であって、金属Ｍが、式$M=Co_{1-a}M'_a$（式中、$0\leqq a\leqq0.05$、好ましくは$0\leqq a\leqq0.01$であり、Ｍ’は、Ａｌ、Ｇａ、およびＢからなる群のいずれか１種類以上の金属である）で表され：

－第１のＭを含む前駆体粉末および第１のＬｉを含む前駆体粉末からなる第１の混合物を提供するステップであって、第１の混合物のＬｉ対金属のモル比が＞１．０１であるステップと、

－第１の混合物を、酸素を含む雰囲気中、少なくとも６００℃の温度T_1で焼結させることによって、Ｌｉに富むリチウム金属酸化物化合物を得るステップであって、金属がＭであるステップと；

－第２のＭを含む前駆体粉末を提供するステップと、

－Ｌｉに富むリチウム金属酸化物化合物および第２のＭを含む前駆体粉末を混合することによって、第２の混合物を得るステップと、

第２の混合物を、酸素を含む雰囲気中、少なくとも６００℃の温度T_2で焼結させるステップとを含む方法を提供することができる。「Ｌｉに富む」は、$LiMO_2$化合物中の化学量論量よりもＬｉ含有量が多いことを意味する。

【００１７】

一実施形態においては、リチウム金属酸化物粉末の製造方法であって、金属Ｍが式$M=Co_{1-a}M'_a$（式中、$0\leqq a\leqq0.05$、好ましくは$0\leqq a\leqq0.01$であり、Ｍ’は、Ａｌ、Ｇａ、およびＢからなる群のいずれか１種類以上の金属である）で表される、方法は：

－第１のＣｏを含むまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末と、第１のＬｉを含む前駆体粉末とからなる第１の混合物を提供するステップであって、第１の混合物のＬｉ対金属のモル比が＞１．０１であるステップと、

－第１の混合物を、酸素を含む雰囲気中、少なくとも６００℃の温度T_1で焼結させることによって、Ｌｉに富むリチウム金属酸化物化合物を得るステップと、

－第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末を提供するステップと、

－Ｌｉに富むリチウム金属酸化物化合物と、第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末とを混合することによって、第２の混合物を得るステップであって、Ｌｉ対金属のモル比が１．００±０．０１であるステップと、

－第２の混合物を、酸素を含む雰囲気中、少なくとも６００℃の温度T_2で焼結させるステップとを含む。この方法において、Ｌｉに富むリチウム金属酸化物化合物のＬｉ対金属のモル比は、最終的なＬｉ対金属比（第２の混合物）が１．００±０．０１となるように第２の混合物中で混合すべき第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末の量を求めるために使用される。

【００１８】

別の一実施形態においては、コア材料および表面層からなるリチウム金属酸化物粉末の製造方法であって、コア材料が、Ｌｉ、金属Ｍ、および酸素の元素からなる層状結晶構造を有し、Ｌｉ含有量が化学量論的に制御され、金属Ｍは式$M=Co_{1-a}M'_a$（式中、$0\leqq a\leqq0.05$、好ましくは$0\leqq a\leqq0.01$であり、Ｍ’は、Ａｌ、ＧａおよびＢか

らなる群のいずれか１種類以上の金属である）で表され；表面層は、コア材料の元素および無機Ｎ系酸化物の混合物からなり、Ｎは、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃａ、Ｂａ、Ｙ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｎａ、Ｚｎ、Ｚｒ、およびＳｉからなる群のいずれか１種類以上の金属である、方法は：
－第１のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末と、第１のＬｉを含む前駆体粉末との第１の混合物を提供するステップであって、第１の混合物のＬｉ対金属のモル比が＞１．０１であるステップと、
－第１の混合物を、酸素を含む雰囲気中、少なくとも６００℃の温度T_1で焼結させることによって、Ｌｉに富むリチウム金属酸化物化合物を得るステップであって、金属がＭであるステップと；
－第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末を提供するステップと、
－Ｌｉに富むリチウム金属酸化物化合物と、第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末とを混合することによって、第２の混合物を得るステップであって、Ｌｉ対金属のモル比が１．００±０．０１であるステップと、
－第２の混合物を、酸素を含む雰囲気中、少なくとも６００℃の温度T_2で焼結させるステップとを含み；
第１のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末と、第１のＬｉを含む前駆体粉末と、第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末とのいずれか１つ以上が、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃａ、Ｂａ、Ｙ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｎａ、Ｚｎ、Ｚｒ、およびＳｉからなる群の少なくとも１種類の元素をさらに含む。ＣｏおよびＭ’を含む前駆体が、少なくとも１種類のＮドーパントをさらに含むと言及することによって、この粉末が、たとえばCo_3O_4およびAl_2O_3などの化合物の混合物と、TiO_2およびMgOなどのＮ前駆体とからなることを意味することもできる。同様に、Ｌｉを含む前駆体は、たとえばLi_2CO_3およびTiO_2およびMgOの混合物であってよい。

【００１９】

別の一実施形態においては、第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末を提供するステップは：
－第３のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末を提供するサブステップと、
－第２のＬｉを含む前駆体粉末を提供するサブステップと、
－Ｌｉ対金属のモル比が０．９未満、好ましくは０．７未満となる第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末が得られるような量で、第３のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末と、第２のＬｉ含む前駆体粉末とを混合するサブステップとを含む。第２のＬｉを含む前駆体粉末は炭酸リチウム粉末であってよい。第３のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末はリチウムを含まなくてよい。

【００２０】

上記実施形態において、第１および第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体は、同じ「Ｍ前駆体」化合物であってよい。ａ＝０の場合、Ｍ＝Ｃｏであり、Ｍ’は存在しない。その場合、前述のそれぞれのＣｏを含む前駆体粉末でａ＞０であれば；第１、第２、および第３のＣｏを含む前駆体粉末は、酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト、水酸化コバルト、炭酸コバルト、およびシュウ酸コバルトからなる群のいずれか１つであってよい。一実施形態においては、第１、第２、および第３のＣｏを含む前駆体粉末は、Ｔｉ、Ｍｇ、Ｆ、Ｚｒ、およびＣａからなる群の少なくとも１種類の元素をさらに含む。

【００２１】

別の一実施形態においては、前述の方法において、Ｌｉに富むリチウム金属酸化物と、第２のＣｏまたはＣｏおよびＭ’を含む前駆体粉末との平均粒度の比が、少なくとも３：１、好ましくは少なくとも４：１および最も好ましくは少なくとも５：１である。Ｌｉに富むリチウム金属酸化物の粒子と、第２のＭを含む前駆体粉末とは、第２の焼成後にバイモーダル粒度分布を維持する。さらに別の一実施形態においては、バイモーダル粒度粉末圧縮密度は、Ｌｉに富むリチウム金属酸化物の圧縮密度よりも少なくとも０．１ｇ／cm^3高い。

【００２２】
第３の態様から見ると、本発明は、電気化学セル中のカソードとしての前述のリチウム金属酸化物粉末の使用を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００２３】
【図１】従来技術の$LiCoO_2$および本発明による材料の両方の１００００倍の倍率におけるＳＥＭ画像である。
【図２】ＬＣＯ－１および実施例１のＸＲＤパターンである。回折強度は、度の単位での２θの関数としての対数目盛でプロットされる。
【図３】ＸＲＤパターン実施例２。回折強度は、度の単位での２θの関数としての対数目盛りでプロットされる。アスタリスクの付いたピークは、コバルトを主成分とするスピネル不純物の存在を示している（Co_3O_4、Ｆｄ－３ｍ空間群に帰属し、ａ＝８．０８５Å）。
【図４】Ｅｘ３の粒度の関数としての体積分布（破線、左側の目盛）および累積体積分布（実線、右側の目盛）の展開である。
【図４ａ】ＬＣＯ－１のフルスケールのＸＰＳスペクトル（１００００カウント／秒対結合エネルギー（ｅＶ））である。
【図４ｂ】Ｅｘ１のフルスケールのＸＰＳスペクトル（１００００カウント／秒対結合エネルギー（ｅＶ））である。
【図５ａ】ＬＣＯ－１のＣｏ２ｐのＸＰＳピークである。
【図５ｂ】ＬＣＯ－１のＣｏ３ｐ、Ｌｉ１ｓ、およびＭｇ２ｐのピークである。
【図５ｃ】Ｅｘ１のＣｏ２ｐのＸＰＳピークである。
【図５ｄ】Ｅｘ１のＣｏ３ｐ、Ｌｉ１ｓ、およびＭｇ２ｐのピークである。
【図６ａ】ＬＣＯ－１のＯ１ｓのＸＰＳピークである。
【図６ｂ】ＬＣＯ－１のＣ１ｓのＸＰＳピークである。２８５．５ｅＶにおけるピークは、炭化水素表面汚染に対応する。
【図６ｃ】Ｅｘ１のＯ１ｓのＸＰＳピークである。
【図６ｄ】Ｅｘ１のＣ１ｓのＸＰＳピークである。２８５．５ｅＶにおけるピークは、炭化水素表面汚染に対応する。
【図７ａ】ＬＣＯ－１のＴｉ２ｐのＸＰＳピークである。
【図７ｂ】Ｅｘ１のＴｉ２ｐのＸＰＳピークである。
【図７ｃ】Ｅｘ１のＭｇのＫＬＬオージェスペクトルである。
【図８】Ta_2O_5基準物質を用いて規格化したエッチング深さの関数としてのＥｘ１のＭｇ、Ｔｉ、およびＳｉの原子パーセント値の展開である。
【図９】ａ）フルスケールおよびｂ）５０倍に拡大した強度スケールにおけるＬＣＯ－１の^{7}Ｌｉ　ＭＡＳ　ＮＭＲスペクトルである（１１６ＭＨｚ、回転３０ｋＨｚ、同期エコー（ｓｙｎｃｈｒｏｎｉｚｅｄ　ｅｃｈｏ））。アスタリスク（＊）の付いた線は、スピニングサイドバンドを示し、測定のアーティファクトである。
【図１０】ａ）フルスケールおよびｂ）１００倍に拡大した強度スケールにおけるＥｘ１の^{7}Ｌｉ　ＭＡＳ　ＮＭＲスペクトルである（１１６ＭＨｚ、回転３０ｋＨｚ、同期エコー（ｓｙｎｃｈｒｏｎｉｚｅｄ　ｅｃｈｏ））。アスタリスク（＊）の付いた線は、スピニングサイドバンドを示し、測定のアーティファクトである。
【図１１】回復時間（ｓ）の関数としての磁化回復（任意の単位）の展開である。実線は、時間Ｉ［ｔ］＝Ｉ［０］（１－２×Ａ×ｅｘｐ（－ｔ／Ｔ１））の関数としての磁化回復の単一指数フィットである。
【図１２】Ｅｘ２の^{7}Ｌｉ　ＭＡＳ　ＮＭＲスペクトルである（１１６ＭＨｚ、回転３０ｋＨｚ、同期エコー）。
【図１３】ＬＣＯ－３の^{7}Ｌｉ　ＭＡＳ　ＮＭＲスペクトルである（１１６ＭＨｚ、回転３０ｋＨｚ、同期エコー）。
【図１４】Ｅｘ３の^{7}Ｌｉ　ＭＡＳ　ＮＭＲスペクトルである（１１６ＭＨｚ、回転３０

ｋＨｚ、同期エコー）。
【図１５】ＬＣＯ－４の^{7}Ｌｉ　ＭＡＳ　ＮＭＲスペクトルである（１１６ＭＨｚ、回転３０ｋＨｚ、同期エコー）。
【図１６】Ｅｘ４の^{7}Ｌｉ　ＭＡＳ　ＮＭＲスペクトルである（１１６ＭＨｚ、回転３０ｋＨｚ、同期エコー）。
【発明を実施するための形態】
【００２４】
図面中および以下の詳細な説明において、本発明の実施を可能にするための好ましい実施形態を詳細に説明する。これらの特定の好ましい実施形態を参照しながら本発明を説明するが、本発明がこれらの好ましい実施形態に限定されるものではないことを理解されたい。逆に、以下の詳細な説明および添付の図面を考慮すれば明らかとなるように、本発明は多数の代案、修正、および同等物を含んでいる。
【００２５】
本発明は、高充填密度、高レート性能、改善された放電容量を有し、高充電電圧で長期間サイクルを行う間に高い安定性を示すカソード材料を開示する。これは、粉末状リチウム金属酸化物であって、Ｌｉ、金属Ｍ、および酸素の元素からなるコア材料であって、Ｌｉ含有量が化学量論的に制御されるコア材料と；コア材料の元素、または無機Ｎ系酸化物、またはそれらの組み合わせの混合物からなる電子絶縁性表面層であって、Ｎは、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃａ、Ｂａ、Ｙ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｎａ、Ｚｎ、Ｚｒ、およびＳｉからなる群のいずれか１種類以上の金属である表面層とからなる、粉末状リチウム金属酸化物によって実現される。
【００２６】
一実施形態においては、本発明の材料のコアは、式$Li_{1.00\pm0.01}MO_{2}$で表され、Ｍは、式$M=Co_{1-a}M'_{a}$で表され、０≦ａ≦０．０５であり、Ｍ’は、Ａｌ、Ｇａ、およびＢからなる群のいずれか１種類以上の金属であり、Ｌｉ：Ｍのモル比は、化学量論的に制御され１．００±０．０１である。別の一実施形態においては、コア材料は六角形層状結晶構造を有し、空間群Ｒ－３ｍを有する規則的な岩塩型結晶構造と説明される。コアは、酸素空孔、およびMO_{2}層中のＭのＬｉによる置換などの構造欠陥を実質的に有さないを有さない場合があり、Co^{2+}、中間スピンCo^{3+}およびCo^{4+}などの常磁性金属を実質的に含有しない場合もある。
【００２７】
欠陥のないコアが存在することは、実際の発明のカソード材料に固有の特徴である。本発明者らは、Ｌｉイオンの粒子中へのより速い拡散を可能にする欠陥のないコアが、開示されるカソード材料で観察される高レート性能および改善された放電容量と関連することを確認した。
【００２８】
表面層は、コアと比較して不均一な組成を有し、異なるＭ、Ｍ’、Ｌｉ、およびＯ元素の組成勾配を有する。表面は、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｃａ、Ｂａ、Ｙ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｎａ、Ｚｎ、Ｚｒ、およびＳｉなどの元素Ｎに富んでおり、一実施形態においては、これらの金属ドーパントがコアから分離して粒子表面に蓄積することによって形成される。コア中には、これらのドーパントは実質的に存在しない。本発明者らは、表面に形成された酸化物の化学的性質を明確に確立できておらず、したがって、たとえばＭｇ、Ｓｉ、およびＴｉのドーピングの場合、可能な形態としては、限定するものではないが、$LiMO_{2}$、ＭｇＯ、ＣｏＯ、$Co_{1-\phi}Mg_{\phi}O$（$\phi\leqq1$）、$Co_{3}O_{4}$、$Mg_{\delta}Co_{3-\delta}O_{4}$（$\delta\leqq1$）、$TiO_{2}$、$Li_{2}TiO_{3}$、$SiO_{2}$、$Li_{\varepsilon}Si_{\lambda}O_{\pi}$（$2\leqq\varepsilon\leqq8$、$1\leqq\lambda\leqq2$、および$3\leqq\pi\leqq7$）などになると推測される。これらの仮定は、Ｃｏ、Ｍｇ、およびＴｉに関して観察される化学シフトが、酸素環境に典型的なものとなるＸＰＳ実験によって支持され、前述の酸化物の粒子が低導電率であることから強い絶縁体であると推測される。表面層が、コア材料の元素（Ｌｉ、Ｍ、Ｏ）および無機Ｎ系酸化物の混合物からなると記載される場合、「Ｎ系」酸化物は、Ｌｉ原子を含むそれらの酸化物をも意味す

る。
【００２９】
表面は、コアに緻密かつ連続に連結しており、粒子から物理的に分離することができない。したがって、別の一実施形態においては、Ｎ金属中の濃度は、表面からの距離が増加するとともに減少し、場合によってはある勾配で減少し、粒子の内側では０に近づく。粒子のＮに富む表面は、さらに２つの予期せぬ性質を特徴とする：
（ｉ）表面は、ＬｉＯＨおよびLi_2CO_3などのリチウム塩を実質的に含有しない。このような特徴は、膨れ特性および貯蔵特性が顕著に改善されるため、高性能ポリマーセルまたは角柱型セルなどの高密度高電圧用途に特に望ましい。
（ｉｉ）驚くべきことに、Ｎに富む表面粒子は、電子絶縁性をも特徴とする。本発明者らは、酸化したＮ系化学種の蓄積が、低い電子伝導率に関与し、電解質から物理的に分離され、望ましくない副反応がさらに防止されると推測している。
【００３０】
表面層は、通常２０ｎｍ～２００ｎｍの間、好ましくは２０ｎｍ～１００ｎｍの間の厚さであり、主として以下の２つの要因の影響を受ける：
（ｉ）Ｎ含有量：Ｎ含有量が増加すると、厚さが増加する。
（ｉｉ）粉末材料の粒度分布。特定の量のＮで粒度が低いと、表面層が薄くなる。層が厚すぎると、分極が増加し、最終的にレート性能が低下するため、望ましくない。逆に、層が薄すぎることも、電解質の遮蔽が不十分となり、寄生反応防止の有効性が低くなるので、有利ではない。
【００３１】
最初に記載したように、$LiCoO_2$系カソード材料の重要な特徴の１つは高充填密度であり、これによって市販の二次電池のエネルギー密度を増加させることができる。本発明において、高充填密度を実現するための好ましい形態の一実施形態は、モノリスでジャガイモ型で非凝集の粒子にある。モノリス粒子は、内部に細孔を示さず、より小さな一次粒子の凝集体からはならない。典型的な粒度（Ｄ５０）は、最小５μｍであり、さらには少なくとも１０μｍであり、好ましくは１５μｍを超える。圧縮密度は、典型的には３．４０ｇ／ｃｍ^{3}を超え、好ましくは少なくとも３．７０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲内である。一実施形態においては、圧縮密度は３．９０ｇ／ｃｍ^{3}までの高さとなる。別の一実施形態においては、平均粒度が６μｍを超える粉末の場合の圧縮密度は少なくとも３．４０ｇ／ｃｍ^{3}である。さらに別の一実施形態においては、平均粒度が１５μｍを超える粉末の場合の圧縮密度は少なくとも３．７５ｇ／ｃｍ^{3}である。
【００３２】
方法の一実施形態においては、本発明の高密度および高安定性の化合物の製造方法は、以下のような：
（ｉ）第１の金属Ｍを含む前駆体粉末および第１のＬｉを含む前駆体粉末の第１の混合物を提供するステップであって、第１の混合物のＬｉ対金属のモル比が＞１．０１であるステップと、
（ｉｉ）酸素を含む雰囲気中、少なくとも６００℃の温度T_1で焼結させることによって、Ｌｉに富むリチウム金属酸化物化合物を得るステップと；
（ｉｉｉ）第２のＭを含む前駆体粉末を提供するステップと、
（ｉｖ）Ｌｉに富むリチウム金属酸化物化合物および第２のＭを含む前駆体粉末を混合して第２の混合物を得るステップであって、それによって混合物中のＬｉ：Ｍのモル比を１．００±０．０１にするステップと、
（ｖ）第２の混合物を、酸素を含む雰囲気中、少なくとも６００℃の温度T_2で焼結させるステップとで実施される。特定の一実施形態においては、金属Ｍ＝Ｃｏである。
【００３３】
以下の文章で、ステップ（ｉ）および（ｉｉ）はさらに「第１の焼成」と記載され、ステップ（ｉｉｉ）、（ｉｖ）、および（ｖ）は「第２の焼成」と記載される。特にプロセス条件、異なる前駆体の性質、およびそれらのブレンド順序に関して、実際の発明の別の

