

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4258676号

(P4258676)

(45) 発行日 平成21年4月30日 (2009. 4. 30)

(24) 登録日 平成21年2月20日 (2009. 2. 20)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/52 (2006. 01)

H O 1 M 4/52 1 O 2

H O 1 M 4/50 (2006. 01)

H O 1 M 4/50 1 O 2

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

H O 1 M 4/36 C

H O 1 M 4/02 (2006. 01)

H O 1 M 4/36 E

H O 1 M 4/02 1 O 2

請求項の数 8 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2008-55578 (P2008-55578)
 (22) 出願日 平成20年3月5日 (2008. 3. 5)
 (65) 公開番号 特開2008-251532 (P2008-251532A)
 (43) 公開日 平成20年10月16日 (2008. 10. 16)
 審査請求日 平成20年9月3日 (2008. 9. 3)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-54861 (P2007-54861)
 (32) 優先日 平成19年3月5日 (2007. 3. 5)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000166443
 戸田工業株式会社
 広島県大竹市明治新開 1 番 4
 (72) 発明者 菊谷 和彦
 福岡県北九州市若松区響町 1-26 戸田
 マテリアル株式会社北九州工場内
 (72) 発明者 佐々木 修
 福岡県北九州市若松区響町 1-26 戸田
 マテリアル株式会社北九州工場内
 (72) 発明者 山時 照章
 福岡県北九州市若松区響町 1-26 戸田
 マテリアル株式会社北九州工場内
 (72) 発明者 山本 博司
 山口県山陽小野田市新沖 1 丁目 1 番 1 号
 戸田工業株式会社小野田事業所内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用 $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末及びその製造方法、並びに非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

核となる二次粒子の組成が $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{1-y1-z1-w1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{M}_{w1}\text{O}_2$ ($0.9 < x1 < 1.3$, $0.1 < y1 < 0.3$, $0.0 < z1 < 0.3$, $0 < w1 < 0.1$ (但し、 $w1$ が 0 である場合を除く)) M は Al 、 Fe から選ばれる少なくとも 1 種の金属) である $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物において、前記二次粒子の粒子表面に、組成が $\text{Li}_{x2}\text{Ni}_{1-y2-z2-w2}\text{Co}_{y2}\text{Mn}_{z2}\text{M}_{w2}\text{O}_2$ ($0.9 < x2 < 1.3$, $0.1 < y2 < 0.3$, $0.0 < z2 < 0.3$, $0 < w2 < 0.1$ M は Al 、 Fe 、 Mg 、 Zr 、 Ti から選ばれる少なくとも 1 種の金属であり、且つ、 $0.5 < (1-y2-z2-w2)/(y2+z2+w2)$, $0.3 < (z1+z2)$ かつ $0 < (z2-z1) < 0.5$) である $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物を被覆又は存在させることを特徴とする非水電解質二次電池用 $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末。

【請求項 2】

核となる $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物に対する粒子表面に被覆又は存在させる $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物の重量百分率が 3% 以上 20% 以下、又は核となる $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物と被覆又は存在させる $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物中の Ni 元素含有率が $(1-y2-z2-w2)/(1-y1-z1-w1) > 1$ であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池用 $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末。

【請求項 3】

核となる二次粒子の組成が $\text{Li}_{x1}\text{Ni}_{1-y1-z1-w1}\text{Co}_{y1}\text{Mn}_{z1}\text{M}_{w1}$

$O_{2-v_1}K_{v_1}(0.9 < x_1 < 1.3, 0.1 < y_1 < 0.3, 0.0 < z_1 < 0.3, 0 < w_1 < 0.1)$ (但し、 w_1 が 0 である場合を除く)、 $0 < v_1 < 0.05$ であり、 M は Al 、 Fe から選ばれる少なくとも 1 種の金属及び K は F^- 、 PO_4^{3-} から選ばれる少なくとも 1 種のアニオン) である $Li-Ni$ 複合酸化物において、前記二次粒子の粒子表面に、組成が $Li_{x_2}Ni_{1-y_2-z_2-w_2}Co_{y_2}Mn_{z_2}M_{w_2}O_{2-v_2}K_{v_2}(0.9 < x_2 < 1+z_2, 0 < y_2 < 0.33, 0.15 < z_2 < 0.5, 0 < w_2 < 0.1, 0 < v_2 < 0.05)$ 、かつ $0.5 < (1-y_2-z_2-w_2)/(y_2+z_2+w_2) < 0.3 < (z_1+z_2)$ かつ $0 < (z_2-z_1) < 0.5$ であり、 M は Al 、 Fe 、 Mg 、 Zr 、 Ti から選ばれる少なくとも 1 種の金属及び K は F^- 、 PO_4^{3-} から選ばれる少なくとも 1 種のアニオン) である $Li-Ni$ 複合酸化物を被覆又は存在させることを特徴とする非水電解質二次電池用 $Li-Ni$ 複合酸化物粒子粉末。

10

【請求項 4】

核となる二次粒子の組成が $Li_{x_1}Ni_{1-y_1-z_1-w_1}Co_{y_1}Mn_{z_1}M_{w_1}O_{2-v_1}K_{v_1}(1.0 < x_1 < 1.3, 0.1 < y_1 < 0.3, 0.0 < z_1 < 0.3, 0 < w_1 < 0.1)$ (但し、 w_1 が 0 である場合を除く)、 $0 < v_1 < 0.05$ であり、 M は Al 、 Fe から選ばれる少なくとも 1 種の金属及び K は F^- 、 PO_4^{3-} から選ばれる少なくとも 1 種のアニオン) である $Li-Ni$ 複合酸化物において、前記二次粒子の粒子表面に、金属モル数が (x_1-1) であり、且つ、組成が $Ni_{1-y_2-z_2-w_2}Co_{y_2}Mn_{z_2}M_{w_2}O_{2-v_2}K_{v_2}(0 < y_2 < 0.33, 0.15 < z_2 < 0.5, 0 < w_2 < 0.1, 0 < v_2 < 0.05)$ 、かつ $0.5 < (1-y_2-z_2-w_2)/(y_2+z_2+w_2) < 0.3 < (z_1+z_2)$ かつ $0 < (z_2-z_1) < 0.5$ であり、 M は Al 、 Fe 、 Mg 、 Zr 、 Ti から選ばれる少なくとも 1 種の金属及び K は F^- 、 PO_4^{3-} から選ばれる少なくとも 1 種のアニオン) である複合酸化物を被覆又は存在させることを特徴とする非水電解質二次電池用 $Li-Ni$ 複合酸化物粒子粉末。

20

【請求項 5】

核となる $Li-Ni$ 複合酸化物に対して、リチウム金属或いはリチウムイオンを吸蔵放出可能な材料から成る負極を用いた時に、 $4.5V$ 充電状態の示差熱分析で $200 \sim 290$ の範囲で示す発熱最大ピークが 15 以上高くなることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用 $Li-Ni$ 複合酸化物粒子粉末。

【請求項 6】

リチウム金属或いはリチウムイオンを吸蔵放出可能な材料から成る負極に対して、 $4.3V$ から $3.0V$ の範囲で $0.2mA/cm^2$ の充放電速度に於ける放電容量が $180mAh/g$ 以上であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用 $Li-Ni$ 複合酸化物粒子粉末。

30

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれかに記載の $Li-Ni$ 複合酸化物粒子粉末の製造方法において、核となる $Li-Ni$ 複合酸化物二次粒子の粒子表面に $Li-Ni$ 複合酸化物を湿式による化学的処理若しくは乾式による機械的処理、又はさらに酸素雰囲気下において 250 以上で 10 分間以上、熱的処理を施すことにより、被覆又は存在させることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用 $Li-Ni$ 複合酸化物粒子粉末の製造方法。

40

【請求項 8】

請求項 1～6 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用 $Li-Ni$ 複合酸化物粒子粉末からなる正極活物質を含有する正極を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

