

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6189649号  
(P6189649)

(45) 発行日 平成29年8月30日 (2017. 8. 30)

(24) 登録日 平成29年8月10日 (2017. 8. 10)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/525 (2010. 01)

H O 1 M 4/525

H O 1 M 4/505 (2010. 01)

H O 1 M 4/505

H O 1 M 4/36 (2006. 01)

H O 1 M 4/36

C

C O 1 G 51/00 (2006. 01)

C O 1 G 51/00

A

C O 1 G 33/00 (2006. 01)

C O 1 G 33/00

A

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2013-120541 (P2013-120541)  
 (22) 出願日 平成25年6月7日 (2013. 6. 7)  
 (65) 公開番号 特開2014-238957 (P2014-238957A)  
 (43) 公開日 平成26年12月18日 (2014. 12. 18)  
 審査請求日 平成28年5月31日 (2016. 5. 31)

(73) 特許権者 000224798  
 DOWAホールディングス株式会社  
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号  
 (74) 代理人 100129470  
 弁理士 小松 高  
 (74) 代理人 100076130  
 弁理士 和田 憲治  
 (72) 発明者 田上 幸治  
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号  
 DOWAエレクトロニクス株式会社内  
 (72) 発明者 相木 良明  
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号  
 DOWAエレクトロニクス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質粉末およびその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム化合物とニオブ錯体が溶解している水溶液 (A 液という) を、Li と遷移金属 M を成分に持つ複合酸化物で構成されるリチウムイオン二次電池用正極活物質の粉末粒子が水溶性アルコール中または水溶性アルコールと 50 質量% 以下の水との混合媒体中に分散している液 (B 液という) の中に、継続的に添加することにより、A 液から供給されるリチウム化合物とニオブ錯体が B 液中の前記粉末粒子表面へ析出する反応を進行させ、析出物質で被覆された粉末粒子を含むスラリーを得る工程、

前記スラリーを固液分離して、析出物質で被覆された粉末粒子を固形分として回収する工程、

回収された前記粉末粒子を乾燥したのち酸化性ガス雰囲気中で焼成することにより、当該粒子表層部にニオブ酸リチウムの被覆層を形成する工程、  
 を有する、ニオブ酸リチウム被覆層を有する粒子からなる正極活物質粉末の製造法。

【請求項 2】

遷移金属 M が、Co、Ni、Mn の 1 種以上の元素である請求項 1 に記載の正極活物質粉末の製造法。

【請求項 3】

前記水溶性アルコールが、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、1 - ブタノールおよび 1 - ヘキサノールの 1 種または 2 種以上である請求項 1 または 2 に記載の正極活物質粉末の製造法。

## 【請求項 4】

Li と遷移金属 M を成分に持つ複合酸化物で構成されるリチウムイオン二次電池用正極活物質の粒子表面にニオブ酸リチウムの被覆層を形成した粒子からなる粉末であって、炭素含有量が 0.025 質量% 以下、XPS による深さ方向分析で当該被覆層の最表面からエッチング深さ 1 nm までの Nb、M の合計原子数に占める Nb の合計原子数の平均割合が 70 % 以上である正極活物質粉末。

## 【請求項 5】

遷移金属 M が、Co、Ni、Mn の 1 種以上の元素である請求項 4 に記載の正極活物質粉末。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池の正極活物質粒子の表面をニオブ酸リチウムで被覆した粒子からなる正極活物質粉末およびその製造法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池の正極と負極の間を満たす電解質としては、有機溶媒に塩を溶解させた非水溶媒電解質が多用されてきた。この非水溶媒電解質は可燃性であるため、最近では安全性の観点から、不燃性の固体電解質を適用する研究が進められている。

## 【0003】

20

一般に電池の電極反応は、電極活物質と電解質の界面で生じる。液体電解質の場合は電極活物質の粒子間に液が浸透することにより反応界面が形成される。しかし、固体電解質の場合は上記のような浸透作用はない。そこで、固体電解質と組み合わせる電極では通常、活物質粉末と固体電解質粉末の混合体を使用することによって反応界面を確保している。活物質と固体電解質との間に形成される反応界面は固体同士の接触界面であり、この界面で生じる電気抵抗（以下、界面抵抗ということがある）によって電池の内部抵抗が増大しやすいという問題があった。