実施も可能である。

【００３４】

第１のＭを含む前駆体および第２のＭを含む前駆体は、コバルト含有前駆体およびＭ’含有前駆体の混合物であってよい。好適なコバルト含有前駆体の例としては、コバルトの酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、およびシュウ酸塩が挙げられる。Ｍ’含有前駆体は、酸化物、水酸化物、または有機錯体であってよく、好ましくは、均質な分散を実現しブレンドプロセスを容易にするために、サブミクロンの粉末形態を有する。

【００３５】

いくつかの実施形態において、第１のＭを含む前駆体粉末、第２のＭを含む前駆体粉末、および第１のＬｉを含む前駆体粉末のいずれか１つまたは両方は、Ａｌ、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｃａ、Ｂａ、Ｙ、Ｂ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｎａ、Ｇａ、Ｚｎ、Ｆ、Ｐ、Ｓ、およびＺｒからなる群からの少なくとも１種類のドーパント（Ｍ’またはｎ）をさらに含む。これらの実施形態の１つにおいては、第１のＭを含む前駆体粉末および第１のＬｉを含む前駆体粉末のいずれか１つまたは両方は、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｃａ、Ｂａ、Ｙ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｎａ、Ｚｎ、Ｚｒ、Ｆ、Ｐ、Ｓ、およびＳｉからなる群の少なくとも１種類の元素をさらに含む。Ｎドーパント元素が均一に分布することが、最も重要であり、この方法の実施形態を使用することで改善できる。別の方法の一実施形態においては、Ｎドーパントの均一な分散は、第２のＭを含む前駆体粉末が、Ｍｇ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｃａ、Ｂａ、Ｙ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｎａ、Ｚｎ、Ｚｒ、およびＳｉからなるＮドーパント元素の群の少なくとも１種類の元素をさらに含む場合に改善される。Ｎ元素を含む好適な化合物の例は、サブミクロンの粒度を有する酸化物（ＭｇＯ、TiO_2、SiO_2など）、ホタル石（ｆｌｕｏｒｉｔｅ）（MgF_2など）である。

【００３６】

特定の一実施形態においては、ＴｉおよびＭｇが、好ましくはＤ５０がそれぞれ１００ｎｍ未満および１μｍ未満であるTiO_2およびＭｇＯ粒子の形態で、前述の第１および第２の混合物の一方または両方に加えられる。別の一実施形態においては、Ａｌが、好ましくはＤ５０が１００ｎｍ未満であるAl_2O_3粒子の形態で、前述の第２の混合物に加えられる。別の特定の一実施形態においては、Ｌｉに富むリチウム金属酸化物化合物は、少なくとも５、好ましくは少なくとも１０～２０マイクロメートルの緻密なモノリス粒子を有する$LiCoO_2$である。多くの市販の従来技術の$LiCoO_2$材料は、既にこの所望の形態を有する。

【００３７】

さらに別の特定の一実施形態においては、第２のＭを含む前駆体は、Ｌｉに富むリチウム金属酸化物化合物のＤ５０の１／３未満、好ましくは１／４未満のＤ５０を有する粒度分布を特徴とする。一実施形態においては、第２のＭを含む前駆体とＬｉに富むリチウム金属酸化物化合物との間のサイズの比は１／６である。後者の場合、第２の焼成後、第２のＭを含む前駆体から得られる$LiMO_2$系粒子が、（ａ）非常に高いＣレートを支持し、（ｂ）より大きなリチウム金属酸化物粒子の充填の空隙にうまく適合するのに十分な小さなである場合に、バイモーダル分布が得られ、それによって低多孔度の電極および高い体積エネルギー密度が可能となる。

【００３８】

第１の焼成ステップ後に得られる最先端の化合物と呼ばれるＬｉに富むリチウム金属酸化物化合物は：

少なくとも２つの寄与を有するＮＭＲ信号、

粒子表面における多量のリチウム塩および炭素、

10^{-4}Ｓ／ｃｍ^{2}を超える導電率、

低い電気化学的な性能、すなわち低Ｃレートおよび低放電容量、

をさらに特徴とする。

【００３９】

逆に、リチウム化学量論を細かく制御することによって、第２の焼成ステップ後に得ら

れる本発明のカソード材料は：
０ｐｐｍ付近が中心の単一のＮＭＲ寄与、
粒子表面において非常に少ない量のリチウム塩および炭素、
10^{-5}Ｓ／ｃｍ未満の導電率、
改善された電気化学的性能、すなわち高Ｃレートおよび高放電容量、
を特徴とする。

【００４０】
本発明の材料のＬｉ含有量は、化学量論的に制御され、これはＬｉ：Ｍモル比が１．００±０．０１の範囲内である事を意味する。本発明者らは、目標Ｌｉ：Ｍが１．０１を超えると、より低い放電容量およびより低い高電圧安定性などの電気化学的性能と、塩基含有量および炭素含有量の増加などの物理的性質とが、得られる材料で低下することを確認した。同様に、目標Ｌｉ：Ｍが０．９９未満であると、その材料は、非常に良好な高電圧安定性維持するが：（ｉ）より少ない活物質が利用され放電容量が低下すること、および（ｉｉ）コバルト系スピネルに富む表面が粒子表面に形成され、それによってセルの分極が増加することの２つの望ましくない影響が生じる。

【００４１】
本発明者らは２つの驚くべき観察を行っており、それらが本発明の重要な態様となると考えている。

【００４２】
第１の観察：粒子のコアは、リチウムが化学量論的であり、欠陥を実質的に有さない。本発明によるリチウム金属酸化物は、最先端の方法により調製され、本発明のリチウム金属酸化物と同じ成分を含有するリチウム金属酸化物とは異なる電気化学的性質を示す。この物理的性質の変化は、^{7}Ｌｉ－ＮＭＲによって観察することができる。^{7}Ｌｉ－ＮＭＲにおいては、リチウム含有材料に外部から強い磁界が印加されたときに、Ｌｉ化学シフト値は、核磁気モーメントを有するとリチウム核と、リチウム含有材料中に含まれる金属成分の不対電子との間の種々の非常に小さな相互作用によってシフトする。リチウム含有材料の結晶構造中の特定の成分の局所的な構造的および電子的特性は、そのような化学シフト値によって生じる^{7}Ｌｉ　ＮＭＲスペクトルに対する種々の寄与を測定することによって評価することができる。

【００４３】
従来方法により調製された最先端のＴｉおよびＭｇでドープされたコバルト酸リチウム物（以下の実施例における材料ＬＣＯ－１、ＬＣＯ－３、およびＬＣＯ－４）においては、^{7}Ｌｉ　ＮＭＲスペクトルにおいて－０．５ｐｐｍ付近の鋭いピークと、１８５ｐｐｍ、５ｐｐｍ、－７ｐｐｍ、－１６ｐｐｍ、および－４０ｐｐｍの付近に質量中心を有するさらなるピークとが観察される（図９参照）。この場合、－０．５ｐｐｍ付近における鋭いＬｉ共鳴は、Ｌｉの結晶学的位置が反磁性Co^{3+}金属（$t_{2g}^{6}e_{g}^{0}$）にのみ配位することを示しており；これらの電子はすべて対になる。Ｌｅｖａｓｓｅｕｒ，Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ．，２００２，１４，３５８４－３５９０において議論されているように、１８５ｐｐｍ、５ｐｐｍ、－７ｐｐｍ、－１６ｐｐｍ、および－４０ｐｐｍ付近を中心とするさらなるピークは、反磁性低スピンCo^{3+}金属（$t_{2g}^{6}e_{g}^{0}$）に加えて、Ｌｉ結晶学的位置が部分的または完全に常磁性中間スピンCo^{3+}（$t_{2g}^{5}e_{g}^{1}$）に配位していることを示している。常磁性金属の不対電子とリチウム核との間の相互作用によって、種々の化学シフトが得られ、ＬＣＯ－１、ＬＣＯ－３、およびＬＣＯ－４の異なる複数のＬｉ位置環境を明らかにすることができる。本発明者らは、$LiMO_2$粒子のコア中のＭｇおよびＴｉなどのドーパントＮの存在（Ｗｅｎｂｉｎ　Ｌｕｏ　ｅｔ　ａｌ．，Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，２０１０，１５７，７８２によるＸ線回折などの他の技術によって文献で確立されている）によって、コバルトイオンのスピン状態および原子価の変化（低スピンCo^{3+}がMg^{2+}またはTi^{4+}に置換されると推測される）、他の電子スピン担体（Ti^{3+}など）の導入が生じて、コア中の構造欠陥および常磁性欠陥の濃度がさらに増加すると推測している。

【００４４】
これと比較すると、本発明のリチウム金属酸化物は、最先端の方法により調製したリチウム金属酸化物と同じ成分および組成を有するが、－０．５ｐｐｍ付近に唯一のＬｉピークを示すことが分かる。したがって、Ｅｘ１、Ｅｘ２、Ｅｘ３、Ｅｘ４、およびＥｘ５（以下参照）は、Co^{3+}（$t_{2g}^{6}e_{g}^{0}$）またはAl^{3+}（$2p^{6}$）などの反磁性三価金属イオンのみに囲まれた１つのＬｉ位置環境のみを有することが分かる。したがって実施例の材料のコアは、常磁性不純物、構造欠陥、ならびにMg^{2+}、Ti^{3+}、またはTi^{4+}などのドーパントＮを実質的に有さない。

【００４５】
この観察は、本発明のカソード材料と比較して最先端の$LiCoO_2$系材料の方が常磁性スピン濃度が高いことを明確に示しているＴ１スピン格子緩和時間測定によってさらに裏付けられる。

【００４６】
第２の観察：ドーパントＮが存在する場合、コアからのドーパントの自発的分離によって、第２の焼成中に表面が形成される。この「その場」コーティングの厳密な機構は不明であるが、本発明者らは、リチウムの化学量論が精密に制御され、Ｌｉ：Ｍのモル比が１．００±０．０１となる場合に得られると考えている。この場合、協同反応が起こって、粒子のコアがリチウム化学量論的となり、ＭｇおよびＴｉなどのＮドーパントが排出されて粒子表面に蓄積する。前述したように、これはＮＭＲ測定によって立証される。

【００４７】
これと関連して、本発明のカソード材料のもう１つの重要な特徴は、それらが「絶縁」性であることである。これらのカソード材料は、現在知られている最も伝導性が低いカソード材料よりも少なくとも２～３桁低い伝導率を有する。たとえば、市販の$LiCoO_2$は10^{-2}～10^{-3}Ｓ／ｃｍの範囲内の比較的高い導電率を有する。このような絶縁性カソードが優れた電気化学的性能、すなわち大きな放電容量およびＣレート性能を得ることができるのは驚くべきことであり、その理由は、固体カソード中、および電解質とカソードとの界面でLi^{+}陽イオンが拡散するためには高い導電率が必要であると、一般に受け入れられているからである。

【００４８】
表面層によって得られる低伝導率が、本発明のカソード材料の高電圧安定性の主な理由であると考えられる。$LiCoO_2$系カソードが高電圧まで充電されると（カソードが強くデインターカレートされることを意味する）、コバルトイオンの大部分が４＋の原子価状態となるLi_xCoO_2（ｘ＜＜１）組成が得られる。四価コバルトを含有するLi_xCoO_2は非常に強い酸化剤であり、反応性が高い。このような酸化性表面と接触すると、電解質は熱力学的に不安定になる。電解質（還元剤となる）との反応は、エネルギー的に非常に好ましい。低温でさえも（高電圧における$LiCoO_2$カソードの通常のサイクル中）、この反応は、ゆっくりであるが連続的に進行する。反応生成物がカソード表面を覆い、電解質が分解し、両方の作用によって、電池の電気化学的性能が低下し続ける。また、分極による容量の低下および抵抗の大きな増加が観察される。

【００４９】
明らかに、絶縁性表面層で保護されたカソード材料は、四価のコバルトイオンを電解質から物理的に分離し、最終的に電解質のさらなる還元を防止することによって、この問題を解決する。Ｍｇ、Ｚｒ、Ｓｉ、およびＴｉなどの化合物を注意深く選択することによって、本発明方法は、リチオ化もされうるＭｇＯおよびTiO_2などの酸化化合物に富む層による最終粉末のその場コーティングが可能となる。この不活性コーティング層によって、粉末が電池の電解質に接触する場合のさらなる安全性が得られる。

【００５０】
実施例で使用される測定技術：
導電率の測定は、６３．７ＭＰａの圧力を使用し４プローブ構成で行われる。本明細書の説明および特許請求の範囲において、実際に６３．７ＭＰａの圧力が使用される場合に

、丸められた値として６３ＭＰａの値も記載される。

【００５１】

電気化学的な性能は、ＣＲ２０３２コイン型セルにおいて、Ｌｉ箔を対極として使用し、リチウムヘキサフルオライト（ｌｉｔｈｉｕｍ　ｈｅｘａｆｌｕｏｒｉｔｅ）（$LiPF_6$）型電解質中２５℃で試験を行う。活物質使用量は１０．５（±０．５）ｍｇ／ｃｍ^{2}である。セルは４．３Ｖで充電し３．０Ｖで放電させて、レート性能および容量を測定する。長期サイクル中の高電圧放電容量および容量保持は、４．５Ｖおよび４．６Ｖの充電電圧で測定される。放電率の測定には、１６０ｍＡｈ／ｇの比容量が選択される。たとえば、２Ｃにおける放電の場合、３２０ｍＡ／ｇの比電流が使用される。以下の表は、この説明のすべてのコインセルに使用される試験の説明である。

【００５２】

【表１】

サイクル番号	充電条件	放電条件	試験の説明
1	0.1C において 4.3V カットオフ	0.1C において 3.0V カットオフ	電圧プロファイル
2 から 6	0.25C において 4.3V カットオフ	0.2、0.5、1、2、および 3C において 3.0V カットオフ	レート性能
7 および 31	0.25 C において 4.5V(または 4.6V*) カットオフ	0.1C において 3.0V カットオフ	安定性前後の低速基準サイクル。サイクル 7(31)は、4.5V(または 4.6V*)において放電容量 0.1C が得られる。
8 および 32	0.25 C において 4.5V(または 4.6V*) カットオフ	1C において 3.0V カットオフ	安定性前後の急速基準サイクル。サイクル 8(32)は、4.5V(または 4.6V*)において放電容量 1C が得られる
9 から 30	0.25 C において 4.5V(または 4.6V*) カットオフ	0.5C において 3.0V カットオフ	高電圧における安定性試験

*: 実施例において指定される

【００５３】

データ分析に関して以下の定義が使用される：Ｑ：容量、Ｄ：放電、Ｃ：充電、後に続く番号はサイクル番号を示す。たとえば、遅い高電圧放電容量ＤＱ７は、０．１Ｃにおいて４．５（または４．６）～３．０Ｖの範囲での第７サイクル中に測定される。急速高電圧放電容量ＤＱ８は、１Ｃにおいて４．５（または４．６）～３．０Ｖの範囲での第８サイクル中に測定される。

【００５４】

不可逆容量　Ｑｉｒｒ（％）は（（ＣＱ１－ＤＱ１）／ＣＱ１）×１００である。

【００５５】

レート性能は、それぞれ０．２、０．５、１、２、および３ＣにおけるＤＱ対０．１Ｃにおけるの比によって定義され、％の単位に変換されて表される。

【００５６】

１００サイクル当たりの０．１Ｃにおける％で表される容量低下率は：（１－（ＤＱ３１／ＤＱ７））×１００／２３で計算される。同様に、１００サイクル当たりの１Ｃにおける容量低下率は：（１－（ＤＱ３２／ＤＱ８））×１００／２３である。

【００５７】

０．１Ｃおよび１Ｃにおけるエネルギー低下率は、容量低下率と同様に計算されるが、放電容量ＤＱの代わりに放電エネルギー（ＤＱ×平均放電電圧と定義される）が計算に使用される。

