

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6496177号
(P6496177)

(45) 発行日 平成31年4月3日(2019.4.3)

(24) 登録日 平成31年3月15日(2019.3.15)

(51) Int.Cl.		F I	
CO1G 53/00	(2006.01)	CO1G 53/00	A
HO1M 4/505	(2010.01)	HO1M 4/505	
HO1M 4/525	(2010.01)	HO1M 4/525	

請求項の数 3 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2015-79040 (P2015-79040)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成27年4月8日 (2015.4.8)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2016-199414 (P2016-199414A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成28年12月1日 (2016.12.1)	(74) 代理人	100106909
審査請求日	平成30年1月17日 (2018.1.17)		弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100196058
			弁理士 佐藤 彰雄
		(74) 代理人	100126664
			弁理士 鈴木 慎吾
		(74) 代理人	100153763
			弁理士 加藤 広之
		(72) 発明者	酒井 智弘
			東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム含有複合酸化物、その製造方法、正極活物質、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

$aLi(Li_{1/3}Mn_{2/3})O_2 \cdot (1-a)LiNiCoMnO_2$ (ただし、 $0 < a < 1$ 、 $0 < < 1$ 、 $0 < < 1$ 、 $0 < 0.5$ 、 $+ + = 1$ 、 $>$ である。) で表されるリチウム含有複合酸化物を製造する際に、

Ni および Mn を必須として含み、Co を任意として含む遷移金属含有化合物と、リチウム化合物とを、Ni、Co および Mn の合計モル量 (X) に対する Li のモル量の比 (Li/X) が理論組成比に対して 2 ~ 16 % 高くなる比で混合し、得られた混合物を 1.035 以上 1.100 以下で焼成する、リチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項2】

前記遷移金属含有化合物が、Ni および Mn を必須として含み、Co を任意として含む水酸化物である、請求項1に記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項3】

前記リチウム化合物が、炭酸リチウムである、請求項1又は2に記載のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム含有複合酸化物、その製造方法、正極活物質、リチウムイオン二次電池用正極およびリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池の正極に含まれる正極活物質としては、リチウム含有複合酸化物、特に LiCoO_2 がよく知られている。しかし、近年、携帯型電子機器や車載用のリチウムイオン二次電池には、小型化、軽量化が求められ、正極活物質の単位質量あたりのリチウムイオン二次電池の放電容量（以下、単に放電容量とも記す。）のさらなる向上が要求されている。

【0003】

リチウムイオン二次電池の放電容量をさらに高くできる正極活物質としては、LiおよびMnの含有率が高い正極活物質、いわゆるリチウムリッチ系正極活物質が注目されている。しかし、リチウムリッチ系正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池は、充放電サイクルを繰り返した際に充放電容量を維持する特性（以下、サイクル特性と記す。）が低くなるという問題を有する。

【0004】

放電容量およびサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができるリチウムリッチ系正極活物質としては、下記のもので提案されている。

空間群 $R-3m$ の結晶構造と空間群 $C2/m$ の結晶構造（リチウム過剰相）とを有するリチウム含有複合酸化物からなり、リチウム含有複合酸化物はLiとNiおよびCoのいずれか一方または両方とMnとを含み、Ni、CoおよびMnの合計モル量（X）に対するMnのモル量の比（ Mn/X ）が0.55以上であり、X線回折パターンにおける空間群 $R-3m$ の結晶構造に帰属する（003）面のピークの積分強度（ I_{003} ）に対する、空間群 $C2/m$ の結晶構造に帰属する（020）面のピークの積分強度（ I_{020} ）の比（ I_{020}/I_{003} ）が0.02～0.5であり、B（ホウ素）を0.001～3質量%含む正極活物質（特許文献1）。