## 【0004】

リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、従来一般的に Li と遷移金属の複合酸化物が使用されている。代表例としてコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) が挙げられる。最近ではニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、あるいは三元系 ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  など) や、それらの複合タイプの利用も増加している。コバルト酸リチウムの正極活物質を固体電解質と組み合わせた場合の界面抵抗増大を緩和する手法として、正極活物質の表面をニオブ酸リチウムによって被覆することが有効である。特許文献 1、2 には、コバルト酸リチウムの表面にニオブ酸リチウムの被覆層を形成する技術が開示されている。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献 1】特開 2010 - 129190 号公報

40

【特許文献 2】特開 2012 - 74240 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

特許文献 1 に開示される技術は、コバルト酸リチウムの表面に、Nb エトキシドや Li エトキシド等の金属アルコキシドが混合されたアルコール溶液を接触させた後、当該コバルト酸リチウムを 260 ~ 300 の比較的低温で焼成するものである。焼成温度を低くすることでコバルト酸リチウムの結晶化が抑制され、被覆層の界面抵抗が低減するという。しかし、この方法に従えば、Nb エトキシドや Li エトキシドが熱分解しにくく、焼成後の粉体にカーボンが残りやすい。カーボンの残留は活物質粉末自体の電気抵抗を増大さ

50

せる要因となる。電池の内部抵抗を低減する上で、活物質粉末の電気抵抗はできるだけ低く抑えたい。

【 0 0 0 7 】

特許文献 2 に開示される技術は、リチウム化合物とニオブ錯体とが溶解した溶液と、コバルト酸リチウム等のリチウム - 遷移金属酸化物粉末とを接触させることにより、前記リチウム化合物とニオブ錯体が粒子表面に付着したリチウム - 遷移金属酸化物粉末を得て、これを 3 0 0 以上の温度で焼成するものである。これにより、カーボンの残留が非常に少ない正極活物質を得ることが可能である。ただし、特許文献 2 に開示の溶液を用いてリチウム化合物とニオブ錯体が付着した粉末粒子を得るためには、蒸発乾固法等により溶媒成分を除去する手法を採用する必要がある。蒸発乾固には多大なエネルギーを要する。また、この文献に開示の手法では、コバルト酸リチウムの表面に均一性の高いニオブ酸リチウム被覆層を形成することが難しいことがわかった。より均一性の高いニオブ酸リチウム被覆層を形成することができれば、電池の充放電サイクル特性の向上に有効であると期待される。さらに、蒸発乾固の際に粒子の凝集が生じやすいという問題があり、よりタップ密度の高い正極活物質粉末の提供が望まれる。

10

【 0 0 0 8 】

本発明は、カーボンの残留を低減して粉末自体の電気抵抗を低く抑えた、ニオブ酸リチウム被覆層を有する正極活物質粉末において、より均一性の高いニオブ酸リチウム被覆層を有するものを提供することを目的とする。また、そのような正極活物質粉末を、蒸発乾固法によらず、粒子の凝集をより軽減することができる手法で製造する技術を開示する。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

発明者らは詳細な研究の結果、リチウム化合物とニオブ錯体の溶解度が非常に小さい媒体液中に正極活物質の粉末粒子を分散させておき、その液の中に、リチウム化合物とニオブ錯体が溶解している液を徐々に添加したとき、溶解度を失ったリチウム化合物とニオブ錯体が当該粉末粒子の表面に優先的に析出することを知見した。この場合、液中で正極活物質粒子の表面にリチウム化合物とニオブ錯体が直接コーティングされるので、濾過等の固液分離操作によって、リチウム化合物とニオブ錯体を粒子表面に有する粉体が容易に回収できる。また、蒸発乾固法による場合と比較して、表面に付着したリチウム化合物とニオブ錯体の均一性が向上する。そのため、後工程の焼成で形成されるニオブ酸リチウム被覆層もより均一性の高いものとなる。本発明はこのような知見に基づいて完成したものである。