【００５８】
^{7}Ｌｉマジック角回転（ＭＡＳ）ＮＭＲスペクトルは、Ｂｒｕｋｅｒ　３００　Ａｖａｎｃｅ分光計上、１１６ＭＨｚ（７．０５Ｔの磁石）において、標準２．５ｍｍ　Ｂｒｕｋｅｒ　ＭＡＳプローブを用いて記録される。シングルパルスおよびハーンエコーシーケンスの組み合わせがＭＡＳ条件（３０ｋＨｚの回転速度）において使用される。$t_{\pi/2}$＝２．０μｓのシングルパルスシーケンスは、分光計の不感時間のために、ｓｉｎ（ｘ）／ｘ基準線補正を伴う一次位相整合法（ｆｉｒｓｔ－ｏｒｄｅｒ　ｐｈａｓｉｎｇ　ｐｒｏｃｅｓｓ）が必要となる。すべての信号の位相整合を容易にし、受信機の不感時間中に失われる場合による非常に幅広の信号を確実に測定しながら、電子スピンとの相互作用にリフォーカスするために、ローター同期ハーンエコーシーケンス［$t_{\pi/2}-\tau_1-t_{\pi}-\tau_2$］（ここで$\tau_1=\tau_2$は１ローター回転周期、すなわち３３．３３マイクロ秒に等しい）が使用される。９０°パルス幅は$t_{\pi/2}$＝２．０μｓである。１００ｓのリサイクル時間が使用される。ｐｐｍの単位で表される等方性化学シフトは、H_2O中に溶解させた１ＭのＬｉＣｌを外部標準として使用して得られる。

【００５９】
Ｔ１スピン格子緩和時間は、静止サンプルに対する反転回復シーケンスを使用して測定される。Ｔ１は、回復遅延（１００μｓ～１００ｓ）の関数としての磁化回復強度の単一指数フィッティングによって求められる。

【００６０】
Ｘ線光電子分光（ＸＰＳ）測定は、集束単色化Ａｌ　Ｋα放射線（ｈυ＝１４８６．６ｅＶ）を取り付けたＫｒａｔｏｓ　Ａｘｉｓ　Ｕｌｔｒａ分光計を用いて行われる。Ａｇ$3d_{5/2}$線の場合、記録条件下の半値全幅は０．５８ｅＶである。サンプルの分析面積は３００×７００μｍ^{2}である。ピークは２０ｅＶの一定パスエネルギーを使用して記録される。分析室中の圧力は約５×１０$^{-7}$Ｐａである。サンプルの湿気および空気への曝露を防止するため、移動室を介してＸＰＳ分光計に直接接続されるアルゴンドライボックス中でサンプリングを行う。捕捉時間の短い対照スペクトルを、各実験の最初および最後に記録して、サンプルが分解していないことを確認する。結合エネルギースケールは、$LiCoO_2$ピーク（Ｃｏ２ｐ、Ｃｏ３ｐ、およびＯ１ｓ）から較正する。コアのピークは、非線形Ｓｈｉｒｌｅｙ型バックグラウンドを用いて解析される。ピークの位置および面積は、７０％Ｇａｕｓｓｉａｎおよび３０％Ｌｏｒｅｎｔｚｉａｎの線形を用いて加重最小二乗フィッティング法によって最適化される。Ｓｃｏｆｉｅｌｄの相対感度因子に基づいて定量化を行った。深さプロファイル実験の場合、深さは、０．３２ｎｍ／ｓのアルゴンエッチング速度が観察されたTa_2O_5のサンプルに対して計算した。

【００６１】
塩基含有量は、表面と水との間の反応生成物の分析によって定量的に測定可能な材料表面特性である。粉末が水中に浸漬されると、表面反応が起こる。その反応中、水のｐＨが増加し（「塩基が溶解し」）、その塩基はｐＨ滴定によって定量化される。滴定の結果が「可溶性塩基含有量」（ＳＢＣ）である。可溶性塩基の含有量は、以下のように測定できる：１００ｍｌの脱イオン水を７．５ｇのカソードに加え、続いて８分間撹拌する。通常３分間で沈殿し、次に溶液を取り出し、１μｍシリンジフィルターに通すことによって、＞９０ｇの透明溶液が得られ、この溶液が可溶性塩基を含有する。可溶性塩基の含有量は、撹拌下でｐＨが３に到達するまで、０．５ｍｌ／分の速度で０．１ＭのＨＣｌを加える間のｐＨプロファイルを記録することによって滴定される。ＤＩ水中に低濃度で溶解させた$LiOH$およびLi_2CO_3の好適な混合物を滴定することによって、基準電圧プロファイルが得られる。ほぼすべての場合で、２つの明確なプラトーが観察される。上部のプラトーはOH^-／H_2OからCO_3^{2-}／HCO_3^-に続き、下部プラトーはHCO_3^-／H_2CO_3である。第１および第２のプラトーの間の変曲点、ならびに第２のプラトーの後の変曲点は、ｐＨプロファイルの導関数ｄｐＨ／ｄＶｏｌの対応する極小値から得られる。第２の変曲点は一般にｐＨ４．７付近にある。結果は、カソード１ｇ当たりの塩基のマイクロモル数として記載される。

【００６２】
溶液となる塩基の量は、非常に再現性が高く、カソードの表面特性と直接関連している。これらは安定性（すなわち、最終電池の安全性、および過充電／高Ｔ貯蔵特性）に対して大きな影響を示すので、塩基含有量と安定性との間には相関がある。可溶性塩基含有量は、同時係属出願の欧州特許第１１０００９４５．３号明細書において、より詳細に議論されている。
【実施例】
【００６３】
実施例１～４
Ｌｉ：Ｃｏが化学量論的に制御されたリチウムコバルト系酸化物の調製
これらの実施例では、－０．５ｐｐｍ付近を中心とした単一のＬｉ寄与を特徴とする^{7}Ｌｉ　ＭＡＳ　ＮＭＲスペクトルと、増加したＴ１スピン格子緩和時間とを特徴とするＬｉ：Ｃｏが化学量論的に制御されドープされたリチウムコバルト系酸化物が、高電圧サイクル安定性をも特徴とすることを示す。改善された安定性、単一寄与の^{7}Ｌｉ　ＭＡＳ　ＮＭＲスペクトル、およびより長いＴ１が、リチウム対金属比を最適化することで得られる。
【００６４】
実施例１：
実施例１および２の特性決定により、Ｌｉ化学量論が制御されたＬｉＣｏＯ$_{2}$系カソード材料、すなわちＬｉ／Ｃｏ比が１．００±０．０１であり、Ｌｉ原子が三価の反磁性金属に取り囲まれた１つの場所を占めるコアを含み、コア材料の元素（Ｌｉ、Ｃｏ）とＭｇおよびＴｉを含む無機金属酸化物とを含む電子絶縁性表面を有するカソード材料が、高電圧用途で改善された特徴を示すことを実証する。
【００６５】
ＬＣＯ－１の調製：国際公開第２０１０－１３９４０４号パンフレットで説明される方法により、パイロットラインで０．２５ｍｏｌ％のチタンと０．５ｍｏｌ％のマグネシウムとでドープされたＣｏ（ＯＨ）$_{2}$をＬｉＣｏＯ$_{2}$の前駆体として調製する。前駆体をＬｉ$_{2}$ＣＯ$_{3}$と混合することによって、標準的な高温固相合成（＝第１の焼成ステップ）により、最先端のチタンおよびマグネシウムでドープされたＬｉＣｏＯ$_{2}$（ＬＣＯ－１と記載）が得られる。Ｌｉ$_{2}$ＣＯ$_{3}$－ドープされたＣｏ（ＯＨ）$_{2}$のブレンド中に使用される典型的なＬｉ：Ｃｏモル比は１．０６～１．１２である。ＬＣＯ－１の平均粒度は２０μｍである。ＩＣＰによって測定される焼成後のＬＣＯ－１の最終Ｌｉ：Ｃｏモル比は１．０５３であり、これが実施例１および２のＬｉ：Ｃｏ比を求めるために使用される。ＬＣＯ－１は、実施例１および実施例２のリチウムドープされたコバルト酸化の「親」とも記載される。
【００６６】
実施例１（Ｅｘ１と記載）の調製：９５ｍｏｌ％のＬＣＯ－１、および０．２５ｍｏｌ％のＴｉと０．５ｍｏｌ％のＭｇとドープされた５ｍｏｌ％のＣｏ（ＯＨ）$_{2}$（それぞれ９５．２４重量％および４．７６重量％に相当）を、最終Ｌｉ：Ｃｏモル比１．０００を目標として混合する。ＬＣＯ－１およびＣｏ（ＯＨ）$_{2}$におけるコバルト重量含有率がそれぞれ６０．２１重量％および６３．４０重量％と仮定して試薬の重量を計算すると、Ｌｉ：Ｃｏの計算において０．２％未満の絶対誤差となる。得られた均一混合物をアルミナるつぼに入れ、一定空気流下９２５℃で１２時間加熱する（＝第２の焼成ステップ）。冷却後、得られた粉末（Ｅｘ１）をふるい分けし、特性決定を行う。Ｅｘ１の平均粒度は２０μｍであることが分かった。
【００６７】
実施例２：
実施例２（Ｅｘ２と記載）の調製：９４ｍｏｌ％のＬＣＯ－１、および０．２５ｍｏｌ％のＴｉと０．５ｍｏｌ％のＭｇとでドープされた６ｍｏｌ％のＣｏ（ＯＨ）$_{2}$（それぞれ９４．２８重量％および５．７２重量％に相当）を、最終Ｌｉ：Ｃｏモル比０．９９０

±０．００２を目標として混合する。得られた均一混合物をアルミナるつぼに入れ、一定空気流下９２５℃で１２時間加熱する。冷却後、得られた粉末（Ｅｘ２）をふるい分けし、特性決定を行う。Ｅｘ２の平均粒度は２０μｍであることが分かった。

【００６８】

実施例３：

実施例３の特性決定では、Ｌｉ原子が三価の反磁性金属に取り囲まれた１つの場所を占めるコアを含み、Ｃｏが部分的にAl^{3+}で置換され、コア材料の元素（Ｌｉ、ＣｏおよびＡｌ）とＭｇおよびＴｉを含む無機金属酸化物とを含む電子絶縁性表面を有するＬｉ化学量論が制御された$LiCoO_2$系カソード材料が、改善された高電圧特性、および大きな圧縮密度を示すことを実証する。

【００６９】

ＬＣＯ－３の調製：Co_3O_4の粉末をTiO_2、ＭｇＯ、およびLi_2CO_3と乾式混合することによって、標準的な高温固相合成により、最先端のチタンおよびマグネシウムでドープされた$LiCoO_2$（ＬＣＯ－３と記載）が得られる。ＬＣＯ－３は、０．２５ｍｏｌ％のチタンおよび０．２５ｍｏｌ％のマグネシウムを含有する。ブレンドに使用される典型的なＬｉ：Ｃｏモル比は１．１０である。ＬＣＯ－３の平均粒度は１８μｍである。焼成後のＬＣＯ－３の最終Ｌｉ：Ｃｏモル比（ＩＣＰによって測定される）は１．０７０であり、実施例３のＬｉ：（Ｃｏ＋Ａｌ）比を設定するために使用される。

【００７０】

実施例３（Ｅｘ３と記載）の調製：Ａｌ：Ｃｏモル比が０．０１：０．９９（またはＣｏの場所の１ｍｏｌ％がＡｌで置換）に調整され、最終Ｌｉ：（Ｃｏ＋Ａｌ）モル比が１．０００±０．００２に調整されるように、８５．４０重量％のＬＣＯ－３、平均粒度が３μｍである１０．５１重量％のCo_3O_4、３．４７重量％のLi_2CO_3、０．０５重量％のＭｇＯ、０．０５重量％のTiO_2、および０．５２重量％のAl_2O_3を混合して、カソード粉末材料を調製する。得られた均一混合物をアルミナるつぼに入れ、一定空気流下９８０℃で１２時間加熱する。冷却後、得られた粉末（Ｅｘ３）をふるい分けし、特性決定を行う。Ｅｘ３の平均粒度は１６μｍであることが分かり、バイモーダル分布が得られる。

【００７１】

実施例４：

実施例４の特性決定では、Ｌｉ化学量論が制御され、Ｌｉ原子が三価の反磁性金属に取り囲まれた１つの場所を占めるコアを含み、コア材料の元素（Ｌｉ、Ｃｏ）とＭｇおよびＴｉを含む無機金属酸化物とを含む電子絶縁性表面を有する$LiCoO_2$系カソード材料が、高Ｃレートおよび高平均電圧の維持が必要な高出力用途に好適であることを示す。

【００７２】

ＬＣＯ－４の調製：Co_3O_4の粉末を、ＴｉＯ２、ＭｇＯ、およびLi_2CO_3と乾式混合することによって、標準的な高温固相合成により、最先端のチタンおよびマグネシウムでドープされた$LiCoO_2$（ＬＣＯ－４と記載）が得られる。ＬＣＯ－４は、０．１８ｍｏｌ％のチタンおよび０．４０ｍｏｌ％のマグネシウムを含有する。ブレンドに使用される典型的なＬｉ：Ｃｏモル比は１．０３である。ＬＣＯ－４の平均粒度は６μｍである。焼成後のＬＣＯ－４の最終Ｌｉ：Ｃｏモル比（ＩＣＰによって測定される）は１．０１５であり、実施例４のＬｉ：Ｃｏ比を設定するために使用される。

【００７３】

実施例４（Ｅｘ４と記載）の調製：９８．５ｍｏｌ％のＬＣＯ－４、および１．５ｍｏｌ％のＴｉ（０．１８ｍｏｌ％）とＭｇ（０．４ｍｏｌ％）とでドープされたCo_3O_4（それぞれ９８．７７重量％および１．２３重量％に相当）を、最終Ｌｉ：Ｃｏモル比１．０００±０．００２を目標として均一に混合する。ＬＣＯ－３およびCo_3O_4におけるコバルト重量含有率がそれぞれ６０．２１重量％および７３．４２重量％と仮定して試薬の重量を計算した。得られた均一混合物をアルミナるつぼに入れ、一定空気流下１０００℃で１２時間加熱する。冷却後、得られた粉末（Ｅｘ４）をふるい分けし、特性決定を

行う。

【００７４】

実施例５：

実施例５の特性決定では、１．００±０．０１のリチウム化学量論を目標とした場合にのみ、高い電気化学的性能が得られることを示す。最先端のＬｉＣｏＯ$_2$系材料で通常確認されるようにリチウム化学量論を超えると、放電容量、Ｃレート、および高電圧安定性の系統的な低下が生じる。

【００７５】

実施例５ａ～５ｅ（Ｅｘ５ａ～５ｅと記載）の調製：８８．９１重量％のＬＣＯ－３、平均粒度が３μｍである１０．９４重量％のＣｏ$_3$Ｏ$_4$、０．１２重量％のＭｇＯ、および０．０３重量％のＴｉＯ$_2$を混合することによって、カソード粉末材料を調製する。最終Ｌｉ：Ｃｏ（またはＬｉ：Ｍ）比を１．００（Ｅｘ５ａ）、１．０１（Ｅｘ５ｂ）、１．０２（Ｅｘ５ｃ）、１．０３（Ｅｘ５ｄ）、および１．０４（Ｅｘ５ｅ）に調整するために、Ｌｉ$_2$ＣＯ$_3$をさらに加える。得られた均一混合物をアルミナるつぼに入れ、一定空気流下９８０℃で１２時間加熱する。冷却後、得られた粉末（Ｅｘ５ａ～５ｅ）をふるい分けし、特性決定を行う。

【００７６】

Ｅｘ５ａ～５ｅの電気化学的性質を表１に示す。Ｌｉ：Ｍ比が減少して１．００±０．０１に近づくと、レート放電容量ＤＱ７およびＤＱ８ならびに３Ｃレート性能が大きく改善される。Ｌｉ：Ｍ比が化学量論付近になると、４．５Ｖにおける容量低下も顕著に改善される。Ｌｉ：Ｍが１．００に近づくと導電率を大きく低下し、ＬＣＯ－３と比較して３～４桁小さくなる。これらの性質は、Ｌｉ：Ｍが化学量論に近づくときに分離したＭｇおよびＴｉの量が増加する「電子絶縁性その場コーティング」の機構を明確に指示している。Ｌｉ化学量論コアと、ＭｇおよびＴｉに富む表面との高電圧用途での利点が、最終的に明確に強調されている。

【００７７】

【表２】

表 1:Ex5a～5e の 4.5V の電気化学的性能および導電率

実施例	Li:M	Qirr (%)	3C レート (%)	DQ7 (mAh/g)	DQ8 (mAh/g)	0.1C における容量低下 (%)	1C における容量低下 (%)	25℃における導電率 (S/cm)
Ex5a	1.00	1.27	93.76	192.11	187.84	2.03	2.56	8.85E-07
Ex5b	1.01	1.89	93.27	191.90	187.37	2.70	4.14	2.32E-06
Ex5c	1.02	2.67	92.53	191.34	185.86	7.49	12.92	5.59E-04
Ex5d	1.03	2.87	91.43	190.76	183.62	8.91	11.66	1.94E-03
Ex5e	1.04	3.67	90.63	188.30	179.64	12.00	14.28	2.87E-03
LCO-3	1.07	3.5	87.7	184.5	171.9	25.9	36.6	8.70E-03

【００７８】

実施例１～４の特性決定

Ｌｉ：Ｍ化学量論の制御および調整のために使用した第２の焼成の前後での、本発明により調製したリチウムコバルト系酸化物の物理的および電気化学的性質の変化の特性決定を行った。

【００７９】

ＳＥＭ分析

走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を使用して表面を撮像し、図１に示している。すべてのサ

ンプルが、第２の焼成の前後でモノリス粒子形状を特徴としている。第２の焼成ステップ後、粒子の表面は明確に変化し：ＬＣＯ－１、ＬＣＯ－３、およびＬＣＯ－４の表面はダストおよび破片で覆われており、第２の焼成後のＥｘ１、Ｅｘ２、Ｅｘ３およびＥｘ４の平滑な表面とは対照的である。