充放電容量が大きく、充電時の熱安定性に優れた非水電解質二次電池用 $Li-Ni$ 複合酸化物粒子粉末を提供する。

50

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

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

【0004】

即ち、 LiNiO_2 はリチウムを引き抜いた際に、 Ni^{3+} が Ni^{4+} となりヤーンテラー歪を生じ、 Li を０．４５引き抜いた領域で六方晶から単斜晶へ、さらに引き抜くと単斜晶から六方晶と結晶構造が変化する。そのため、充放電反応を繰り返すことによって、結晶構造が不安定となり、サイクル特性が悪くなる、又酸素放出による電解液との反応などが起こり、電池の熱安定性及び保存特性が悪くなるといった特徴があった。この課題を解決する為に、 LiNiO_2 の Ni の一部に Co 及び Al を添加した材料の研究が行われてきたが、未だにこれらの課題を解決した材料は得られておらず、より結晶性の高い Li-Ni 複合酸化物が求められている。

【0005】

また、 Li-Ni 複合酸化物の製造方法において、充填性が高く結晶構造が安定な Li-Ni 複合酸化物を得るためには、物性及び結晶性、不純物量を制御した Ni 複合水酸化物粒子を用い、 Li サイトへの Ni^{2+} の混入の無い条件で焼成を行う必要がある。

【0006】

即ち、非水電解質二次電池用の正極活物質として充填性が高く結晶構造が安定で充電状態の熱安定性に優れた Li-Ni 複合酸化物が要求されている。

【0007】

従来、結晶構造の安定化、充放電サイクル特性などの諸特性改善のために、 LiNiO_2 粉末に対して種々の改良が行われている。例えば、 LiNiAlO_2 の表面に Li-Ni-Co-Mn 複合酸化物を被覆し、サイクル特性と熱安定性を改善する技術（特許文献１）、材料の種類は違うが Li-Co 複合酸化物と Li-Ni-Co-Mn 複合酸化物を混合し、 Li-Co 複合酸化物の充放電サイクル特性及び熱安定性を改善する技術（特許文献２）、 Li-Co 複合酸化物に炭酸リチウム、 Ni(OH)_2 、 Co(OH)_2 、炭酸マンガン懸濁させる若しくは、 Li-Ni-Co-Mn 複合酸化物を機械的処理によって被覆することにより、 Li-Co 複合酸化物の充放電サイクル特性及び高温特性を改善する技術（特許文献３及び特許文献４）等が知られている。

【0008】

【特許文献１】特開２００４－１２７６９４号公報

【特許文献２】特開２００５－３１７４９９号公報

【特許文献３】特開２００６－３３１９４３号公報

【特許文献４】特開２００７－４８７１１号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

非水電解質二次電池用の正極活物質として充電時の熱安定性を改善する Li-Ni 複合

10

20

30

40

50

酸化物について、現在最も要求されているところであるが、未だ必要十分な要求を満たす材料は得られていない。

そこで、本発明の目的は、充放電容量が大きく、充電時の熱安定性に優れた非水電解質二次電池用 $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末、その製造方法及び当該 $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を含有する正極からなる非水電解質二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

即ち、本発明は、上記目的を達成する為に、正極とリチウム金属或いはリチウムイオンを吸蔵放出可能な材料から成る負極とを有する非水電解質二次電池において、前記正極の活物質は、核となる二次粒子の組成が $\text{Li}_{x1} \text{Ni}_{1-y1-z1-w1} \text{Co}_{y1} \text{Mn}_{z1} \text{M}_{w1} \text{O}_2$ ($0.9 < x1 < 1.3$ 、 $0.1 < y1 < 0.3$ 、 $0.0 < z1 < 0.3$ 、 $0 < w1 < 0.1$ 、 M は Al 、 Fe から選ばれる少なくとも1種の金属)である $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物において、前記二次粒子の粒子表面に組成が $\text{Li}_{x2} \text{Ni}_{1-y2-z2-w2} \text{Co}_{y2} \text{Mn}_{z2} \text{M}_{w2} \text{O}_2$ ($0.9 < x2 < 1+z2$ 、 $0 < y2 < 0.33$ 、 $0.15 < z2 < 0.5$ 、 $0 < w2 < 0.1$ であり、且つ、 $0.5 < (1-y2-z2-w2)/(y2+z2+w2)$ 、 $0.3 < (z1+z2)$ かつ $0 < (z2-z1) < 0.5$ 、 M は Al 、 Fe 、 Mg 、 Zr 、 Ti から選ばれる少なくとも1種の金属)である $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物を被覆又は存在させることを特徴とする非水電解質二次電池用 $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末である(本発明1)。

10

20

【0011】

また、本発明は、核となる $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物二次粒子に対する表面に被覆又は存在させる $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物の重量百分率が3%以上20%以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池用 $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末である(本発明2)。

【0012】

また、本発明は、核となる二次粒子の組成が $\text{Li}_{x1} \text{Ni}_{1-y1-z1-w1} \text{Co}_{y1} \text{Mn}_{z1} \text{M}_{w1} \text{O}_{2-v1} \text{K}_{v1}$ ($0.9 < x1 < 1.3$ 、 $0.1 < y1 < 0.3$ 、 $0.0 < z1 < 0.3$ 、 $0 < w1 < 0.1$ 、 $0 < v1 < 0.05$ であり、 M は Al 、 Fe から選ばれる少なくとも1種の金属及び K は F^- 、 PO_4^{3-} から選ばれる少なくとも1種のアニオン)である $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物において、前記二次粒子の粒子表面に組成が $\text{Li}_{x2} \text{Ni}_{1-y2-z2-w2} \text{Co}_{y2} \text{Mn}_{z2} \text{M}_{w2} \text{O}_{2-v2} \text{K}_{v2}$ ($0.9 < x2 < 1+z2$ 、 $0 < y2 < 0.33$ 、 $0.15 < z2 < 0.5$ 、 $0 < w2 < 0.1$ 、 $0 < v2 < 0.05$ 、かつ $0.5 < (1-y2-z2-w2)/(y2+z2+w2)$ 、 $0.3 < (z1+z2)$ かつ $0 < (z2-z1) < 0.5$ であり、 M は Al 、 Fe 、 Mg 、 Zr 、 Ti から選ばれる少なくとも1種の金属及び K は F^- 、 PO_4^{3-} から選ばれる少なくとも1種のアニオン)である $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物を被覆又は存在させることを特徴とする非水電解質二次電池用 $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末である(本発明3)。

30

40

【0013】

また、本発明は、核となる二次粒子の組成が $\text{Li}_{x1} \text{Ni}_{1-y1-z1-w1} \text{Co}_{y1} \text{Mn}_{z1} \text{M}_{w1} \text{O}_{2-v1} \text{K}_{v1}$ ($0.9 < x1 < 1.3$ 、 $0.1 < y1 < 0.3$ 、 $0.0 < z1 < 0.3$ 、 $0 < w1 < 0.1$ 、 $0 < v1 < 0.05$ であり、 M は Al 、 Fe から選ばれる少なくとも1種の金属及び K は F^- 、 PO_4^{3-} から選ばれる少なくとも1種のアニオン)である $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物において、前記二次粒子の粒子表面に、金属モル数が $(x1-1)$ であり、且つ、組成が $\text{Ni}_{1-y2-z2-w2} \text{Co}_{y2} \text{Mn}_{z2} \text{M}_{w2} \text{O}_{2-v2} \text{K}_{v2}$ ($0 < y2 < 0.33$ 、 $0.15 < z2 < 0.5$ 、 $0 < w2 < 0.1$ 、 $0 < v2 < 0.05$ 、かつ $0.5 < (1-y2-z2-w2)/(y2+z2+w2)$ 、 $0.3 < (z1+z2)$ かつ $0 < (z2-z1) < 0.5$ であり、 M は Al 、 Fe 、

50

Mg、Zr、Tiから選ばれる少なくとも1種の金属及びKは F^- 、 PO_4^{3-} から選ばれる少なくとも1種のアニオン)である複合酸化物を被覆又は存在させることを特徴とする非水電解質二次電池用Li-Ni複合酸化物粒子粉末である(本発明4)。