30

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明では、Li と遷移金属 M を成分に持つ複合酸化物で構成されるリチウムイオン二次電池用正極活物質の粒子表面にニオブ酸リチウムの被覆層を形成した粒子からなる粉末であって、炭素含有量が 0 . 0 2 5 質量 % 以下、XPS による深さ方向分析で当該被覆層の最表面からエッチング深さ 1 nm までの Nb、M の合計原子数に占める Nb の合計原子数の平均割合（以下これを「平均 Nb 原子比」ということがある。）が 7 0 % 以上である正極活物質粉末が提供される。

【 0 0 1 1 】

前記エッチング深さは SiO<sub>2</sub> 標準試料のスputtaエッチングレートを用いて換算した深さである。上記遷移金属 M は当該正極活物質を構成する 1 種または 2 種以上の遷移金属元素を意味し、例えば Co、Ni、Mn の 1 種以上が挙げられる。

40

【 0 0 1 2 】

上記のようなニオブ酸リチウムの被覆層を有する粒子からなる正極活物質粉末の製造法として、

リチウム化合物とニオブ錯体が溶解している水溶液（A 液という）を、Li と遷移金属 M を成分に持つ複合酸化物で構成されるリチウムイオン二次電池用正極活物質の粉末粒子が水溶性有機溶媒中または水溶性有機溶媒と水との混合媒体中に分散している液（B 液という）の中に、継続的に添加することにより、A 液から供給されるリチウム化合物とニオブ

50

ブ錯体がB液中の前記粉末粒子表面へ析出する反応を進行させ、析出物質で被覆された粉末粒子を含むスラリーを得る工程、

前記スラリーを固液分離して、析出物質で被覆された粉末粒子を固形分として回収する工程、

回収された前記粉末粒子を乾燥したのち酸化性ガス雰囲気中で焼成することにより、当該粒子表層部にニオブ酸リチウムの被覆層を形成する工程、  
を有する手法が提供される。

#### 【0013】

上記の水溶性有機溶媒としては、水を溶解するアルコールが好適である。例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、2,2-ジメチル-1-プロパノール、2-ペンタノール、3-メチル-2-ブタノール、3-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、2,2-ジメチル-1-ブタノール、2,3-ジメチル-1-ブタノール、3,3-ジメチル-1-ブタノール、2,3-ジメチル-2-ブタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール等の水溶性アルコールを例示することができる。これらの溶媒は単体として用いることができる他、リチウム化合物とニオブ錯体の溶解度、活物質の分散性、粘度等を調節するために、混合して用いることもできる。

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

ニオブ酸リチウム被覆層を形成した本発明に従う正極活物質粉末は、カーボン含有量が少ないので、カーボン残留に起因する活物質粉末自体の電気抵抗増大が抑制される。また、本発明に従えば、蒸発乾固法を適用する必要がないので、蒸発乾固法による場合と比べ、(i)焼成に供するための中間体を得るための熱エネルギーが節約できる、(ii)均一性の高いニオブ酸リチウム被覆層が得られるので電池の放電サイクル特性向上に有利である、(iii)粒子の凝集が抑制されるのでTAP密度が向上する、といったメリットが得られる。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0015】

#### 〔正極活物質〕

本発明で適用対象となる正極活物質は、Liと遷移金属Mを成分とする複合酸化物からなるものであり、遷移金属Mは例えばCo、Ni、Mnである。種々のものが知られており、例えば、基本型として $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、複合型として $\text{LiNiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiMnO}_2$ 、 $\text{LiCoNiO}_2$ 、 $\text{LiNiMnCoO}_2$ 、異元素ドーブ型(NiやCoの一部を異元素で置換したタイプ)として $\text{LiNiAlO}_2$ 、 $\text{LiNiCoAlO}_2$ 、固溶体型として $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiMO}_2$ (ここでMはMn, Co, Ni)などが挙げられる。このような正極活物質からなる原料粉を後述のニオブ酸リチウムの被覆処理に供することによって、本発明に従うニオブ酸リチウム被覆正極活物質粉末が得られる。原料粉の平均粒子径(レーザー回折式粒度分布測定装置による体積基準の累積50%粒子径 $D_{50}$ 、以下において同様)は例えば0.1~20 $\mu\text{m}$ の範囲とすればよい。