【００８０】

ＸＲＤ分析

Ｘ線回折によって、リチウムコバルト系酸化物の結晶構造を調べた。ＬＣＯ－１および実施例１のＸＲＤパターンを図２に示す。すべてのピークは、層状$LiCoO_2$相に典型的なａ＝２．８１５Åおよびｃ＝１４．０５Åの通常の格子パラメータを有する菱面体セルを用いて、Ｒ－３ｍ空間群に帰属される。不純物相、すなわちコバルト系酸化物Co_3O_4およびCoOは観察されない。

【００８１】

同様に、同じ構造モデルおよび類似の格子パラメータを使用してＬＣＯ－３、ＬＣＯ－４、Ｅｘ３、およびＥｘ４のＸＲＤパターンを分析する。ＬｉＯＨおよびLi_2CO_3などの表面塩基の含有量が多いが、ＬＣＯ－１、ＬＣＯ－３、およびＬＣＯ－４のＸＲＤパターンは、そのような化合物が同定できず、それらの含有量がＸＲＤの検出限界未満である、および／または表面塩基が非晶質の形態であることを示唆している。

【００８２】

Ｅｘ２のＸＲＤパターンを図３に示す。層状$LiCoO_2$系酸化物（Ｒ－３ｍ空間群）に帰属する主要ピークに加えて、強度の低いピークが観察され、これは約１．２重量％の量のコバルト系スピネル不純物の存在を示しており、これは０．９９０の目標Ｌｉ：Ｃｏモル比と非常によく一致している。したがって、Ｅｘ２は、約９９ｍｏｌ％Ｌｉ化学量論的に制御された$LiCoO_2$系材料、および約１ｍｏｌ％コバルトスピネル系不純物を含む。

【００８３】

Ｅｘ３の場合、ＣｏのＡｌによる均一な置換が、（ｃ／（√２４ａ）－１）×１０００で定義される「換算」ｃ／ａ比の増加することで確認され、その値は、ＬＣＯ－３（Ａｌなし）およびＥｘ３（１ｍｏｌ％のＡｌを含有）でそれぞれ１８．５６および１８．９０である。$LiCoO_2$へのＡｌドーピングによるｃ／ａ比の増加は、他の研究（たとえば、Ｍｙｕｎｇ ｅｔ ａｌ．，Ｓｏｌｉｄ Ｓｔａｔｅ Ｉｏｎｉｃｓ Ｖｏｌｕｍｅ １３９，Ｉｓｓｕｅｓ １－２，２ Ｊａｎｕａｒｙ ２００１，Ｐａｇｅｓ ４７－５６、およびＧａｕｄｉｎ ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ｐｈｙｓ．Ｃｈｅｍ．Ｂ，２００１，１０５，８０８１－８０８７）とよく一致している。

【００８４】

Ｌｉ塩不純物の分析

種々の材料の表面塩基および炭素の含有量を表２に示している。Ｅｘ１、Ｅｘ２、Ｅｘ３、およびＥｘ４の場合、第２の焼成後に、ＬＣＯ－１、ＬＣＯ－３およびＬＣＯ－４よりも塩基および炭素の含有量が大きく減少している。この結果は、ＳＥＭによって示されるように、ＬＣＯ－１、ＬＣＯ－３、およびＬＣＯ－４の表面はＬｉＯＨおよびLi_2CO_3などの未反応の過剰のＬｉ塩で部分的に覆われており、Ｅｘ１、Ｅｘ２、Ｅｘ３、およびＥｘ４の表面にはそのような不純物がほとんど存在しないことを裏付けている。

【００８５】

【表３】

表 2:実施例の全塩基含有量および炭素含有量

名称	塩基含有量 (μmol/g)	炭素含有量 (ppm)
LCO-1	64.2	161
Ex1	9.9	25
Ex2	9.9	28
LCO-3	99.2	338
Ex3	5.5	10
LCO-4	23.1	103
Ex4	12.0	43

【００８６】
Ｘ線光電子分光（ＸＰＳ）分析
ＬＣＯ－１およびＥｘ１の粒子表面の化学組成を、ＸＰＳによって調べた。フルスケールのＸＰＳスペクトルを図４ａおよびｂに示しており、ＬＣＯ－１およびＥｘ１の定量的結果を表３に示している。
【００８７】
【表４】

表 3:LCO-1 および Ex1 の結晶粒表面の元素組成

原子%	LCO-1	Ex1
Li	21.7	15.3
Co	8.7	12.0
O	41.9	37.5
C	23.1	26.5
S	1.3	0.8
Ca	0.6	0.1
F	0.9	0.4
Ti	0.9	1.1
Na	0.3	0.3
Si	検出限界未満	1.1
P	0.4	0.6
Mg	検出限界未満	4.4

【００８８】
コバルト２ｐおよび３ｐのＸＰＳピークを図５に示す。スピン軌道結合によって、Ｃｏ２ｐスペクトルが２つの成分$2p_{3/2}$および$2P_{1/2}$に分割され、強度比は約２：１である。各成分は７８０および７９５ｅＶにおける主線に示され、配位子から金属への電荷移動サテライトピークが７９０および８０５ｅＶに示されている。Ｃｏ３ｐスペクトルも、それぞれ６１および７１ｅＶにおける主線およびサテライトからなり；しかし$3p_{3/2}$および$3P_{1/2}$のエネルギー分裂は小さすぎるため観察されない。ＬＣＯ－１およびＥｘ１のＣｏ２ｐおよびＣｏ３ｐスペクトルは、$LiCoO_2$のCo^{3+}イオンが特徴的であり、粒子表面におけるCo^{2+}の存在を排除している。これらの観察は$LiCoO_2$に関する以前の研究（たとえば、Ｄａｈｅｒｏｎ ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ｐｈｙｓ．Ｃｈｅｍ．Ｃ，２００９，１１３，５８４３）と適合している。

【００８９】
しかしＸＰＳ分析では、ＬＣＯ－１およびＥｘ１の粒子表面の化学組成の差を明確に示している：
リチウム１ｓ、酸素１ｓおよび炭素１ｓのＸＰＳスペクトルを、図５（ｂ）および（ｄ）（Ｌｉ１ｓ）、ならびに図６（ａ）および（ｃ）（Ｏ１ｓ）、ならびに図６（ｂ）および（ｄ）（Ｃ１ｓ）に示している。ＬＣＯ－１ではLi_2CO_3からの強いピークが観察され、Ｌｉ１ｓ、Ｏ１ｓおよび Ｃ１ｓの特性結合エネルギーはそれぞれ５５．７ｅＶ、５３２ｅＶ、および２９０．２ｅＶを中心としている。Li_2CO_3はＬＣＯ－１粒子表面の２６原子％を占めると推定される。これらの寄与はＥｘ１には存在せず、粒子表面にリチウム塩がほとんど存在しないことを示唆している。

【００９０】
５０ｅＶ付近の良く分解されたＭｇ２ｐ ＸＰＳピークは、図５ｄに示されるようにＥｘ１の場合にのみ観察される。ＬＣＯ－１およびＥｘ１は、約０．００５の同一のＭｇ：Ｃｏ比を特徴とするが、Ｅｘ１の表面で測定されるＭｇ：Ｃｏ比は約０．３７であり、ＬＣＯ－１よりも約２桁の増加を示している。ＭｇＯ様の環境は、図７（ｃ）に示されるように３００～４００ｅＶの範囲で観察される典型的なＭｇ ＫＬＬオージェ構造によって裏付けられる（Ｄａｖｏｉｓｎｅ ｅｔ ａｌ，Ａｓｔｒｏｎｏｍｙ ａｎｄ Ａｓｔｒｏｐｈｙｓｉｃｓ，２００８，４８２，５４１参照）。ＬＣＯ－１表面にマグネシウムが存在しないことは、Ｍｇが依然としてＬＣＯ－１の構造中にあることを示唆している。

【００９１】
図７（ａ）および（ｂ）は、両方のサンプルのそれぞれの４５８．５および４６４ｅＶにおける２つの成分$Ti2p_{3/2}$および$Ti2p_{5/2}$を有するＴｉ２ｐのＸＰＳスペクトルを示している。これらの結合エネルギーは、６倍酸素環境におけるTi^{4+}の排他的存在と良く一致している（Ｔａｎａｋａ ｅｔ ａｌ．，Ｃｏｒｒｏｓｉｏｎ Ｓｃｉｅｎｃｅ，２００８，５０，２１１１、およびＥｌ Ｏｕａｔａｎｉ ｅｔ ａｌ．，Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｔｈｅ Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，２００９，１５６，Ａ４６８７も参照されたい）。本発明の系におけるTi^{4+}の可能性のあるホスト構造はTiO_2およびLi_2TiO_3である。同様に、ＬＣＯ－１およびＥｘ１の表面で測定したＴｉ：Ｃｏ比は０．１付近であり、Ｔｉ：Ｃｏブレンド比（約０．００２５）の４０倍を超える。Ｅｘ１粒子の表面におけるＴｉ量は、ＬＣＯ－１よりもわずかに多い。

【００９２】
粒子の深さの関数としてのＭｇおよびＴｉの展開を、図８に示すようにＸＰＳ深さプロファイリングによって、Ｅｘ－１に関して監視した。ＭｇおよびＴｉの濃度は、粒子の最初の５０ｎｍで急速に低下する。ＭｇおよびＴｉの量は、予想されるように、長時間のエッチング後でさえも０まで減少しない。これはアルゴンイオンスパッタリングの副作用によるものであり、アルゴンイオンがサンプルの内側深くまで注入されるために、次の層の原子と強制的に混合される。Ｅｘ１のＭｇおよびＴｉの含有量がＬＣＯ－１よりも多いことと、深さプロファイリング実験とから、その場コーティング機構が示唆され、その機構

によって、Ｌｉ：Ｃｏ平衡（第２の）焼成中に、ＭｇおよびＴｉがコバルト酸リチウムバルク構造から放出され、$LiCoO_2$粒子表面に酸化形態で蓄積する。ＭｇおよびＴｉのその場分離機構は、導電率測定によってさらに明らかとなるであろう。

【００９３】

導電率

種々の材料の導電率表４に示す。

【００９４】

【表５】

表4:導電率

サンプル	導電率 (S/cm)
LCO-1	4.50×10^{-3}
Ex1	6.37×10^{-6}
Ex2	7.32×10^{-6}
LCO-3	8.70×10^{-3}
Ex3	1.52×10^{-6}
LCO-4	1.30×10^{-3}
Ex4	2.45×10^{-6}

【００９５】

Ｅｘ１～４の導電率は、対応するリチウムドープされた酸化コバルトの親のＬＣＯ－１、ＬＣＯ－３、およびＬＣＯ－４よりも３桁小さい。本発明者らの見解では、この低い導電率は２つの寄与によって得られる：

ｉ）^{7}Ｌｉ　ＮＭＲ（後述）によって示されるようなバルク構造欠陥の減少による、Ｌｉ：Ｃｏ＝１．００であるＬｉ化学量論的$LiCoO_2$のバンド絶縁特性の向上、および

ｉｉ）Ｅｘ１、Ｅｘ２、Ｅｘ３、およびＥｘ４の第２の焼成中に得られる、$LiCoO_2$粒子への絶縁性Ｃｏ、Ｍｇ、およびＴｉ酸化物系化学種のその場コーティング。後者は、市販のＭｇＯ（Ｋｙｏｗａ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ）およびTiO_2（Ｃｏｓｍｏ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　ＫＡ３００）が非常に低い導電率、それぞれ測定すると10^{-8}Ｓ／ｃｍ未満および6.02×10^{-7}Ｓ／ｃｍであることによって裏付けられる。コバルト系スピネル不純物を含有するＥｘ２と関連して、Co_3O_4の導電率が10^{-6}Ｓ／ｃｍ未満であると一般に許容される。

【００９６】

圧縮密度

親相および実施例の圧縮密度を測定し、結果を表５に示している。

【００９７】

【表６】

表5:圧縮密度

サンプル	平均粒度 (μm)	圧縮密度 (g/cm^3)
LCO-1	20	3.77
Ex1	20	3.76
Ex2	20	3.76
LCO-3	18	3.80
Ex3	16	3.90
LCO-4	6	3.44
Ex4	6	3.42

【００９８】
圧縮密度は次のように測定する：３グラムの粉末を直径「ｄ」が１．３００ｃｍのプレス金型中に入れる。２０７ＭＰａの圧力に相当する２．８ｔの一軸荷重を３０秒間加える。荷重を除いた後、プレスされた粉末の厚さ「ｔ」を測定する。続いてペレットを次のように計算する：３／（π×（ｄ／２）^{2}×ｔ）（単位ｇ／ｃｍ^3）。
【００９９】
すべての材料で非常に高い圧縮密度を特徴とし、平均粒度が６μｍのＬＣＯ－４およびＥｘ４では３．４０ｇ／ｃｍ^{3}を超え、平均粒度が１５μｍを超えるＬＣＯ－１、ＬＣＯ－３、Ｅｘ１、Ｅｘ２、およびＥｘ３では３．７５ｇ／ｃｍ^{3}を超える。Ｅｘ３の圧縮密度はＬＣＯ－３よりも０．１ｇ／ｃｍ^{3}だけ増加しており、これは、１８μｍの粒子の充填によって得られる空隙に３μｍの粒子が入ることができるためである。図４は、Ｅｘ３の粒度の関数としての体積分布および累積体積分布の展開を示している。驚くべきことに、Ｅｘ３は、第２の焼成後にバイモーダル粒度分布を維持しており、２つの寄与の質量中心は約３μｍおよび１８μｍである。２つのガウス関数を用いた実験データのフィッティングによって求められる３μｍの寄与の体積分率は１３％となり、３および１８μｍの粒子の初期の組成と良く一致している。第２の焼成で３および１８μｍの粒子の凝集は起こらず、（ａ）ＸＰＳによって前述のように明らかとなった粒子表面におけるＭｇおよびＴｉ種の蓄積と、（ｂ）「リチウムフラックス効果」による粒子のさらなる成長を抑制するリチウム化学量論の制御との２つの要因のいずれかまたは両方によって、凝集が防止されると考えられる。過剰のリチウム（最終Ｌｉ：Ｃｏ＞１．０１）を再焼成しＭｇおよびＴｉドーパントを使用せずにサンプルのバイモーダル分布を維持しようとする取り組みは失敗し、大きな粒子の凝集および合体が観察され、圧縮密度が大きく低下する。
【０１００】
^{7}Ｌｉ　ＭＡＳ　ＮＭＲ
種々の実施例の^{7}Ｌｉマジック角回転核磁気共鳴（ＭＡＳ　ＮＭＲ）スペクトルを、ＬＣＯ－１は図９に、Ｅｘ１は図１０に、Ｅｘ２は図１２に、ＬＣＯ－３は図１３に、Ｅｘ３は図１４に、ＬＣＯ－４は図１５に、Ｅｘ４は図１６に示している。
【０１０１】

２種類のパターンに区別可能である：
ＬＣＯ－１、ＬＣＯ－３、およびＬＣＯ－４は、複数の寄与を有する複雑な^{7}Ｌｉ ＭＡＳ ＮＭＲパターンを有する。約－０．５ｐｐｍを中心とする主要な反磁性寄与および関連するスピニングサイドバンドに加えて、ＬＣＯ－１のスペクトルは、約１８５ｐｐｍ、５ｐｐｍ、－７ｐｐｍ、および－１６ｐｐｍにおける複数の常磁性寄与を特徴とし、リチウムイオンに対して数種類の異なる常磁性電子スピン金属環境を示している。
【０１０２】
他方、Ｅｘ１、Ｅｘ２、Ｅｘ３、およびＥｘ４は、－０．５ｐｐｍ±０．２５ｐｐｍを中心とする唯一のＬｉ共鳴および関連のスピニングサイドバンドを特徴とする。
【０１０３】
－０．５ｐｐｍを中心とする鋭いピークは、文献（Ｌｅｖａｓｓｅｕｒ ｅｔ ａｌ．，Ｓｏｌｉｄ Ｓｔａｔｅ Ｉｏｎｉｃｓ ２０００，１２８，１１参照）に報告されるように三価反磁性Co^{3+}（$t_{2g}^{6}e_{g}^{0}$）イオンのみがリチウムイオンを取り囲むために得られる。したがって反磁性三価金属イオンによってのみ取り囲まれる唯一のＬｉ部位が、Ｅｘ１、Ｅｘ２、Ｅｘ３、およびＥｘ４で観察される。
【０１０４】
ＬＣＯ－１、ＬＣＯ－３、およびＬＣＯ－４に関しては、約１８５ｐｐｍ、５ｐｐｍ、－７ｐｐｍ、－１６ｐｐｍ、および－４０ｐｐｍにおけるさらなる常磁性寄与が、以下の２つの主な寄与によって生じる構造欠陥により得られ：
Ｓ．Ｌｅｖａｓｓｅｕｒ，Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ．２００３，１５，３４８－３５４に記載されるように、層状リチウムコバルト系酸化物のリチウムの過剰リチオ化が生じると、局所的な電荷保存のために、酸素欠乏が存在すると好都合であり、それによってCo^{3+}イオンが四角錐を占有し、中間常磁性スピン状態の構成を有し、e_{g}軌道中に不対電子が生じ、さらに
ドーパントの効果によって、異なるスピンおよび原子価状態のコバルトイオンが存在するようになる。たとえば、最近の研究では、$LiCoO_{2}$中のCo^{3+}がMg^{2+}で置換されて、実質的な酸素欠乏が生じることが示されている（Ｗｅｎｂｉｎ Ｌｕｏ ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，２０１０，１５７，７８２参照）。同様に、この酸素欠乏は、常磁性中間スピン状態Co^{3+}イオンの存在が好都合となる。局所的電荷保存の理由で、Ｃｏが Ｔｉで置換されて、Ti^{3+}常磁性不純物、またはTi^{4+}原子価状態が存在する場合のCo^{2+}常磁性不純物のいずれかが誘導されることも妥当な想定となりうる。
【０１０５】
Ｅｘ２の^{7}Ｌｉ ＭＡＳ ＮＭＲスペクトルは、スピネル型不純物が存在するにもかかわらず、－０．５ｐｐｍ付近で唯一の共鳴を依然として特徴とする。この特性は、Ｅｘ２は、Ｌｉ：Ｃｏ＝０．９９を目標としたが、化学量論的に制御された$LiCoO_{2}$を含み、そこでＬｉイオンが、周囲の三価の反磁性金属と、粒子表面に最も存在すると思われるリチウムを含有しないスピネル不純物とに適応することを明確に示している。
【０１０６】
さらに、Co^{3+}のAl^{3+}による置換は、どちらも三価の反磁性金属イオンであり、Ｅｘ３の^{7}Ｌｉ ＭＡＳ ＮＭＲ信号を変調させず、－０．５ｐｐｍ付近の唯一の共鳴が保存され、リチウムイオンが、三価の反磁性金属のみで取り囲まれる唯一の場所を占有することを明確に示している。同様に、この発見は、Al^{3+}、Ga^{3+}、およびB^{3+}などの三価の反磁性金属によるCo^{3+}イオンの置換にも拡張することができ、Ｌｉ化学量論の$LiCo_{1-a}M'_{a}O_{2}$（Ｍ’＝Ａｌ、Ｂ、およびＧａ）の^{7}Ｌｉ ＭＡＳ ＮＭＲ信号の変調は起こらない。
【０１０７】
構造欠陥が相対的に存在しないことは、表６に示されるようにＴ１スピン格子緩和時間を測定することでさらに特徴付けられる。ＬＣＯ－１、ＬＣＯ－２、およびＬＣＯ－４のＴ１値は測定されず、数種類のスピン格子緩和機構のために正確に測定できない。しかし