【0005】

該正極活物質においては、Bが正極活物質の表面に存在するため、正極活物質と電解液との接触が抑えられ、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が向上するとされている。しかし、該正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池であっても、サイクル特性はまだまだ充分満足できるレベルにない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2011-096650号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、放電容量およびサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができるリチウム含有複合酸化物およびその製造方法；放電容量およびサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる正極活物質およびリチウムイオン二次電池用正極；ならびに、放電容量およびサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、以下の態様を有する。

[1] $a\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2 \cdot (1-a)\text{LiNiCoMnO}_2$ （ただし、 $0 < a < 1$ 、 $0 < \quad < 1$ 、 $0 < \quad < 1$ 、 $0 < \quad < 0.5$ 、 $+ + = 1$ である。）で表され、X線回折パターンにおける空間群 $R-3m$ の結晶構造に帰属する（003）面のピークから求めた結晶子径分布の対数標準偏差が、0.198以下である、リチウム含有複合酸化物。

[2] 前記式において $>$ である、[1]のリチウム含有複合酸化物。

10

20

30

40

50

【3】Ni、CoおよびMnの合計モル量(X)に対するNiのモル量の比(Ni/X)が、0.15~0.55であり、Coのモル量の比(Co/X)が、0~0.09であり、Mnのモル量の比(Mn/X)が、0.45~0.8である、【1】または【2】のリチウム含有複合酸化物。

【4】X線回折パターンにおける、空間群R-3mの結晶構造に帰属する(003)面のピークの積分強度(I_{003})に対する、空間群C2/mの結晶構造に帰属する(020)面のピークの積分強度(I_{020})の比(I_{020}/I_{003})が、0.02~0.3である、【1】~【3】のいずれかのリチウム含有複合酸化物。

【5】 $aLi(Li_{1/3}Mn_{2/3})O_2 \cdot (1-a)LiNiCoMnO_2$ (ただし、 $0 < a < 1$ 、 $0 < < 1$ 、 $0 < < 1$ 、 $0 < < 0.5$ 、 $+ + = 1$ である。)で表されるリチウム含有複合酸化物を製造する際に、NiおよびMnを必須として含み、Coを任意として含む遷移金属含有化合物と、リチウム化合物とを、Ni、CoおよびMnの合計モル量(X)に対するLiのモル量の比(Li/X)が理論組成比に対して2~16%高くなる比で混合し、得られた混合物を980~1100 で焼成する、リチウム含有複合酸化物の製造方法。

10

【6】前記遷移金属含有化合物が、NiおよびMnを必須として含み、Coを任意として含む水酸化物である、【5】のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【7】前記リチウム化合物が、炭酸リチウムである、【5】または【6】のリチウム含有複合酸化物の製造方法。

【8】前記【1】~【4】のいずれかのリチウム含有複合酸化物または前記【5】~【7】のいずれかのリチウム含有複合酸化物の製造方法で得られたリチウム含有複合酸化物を含む、正極活物質。

20

【9】前記【8】の正極活物質、導電材およびバインダを含む、リチウムイオン二次電池用正極。

【10】前記【9】のリチウムイオン二次電池用正極、負極および非水電解質を有する、リチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【0009】

本発明のリチウム含有複合酸化物によれば、放電容量およびサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

30

本発明のリチウム含有複合酸化物の製造方法によれば、放電容量およびサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができるリチウム含有複合酸化物を製造できる。

本発明の正極活物質によれば、放電容量およびサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

本発明のリチウムイオン二次電池用正極によれば、放電容量およびサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

本発明のリチウムイオン二次電池は、放電容量およびサイクル特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

40

【図1】リチウム含有複合酸化物のX線回折パターンにおける空間群R-3mの結晶構造に帰属する(003)面のピークの部分を拡大した図である。

【図2】図1の空間群R-3mの結晶構造に帰属する(003)面のピークから求めた結晶子径分布を示す図である。

【図3】例1、例9および例11のリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

【図4】結晶子径分布の対数標準偏差とサイクル維持率との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下の用語の定義は、本明細書および特許請求の範囲にわたって適用される。

50

「結晶子径分布」は、X線回折パターンにおける特定のピークについて、リガク社製の結晶子サイズ分布解析ソフトウェアCSDAを用いて解析して得られたものである。解析原理の説明は、リガク社製の結晶子サイズ分布解析ソフトウェアCSDAのユーザーズマニュアルに記載され、詳細については、該マニュアルに記載の下記参考文献に記載されている。

(1) 井田 隆, 2006年度名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター年報, Vol. 6, p. 1 (2006).