#### 【0016】

#### 〔炭素含有量〕

本発明に従う正極活物質粉末の炭素含有量は0.025質量%以下に制限される。炭素含有量がこれより多いと、粉末の電気抵抗が増大し、電池の内部抵抗を低減する上で不利となる。

#### 【0017】

10

20

30

40

50

## 〔ニオブ酸リチウム被覆層〕

本発明に従う正極活物質粉末は、粒子表面に均一性の高いニオブ酸リチウム（ $\text{LiNbO}_3$ ）の被覆層を有することに特徴がある。すなわち、リチウム酸コバルト等の活物質の露出が極めて少ない。発明者らの検討によれば、このような活物質の露出の程度は、XPS（光電子分光分析）による深さ方向の元素分析プロファイルにおいて、当該被覆層の最表面からエッチング深さ1nmまでの原子比率を求めることによって評価することができる。前記エッチング深さは $\text{SiO}_2$ 標準試料のスパッタエッチングレートを用いて換算した深さである。

## 【0018】

具体的には、上記XPSによる深さ方向分析でニオブ酸リチウム被覆層の最表層からエッチング深さ1nmまでのNb、Mの合計原子数に占めるNbの合計原子数の平均割合（本明細書では「平均Nb原子比」と呼んでいる）が70%以上であることが望ましい。80%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましい。実験によれば、95%程度のものであることが可能である。上記MはNb以外の遷移金属である。

ある深さ位置におけるNb原子比は下記（1）式で表される。

$$\text{Nb原子比}(\%) = \text{Nb} / (\text{Nb} + \text{M}) \times 100 \quad \dots (1)$$

ここで、元素記号およびMの箇所にはそれぞれの元素の分析値（原子%）の値が代入される。

MがCoの場合は特に下記（2）式が適用される。

$$\text{Nb原子比}(\%) = \text{Nb} / (\text{Nb} + \text{Co}) \times 100 \quad \dots (2)$$

## 【0019】

## 〔被覆層の平均厚さ〕

ニオブ酸リチウム被覆層の平均厚さは1～100nmの範囲であることが好ましく、2～30nmであることがより好ましい。薄すぎると、固体電解質と組み合わせた場合の界面抵抗増大を抑制する効果が十分に得られない。厚すぎると不経済となる。

被覆する $\text{LiNbO}_3$ 量は下記の計算式で求められる。

$$\text{活物質の表面積}(\text{m}^2) = \text{活物質の比表面積}(\text{m}^2/\text{g}) \times \text{活物質の重量}(\text{g})$$

$$\text{コート層の体積}(\text{m}^3) = \text{活物質の表面積}(\text{m}^2) \times \text{平均コート層の厚さ}(\text{m})$$

$$\text{LiNbO}_3\text{量}(\text{g}) = \text{コート層の体積}(\text{m}^3) \times \text{LiNbO}_3\text{の密度}(4.6\text{ g/cm}^3)$$

ここで、下記「平均コート層の厚さ」は、上記ニオブ酸リチウム被覆層の平均厚さをm単位で表したものである。

## 【0020】

## 〔ニオブ酸リチウムの被覆処理〕

まず、焼成に供するための中間体として、正極活物質の粒子表面がリチウム化合物とニオブ錯体で覆われた粒子からなる粉末を得る。特許文献2に開示の手法ではリチウム化合物とニオブ錯体を含有する液中に正極活物質の原料粉を入れ、蒸発乾固法によって溶媒成分を蒸発除去することにより、リチウム化合物とニオブ錯体を原料粉の粉末粒子とともに固形分として残留させる手法を採用している。