それぞれ個別の機構の特徴的緩和時間は０．１ｓ未満である。他方、Ｅｘ１～４のＴ１値は、図１１に示されるように磁化回復の単一指数フィットによって首尾良く求められる。

【０１０８】

^{7}Ｌｉ　ＭＡＳ　ＮＭＲへの単一の寄与と、より長いＴ１値との両方によって、Ｅｘ１、Ｅｘ２、Ｅｘ３、およびＥｘ４における構造欠陥の濃度が、ＬＣＯ－１、ＬＣＯ－３、およびＬＣＯ－４よりも低いことが示される。

【０１０９】

【表７】

表6:種々のサンプルのスピン格子緩和時間T1値

名称	寄与の数	NMR T1値 (s)
LCO-1	複数	測定されず
Ex1	1つ	1.1
Ex2	1つ	1.0
LCO-3	複数	測定されず
Ex3	1つ	0.3
LCO-4	複数	測定されず
Ex4	1つ	0.4

【０１１０】

結論として、^{7}Ｌｉ　ＭＡＳ　ＮＭＲ、ＸＰＳ分析、および導電率によって、低スピンのCo^{3+}（$t_{2g}^{6}e_{g}^{0}$）およびAl^{3+}などの三価の反磁性金属で取り囲まれた１つの場所をＬｉが占有するＬｉ化学量論が制御されたコアと、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｃｏ、およびＬｉを含む無機金属酸化物を含む電子絶縁性表面とを含む、Ｅｘ１、Ｅｘ２、Ｅｘ３、およびＥｘ４の材料の構造を明確に表すことができる。

【０１１１】

電気化学的性能

実施例１～４の電気化学的性能を表７に示す。予期せぬことに、電気化学的性質は、ＬＣＯ－１、ＬＣＯ－３、およびＬＣＯ－４よりも改善される。４．３Ｖにおいて、Ｅｘ１、Ｅｘ２、Ｅｘ３、およびＥｘ４は、非常に小さい不可逆容量を示し、ＬＣＯ－１、ＬＣＯ－３、およびＬＣＯ－４よりも良好なレート性能を示す。Ｅｘ１、Ｅｘ２、Ｅｘ３、およびＥｘ４の４．５Ｖの高電圧性能が向上し、非常に高い容量および非常に良好なサイクル寿命を特徴とする。Ｅｘ１、Ｅｘ２、Ｅｘ３、およびＥｘ４の４．６Ｖの性能は、１Ｃにおける４０％未満の容量低下が例外的であり、本発明者らの知る限りでは、文献に匹敵するものはない。これらのデータは、^{7}Ｌｉ　ＭＡＳ　ＮＭＲによって示される比較的低い欠陥濃度と、化学量論的に制御された$LiCo_{1-x}M_{x}O_{2}$の改善された高電圧特性との間で完全な相関を示している。

【０１１２】

４．５Ｖおよび４．６Ｖの場合の０．１ＣにおけるＥｘ１、Ｅｘ２、Ｅｘ３のおよびＥｘ４のエネルギー密度は、圧縮密度、平均電圧、および放電容量の積で定義され、それぞれＬＣＯ－１、ＬＣＯ－２、およびＬＣＯ－３と比較して向上している。高エネルギー密度と改善されたサイクル寿命とが結び付いたことで、Ｅｘ１、Ｅｘ２、Ｅｘ３、およびＥｘ４は、携帯型エレクトロニクスなどの用途に好適となる。Ｅｘ４の容量低下は、ＬＣＯ－４と比較して顕著に改善されているが、Ｅｘ１、Ｅｘ２、およびＥｘ３よりは大きいこ

とに注目される。この作用は、Ｅｘ４の粒度が低いことの直接的な結果であり、加えられたＭｇおよびＴｉの量はすべてのサンプルで同様であるため、粒度が低いと表面層が薄くなり、電解質分解に対する保護が不十分になる。

【０１１３】

【表８】

表 7:4.5V および 4.6V における電気化学的特性

実験	電圧 (*)	Qirr (%)	3C レート性能 (%)	DQ7 (mAh/g)	DQ8 (mAh/g)	0.1C における容量低下 (%)	1C における容量低下 (%)	0.1C におけるエネルギー密度 (mWh/cm^3)
LCO-1	4.5-3.0V	4.3	88.4	184.1	173.7	21.0	26.3	2807
	4.6-3.0V			202.1	181.2	130.9	164.2	3135
Ex1	4.5-3.0V	1.9	93.2	190.4	187.7	0.0	2.1	2900
	4.6-3.0V			225.0	221.4	23.8	36.0	3485
Ex2	4.5-3.0V	1.7	93.0	189.9	187.1	0.0	1.5	2893
	4.6-3.0V			224.4	220.8	12.2	24.7	3476
LCO-3	4.5-3.0V	3.5	87.7	184.5	171.9	25.9	36.6	2834
	4.6-3.0V			194.2	174.7	115.2	162.2	3027
Ex3	4.5-3.0V	2.5	91.6	189.7	184.1	0.4	2.0	3002
	4.6-3.0V			219.7	213.9	3.2	8.9	3532
LCO-4	4.5-3.0V	2.0	94.7	189.6	184.5	11.68	15.62	2645
	4.6-3.0V			220.9	209.7	136.4	187.4	3134
Ex4	4.5-3.0V	1.9	97.4	196.1	193.9	4.19	6.28	2724
	4.6-3.0V			229.2	225.5	95.2	138.7	3239

(*) 4.5 または 4.6V のいずれかが充電条件のカットオフとして使用される測定での表を意味する

【０１１４】

表８は、Ｅｘ４およびＬＣＯ－４の４．４Ｖにおける放電容量、Ｃレート性能、および平均電圧を示している。１５Ｃにおいて、Ｅｘ４のＣレートおよび平均電圧はＬＣＯ－４よりも改善され、その結果、平均放電電圧と放電容量との積で定義される比エネルギーＥｓが約４％増加している。改善されたサイクル寿命および比エネルギーを特徴とするＥｘ４は、高Ｃレートにおける高い比エネルギーの維持が必要な高出力用途に非常に好適である。

【０１１５】

【表９】

表 8:4.4V における LCO-4 および Ex4 の放電容量、C レート特性、15C における平均電圧<V>、および比エネルギーEs

サンプル	DQ1	1C (%)	5C (%)	10C (%)	15C (%)	20C (%)	<V>	Es mWh/g
LCO-4	172.9	97.3	94.6	93.2	91.9	90.1	3.76	597
Ex4	173.1	99.0	96.8	95.2	94.0	92.8	3.81	620

【図４】

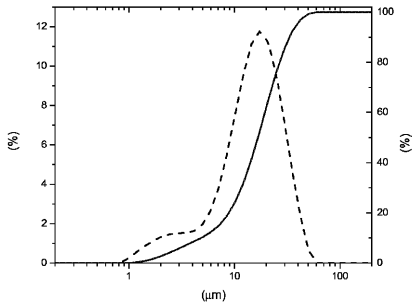


Figure 4

【図４（ａ）】

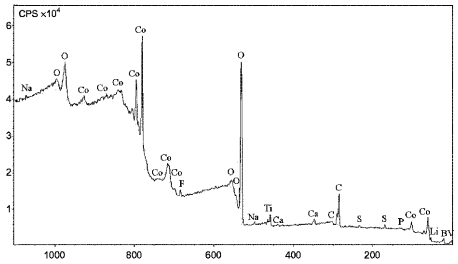


Figure 4(a)

【図４（ｂ）】

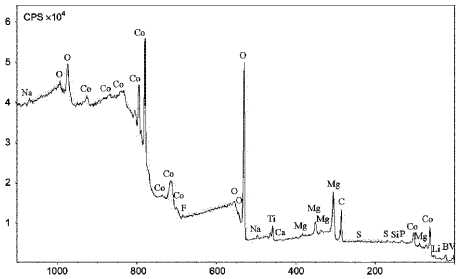


Figure 4(b)

【図８】

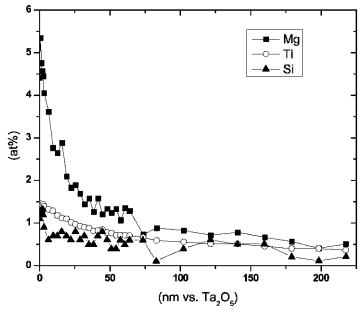
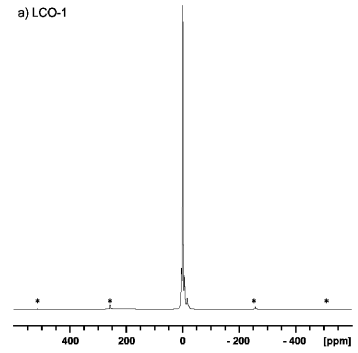
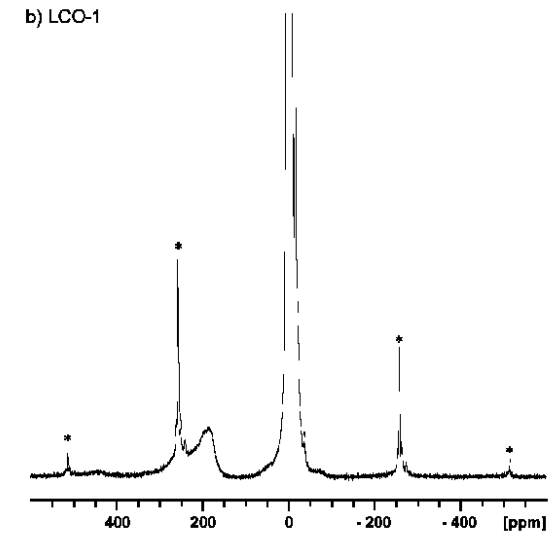


Figure 8

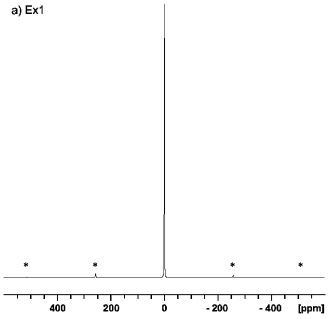
【図９ａ）】



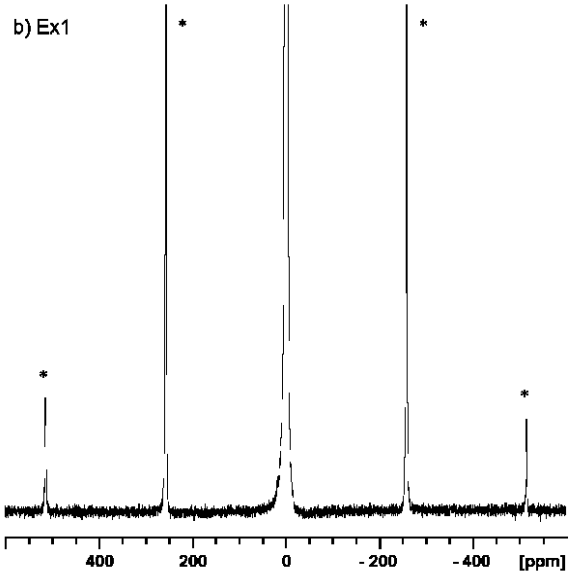
【図９ｂ）】



【図１０ａ）】



【図１０ｂ）】



【図１１】

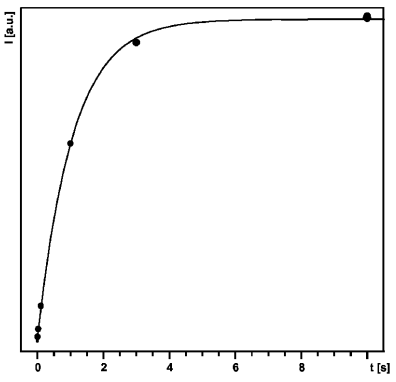


Figure 11

【図１２】

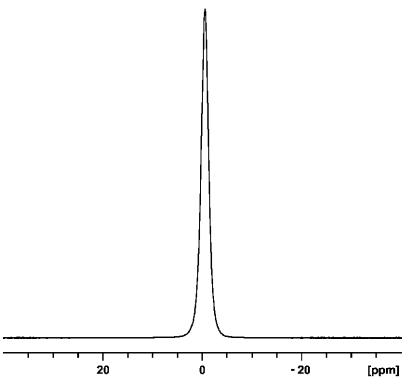


Figure 12

【図１３】

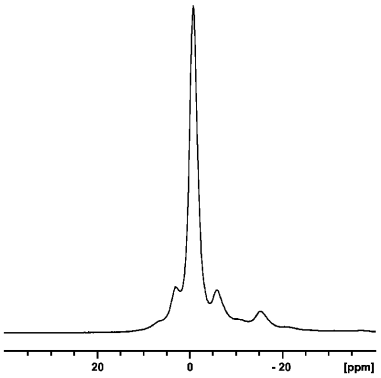


Figure 13

【図１４】

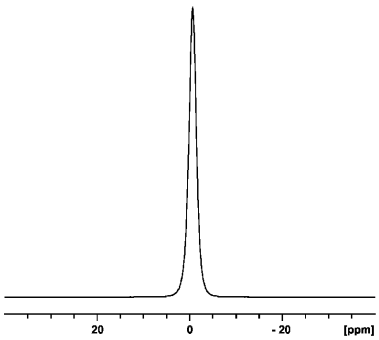


Figure 14

【図１５】

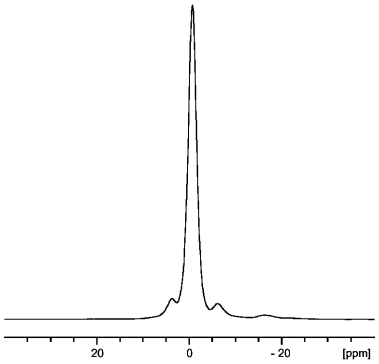


Figure 15

【図１６】

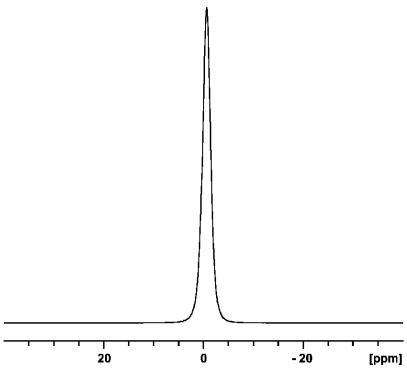
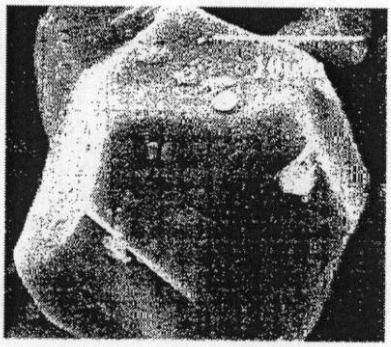