【0014】

また、本発明は、核となるLi-Ni複合酸化物に対してリチウム金属或いはリチウムイオンを吸蔵放出可能な材料から成る負極を用いた時に、4.5V充電状態の示差熱分析で200～290の範囲で示す発熱最大ピークが15以上高温側へシフトすることを特徴とする前記いずれかに記載の非水電解質二次電池用Li-Ni複合酸化物粒子粉末である(本発明5)。

10

【0015】

また、本発明は、リチウム金属或いはリチウムイオンを吸蔵放出可能な材料から成る負極に対して、4.3Vから3.0Vの範囲で0.2mA/cm²の充放電速度に於ける放電容量が180mAh/g以上であることを特徴とする前記いずれかに記載の非水電解質二次電池用Li-Ni複合酸化物粒子粉末である(本発明6)。

【0016】

また、本発明は、本発明1～6記載のLi-Ni複合酸化物粒子粉末の製造方法において、核となるLi-Ni複合酸化物二次粒子の粒子表面にLi-Ni複合酸化物を湿式による化学的処理若しくは乾式による機械的処理、又はさらに酸素雰囲気下において250以上、より好ましくは300以上で10分間以上、熱的処理を施すことにより、被覆又は存在させることを特徴とする前記いずれかに記載の非水電解質二次電池用Li-Ni複合酸化物粒子粉末の製造方法である(本発明7)。

20

【0017】

また、本発明は、本発明1～6のいずれかに記載の非水系電解質二次電池用Li-Ni複合酸化物粒子粉末からなる正極活物質を含有する正極を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池である(本発明8)。

【発明の効果】

【0018】

本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末は、負極にリチウム金属或いはリチウムイオンを吸蔵放出可能な材料を用いたときに、4.5Vの充電状態に於いて示差熱分析で200～290の範囲で示す発熱最大ピークが15以上高くなる(高温側へシフトする)ので、リチウムイオン電池の安全性を向上させることができる。

30

また、本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末は、高い熱安全性を有しているにも拘らず、0.2mA/cm²の充放電速度に於いて180mAh/g以上の高い放電容量を示すものである。

【0019】

更に、本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末は、核となるLi-Ni複合酸化物二次粒子の粒子表面若しくは表面近傍に、Li-Ni-Co-Mn複合酸化物を湿式による化学的処理若しくは乾式による機械的処理、又はさらに熱的処理を施すことによって、高容量を維持したまま、充電時の安全性を向上させたLi-Ni複合酸化物粒子粉末を製造することができる。

40

【0020】

従って、本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末は、非水電解質二次電池用の正極活物質として好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

【0022】

先ず、本発明に係る非水電解質二次電池用Li-Ni複合酸化物粒子粉末について述べる。

50

【0023】

本発明に係る非水電解質二次電池用Li-Ni複合酸化物粒子粉末は、特定の組成を有するLi-Ni複合酸化物の二次粒子を核とし、該二次粒子の粒子表面に、特定の組成を有するLi-Ni複合酸化物粒子を被覆又は存在させたものである。すなわち、核となる二次粒子の表面全体を特定の組成を有するLi-Ni複合酸化物粒子を被覆させたもの、または核となる二次粒子の表面近傍若しくは粒子表面の一部に、特定の組成を有するLi-Ni複合酸化物粒子を存在若しくは付着させたものである。また、核となる二次粒子の表面の全面又は一部に表面処理成分である特定の組成を有するLi-Ni複合酸化物粒子を存在・付着させた結果、核となる二次粒子の表面から内部に向かって表面処理成分が浸透・拡散したものであってもよい。

10

【0024】

核となるLi-Ni複合酸化物の組成は、 $Li_{x1}Ni_{1-y1-z1-w1}Co_{y1}Mn_{z1}Mw_{w1}O_2$ ($0.9 \leq x1 \leq 1.3$ 、 $0.1 \leq y1 \leq 0.3$ 、 $0.0 \leq z1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq w1 \leq 0.3$ MはAl、Feから選ばれる少なくとも1種の金属)が好ましい。

組成範囲が前記範囲外となる場合には、Li-Ni複合酸化物の特徴である高い放電容量を得ることが難しくなる。

被覆又は存在させる粒子粉末の組成は、 $Li_{x2}Ni_{1-y2-z2-w2}Co_{y2}Mn_{z2}Mw_{w2}O_2$ ($0.9 \leq x2 \leq 1+z2$ 、 $0 \leq y2 \leq 0.33(1/3)$ 、 $0.15 \leq z2 \leq 0.5$ 、 $0 \leq w2 \leq 0.1$ MはAl、Fe、Mg、Zr、Tiから選ばれる少なくとも1種の金属)が好ましい。

20

組成範囲が前記範囲外となる場合には、充電状態の熱安定性が低下すると共に、結晶が層状岩塩型構造を維持できなくなり、核となる二次粒子のLiイオンの充放電に伴うインターカレーション反応を阻害する。

【0025】

本発明では、前記核となる二次粒子と被覆又は存在させるLi-Ni複合酸化物の組成において、 $0.5 \leq (1-y2-z2-w2)/(y2+z2+w2)$ 、 $0.3 \leq (z1+z2)$ 、且つ、 $0 < (z2-z1) \leq 0.5$ の満たすものである。

$(1-y2-z2-w2)/(y2+z2+w2)$ が0.5未満の場合、充電時の熱安定性の改善が難しくなる。より好ましくは0.51~1.5である。

30

$(z1+z2)$ が0.3未満の場合、高容量を維持したまま4.5V充電状態での熱安定性の改善ができなくなる。より好ましくは0.32~0.60である。

$(z2-z1)$ が0.5を超える場合、被覆粒子中のMn元素含有率が高くなり、結晶が層状岩塩型構造を維持できなくなり、核となる二次粒子のLiイオンの充放電に伴うインターカレーション反応を阻害し、結果として初期の放電容量が低下する。より好ましくは0.20~0.45である。

【0026】

核となる二次粒子であるLi-Ni複合酸化物に対する被覆又は存在させる粒子であるLi-Ni複合酸化物の存在割合は、重量百分率で3%以上20%以下が好ましい。

40

被覆又は存在させる粒子の割合が3wt%未満の場合、高い放電容量は維持するが、充電状態での熱安定性が低下する。被覆又は存在させる粒子の割合が20wt%を超える場合、充電状態での熱安定性は向上するものの、放電容量が低下する。より好ましくは3.0~18wt%である。

【0027】

また、核となる二次粒子であるLi-Ni複合酸化物と被覆又は存在させる粒子であるLi-Ni複合酸化物中のNi元素含有率は、 $(1-y2-z2-w2)/(1-y1-z1-w1) \geq 1$ であることが好ましい。核となる二次粒子と被覆又は存在させる粒子のNi元素の含有率の比が前記範囲外の場合、充電状態での熱安定性が低下する。

【0028】

50

また、本発明においては、核となる二次粒子の組成が $\text{Li}_{x1} \text{Ni}_{1-y1-z1-w1} \text{Co}_{y1} \text{Mn}_{z1} \text{Mw}_{w1} \text{O}_{2-v1} \text{K}_{v1}$ ($0.9 < x1 < 1.3$ 、 $0.1 > y1 > 0.3$ 、 $0.0 < z1 < 0.3$ 、 $0 < w1 < 0.1$ 、 $0 < v1 < 0.05$ であり、MはAl、Feから選ばれる少なくとも1種の金属及びKは F^- 、 PO_4^{3-} から選ばれる少なくとも1種のアニオン)であってもよい(本発明3)。