## 【0021】

本発明に従う手法では、蒸発乾固法を用いずに、正極活物質の原料粉が分散している液中で直接原料粉の表面にリチウム化合物とニオブ錯体をコーティングする。そのために、正極活物質の原料粉を、リチウム化合物とニオブ錯体の溶解度が非常に小さい媒体液に分散させておき、この媒体液の中にリチウム化合物とニオブ錯体が溶解している水溶液を継続的に添加するという手法を採用する。当該媒体液の中に添加されたりチウム化合物とニオブ錯体は、溶解度を失い、沈殿物として析出しようとする。このとき、当該媒体液中には原料粉の粒子が分散浮遊しているので、析出サイトとして当該原料粉粒子の表面が優先的に選ばれ、リチウム化合物とニオブ錯体が溶解している液の継続的な添加に伴って、継続的に析出が生じる。このようにして、液中での析出反応によって原料粉粒子の表面がリチウム化合物とニオブ錯体にコーティングされる。

## 【 0 0 2 2 】

上記の「リチウム化合物とニオブ錯体が溶解している水溶液」を本明細書では「A液」と呼んでいる。リチウム化合物は例えば、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウムなどであり、リチウムはリチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) として溶解している。ニオブ錯体はペルオキシニオブ錯体のイオン ( $[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ ) として溶解している。

## 【 0 0 2 3 】

上記の「リチウム化合物とニオブ錯体の溶解度が非常に小さい媒体液」としてアルコール等の水溶性有機溶媒を使用することができる。アルコールの種類としては、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、1-ブタノール、1-ヘキサノールをはじめ、水を溶解する性質を有する種々のもの(前記)が挙げられる。このような水溶性有機溶媒と水の混合液を使用することもできる。水の適量添加は、リチウム化合物とニオブ錯体のコーティングをより均一に行う上で有利となる。ただし、水の含有量が過剰になると粒子の凝集が生じやすくなる。種々検討の結果、水溶性有機溶媒と水の総量に対する水の含有量は0~50質量%の範囲で設定することが好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

当該水溶性有機溶媒中、または水溶性有機溶媒と水との混合媒体中に、前記リチウムイオン二次電池用正極活物質の粉末(原料粉)を分散させた状態とする。この液を本明細書では「B液」と呼んでいる。上記混合媒体の場合は、「水溶性有機溶媒と50質量%以下の水との混合媒体」を使用することがより効果的である。原料粉の分散状態を維持するために、液を攪拌することが望ましい。平均粒子径1~20  $\mu\text{m}$ の原料粉を使用する場合、媒体液100g当たりの原料粉の投入量は1~50gの範囲で調整すればよい。

## 【 0 0 2 5 】

原料粉が分散している上記B液の中に、上記A液を継続的に添加する。すなわち、B液中へのA液の添加開始から添加終了までの時間を十分に確保する。その添加は連続的であっても断続的であっても構わない。A液を継続的に添加することによって、B液中に存在する原料粉の粒子表面へ、リチウム化合物とニオブ錯体が継続的に析出することとなる。すなわち、析出反応は急激に起こるのではなく徐々に進行するため、均一性の高い析出物質のコーティングが実現される。

## 【 0 0 2 6 】

A液の添加開始から添加終了までの時間は、5~360分の範囲で設定することが望ましい。A液の添加は10~60で行うことが望ましい。その添加中、B液の攪拌を継続する。

## 【 0 0 2 7 】

B液中へのA液の添加が終了し、析出反応も終了したのち、得られたスラリーを濾過や遠心分離等の方法で固液分離し、固形分を回収する。この固形分は、析出物質(リチウム化合物とニオブ錯体)で被覆された粉末粒子を主体とするものである。この粉末粒子は、本発明の目的物であるニオブ酸リチウム被覆層を有する正極活物質粉末を得るための中間体に相当する。

## 【 0 0 2 8 】

次に、上記の回収された固形分を乾燥したのち、酸化性ガス雰囲気中で加熱焼成する。これにより、前記析出物質で被覆された粒子の表層部をニオブ酸リチウムの被覆層とすることができ、本発明の目的物である正極活物質粉末が得られる。酸化性ガスとしては空気など、酸素を含有するガスが利用できる。空気は炭酸ガスや水分を除去したものが好ましい。焼成温度は140~700とすることが望ましい。140以上とすることによって粒子表面のリチウム化合物とニオブ錯体が十分に反応してニオブ酸リチウム( $\text{LiNbO}_3$ )となり、未反応の析出物質の残留が防止できる。ただし、焼成温度が高すぎるとニオブ酸リチウムが内部の活物質相(リチウム酸コバルトなど)の中へ拡散する現象が生じやすくなり、好ましくない。検討の結果、焼成温度は700以下とすることが望ましい。焼成時間は0.5~10時間の範囲で設定することができる。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 2 9 】