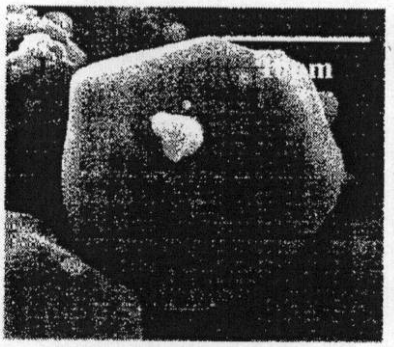
Figure 16

【図１】

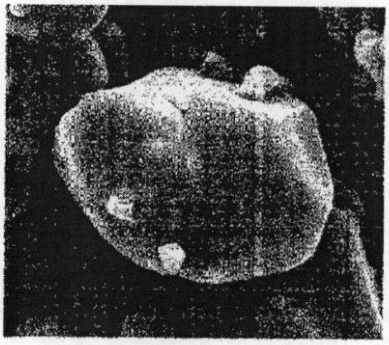
a) LCO-1



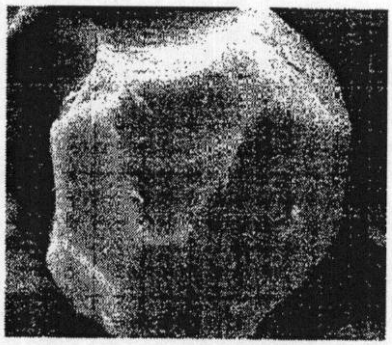
b) 実施例 1



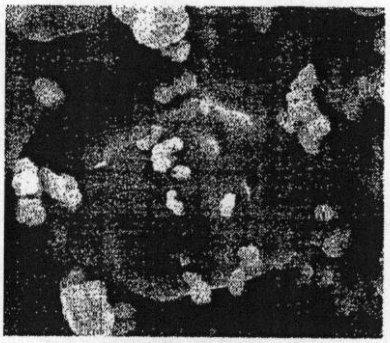
c) 実施例 2



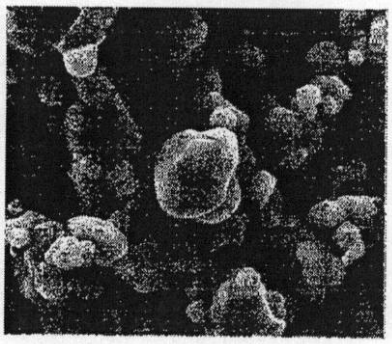
d) LCO-3



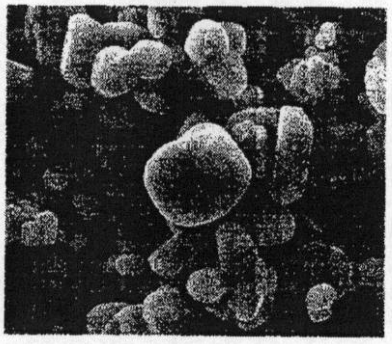
e) 実施例 3



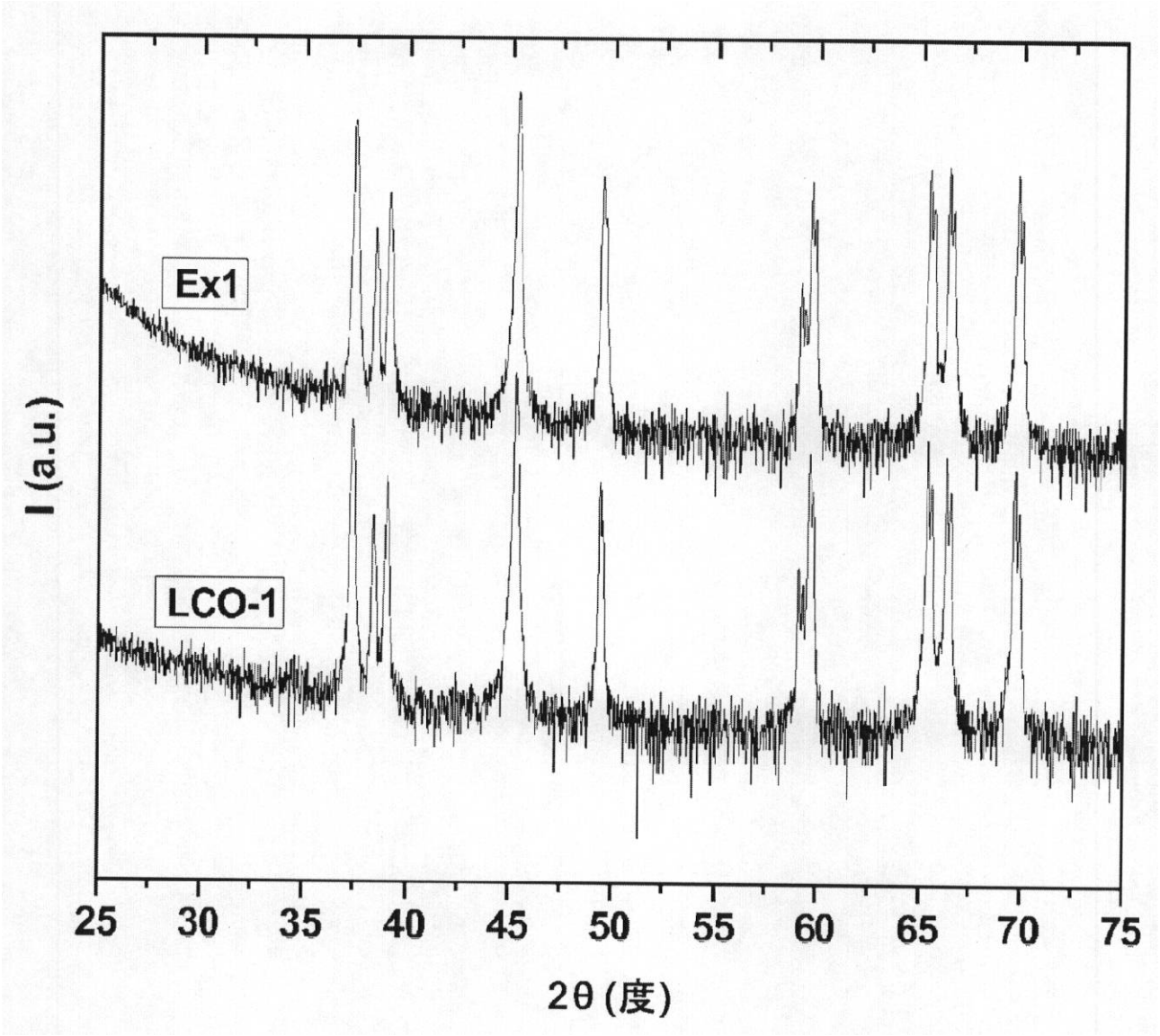
f) LCO-4



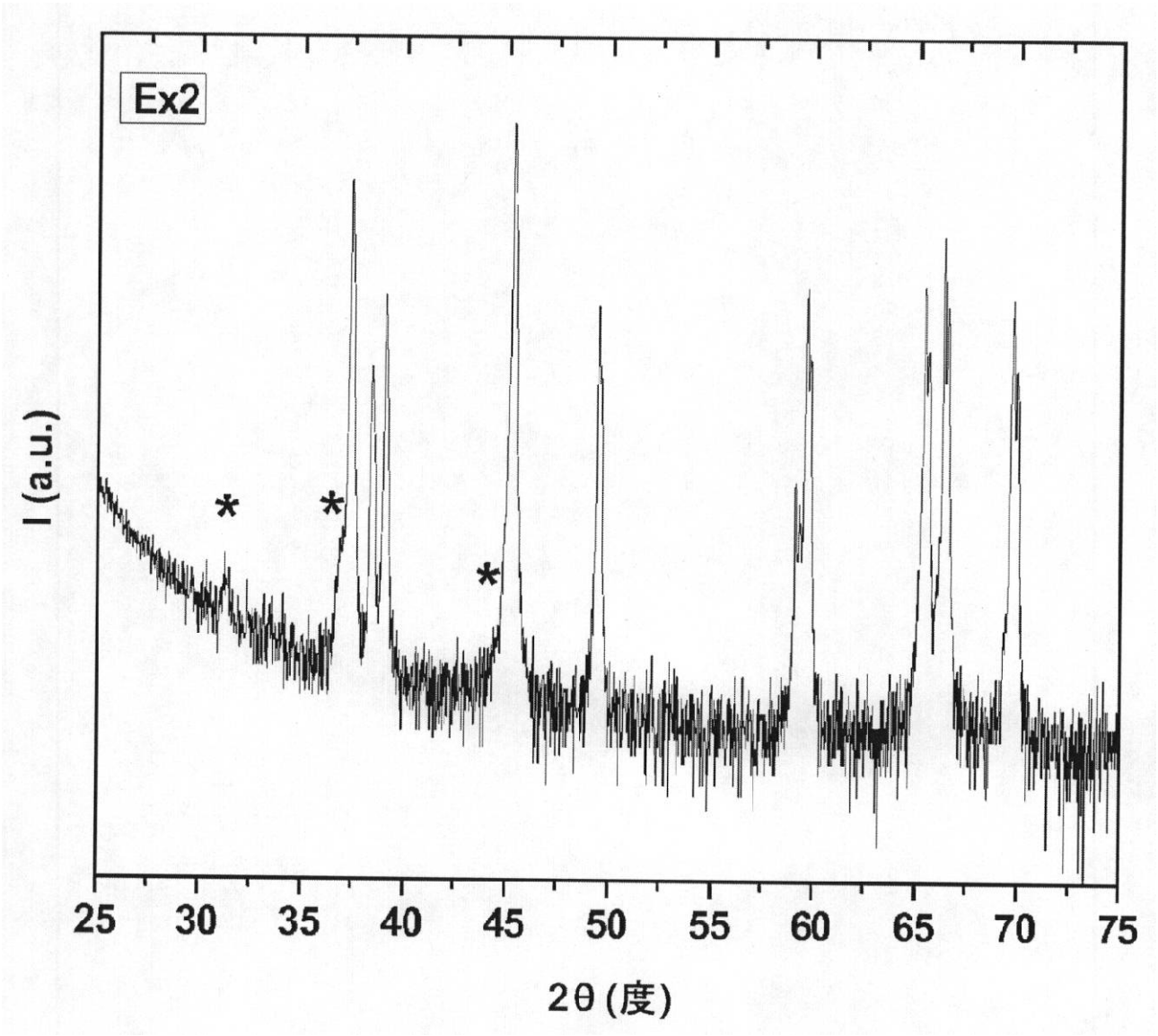
g) 実施例 4



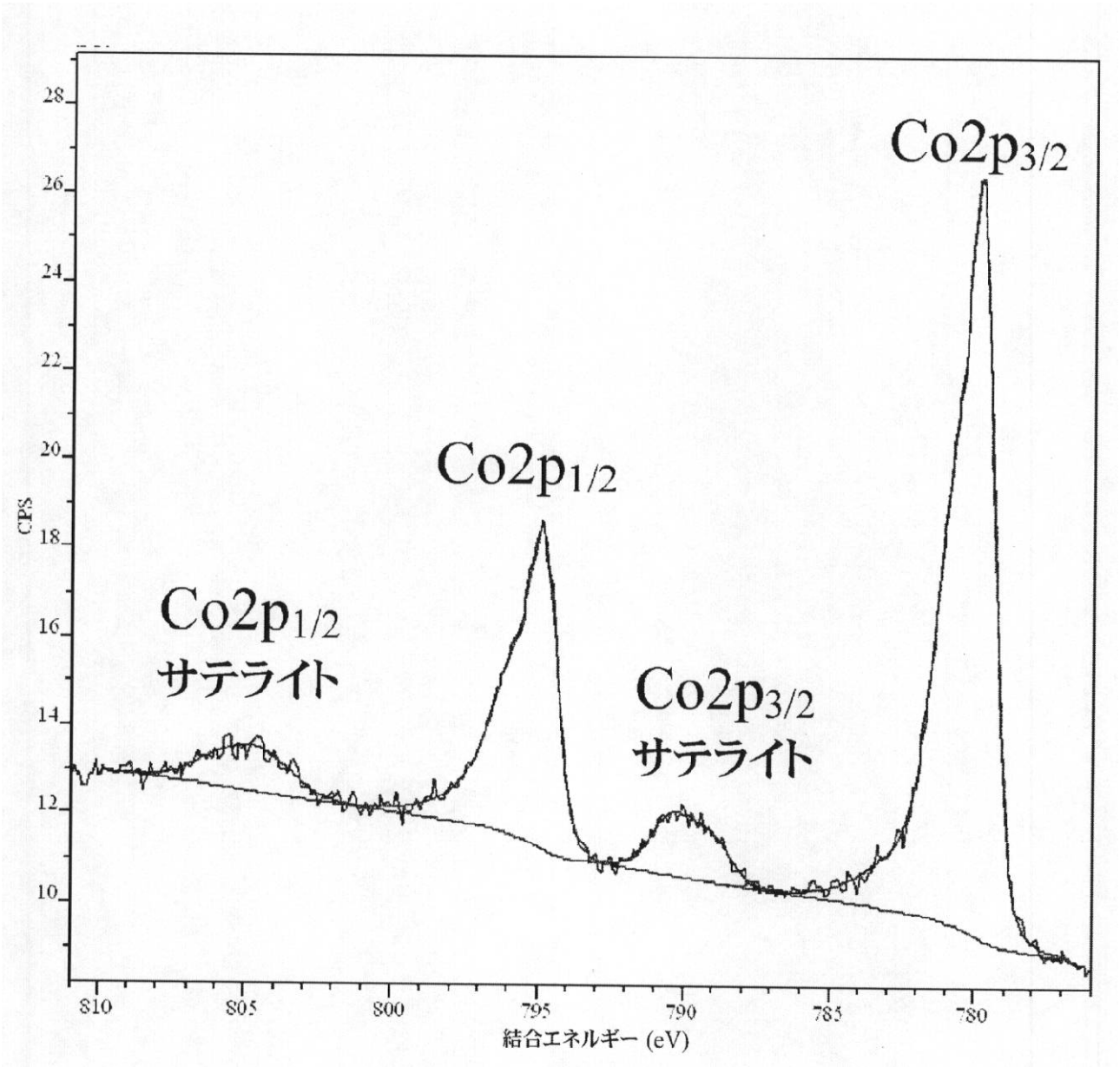
【図２】



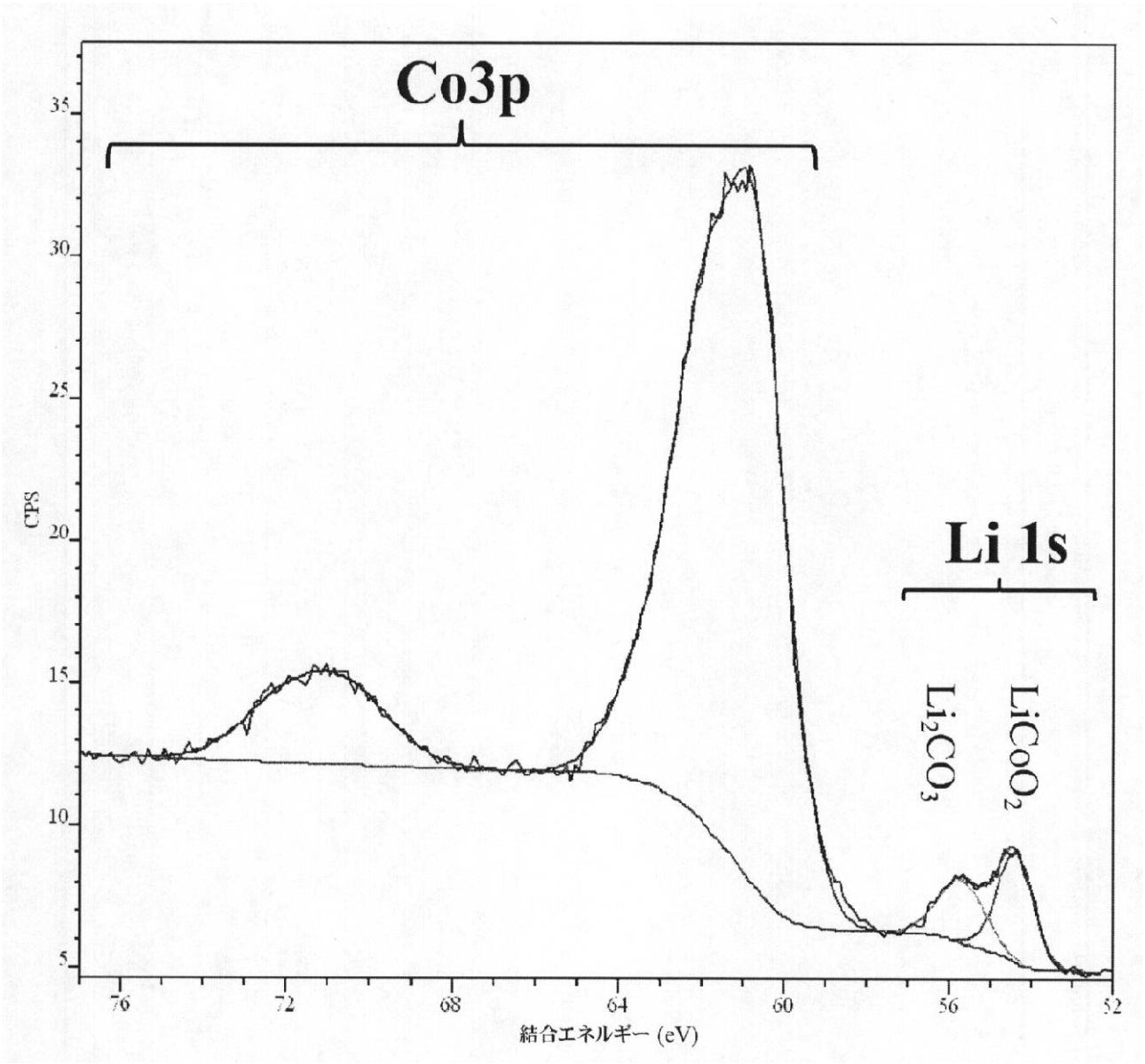
【図３】



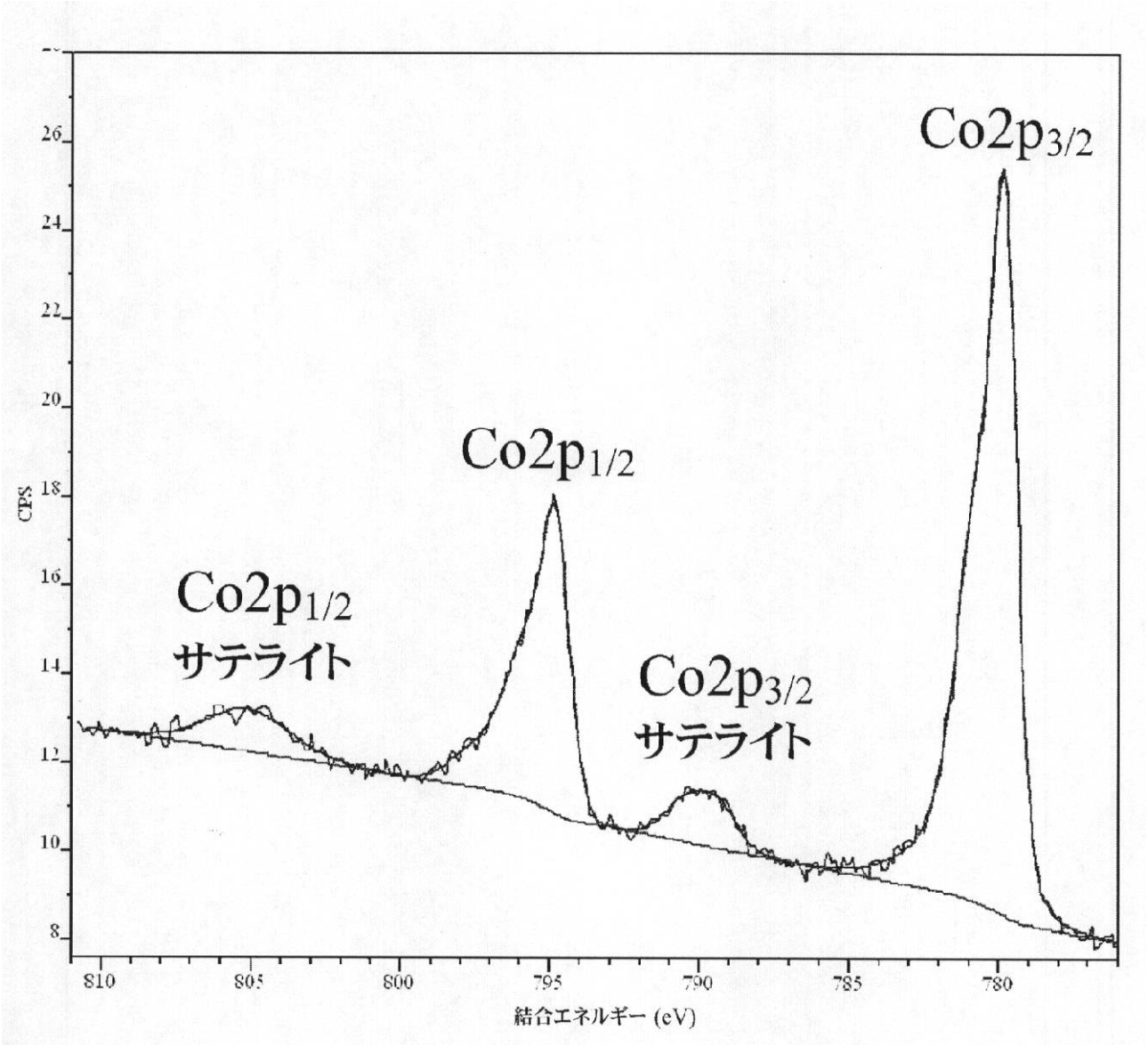
【図５ａ】


Co2p3/2
Co2p1/2
Co2p1/2
サテライト
Co2p3/2
サテライト
CPS
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10
810
805
800
795
790
785
780
結合エネルギー (eV)