また、被覆又は存在させる粒子である $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物の組成は、 $\text{Li}_{x2} \text{Ni}_{1-y2-z2-w2} \text{Co}_{y2} \text{Mn}_{z2} \text{Mw}_{w2} \text{O}_{2-v2} \text{K}_{v2}$ ($0.9 < x2 < 1+z2$ 、 $0 > y2 > 0.5$ 、 $0.15 < z2 < 0.5$ 、 $0 < w2 < 0.1$ 、 $0 < v2 < 0.05$ 、かつ $0.5 < (1-y2-z2-w2)/(y2+z2+w2)$ 、 $0.3 < (z1+z2)$ 、且つ、 $0 < (z2-z1) < 0.5$ であり、MはAl、Fe、Mg、Zr、Tiから選ばれる少なくとも1種の金属及びKは F^- 、 PO_4^{3-} から選ばれる少なくとも1種のアニオン)であってもよい(本発明3)。

10

F、 PO_4^{3-} が存在することによって、核となる粒子及び被覆又は存在させる粒子の充電時の熱安定性が向上するため、 $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の充電時の熱安定性を更に改善できる。

Kの組成が前記範囲外となる場合には、 $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物の放電容量が低下する。

【0029】

また、本発明においては、核となる二次粒子の組成が $\text{Li}_{x1} \text{Ni}_{1-y1-z1-w1} \text{Co}_{y1} \text{Mn}_{z1} \text{Mw}_{w1} \text{O}_{2-v1} \text{K}_{v1}$ ($1.0 < x1 < 1.3$ 、 $0.1 > y1 > 0.3$ 、 $0.0 < z1 < 0.3$ 、 $0 < w1 < 0.1$ 、 $0 < v1 < 0.05$ であり、MはAl、Feから選ばれる少なくとも1種の金属及びKは F^- 、 PO_4^{3-} から選ばれる少なくとも1種のアニオン)であってもよい。

20

また、前記二次粒子の粒子表面若しくは表面近傍に、金属モル数が $(x1-1)$ であり、且つ、組成が $\text{Ni}_{1-y2-z2-w2} \text{Co}_{y2} \text{Mn}_{z2} \text{Mw}_{w2} \text{O}_{2-v2} \text{K}_{v2}$ ($0 > y2 > 0.33$ 、 $0.15 < z2 < 0.5$ 、 $0 < w2 < 0.1$ 、 $0 < v2 < 0.05$ 、かつ $0.5 < (1-y2-z2-w2)/(y2+z2+w2)$ 、 $0.3 < (z1+z2)$ かつ $0 < (z2-z1) < 0.5$ であり、MはAl、Fe、Mg、Zr、Tiから選ばれる少なくとも1種の金属及びKは F^- 、 PO_4^{3-} から選ばれる少なくとも1種のアニオン)である複合酸化物を被覆又は存在させてもよい(本発明4)。

30

二次粒子の粒子表面若しくは表面近傍に被覆又は存在させる粒子の組成を前記のようにすることによって、加熱処理中に核となる二次粒子表面の余剰リチウムと被覆又は存在させる粒子が反応して、 $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物のアルカリ度を下げることができ、電極スラリー作成時のゲル化及び高温時のガス発生がより抑制することができる。

【0030】

核となる二次粒子の平均二次粒子径は、 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましい。平均二次粒子径が $5 \mu\text{m}$ 未満の場合、電極充填密度が下がると共に、BET比表面積が大きくなることによって、電解液との反応性が高くなり、充電時の熱安定性が低下する。平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ を超えると、電極の厚みが厚くなる為、電極内の抵抗が上昇して、充放電レート特性が低下する。より好ましくは $8 \sim 18 \mu\text{m}$ である。

40

核となる粒子の平均一次粒子径は、 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である。通常一般的に使用する焼成温度では必然的にこの一次粒子の大きさとなる。

【0031】

被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は、 $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ である。通常一般的に使用する焼成温度では必然的にこの一次粒子の大きさとなる。

【0032】

本発明に係る非水電解質二次電池用 $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の平均二次粒子径は、 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましい。平均二次粒子径が $5 \mu\text{m}$ 未満の場合、電極充填密度が下がると共に、BET比表面積が大きくなることによって、電解液との反応性が高くなり、

50

充電時の熱安定性が低下する。平均粒子径が $20\ \mu\text{m}$ を超えると、電極の厚みが厚くなる為、電極内の抵抗が上昇して、充放電レート特性が低下する。

【0033】

本発明に係る非水電解質二次電池用 $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末は、負極にリチウム金属或いはリチウムイオンを吸蔵放出可能な材料を用いたときに、 $4.5\ \text{V}$ 充電状態の示差熱分析で示す $200 \sim 290$ の範囲で発熱最大ピークは、核となる二次粒子である $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物に対して、 15 以上、より好ましくは 20 以上、更により好ましくは 30 以上高くなる（高温側へシフトする）ことが好ましい。

【0034】

次に、本発明に係る非水電解質二次電池用 $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の製造方法について述べる。

10

【0035】

本発明に係る $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末は、核となる $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物二次粒子の粒子表面若しくは表面近傍に、被覆又は存在させる $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物を湿式による化学的処理若しくは乾式による機械的処理によって、核となる二次粒子の粒子表面及び/又は表面近傍に $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子を存在させるものであり、必要により、さらに酸素雰囲気下で 250 以上好ましくは 300 以上で 10 分間以上、熱的処理を施してもよい。

【0036】

核となる $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物及び被覆又は存在させる粒子である $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物は、通常の方法で得られるものであり、例えば、固相法若しくは湿式法によりリチウム塩と混合して、酸素若しくは空気雰囲気下に於いて $650 \sim 1000$ で焼成して得られる。

20

【0037】

また、本発明3又は4のような、 F^- 又は PO_4^{3-} を存在させる場合には、核となる $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物及び被覆又は存在させる粒子となる $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物を得るために用いる複合水酸化物とリチウム塩を乾式若しくは湿式で混合する際に、所定量の LiF 又は Li_3PO_4 を添加することで得ることができる。

【0038】

核となる二次粒子と被覆又は存在させる粒子との複合化の方法は、特に限定されるものではなく、湿式による化学的処理若しくは乾式による機械的処理により行うことができる。例えば、湿式による化学的処理に於いては、核となる粒子を、被覆又は存在させる粒子を形成する元素を含む酸溶液中に懸濁させた後、中和して熱処理を行う方法、若しくは純水又は有機溶媒中に被覆又は存在させる粒子を懸濁させた後に、熱処理を行うことで粒子を複合化することができる。機械的処理に於いては、核となる二次粒子と被覆または存在させる粒子とを所定の隙間に圧縮せん断力を加えながら、粒子複合化することで行うことができる。

30

【0039】

次に、本発明に係る非水電解質二次電池用 $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末からなる正極活物質を用いた正極について述べる。

40

【0040】

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

【0041】

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

【0042】

負極活物質としては、リチウム金属、リチウム/アルミニウム合金、リチウム/スズ合

50

金、グラファイトや黒鉛等を用いることができる。

【0043】

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

【0044】

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

【0045】

本発明に係る正極活物質を用いて製造した二次電池は、初期放電容量が180mAh/g以上であり、後述する評価法で測定したリチウム金属を負極として用いた時の4.5V充電状態における示差熱分析で示す200～290の範囲で発熱最大ピークが15以上高温側へシフトし、優れた特熱安定性を示す。発熱最大ピークのシフトする温度は30以上が好ましく、より好ましくは高くなるほど良い。

【0046】

<作用>

非水電解質二次電池の熱安定性不足の原因として酸素脱離温度が低いことが挙げられる。この酸素脱離の原因として、充電状態では構造的に不安定なため、電極表面から酸素が脱離することが挙げられる。

前記課題を抑制するためには非水電解質二次電池用の正極活物質の表面改質が重要であり、先行技術(特許文献1乃至4)などで改善を行っているが、特許文献1では、核粒子の組成がLi-Ni-Al複合酸化物であり、核となる粒子の充放電効率が悪くなると共に、被覆状態及び、被覆割合についての記述が無く、被覆することによる熱安定性改善効果があったかが不明確である。また、特許文献2では、Li-Co複合酸化物へのLi-Ni-Co-Mn複合酸化物の混合による熱安定性改善であり、高い放電容量を得ることは出来ない。また、特許文献3では、Li-Co複合酸化物へLi-Ni-Co-Mn複合酸化物を表面被覆することで、特許文献4ではCo複合酸化物の表面にリチウム、ニッケル、コバルト、マンガン金属よりなる被覆層を形成することで高容量化及びサイクル特性、高温保存特性の改善を行っているが、Li-Ni複合酸化物同等の高い放電容量を達成することは出来ない。