## 《 実施例 1 》

リチウムイオン二次電池用正極活物質の原料粉として、平均粒子径（レーザー回折式粒度分布測定装置による体積基準の累積 5 0 % 粒子径  $D_{50}$ 、以下同様） $5.14 \mu\text{m}$ 、BET 値  $0.234 \text{ m}^2/\text{g}$  のコバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ）粉体を準備した。

## 【 0 0 3 0 】

## 〔 A 液の作製 〕

純水 18 g に、濃度 3 0 質量 % の過酸化水素水 5.94 g を添加した過酸化水素水溶液を準備した。この過酸化水素水溶液へ、ニオブ酸（ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 6.1 \text{ H}_2\text{O}$ （ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含有率 7 0 . 8 % ））0.62 g を添加したのち、更に、濃度 2 8 質量 % のアンモニア水 1.19 g を添加し、十分に攪拌して透明溶液を得た。この溶液に水酸化リチウム・1水和物（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）0.14 g を入れ、リチウム化合物とペルオキシニオブ錯体が溶解している水溶液を得た。これを A 液とする。

## 【 0 0 3 1 】

## 〔 B 液の作製 〕

1.0 L の硝子製ビーカーに、イソプロピルアルコール 180 g と前記コバルト酸リチウム粉体 30 g を投入し、攪拌機を用いて攪拌した。この液を B 液とする。

## 【 0 0 3 2 】

## 〔 中間体の作製 〕

上記 B 液の温度を 4 0 に設定し、コバルト酸リチウムの原料粉が沈降しないように 600 r p m の回転数で攪拌を続けた。雰囲気中の炭酸ガスの吸収を防ぐ目的で、攪拌は窒素雰囲気中で行った。この B 液中に、前記 A 液を 1 2 0 分間かけて連続的に添加した。添加終了後、更に 4 0 、 6 0 0 r p m 、窒素中の条件で攪拌を続け、反応を進行させた。反応終了後、得られたスラリーを加圧濾過器に投入し、固液分離を行った。

## 【 0 0 3 3 】

## 〔 ニオブ酸リチウム被覆粉体の作製 〕

上記固液分離によって回収した固形分を脱炭酸空気中で 1 時間かけて乾燥し、乾燥粉体を得た。この乾燥粉体を空气中 4 0 0 で 3 時間焼成し、ニオブ酸リチウムで表面が被覆されたコバルト酸リチウム粉体（供試粉末）を得た。

前記原料粉の BET 値（比表面積）と使用したニオブ、リチウム原料の量から計算した供試粉末のニオブ酸リチウム被覆層平均厚さは 1 5 n m であった（以下の各実施例、比較例において同じ）。

## 【 0 0 3 4 】

## 〔 供試粉末の炭素含有量測定 〕

微量炭素・硫黄分析装置（堀場製作所製 E M I A - U 5 1 0 ）を用いて、上記供試粉末中の炭素含有量を測定した。

## 【 0 0 3 5 】

## 〔 供試粉末圧粉体の体積抵抗率測定 〕

ニオブ酸リチウムで表面が被覆されたコバルト酸リチウム粉末（上記供試粉末）の電気抵抗は、当該粉末を一定の方法で成形して得られる圧粉体の体積抵抗率によって評価することができる。ここでは、供試粉末 1 g を 2 0 m m の金型に入れ、12 k N の荷重を付与して成形した圧粉体について、三菱化学製粉体測定システム製 M C P - P D 5 1 を用いて体積抵抗率を測定した。