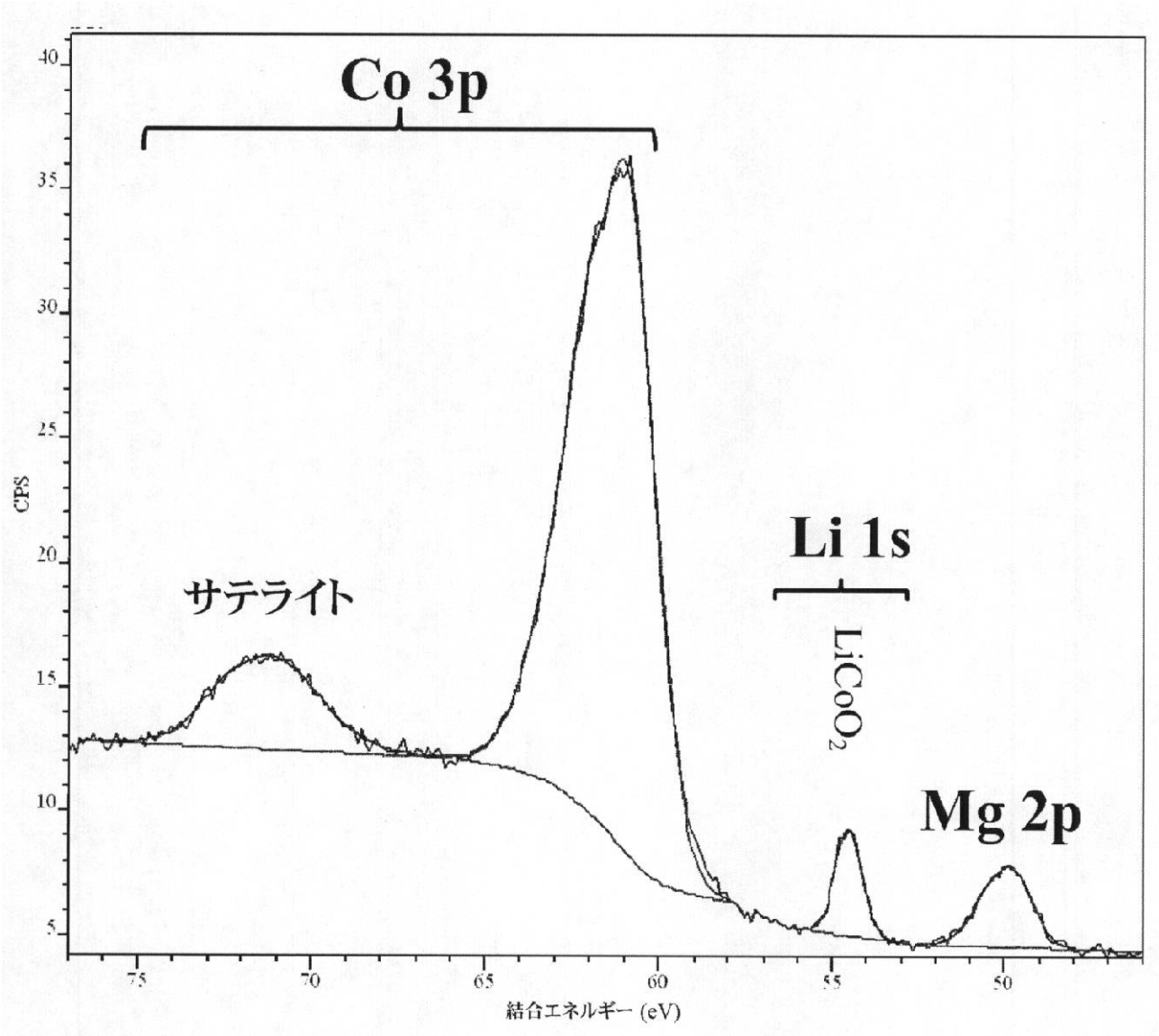
【図５ｂ】


Co3p
Li 1s
Li_2CO_3
$LiCoO_2$
CPS
35
30
25
20
15
10
5
76
72
68
64
60
56
52
結合エネルギー (eV)

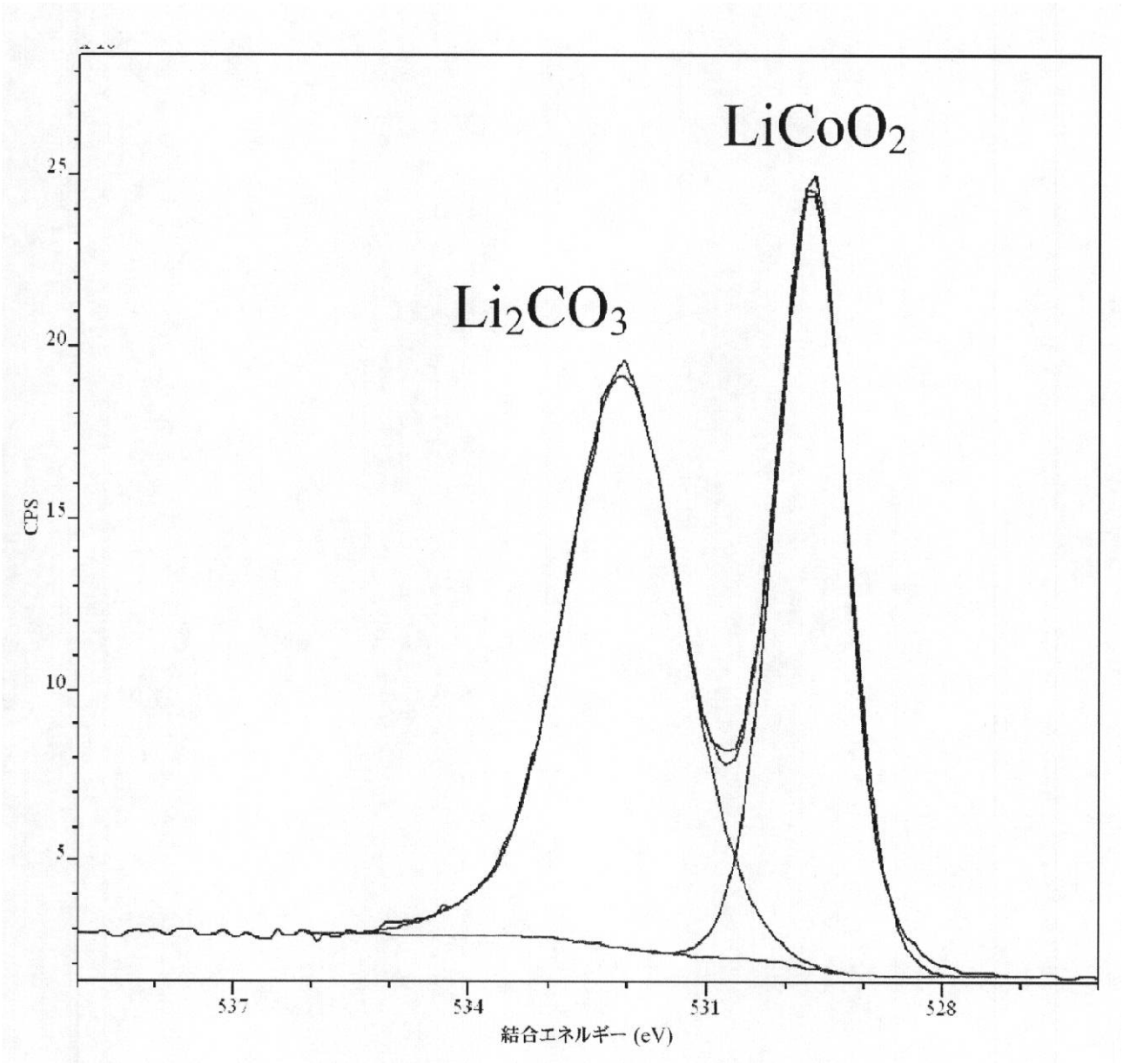
【図５ｃ】


Co2p3/2
Co2p1/2
Co2p1/2
サテライト
Co2p3/2
サテライト
CPS
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
810
805
800
795
790
785
780
結合エネルギー (eV)

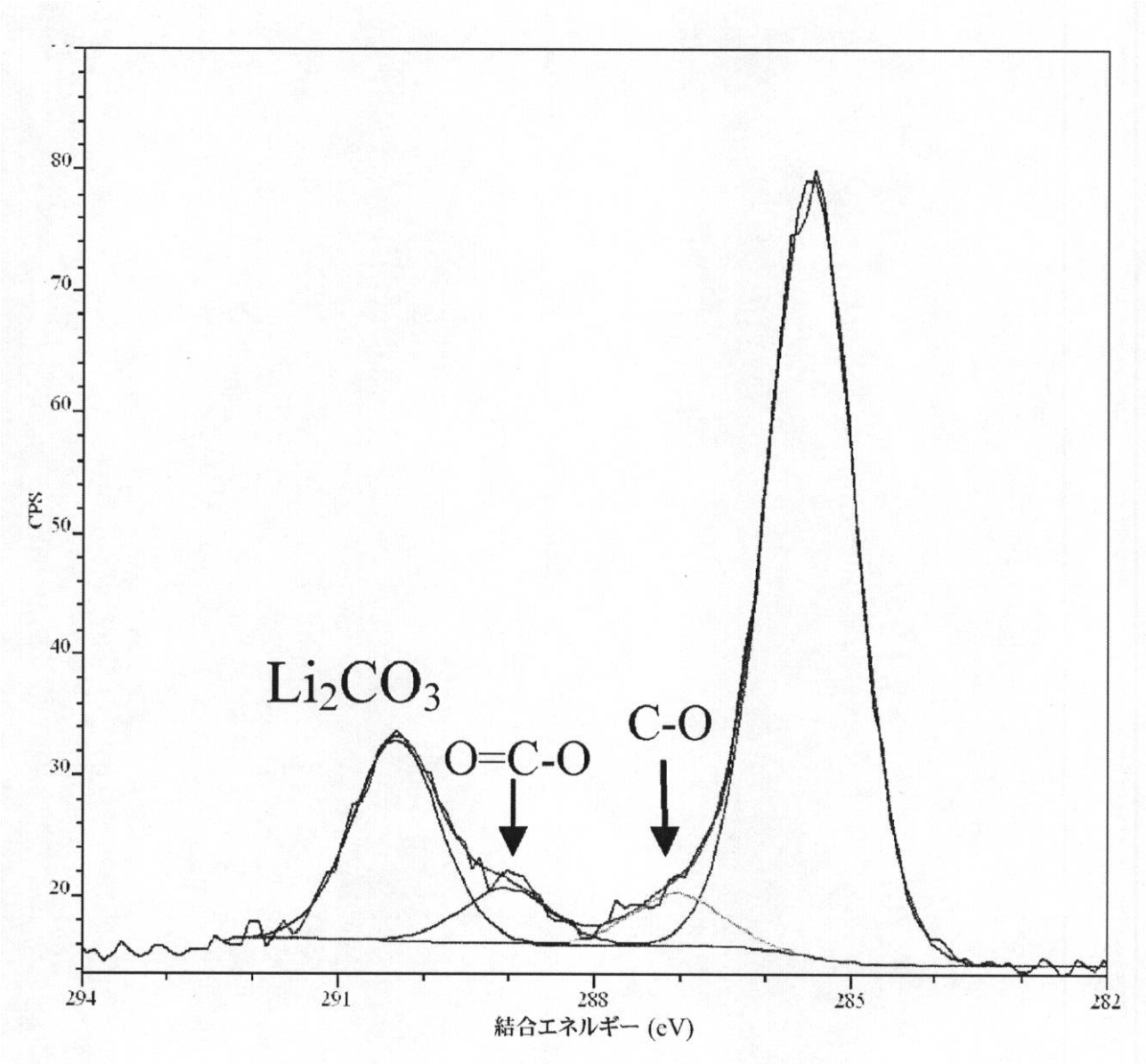
【図５ｄ】


Co 3p
Li 1s
サテライト
LiCoO2
Mg 2p
CPS
結合エネルギー (eV)
40
35
30
25
20
15
10
5
75
70
65
60
55
50