【0047】

そこで、本発明においては、核となる二次粒子の組成が $Li_{x_1}Ni_{1-y_1-z_1-w_1}Co_{y_1}Mn_{z_1}M_{w_1}O_2$ ($0.9 < x_1 < 1.3$, $0.1 < y_1 < 0.3$, $0 < z_1 < 0.3$, $0 < w_1 < 0.1$ MはAl、Feから選ばれる少なくとも1種の金属)であるLi-Ni複合酸化物において、表面若しくは表面近傍に組成が $Li_{x_2}Ni_{1-y_2-z_2-w_2}Co_{y_2}Mn_{z_2}M_{w_2}O_2$ ($0.9 < x_2 < 1.3$, $0 < y_2 < 0.3$, $0.15 < z_2 < 0.5$, $0 < w_2 < 0.3$ であり、かつ $0.5 < (1-y_2-z_2-w_2)/(y_2+z_2+w_2) < 0.3$ (z_1+z_2)、且つ、 $0 < (z_2-z_1) < 0.5$ 、MはAl、Fe、Mg、Zr、Tiから選ばれる少なくとも1種の金属)であるLi-Ni複合酸化物を被覆又は存在させることによって、充電時の酸素脱離温度を改善し、充電時の熱安定性を改善することが可能になる。

【0048】

また、本発明に於いては、核となる二次粒子の組成が $Li_{x_1}Ni_{1-y_1-z_1-w_1}Co_{y_1}Mn_{z_1}M_{w_1}O_{2-v_1}K_{v_1}$ ($0.9 < x_1 < 1.3$, $0.1 < y_1 < 0.3$, $0 < z_1 < 0.3$, $0 < w_1 < 0.1$, $0 < v_1 < 0.05$ であり、MはAl、Feから選ばれる少なくとも1種の金属及びKはF⁻、PO₄³⁻から選ばれる少なくとも1種のアニオン)であるLi-Ni複合酸化物において、表面若しくは表面近傍に組成が $Li_{x_2}Ni_{1-y_2-z_2-w_2}Co_{y_2}Mn_{z_2}M_{w_2}O_{2-v_2}K_{v_2}$ ($0.9 < x_2 < 1.3$, $0 < y_2 < 0.3$, $0.15 < z_2 < 0.5$, $0 < w_2 < 0.3$ であり、かつ $0.5 < (1-y_2-z_2-w_2)/(y_2+z_2+w_2) < 0.3$ (z_1+z_2)、且つ、 $0 < (z_2-z_1) < 0.5$ 、MはAl、Fe、Mg、Zr、Tiから選ばれる少なくとも1種の金属)であるLi-Ni複合酸化物を被覆又は存在させることによって、充電時の酸素脱離温度を改善し、充電時の熱安定性を改善することが可能になる。

$9 \times 2 \quad 1 + z^2$ 、 $0 \quad y^2 \quad 0.33$ 、 $\frac{0.15}{z^2} < z^2 \quad 0.5$ 、 $0 \quad W^2 \quad 0.1$ 、 $0 \quad v^2 \quad 0.05$ であり、かつ $0.5 \quad (1 - y^2 - z^2 - w^2) / (y^2 + z^2 + w^2)$ 、 $0.3 \quad (z^1 + z^2)$ 、且つ、 $0 < (z^2 - z^1) \quad 0.5$ 、MはAl、Fe、Mg、Zr、Tiから選ばれる少なくとも1種の金属及びKは F^- 、 PO_4^{3-} から選ばれる少なくとも1種のアニオン)であるLi-Ni複合酸化物を被覆又は存在させることによって、充電時の酸素脱離温度を改善し、充電時の熱安定性を改善することが可能になる。

【0049】

また、本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末は、核となるLi-Ni複合酸化物二次粒子に対する粒子表面若しくは表面近傍に被覆又は存在させるLi-Ni複合酸化物の重量百分率を3%以上20%以下にすることにより、高い放電容量を維持したまま、熱安定性を向上させることができる。

10

加えて、本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末は、核となるLi-Ni複合酸化物二次粒子の粒子表面若しくは表面近傍にLi-Ni複合酸化物を湿式による化学的処理若しくは乾式による機械的処理、又はさらに熱的処理を施すことにより、被覆又は存在させることで、核となるLi-Ni複合酸化物に対して4.5V充電状態の示差熱分析で200~290の範囲で示す発熱最大ピークが15以上高温側へシフトし、充電時の安全性を向上させることが出来る。

【実施例】

20

【0050】

本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

【0051】

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

被覆又は存在させる粒子の存在状態はエネルギー分散型X線分析装置付き走査電子顕微鏡SEM-EDX[(株)日立ハイテクノロジーズ製]を用いて観察した。

被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径はエネルギー分散型X線分析装置付き走査電子顕微鏡SEM-EDX[(株)日立ハイテクノロジーズ製]を用いて観察し、確認した。

30

【0052】

Li-Ni複合酸化物粒子を用いてコインセルによる初期充放電特性及び高温保存特性評価を行った。

まず、正極活物質としてLi-Ni複合酸化物を90重量%、導電材としてアセチレンブラックを3重量%及びグラファイトKS-16を3重量%、バインダーとしてN-メチルピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン4重量%とを混合した後、Al金属箔に塗布し150にて乾燥した。このシートを16mmに打ち抜いた後、 $1t/cm^2$ で圧着し、電極厚みを50 μm とした物を正極に用いた。負極は16mmに打ち抜いた金属リチウムとし、電解液は1mol/lのLiPF₆を溶解したECとDMCを体積比で1:2で混合した溶液を用いてCR2032型コインセルを作成した。

40

初期充放電特性は、室温で充電は4.3Vまで0.2mA/cm²にて行った後、放電を3.0Vまで0.2mA/cm²にて行い、その時の初期充電容量、初期放電容量及び初期効率を測定した。

【0053】

Li-Ni複合酸化物粒子の安全性の評価は、初期充放電特性評価と同様にしてCR2032型コインセルを作成し、初期の充放電を行った後、二回目の充電を4.5Vまで10時間で充電が完了するように電流にて行い、その状態でコインセルを分解して、正極を取り出し、Al耐圧セルに電解液共存下で密閉して示差熱分析を室温から400まで5/minの走査速度で測定を行った。

【0054】

50

実施例 1

2 mol/l の硫酸ニッケルと硫酸コバルトを $\text{Ni} : \text{Co} = 84 : 16$ なるように混合した水溶液と 5.0 mol/l アンモニア水溶液を、同時に反応槽内に供給した。

反応槽は羽根型攪拌機で常に攪拌を行い、同時に $\text{pH} = 11.5 \pm 0.5$ となるように 2 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を自動供給した。生成した $\text{Ni} - \text{Co}$ 水酸化物はオーバーフローされ、オーバーフロー管に連結された濃縮槽で濃縮し、反応槽へ循環を行い、反応槽と沈降槽中の $\text{Ni} - \text{Co}$ 水酸化物濃度が 4 mol/l になるまで 40 時間反応を行った。

反応後、取り出した懸濁液を、フィルタープレスを用いて 5 倍量の水で水洗を行った後、 $\text{Ni} - \text{Co}$ 水酸化物濃度が 0.2 mol/l となるように邂逅した。この懸濁液に対して 0.2 mol/l のアルミン酸ナトリウム水溶液を $(\text{Ni} + \text{Co}) : \text{Al} = 95 : 5$ となるように反応槽内に連続供給した。反応槽は攪拌機で常に攪拌を行いながら、同時に 0.2 mol/l の硫酸水溶液を $\text{pH} = 10.5 \pm 0.5$ となるように自動供給を行い、水酸化アルミニウムで被覆した $\text{Ni} - \text{Co}$ 水酸化物を含む懸濁液を得た。