## 【 0 0 3 6 】

## 〔 供試粉末の平均 Nb 原子比測定 〕

粒子表面にニオブ酸リチウム被覆層が形成された供試粉末の X P S による平均 Nb 原子比の測定は、アルバック・ファイ社製 P H I 5 8 0 0 E S C A S Y S T E M を用いて行った。分析エリアは 8 0 0  $\mu\text{m}$  とし、X 線源：A l 管球、X 線源の出力：1 5 0 W 、分析角度：4 5 °、スペクトル種：C o は 2 p 軌道、N b は 3 d 軌道とした。なお、M n 、N i を分析する場合もスペクトル種は 2 p 軌道とする。バックグラウンド処理は s h i

10

20

30

40

50

r l e y法を用いた。最表面から $\text{SiO}_2$ 換算エッチング深さ1nmまでを0.1nm刻みの深さ位置で11点の測定を行い、それぞれの深さ位置において前記(2)式によりNb原子比を求め、それら11点の平均値を当該供試粉末の平均Nb原子比とした。

【0037】

〔供試粉末のTAP密度測定〕

供試粉末のTAP密度測定は、JIS Z 2515の金属粉・タッパ密度測定方法に従って行った。

これらの結果を表1に示す(以下の各例において同じ)。

【0038】

《実施例2》

B液の作製において、媒体液をイソプロピルアルコール176.4gと純水3.6gの混合媒体としたことを除き、実施例1と同条件で供試粉末の作製および各測定を行った。媒体液に占める水の割合は2質量%である。

【0039】

《実施例3》

B液の作製において、媒体液をイソプロピルアルコール162gと純水18gの混合媒体としたことを除き、実施例1と同条件で供試粉末の作製および各測定を行った。媒体液に占める水の割合は10質量%である。

【0040】

《実施例4》

B液の作製において、媒体液をイソプロピルアルコール126gと純水54gの混合媒体としたことを除き、実施例1と同条件で供試粉末の作製および各測定を行った。媒体液に占める水の割合は30質量%である。

【0041】

《実施例5》

B液の作製において、媒体液をメタノール180gとしたことを除き、実施例1と同条件で供試粉末の作製および各測定を行った。

【0042】

《実施例6》

B液の作製において、媒体液をエタノール180gとしたことを除き、実施例1と同条件で供試粉末の作製および各測定を行った。

【0043】

《実施例7》

B液の作製において、媒体液を1-ブタノール180gとしたことを除き、実施例1と同条件で供試粉末の作製および各測定を行った。

【0044】

《実施例8》

B液の作製において、媒体液を1-ヘキサノール180gとしたことを除き、実施例1と同条件で供試粉末の作製および各測定を行った。

【0045】

《比較例1》

純水10gに、濃度30質量%の過酸化水素水5.94gを添加した過酸化水素水溶液を準備した。この過酸化水素水溶液へ、ニオブ酸( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 6.1\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 含有率70.7%))0.62gを添加したのち、更に、濃度28質量%のアンモニア水1.19gを添加し、十分に攪拌して透明溶液を得た。この溶液に水酸化リチウム・1水和物( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )0.14gを入れ、リチウム化合物とペルオキシニオブ錯体が溶解している水溶液を得た。この液を90に加熱し、ここへ実施例1で用いたものと同種のコバルト酸リチウム粉体30gを添加し、スターラーにて攪拌した。目視にて水分がなくなると判断されるまで、温度を90に保持して水分を蒸発させ、粉体を得た(蒸発乾固法)。その後、当該粉体を空气中140で1時間加熱して乾燥し、乾燥粉体を得た。この

10

20

30

40

50

乾燥粉体を空气中400℃で3時間焼成し、ニオブ酸リチウムで表面が被覆されたコバルト酸リチウム粉体（供試粉末）を得た。この供試粉末について実施例1と同条件で各測定を行った。なお、この比較例1は特許文献2に記載の実施例1に相当する。

【0046】

《比較例2》

エタノール10g中へ、Nbエトキシド( $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ )1.7g、および、Liメトキシド( $\text{LiOCH}_3$ )10%メタノール溶液2.03gを添加、攪拌して得られた溶液を1.37g分取した。この分取した溶液へ、エタノール10gを添加してLiNbアルコキシド溶液を得た。前記LiNbアルコキシド溶液11.37g中へ、実施例1で用いたものと同種のコバルト酸リチウム粉体10gを添加し、80℃に加熱しながらスターラーにて攪拌した。目視にてエタノールがなくなったと判断されるまで、温度を80℃に保持してエタノールを蒸発させ、粉体を得た（蒸発乾固法）。その後、当該粉体を空气中140℃で1時間加熱して乾燥し、乾燥粉体を得た。この乾燥粉体を空气中400℃で3時間焼成し、ニオブ酸リチウムで表面が被覆されたコバルト酸リチウム粉体（供試粉末）を得た。この供試粉末について実施例1と同条件で各測定を行った。なお、この比較例2は特許文献2に記載の比較例1に相当する。