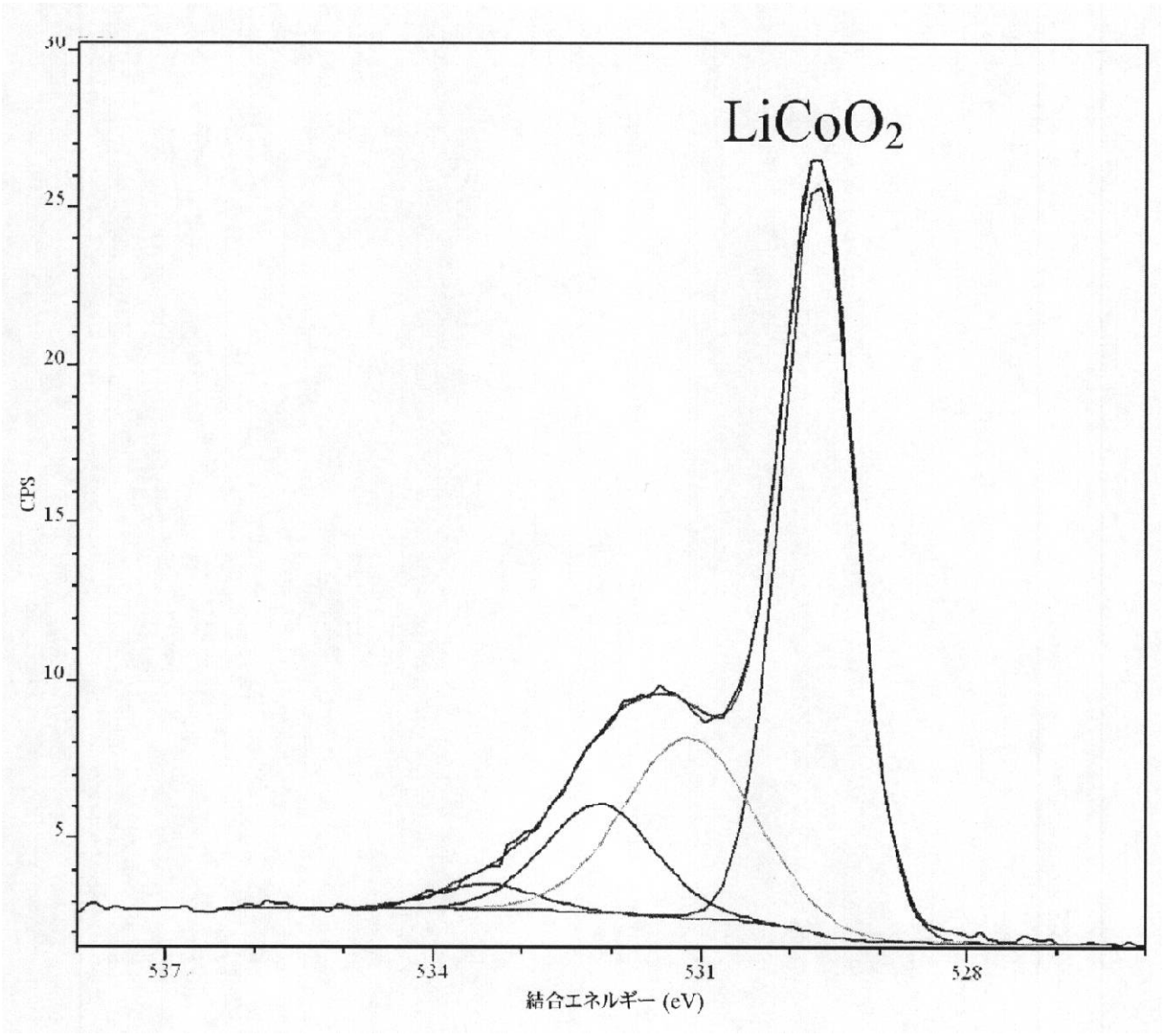
【図６ａ】



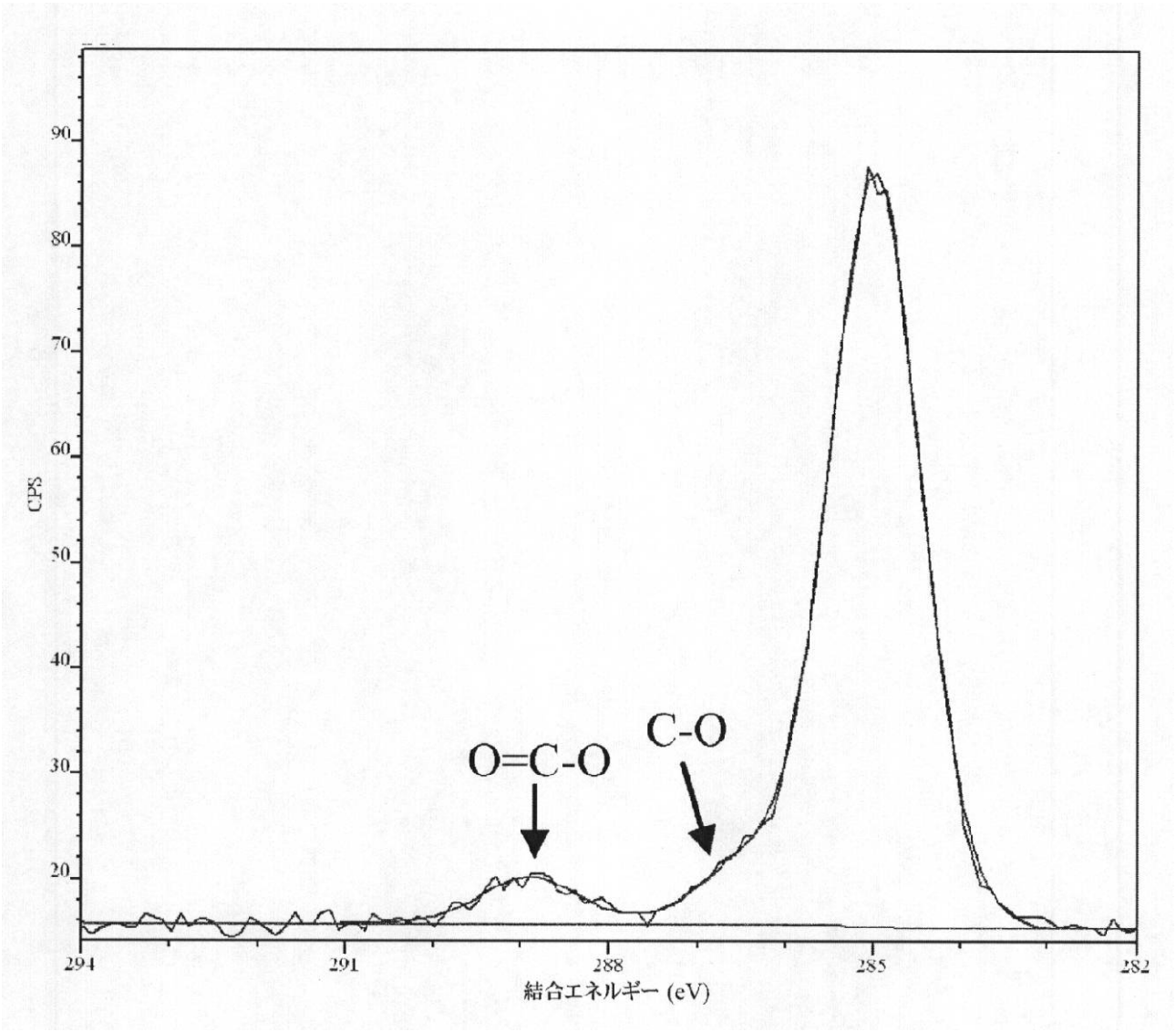
【図６ｂ】


80
70
60
CPS
50
40
30
20
Li_2CO_3
O=C-O
C-O
294
291
288
285
282
結合エネルギー (eV)

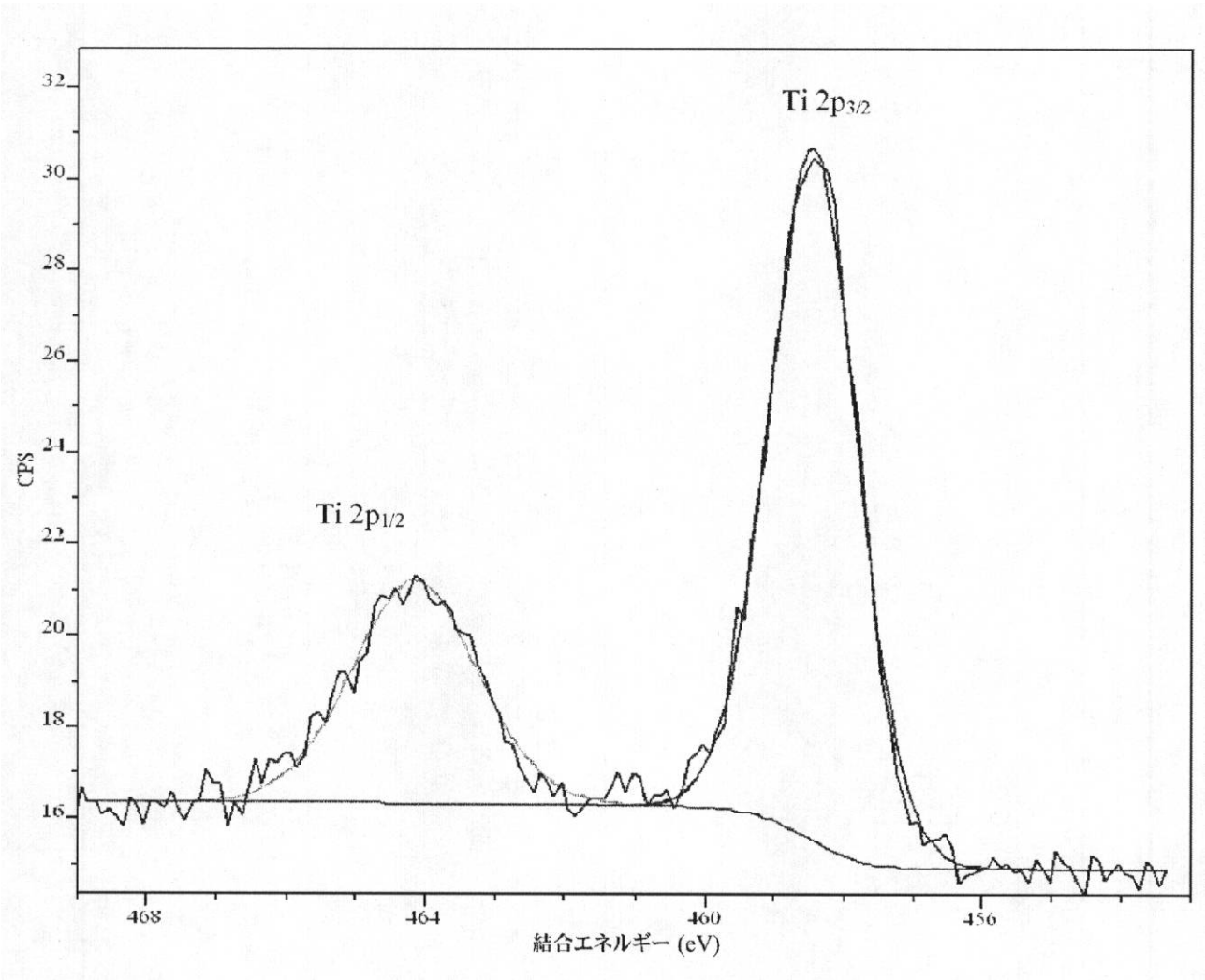
【図６ｃ】



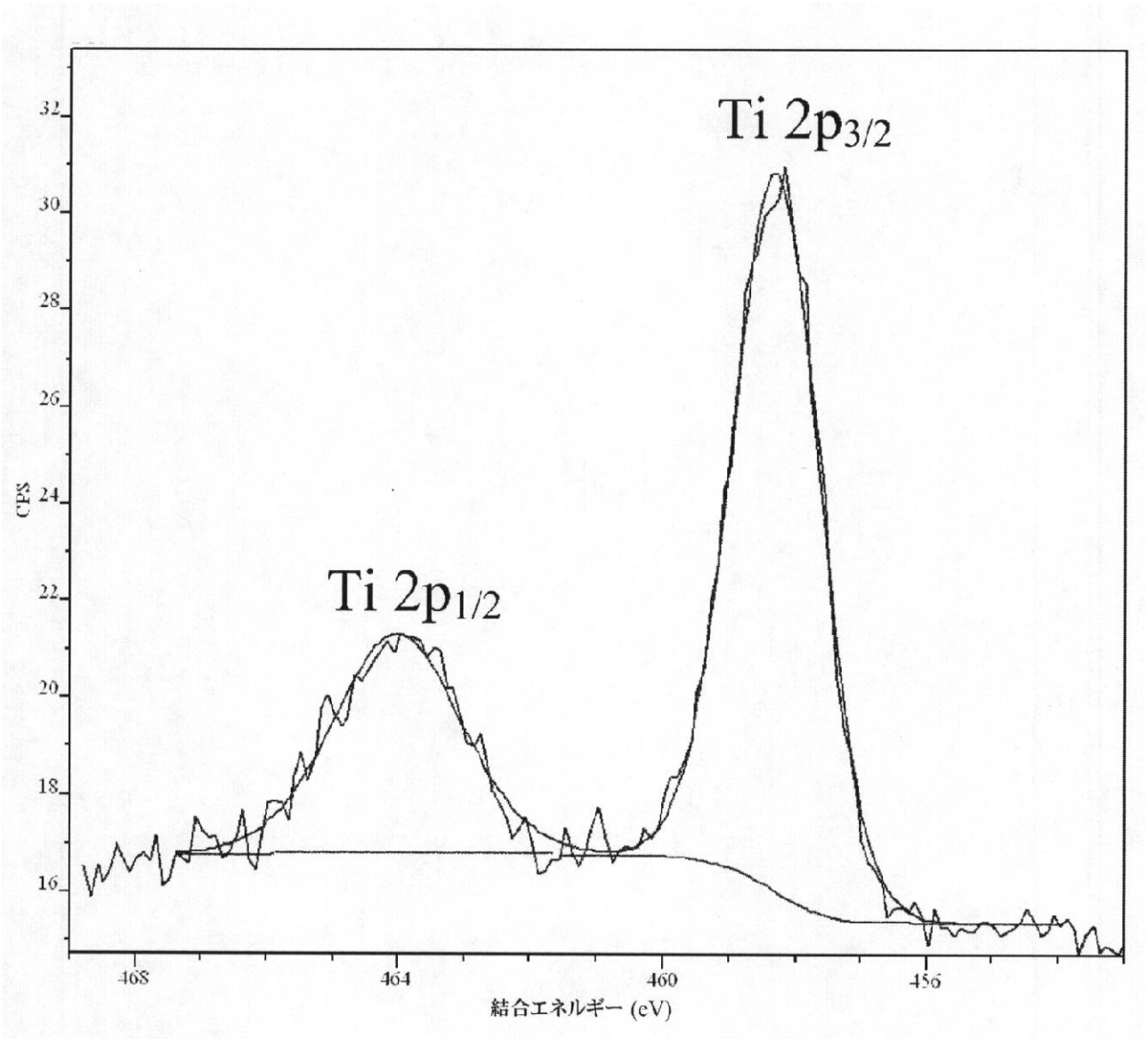
【図６ｄ】



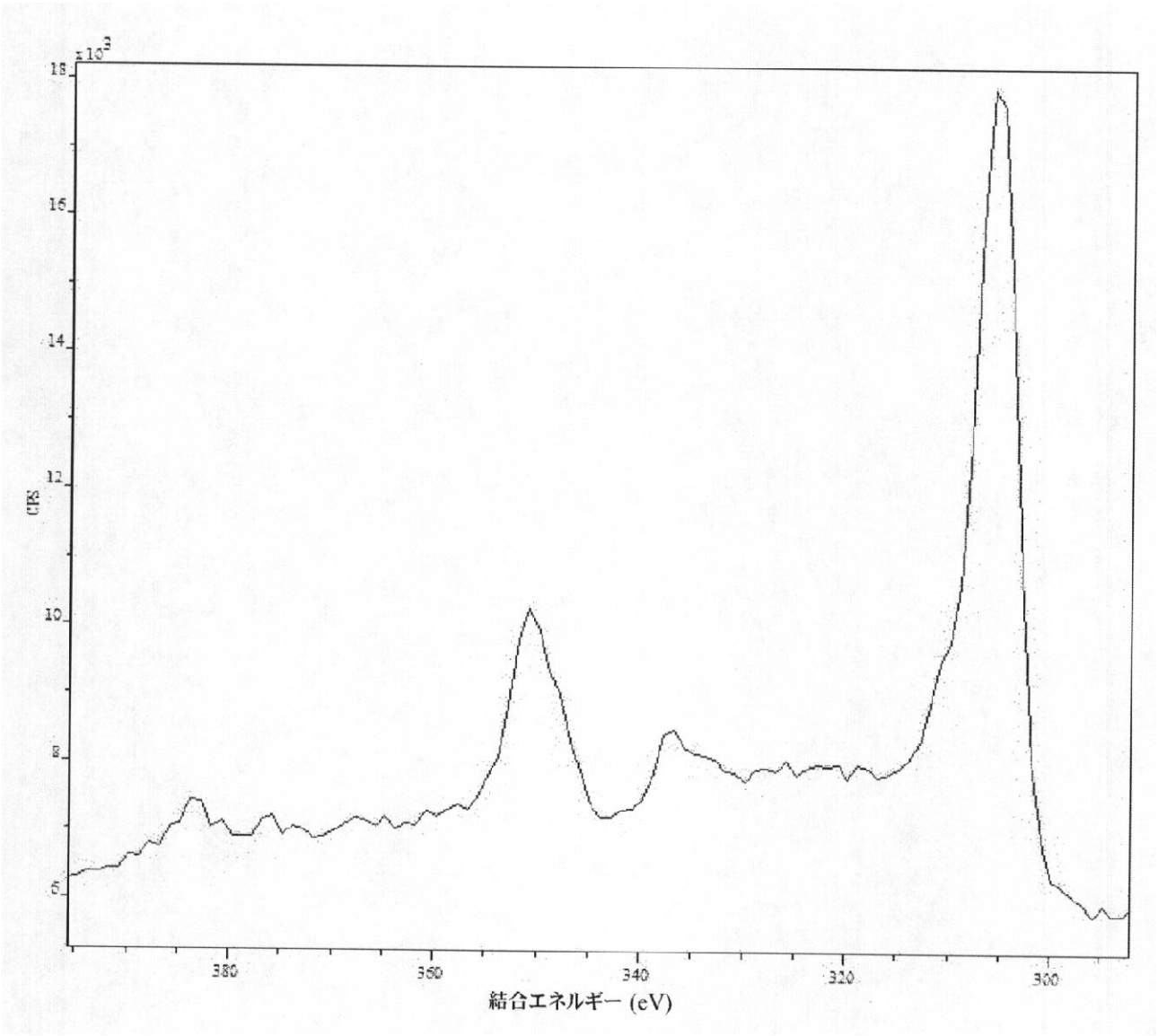
【図７ａ】


Ti 2p3/2
Ti 2p1/2
CPS
32
30
28
26
24
22
20
18
16
468
464
460
456
結合エネルギー (eV)

【図７ｂ】


Ti 2p3/2
Ti 2p1/2
CPS
32
30
28
26
24
22
20
18
16
468
464
460
456
結合エネルギー (eV)

【図７ｃ】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01G51/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEN; DAHN: ELECTROCHEM. SOLID-STATE LETT., vol. 7, no. 1, 2004, pages A11-A14, XP002682899, cited in the application the whole document -----	1-32
A	WO 2010/139404 A1 (UMICORE NV [BE]; ELLENWOOD ROBERT [CA]; PAULSEN JENS MARTIN [KR]; LEE) 9 December 2010 (2010-12-09) cited in the application page 3, line 23 - line 28 page 11, line 10 - page 18, line 7 -----	1-32
A	EP 1 136 446 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 26 September 2001 (2001-09-26) claims 1-17 -----	1-32

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
6 September 2012	14/11/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Siebel, Eric

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/059986

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010139404 A1	09-12-2010	CA 2764452 A1	09-12-2010
		CN 102574698 A	11-07-2012
		EP 2438014 A1	11-04-2012
		KR 20120029441 A	26-03-2012
		TW 201112477 A	01-04-2011
		US 2012183858 A1	19-07-2012
		WO 2010139404 A1	09-12-2010
EP 1136446 A2	26-09-2001	BR 0101026 A	06-11-2001
		CA 2342077 A1	24-09-2001
		CN 1319905 A	31-10-2001
		DE 10014884 A1	27-09-2001
		EP 1136446 A2	26-09-2001
		JP 2001313034 A	09-11-2001
		KR 20010090522 A	18-10-2001
		US 2001046628 A1	29-11-2001

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA

(72)発明者 キュボ・キム
大韓民国・チャンアン－グ・スウォン・チョウォン－ドン・８４５－２・１０４
(72)発明者 ヒュン－ジョ・ジェ
大韓民国・ソブク－グ・チャム－ドン・４１０

Ｆターム(参考) 4G048 AA01 AA04 AA07 AB01 AC06 AD04 AD06 AE05
5H050 AA02 AA07 AA08 BA17 CA07 CA08 EA01 EA11 EA12 EA15
FA18 GA02 GA10 GA27 HA02 HA04 HA05 HA08 HA14 HA17
HA19 HA20