この懸濁液を、フィルタープレスを用いて $\text{Ni} - \text{Co}$ 水酸化物の重量に対して 10 倍の水により水洗を行った後、乾燥を行い、 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Al} = 80 : 15 : 5$ の平均二次粒子径が $14.5 \mu\text{m}$ の水酸化アルミニウムで被覆された $\text{Ni} - \text{Co}$ 水酸化物粒子を得た。 Al 被覆された $\text{Ni} - \text{Co}$ 水酸化物粒子と予め粉碎機によって粒度調整を行った水酸化リチウム・1 水塩とをモル比で $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al}) = 1.02$ となるように混合した。

この混合物を酸素雰囲気下、750 にて 10 時間焼成し、解砕した。得られた焼成物の化学組成は、ICP 分析の結果、 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ であり、平均粒子径は $14.5 \mu\text{m}$ であった。この $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物を核となる二次粒子粉末として用いた。

【0055】

次に、2 mol/l の硫酸ニッケルと硫酸コバルト及び硫酸マンガンをも $\text{Ni} : \text{Co} = 1/3 : 1/3 : 1/3$ なるように混合した水溶液と 5.0 mol/l アンモニア水溶液を、同時に反応槽内に供給した。

反応槽は羽根型攪拌機で常に攪拌を行い、同時に $\text{pH} = 11.5 \pm 0.5$ となるように 2 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を自動供給した。生成した $\text{Ni} - \text{Co} - \text{Mn}$ 水酸化物はオーバーフローされ、オーバーフロー管に連結された濃縮槽で濃縮し、反応槽へ循環を行い、反応槽と沈降槽中の $\text{Ni} - \text{Co} - \text{Mn}$ 水酸化物濃度が 4 mol/l になるまで 40 時間反応を行った。

この懸濁液を、フィルタープレスを用いて $\text{Ni} - \text{Co} - \text{Mn}$ 水酸化物の重量に対して 10 倍の水により水洗を行った後、乾物を行い、 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 1/3 : 1/3 : 1/3$ の $\text{Ni} - \text{Co} - \text{Mn}$ 水酸化物粒子を得た。

$\text{Ni} - \text{Co} - \text{Mn}$ 水酸化物粒子と予め粉碎機によって粒度調整を行った炭酸リチウムとをモル比で $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) = 1.05$ となるように混合した。

この混合物を空気雰囲気下、950 にて 5 時間焼成した後、重量百分率が 30% となるように純水に邂逅した後、湿式ボールミルにて 1 時間粉碎し、乾燥した。得られた焼成物の化学組成は、ICP 分析の結果、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ であり、平均一次粒子径は $0.5 \mu\text{m}$ であった。

【0056】

ここで、核となる $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ に対して、重量百分率が 3% となるように $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を混合し、機械的磨砕機を用いて 30 分間機械的処理を行った後、再度酸素雰囲気下、750 にて 5 時間焼成し、核となる $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の二次粒子の粒子表面に $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ が 3 重量% 被覆した $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を得た。ここで、被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は核となる粒子の平均二次粒子径の $1/29$ であった。

このLi-Ni複合酸化物粒子粉末の4.5V充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は276であった。また、このLi-Ni複合酸化物粒子粉末の放電容量は183mAh/gであった。

【0057】

実施例2

被覆又は存在させるLi-Ni複合酸化物の組成が $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ となるように、Ni複合水酸化物の原料となる硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガンに $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=47.3:21.1:31.5$ になるように混合した溶液を用いて、 $\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ となるように水酸化アルミニウムをコートした以外は実施例1と同様に行って、核となる平均二次粒子径が $14.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の二次粒子の粒子表面に、平均一次粒子径が $0.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を3重量%被覆したLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。ここで、被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は核となる粒子の平均二次粒子径の $1/29$ であった。

10

このLi-Ni複合酸化物粒子粉末の4.5V充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は261であった。また、このLi-Ni複合酸化物粒子粉末の放電容量は184mAh/gであった。

【0058】

実施例3

20

被覆又は存在させるLi-Ni複合酸化物の組成が $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ となるように、Ni複合水酸化物の原料となる硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガンに $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=57.9:10.5:31.6$ になるように混合した溶液を用いて、 $\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ となるように水酸化マグネシウムをコートした以外は実施例1と同様に行って、核となる平均二次粒子径が $14.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の二次粒子の粒子表面に平均一次粒子径が $0.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ を3重量%被覆したLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。ここで、被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は核となる粒子の平均二次粒子径の $1/29$ であった。

30

このLi-Ni複合酸化物粒子粉末の4.5V充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は256であった。また、このLi-Ni複合酸化物粒子粉末の放電容量は185mAh/gであった。

【0059】

実施例4

被覆又は存在させるLi-Ni複合酸化物の組成が $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ となるように、Ni複合水酸化物の原料となる硫酸ニッケル、硫酸マンガンに $\text{Ni}:\text{Mn}=50:50$ になるように混合した溶液を用いた以外は実施例1と同様に行って、核となる平均二次粒子径が $14.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の二次粒子の粒子表面に、平均一次粒子径が $0.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ を3重量%被覆したLi-Ni複合酸化物粒子粉末を得た。ここで、被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は核となる粒子の平均二次粒子径の $1/29$ であった。

40

このLi-Ni複合酸化物粒子粉末の4.5V充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は280であった。また、このLi-Ni複合酸化物粒子粉末の放電容量は180mAh/gであった。

【0060】

実施例5

被覆又は存在させるLi-Ni複合酸化物の組成が $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ となるように、Ni複合水酸化物の原料となる硫酸ニッケル、硫酸コバル

50

ト、硫酸マンガンを用いて湿式ボールミル粉碎時間を15分間に調整し、平均一次粒子径が $2.0\mu\text{m}$ とした以外は実施例1と同様に行って、核となる平均二次粒子径が $14.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の二次粒子の粒子表面に、平均一次粒子径が $2\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ が3重量%被覆した $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を得た。ここで、被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は核となる粒子の平均二次粒子径の $4/29$ であった。

この $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の4.5V充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は 273°C であった。また、この $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の放電容量は 184mAh/g であった。

【0061】

実施例6

被覆又は存在させる $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の被覆重量百分率を15%にした以外は実施例1と同様に行って、核となる平均二次粒子径が $14.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の二次粒子の粒子表面に平均一次粒子径が $0.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を15重量%被覆した $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を得た。ここで、被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は核となる粒子の平均二次粒子径の $1/29$ であった。

この $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の4.5V充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は 282°C であった。また、この $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の放電容量は 182mAh/g であった。

【0064】

実施例7

被覆又は存在させる $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物の組成が $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$ となるように、 Ni 複合水酸化物と LiF を炭酸リチウムと同時に混合した以外は実施例1と同様に行って、核となる平均二次粒子径が $14.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の二次粒子の粒子表面に、平均一次粒子径が $0.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$ を3重量%被覆した $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を得た。ここで、被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は核となる粒子の平均二次粒子径の $1/29$ であった。

この $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の4.5V充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は 281°C であった。また、この $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の放電容量は 182mAh/g であった。

【0065】

実施例8

核となる $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物の組成が $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$ となるように、 Ni 複合水酸化物と LiF を水酸化リチウムと同時に混合した以外は実施例1と同様に行って、核となる平均二次粒子径が $14.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$ の二次粒子の粒子表面に、平均一次粒子径が $0.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を3重量%被覆した $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を得た。ここで、被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は核となる粒子の平均二次粒子径の $1/29$ であった。

この $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の4.5V充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は 278°C であった。また、この $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の放電容量は 183mAh/g であった。