(2) T. Ida, S. Shimazaki, H. Hibino and H. Toraya, J. Appl. Cryst., 36, 1107 (2003).

(3) T. Ida and K. Kimura, J. Appl. Cryst., 32, 982 (1999).

(4) T. Ida and K. Kimura, J. Appl. Cryst., 32, 634 (1999).

(5) T. Ida, Rev. Sci. Instrum., 69, 2268 (1998)

(6) International Tables for Crystallography Volume C Second Edition, Edited by A. J. C. Wilson and E. Prince, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1999).

(7) X-Rays in Theory Experiment Second Edition, A. H. Compton and S. K. Allison, D. Van Nostrand Company, New York (1936).

「結晶子径分布の対数標準偏差」は、前記結晶子径分布(個数分布)からリガク社製の結晶子サイズ分布解析ソフトウェアCSDAによって求めた値である。

「理論組成比」とは、 $aLi(Li_{1/3}Mn_{2/3})O_2 \cdot (1-a)LiNiCoMnO_2$ において、酸素(O)の価数を2価とし、Liを1価、 $Li(Li_{1/3}Mn_{2/3})O_2$ のMnを4価、 $LiNiCoMnO_2$ のNiを2価、Coを3価、Mnを4価(この場合、平均価数が3価となり、電気的中性条件を満たすため $a=1$ となる。)とした場合のNi、CoおよびMnの合計モル量(X)に対するLiのモル量の比(Li/X)を意味する。具体的には、水酸化物を製造する際の仕込みのNi/X、Co/X、Mn/Xをそれぞれx、y、z($x+y+z=1$)とすると、理論組成比Li/X = $y+2z$ から求めることができる。計算上は、Li/Xを理論組成比以上に高くするとaが大きくなり、 $a > 1$ となる。そのときは価数を満たすためにNiの価数が2超となる。

「比表面積」は、BET(Brunauer, Emmet, Teller)法によって測定される値である。比表面積の測定では、吸着ガスとして窒素ガスを用いる。

「 D_{50} 」は、体積基準で求めた粒度分布の全体積を100%とした累積体積分布曲線において50%となる点の粒子径、すなわち体積基準累積50%径である。

「粒度分布」は、レーザー散乱粒度分布測定装置(たとえば、レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置等)で測定した頻度分布および累積体積分布曲線から求められる。測定は、粉末を水媒体中に超音波処理等で十分に分散させて行われる。

「結晶子径」は、X線回折パターンにおける特定のピークについて、該ピークの回折角 2θ (deg) および半値幅 B (rad) から下記シェラーの式によって求める。

$$D_{abc} = (0.9) / (B \cos \theta)$$

ただし、 D_{abc} は、(abc)面の結晶子径であり、 λ は、X線の波長である。

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

リチウム含有複合酸化物の組成分析は、誘導結合プラズマ分析法(以下、ICPと記す。)によって行う。また、リチウム含有複合酸化物の元素の比率は、初回充電(活性化処理ともいう。)前のリチウム含有複合酸化物における値である。

10

20

30

40

50

【0012】

<リチウム含有複合酸化物>

本発明のリチウム含有複合酸化物（以下、本複合酸化物と記す。）は、下式Iで表される。



【0013】

式Iにおいて、 a は0超1未満である。 a が前記範囲内であれば、リチウムイオン二次電池の放電容量と放電電圧を高くできる。 a は、0.15～0.78が好ましく、0.3～0.65がより好ましい。