10

【0047】

《対照例》

実施例1で使用した原料粉であるコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )粉体について、実施例1と同様の方法で、炭素含有量、圧粉体の体積抵抗率およびTAP密度を測定した。

20

【0048】

【表 1】

表1

| 例No. | B液の媒体                     | 中間体の回収法 | 圧粉体の体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 炭素含有量 (質量%) | 平均Nb原子比 <sup>*1</sup> (at.%) | TAP密度 (g/mL) |
|------|---------------------------|---------|----------------------------------------|-------------|------------------------------|--------------|
| 実施例1 | イソプロピルアルコール               | 濾過      | $3.4 \times 10^3$                      | 0.010       | 86                           | 2.2          |
| 実施例2 | イソプロピルアルコール:98質量%+水:2質量%  | 濾過      | $3.3 \times 10^3$                      | 0.010       | 90                           | 2.2          |
| 実施例3 | イソプロピルアルコール:90質量%+水:10質量% | 濾過      | $3.3 \times 10^3$                      | 0.012       | 95                           | 2.2          |
| 実施例4 | イソプロピルアルコール:70質量%+水:30質量% | 濾過      | $3.2 \times 10^3$                      | 0.011       | 95                           | 2.0          |
| 実施例5 | メタノール                     | 濾過      | $3.1 \times 10^3$                      | 0.010       | 84                           | 2.2          |
| 実施例6 | エタノール                     | 濾過      | $3.2 \times 10^3$                      | 0.011       | 85                           | 2.2          |
| 実施例7 | 1-ブタノール                   | 濾過      | $3.6 \times 10^3$                      | 0.014       | 76                           | 2.2          |
| 実施例8 | 1-ヘキサノール                  | 濾過      | $4.0 \times 10^3$                      | 0.020       | 77                           | 2.2          |
| 比較例1 | -                         | 蒸発乾固    | $3.4 \times 10^3$                      | 0.013       | 59                           | 1.8          |
| 比較例2 | -                         | 蒸発乾固    | $6.6 \times 10^3$                      | 0.032       | 60                           | 1.8          |
| 対照例  | -                         | -       | $1.3 \times 10^3$                      | 0.009       | -                            | 2.2          |

\*1)  $\text{Nb}/(\text{Nb}+\text{Co}) \times 100$ 

## 【0049】

表1からわかるように、各実施例および比較例1で得られた供試粉末はいずれも、LiNbアルコキシド溶液を使用した比較例2と比べ、炭素含有量が低く、それに伴って圧粉体の体積抵抗率も低減している。各実施例の供試粉末は、蒸発乾固法を適用した比較例1、2のものより平均Nb原子比が向上していることから、ニオブ酸リチウム被覆層の均一性に優れると判断され、放電サイクル特性の向上に有利であると考えられる。また、TAP密度も向上している。B液の媒体液としてアルコールと適量の水からなる混合媒体液を使用した実施例2～4は、他の実施例よりも平均Nb原子比が向上しており、より均一性の高いニオブ酸リチウム被覆層を有していると考えられる。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 永富 晶

東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内

審査官 小森 利永子

(56)参考文献 特開2010-170715(JP,A)

特開2012-074240(JP,A)

特開2009-193940(JP,A)

特開2012-199101(JP,A)

特開2003-178759(JP,A)

Narumi Ohta et al., LiNbO<sub>3</sub>-coated LiCoO<sub>2</sub> as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries, Electrochemistry Communications, 2007年, 9, PP.1486-1490

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/02 - 4/62

C01G 33/00 - 53/04

JSTPlus/JST7580(JDreamII)