【0066】

実施例9

核となる $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物の組成が $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$ となるように、 Ni 複合水酸化物と LiF を水酸化リチウムと同時に混合した以外は実施例1と同様に行って、核となる平均二次粒子径が $14.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$ の二次粒子の粒子表面に、平均一次粒子径が $0.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を3重量%被覆した $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を得た。ここで、被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は核となる粒子の平均二次粒子径の $1/29$ であった。

$0.5 \text{ O}_{1.99} \text{ F}_{0.01}$ となるように、Ni 複合水酸化物と LiF を水酸化リチウムと同時に混合して、さらに被覆又は存在させる Li-Ni 複合酸化物の組成が $\text{Li}_{1.05} \text{ Ni}_{1/3} \text{ Co}_{1/3} \text{ Mn}_{1/3} \text{ O}_{1.99} \text{ F}_{0.01}$ となるように、Ni 複合水酸化物と LiF を炭酸リチウムと同時に混合した以外は実施例 1 と同様に行って、核となる平均二次粒子径が $14.5 \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.02} \text{ Ni}_{0.8} \text{ Co}_{0.15} \text{ Al}_{0.05} \text{ O}_{1.99} \text{ F}_{0.01}$ の二次粒子の粒子表面に、一次粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05} \text{ Ni}_{1/3} \text{ Co}_{1/3} \text{ Mn}_{1/3} \text{ O}_{1.99} \text{ F}_{0.01}$ が 3 重量% 被覆した Li-Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。ここで、被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は核となる粒子の平均二次粒子径の $1/29$ であった。

この Li-Ni 複合酸化物粒子粉末の 4.5 V 充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は 284 であった。また、この Li-Ni 複合酸化物粒子粉末の放電容量は 181 mAh/g であった。

【0067】

比較例 1

被覆又は存在させる Li-Ni 複合酸化物の組成が $\text{Li}_{1.05} \text{ Ni}_{0.7} \text{ Co}_{0.2} \text{ Mn}_{0.1} \text{ O}_2$ の被覆する Ni 複合水酸化物の原料となる硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガン $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=70:20:10$ になるように混合した溶液を用いた以外は実施例 1 と同様に行って、核となる平均二次粒子径が $14.5 \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.02} \text{ Ni}_{0.8} \text{ Co}_{0.15} \text{ Al}_{0.05} \text{ O}_2$ の表面に平均一次粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05} \text{ Ni}_{0.7} \text{ Co}_{0.2} \text{ Mn}_{0.1} \text{ O}_2$ が 3 重量% 被覆した Li-Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。ここで、被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は核となる粒子の平均二次粒子径の $1/29$ であった。

この Li-Ni 複合酸化物粒子粉末の 4.5 V 充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は 245 であった。また、この Li-Ni 複合酸化物粒子粉末の放電容量は 185 mAh/g であった。

【0068】

比較例 2

被覆又は存在させる Li-Ni 複合酸化物の組成が $\text{Li}_{1.05} \text{ Ni}_{0.4} \text{ Mn}_{0.6} \text{ O}_2$ となるように、Ni 複合水酸化物の原料となる硫酸ニッケル、硫酸マンガン $\text{Ni}:\text{Mn}=40:60$ になるように混合した溶液を用いた以外は実施例 1 と同様に行って、核となる平均二次粒子径が $14.5 \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.02} \text{ Ni}_{0.8} \text{ Co}_{0.15} \text{ Al}_{0.05} \text{ O}_2$ の表面に平均一次粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05} \text{ Ni}_{0.4} \text{ Mn}_{0.6} \text{ O}_2$ が 3 重量% 被覆した Li-Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。ここで、被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は核となる粒子の平均二次粒子径の $1/29$ であった。

この Li-Ni 複合酸化物粒子粉末の 4.5 V 充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は 282 であった。また、この Li-Ni 複合酸化物粒子粉末の放電容量は 172 mAh/g であった。

【0069】

比較例 3

被覆又は存在させる Li-Ni 複合酸化物の組成が $\text{Li}_{1.05} \text{ Ni}_{0.3} \text{ Co}_{0.3} \text{ Mn}_{0.4} \text{ O}_2$ となるように、Ni 複合水酸化物の原料となる硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガン $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=30:30:40$ になるように混合した溶液を用いた以外は実施例 1 と同様に行って、核となる平均二次粒子径が $14.5 \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.02} \text{ Ni}_{0.8} \text{ Co}_{0.15} \text{ Al}_{0.05} \text{ O}_2$ の表面に平均一次粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05} \text{ Ni}_{0.3} \text{ Co}_{0.3} \text{ Mn}_{0.4} \text{ O}_2$ が 3 重量% 被覆した Li-Ni 複合酸化物粒子粉末を得た。ここで、被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は核となる粒子の平均二次粒子径の $1/29$ であった。

この Li-Ni 複合酸化物粒子粉末の 4.5 V 充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は 278 であった。また、この Li-Ni 複合酸化物粒子粉末

10

20

30

40

50

の放電容量は178mAh/gであった。

【0070】

比較例4

被覆又は存在させる $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の被覆重量百分率を1%にした以外は実施例1と同様に行って、核となる平均二次粒子径が $14.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の表面に平均一次粒子径が $0.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ が1重量%被覆した $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を得た。ここで、被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は核となる粒子の平均二次粒子径の $1/29$ であった。

この $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の4.5V充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は243であった。また、この $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の放電容量は186mAh/gであった。

【0071】

比較例5

被覆又は存在させる $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の被覆重量百分率を22%にした以外は実施例1と同様に行って、核となる平均二次粒子径が $14.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の表面に平均一次粒子径が $0.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ が22重量%被覆した $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を得た。ここで、被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は核となる粒子の平均二次粒子径の $1/29$ であった。

この $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の4.5V充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は283であった。また、この $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の放電容量は175mAh/gであった。

【0072】

比較例6

核となる $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物の組成が $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ となるように Ni 複合水酸化物の原料となる硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガン $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=50:20:30$ になるように混合した溶液を用いて、更に、被覆又は存在させる $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物の組成が $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ となるように、 Ni 複合水酸化物の原料となる硫酸ニッケル、硫酸マンガン $\text{Ni}:\text{Mn}=90:10$ になるように混合した溶液を用いた以外は実施例1と同様に行って、核となる平均二次粒子径が $14.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ の表面に平均一次粒子径が $0.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ が3重量%被覆した $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を得た。ここで、被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は核となる粒子の平均二次粒子径の $1/29$ であった。

この $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の4.5V充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は238であった。また、この $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の放電容量は184mAh/gであった。

【0073】

比較例7

被覆又は存在させる $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物の組成が $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.93}\text{F}_{0.07}$ となるように、 Ni 複合水酸化物と LiF を炭酸リチウムと同時に混合した以外は実施例1と同様に行って、核となる平均二次粒子径が $14.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の表面に平均一次粒子径が $0.5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.93}\text{F}_{0.07}$ が3重量%被覆した $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を得た。ここで、被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は核となる粒子の平均二次粒子径の $1/29$ であった。

この $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の4.5V充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は265であった。また、この $\text{Li}-\text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の放電容量は178mAh/gであった。

【 0 0 7 4 】

比較例 8

核となる $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物の組成が $\text{Li}_{1.05} \text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.05} \text{O}_{1.93} \text{F}_{0.07}$ となるように、 Ni 複合水酸化物と LiF を水酸化リチウムと同時に混合した以外は実施例 1 と同様に行って、核となる平均二次粒子径が $14.5 \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.02} \text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.05} \text{O}_{1.93} \text{F}_{0.07}$ の表面に平均一次粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05} \text{Ni}_{1/3} \text{Co}_{1/3} \text{Mn}_{1/3} \text{O}_2$ が 3 重量% 被覆した $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末を得た。ここで、被覆又は存在させる粒子の平均一次粒子径は核となる粒子の平均二次粒子径の $1/29$ であった。

この $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の 4.5 V 充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は 282 であった。また、この $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物粒子粉末の放電容量は 174 mAh/g であった。