式Iにおいて、 a は0超1未満である。 a が前記範囲内であれば、リチウムイオン二次電池の放電容量と放電電圧を高くできる。 a は、0.36以上1未満が好ましく、0.40～0.83がより好ましい。

式Iにおいて、 a は0以上1未満である。 a が前記範囲内であれば、リチウムイオン二次電池のレート特性を高くできる。 a は、0～0.33が好ましく、0～0.1がより好ましい。

式Iにおいて、 a は0超0.5以下である。 a が前記範囲内であれば、リチウムイオン二次電池の放電電圧と放電容量を高くできる。 a は、0.25～0.5が好ましく、0.3～0.5がより好ましい。

【0014】

式Iにおいて、 a はより大きいことが好ましい。 $a > 0.5$ であれば、 a が大きくなり、リチウムイオン二次電池の放電容量をさらに高くできる。また、X線回折パターンにおける空間群R-3mの結晶構造に帰属する(003)面のピークから求めた結晶子径分布の対数標準偏差を0.198以下にしやすい、すなわちリチウムイオン二次電池のサイクル特性を良好にしやすい。

【0015】

本複合酸化物における、Ni、CoおよびMnの合計モル量(X)に対するNiのモル量の比(Ni/X)は、0.15～0.55が好ましい。Ni/Xが前記範囲内であれば、リチウムイオン二次電池の放電容量と放電電圧をさらに高くできる。また、リチウムイオン二次電池の放電電圧をさらに高くする点で、Ni/Xは、0.15～0.5がより好ましく、0.2～0.4がさらに好ましい。

【0016】

本複合酸化物における、Ni、CoおよびMnの合計モル量(X)に対するCoのモル量の比(Co/X)は、0～0.09が好ましい。Co/Xが前記範囲内であれば、リチウムイオン二次電池のレート特性をさらに高くできる。また、リチウムイオン二次電池のサイクル特性をさらに良好にする点で、Co/Xは、0～0.07がより好ましく、0～0.05がさらに好ましい。

【0017】

本複合酸化物における、Ni、CoおよびMnの合計モル量(X)に対するMnのモル量の比(Mn/X)は、0.45～0.8が好ましい。Mn/Xが前記範囲内であれば、リチウムイオン二次電池の放電電圧と放電容量をさらに高くできる。また、リチウムイオン二次電池の放電電圧をさらに高くする点で、Mn/Xの上限は0.78がより好ましい。リチウムイオン二次電池の放電容量をさらに高くする点で、Mn/Xの下限は0.5がより好ましい。

【0018】

本複合酸化物における、Ni、CoおよびMnの合計モル量(X)に対するLiのモル量の比(Li/X)は、理論組成比に対して2～16%高くなる比が好ましい。前記Li/Xは理論組成比に対して2～14%高くなる比がより好ましく、理論組成比に対して2～12%高くなる比がさらに好ましい。Li/Xが理論組成比よりも高いと、式Iにおける a が大きくなり、 $a > 0.5$ となる。そのため、リチウムイオン二次電池の放電容量をさらに高くできる。また、X線回折パターンにおける空間群R-3mの結晶構造に帰属する(

10

20

30

40

50

003)面のピークから求めた結晶子径分布の対数標準偏差を0.198以下にしやすい、すなわちリチウムイオン二次電池のサイクル特性を良好にしやすい。ただし、 Li/X が理論組成比に対して高くなりすぎると、過剰なLiのために遊離アルカリが多くなるおそれがある。遊離アルカリが多い正極活物質を使用すると、正極集電体へ塗工する際の塗工性が悪くなり、生産性が低下する。

【0019】

本複合酸化物は、本発明の効果を損なわない範囲内において、必要に応じて、Li、Ni、CoおよびMn以外の他の元素を含んでもよい。他の元素としては、P、Mg、Ca、Ba、Sr、Al、Cr、Fe、Ti、Zr、Y、Nb、Mo、Ta、W、Ce、La等が挙げられる。リチウムイオン二次電池のサイクル特性をさらに良好にする観点から、本複合酸化物に含まれる他の元素はPが好ましい。リチウムイオン二次電池の放電容量をさらに高くする観点から、本複合酸化物に含まれる他の元素はMg、Al、Cr、Fe、TiおよびZrからなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

10

【0020】

本複合酸化物は、空間群C2/mの層状岩塩型結晶構造を有する $Li(Li_{1/3}Mn_{2/3})O_2$ (リチウム過剰相)と、空間群R-3mの層状岩塩型結晶構造を有する $LiNiCoMnO_2$ との固溶体である。固溶体系のリチウム含有複合酸化物がこれらの結晶構造を有することは、X線回折測定により確認できる。

【0021】

X線回折測定は、実施例に記載の方法および条件で行う。空間群R-3mの結晶構造に帰属する(003)面のピークは、 $2\theta = 18 \sim 20 \text{ deg}$ に現れるピークである。空間群C2/mの結晶構造に帰属する(020)面のピークは、 $2\theta = 20 \sim 22 \text{ deg}$ に現れるピークである。空間群R-3mの結晶構造に帰属する(110)面のピークは、 $2\theta = 64 \sim 66 \text{ deg}$ に現れるピークである。

20

【0022】

本複合酸化物は、X線回折パターンにおける空間群R-3mの結晶構造に帰属する(003)面のピークから求めた結晶子径分布の対数標準偏差が、0.198以下であるため、充放電サイクルを繰り返しても、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が良好である。

固溶体系のリチウム含有複合酸化物において、空間群R-3mの結晶構造に帰属する(003)面のピークの結晶子径分布の対数標準偏差が0.198以下であることは、結晶子径分布が狭いことを意味する。結晶子径分布が狭い本複合酸化物を正極活物質として用いると、リチウムイオン二次電池の充放電の反応において、不均一な反応が減少し、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が向上する。

30

結晶子径分布の対数標準偏差は、0.185以下が好ましく、0.180以下がより好ましい。結晶子径分布の対数標準偏差の下限値は、0.040が好ましい。

【0023】

本複合酸化物のX線回折パターンにおける、空間群R-3mの結晶構造に帰属する(003)面のピークの積分強度(I_{003})に対する、空間群C2/mの結晶構造に帰属する(020)面のピークの積分強度(I_{020})の比(I_{020}/I_{003})は、0.02~0.3が好ましい。 I_{020}/I_{003} が前記範囲内であれば、本複合酸化物が前記2つの結晶構造をバランスよく有するため、リチウムイオン二次電池の放電容量を高くしやすい。リチウムイオン二次電池の放電容量を高くする点から、 I_{020}/I_{003} は、0.02~0.28がより好ましく、0.02~0.25がさらに好ましい。

40

【0024】

空間群R-3mの層状岩塩型結晶構造を有する結晶子においては、充放電時に各々のLiは同一層内でa-b軸方向に拡散し、結晶子の端でLiの出入りが起こる。結晶子のc軸方向は積層方向であり、c軸方向が長い形状は、同一体積の他の結晶子に対して、Liが出入りできる端の数が増える。a-b軸方向の結晶子径は、本複合酸化物のX線回折パターンにおける、空間群R-3mの結晶構造に帰属する(110)面のピークからシェラ

50

一の式によって求めた結晶子径 (D_{110}) である。c 軸方向の結晶子径は、本複合酸化物の X 線回折パターンにおける、空間群 R - 3m の (003) 面のピークからシェラーの式によって求めた結晶子径 (D_{003}) である。

【0025】

本複合酸化物における D_{003} は、60 ~ 140 nm が好ましく、70 ~ 120 nm がより好ましく、80 ~ 115 nm がさらに好ましい。 D_{003} が前記範囲の下限値以上であれば、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を良好にしやすい。 D_{003} が前記範囲の上限値以下であれば、リチウムイオン二次電池の放電容量を高くしやすい。