10

【 0 0 7 5 】

比較例 9

表面が被覆されていない実施例 1 の $\text{Li}_{1.02} \text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.05} \text{O}_2$ について 4.5 V 充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は 240 であった。また、この $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物の放電容量は 186 mAh/g であった。

【 0 0 7 6 】

比較例 10

表面が被覆されていない $\text{Li}_{1.02} \text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.2} \text{O}_2$ について 4.5 V 充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は 220 であった。また、この $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物の放電容量は 190 mAh/g であった。

20

【 0 0 7 7 】

比較例 11

表面が被覆されていない $\text{Li}_{1.02} \text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Mn}_{0.05} \text{O}_2$ について 4.5 V 充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は 242 であった。また、この $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物の放電容量は 185 mAh/g であった。

30

【 0 0 7 8 】

比較例 12

表面が被覆されていない $\text{Li}_{1.02} \text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.2} \text{Mn}_{0.3} \text{O}_2$ の 4.5 V 充電状態における示差熱分析を行った結果、発熱最大ピーク温度は 270 であった。また、この $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物の放電容量は 172 mAh/g であった。

【 0 0 7 9 】

実施例 1 ~ 9 及び比較例 1 ~ 12 で得られた $\text{Li} - \text{Ni}$ 複合酸化物の核となる粒子の組成、表面若しくは表面近傍に被覆又は存在させる粒子の組成、被覆又は存在させる粒子の重量百分率、最大発熱ピーク温度、被覆処理により高温側へシフトした温度、初期放電容量を表 1 に示す。

40

【 0 0 8 0 】

【表 1】

	核となる粒子組成	被覆又は存在させる粒子組成	核となる粒子の平均粒子径(a) (μm)	被覆又は存在させる粒子の平均粒子径(b) (μm)	(b)/(a)	被覆又は存在させる粒子重量百分率 (%)	最大発熱ピーク温度 ($^{\circ}\text{C}$)	シフト温度 Δ ($^{\circ}\text{C}$)	初期放電容量 (mAh/g)
実施例1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	276	36	183
実施例2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.35}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	261	21	184
実施例3	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	256	16	185
実施例4	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	280	40	180
実施例5	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	14.5	2.0	4/29	3	273	33	184
実施例6	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	15	282	42	182
実施例7	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$	14.5	0.5	1/29	3	281	41	182
実施例8	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	278	38	183
実施例9	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$	14.5	0.5	1/29	3	284	44	181
比較例1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	245	5	185
比較例2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	282	42	172
比較例3	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	278	12	178
比較例4	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	1	243	12	186
比較例5	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	22	283	43	175
比較例6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	238	-2	184
比較例7	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.99}\text{F}_{0.01}$	14.5	0.5	1/29	3	265	25	178
比較例8	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.93}\text{F}_{0.07}$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	14.5	0.5	1/29	3	282	42	174
比較例9	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	—	14.5	—	—	—	240	—	186
比較例10	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	—	14.5	—	—	—	220	—	190
比較例11	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	—	14.5	—	—	—	242	—	185
比較例12	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	—	14.5	—	—	—	270	—	172

【0081】

実施例1～9で得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末は、いずれも最大発熱ピークが、核となる粒子の最大発熱ピークより15以上高くなっており（高温側へシフトする）、核となる粒子の表面若しくは表面近傍に請求項1～6記載のLi-Ni複合酸化物を被覆又は存在させることによって、充電時の電解液との反応が抑制され、熱安定性に優れた正極材料である。

また、実施例1～9で得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末は、いずれも、初期の放電容量が180mAh/g以上であり、高い放電容量を示す正極材料である。

10

20

30

40

50

【0082】

前述の方法により、実施例1で得られたLi-Ni複合酸化物粒子の表面状態を観察した結果を図1及び図2に示す。

図1及び図2より、実施例1で得られたLi-Ni複合酸化物粒子は、核となるLi-Ni複合酸化物の二次粒子の粒子表面に、本発明1記載のLi-Ni複合酸化物が存在していることが分かる。

【0083】

実施例1、実施例6、比較例4及び比較例9で得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末を用いてコインセルによる安全性評価を行った示差熱分析結果を図3に示す。

【0084】

図3より、実施例1で得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末は、核となる粒子の表面若しくは表面近傍に本発明1～4記載のLi-Ni複合酸化物粒子を存在させ、被覆する粒子の重量百分率を3%以上とすることで、充電時の熱安定性を改善できることが分かる。

【0085】

以上の結果から本発明に係るLi-Ni複合酸化物粒子粉末は充放電容量が大きく、充電時の熱安定性に優れた非水電解液電池用活物質として有効であることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0086】

本発明に係る、核となる二次粒子の組成が $Li_{x1}Ni_{1-y1-z1-w1}Co_{y1}Mn_{z1}Mw_{w1}O_2$ ($0.9 < x1 < 1.3$ 、 $0 < y1 < 0.3$ 、 $0 < z1 < 0.3$ 、 $0 < w1 < 0.1$ MはAl、Feから選ばれる少なくとも1種の金属)であるLi-Ni複合酸化物において、前記二次粒子の粒子表面若しくは表面近傍に組成が $Li_{x2}Ni_{1-y2-z2-w2}Co_{y2}Mn_{z2}Mw_{w2}O_2$ ($0.9 < x2 < 1+z2$ 、 $0 < y2 < 0.33$ 、 $0.15 < z2 < 0.5$ 、 $0 < w2 < 0.1$ MはAl、Fe、Mg、Zr、Tiから選ばれる少なくとも1種の金属であり、且つ、 $0.5 < (1-y2-z2-w2)/(y2+z2+w2)$ 、 $0.3 < (z1+z2)$ かつ $0 < (z2-z1) < 0.5$)であるLi-Ni複合酸化物を被覆又は存在させることを特徴とする非水電解質二次電池用Li-Ni複合酸化物粒子粉末を用いることで、充放電容量が大きく充電時の熱安定性に優れた非水電解液電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

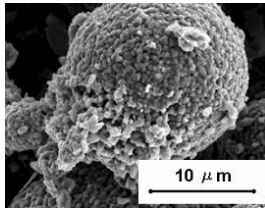
【0087】

【図1】実施例1で得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末の表面状態を観察した写真である。

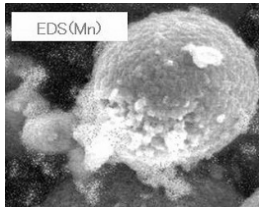
【図2】実施例1で得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末について、Mnの存在状態を示した写真(EDS)である。

【図3】実施例1、実施例6、比較例4及び比較例9で得られたLi-Ni複合酸化物粒子粉末を用いてコインセルによる安全性評価を行った示差熱分析結果である。

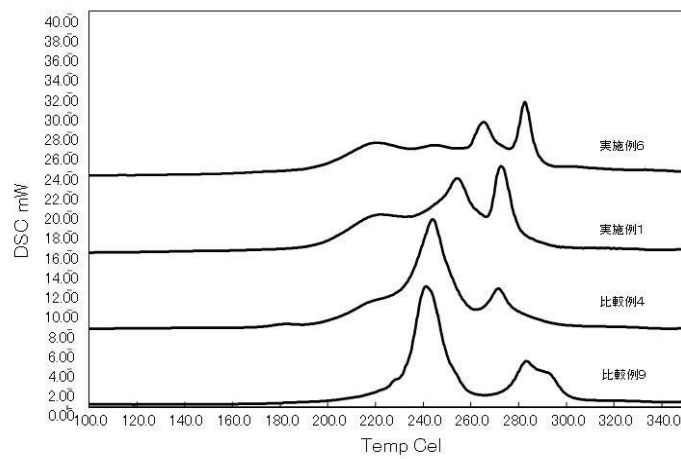
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

審査官 植前 充司

- (56)参考文献 特開2007-317585(JP,A)
特開平11-162466(JP,A)
特開平09-050810(JP,A)
特開平09-035715(JP,A)
特開2003-331841(JP,A)
特開2006-302880(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/52
H01M 4/02
H01M 4/36
H01M 4/50