【0026】

本複合酸化物における D_{110} は、30 ~ 80 nm が好ましく、35 ~ 75 nm がより好ましく、40 ~ 70 nm がさらに好ましい。 D_{110} が前記範囲の下限値以上であれば、結晶構造の安定性が向上する。 D_{003} が前記範囲の上限値以下であれば、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を良好にしやすい。

【0027】

(作用機序)

以上説明した本複合酸化物にあっては、式 I で表されるリチウム含有複合酸化物、いわゆるリチウムリッチ系正極活物質であるため、放電容量に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。また、X 線回折パターンにおける空間群 R - 3m の結晶構造に帰属する (003) 面のピークから求めた結晶子径分布の対数標準偏差が 0.198 以下である、すなわち結晶子径分布が狭いため、リチウムイオン二次電池の充放電の反応において、不均一な反応が減少する。そのため、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池が得られる。

【0028】

<リチウム含有複合酸化物の製造方法>

本発明のリチウム含有複合酸化物の製造方法 (以下、本製造方法と記す。) は、Ni および Mn を必須として含み、Co を任意として含む遷移金属含有化合物と、リチウム化合物とを、Ni、Co および Mn の合計モル量 (X) に対する Li のモル量の比 (Li/X) が理論組成比に対して 2 ~ 16 % 高くなる比で混合し、得られた混合物を 980 ~ 1100 で焼成する方法である。

【0029】

本製造方法では、混合物における Li/X を理論組成比よりも高くし、混合物の焼成温度を 980 以上で焼成してリチウム含有複合酸化物を製造する。本製造方法で得られたリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いることで、リチウムイオン二次電池の放電容量を高くでき、サイクル特性を良好にできる。サイクル特性が良好になる理由は明確ではないが、本製造方法で得られたリチウム含有複合酸化物は X 線回折パターンにおける空間群 R - 3m の結晶構造に帰属する (003) 面のピークから求めた結晶子径分布の対数標準偏差が 0.198 以下となることが要因の一つであると考えられる。

【0030】

本製造方法の一態様としては、たとえば、下記の工程 (a) ~ (b) を有する方法が挙げられる。

(a) Ni および Mn を必須として含み、Co を任意として含む遷移金属含有化合物を得る工程。

(b) 遷移金属含有化合物とリチウム化合物とを混合し、得られた混合物を焼成してリチウム含有複合酸化物を得る工程。

【0031】

工程 (a) :

遷移金属含有化合物に含まれる Ni、Co および Mn の比率は、本複合酸化物に含まれる Ni、Co および Mn の比率と同じである。

遷移金属含有化合物としては、水酸化物、炭酸塩等が挙げられ、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を良好にしやすい点から、水酸化物が好ましい。水酸化物は、一部酸化

10

20

30

40

50

されているオキシ水酸化物も含む。

【0032】

遷移金属含有化合物は、たとえば、共沈法によって調製できる。

共沈法としては、たとえば、アルカリ共沈法または炭酸塩共沈法が挙げられる。

アルカリ共沈法とは、NiおよびMnを必須として含み、Coを任意として含む金属塩水溶液と、強アルカリを含むpH調整液とを連続的に反応槽に供給して混合し、混合液中のpHを一定に保ちながら、NiおよびMnを必須として含み、Coを任意として含む水酸化物を析出させる方法である。

炭酸塩共沈法とは、NiおよびMnを必須として含み、Coを任意として含む金属塩水溶液と、アルカリ金属を含む炭酸塩水溶液とを連続的に反応槽に供給して混合し、混合液中でNiおよびMnを必須として含み、Coを任意として含む炭酸塩を析出させる方法である。

共沈法としては、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を良好にしやすい点から、アルカリ共沈法が好ましい。

以下、アルカリ共沈法を例にとり、水酸化物の析出方法を詳しく説明する。

【0033】

金属塩としては、各遷移金属元素の硝酸塩、酢酸塩、塩化物塩、硫酸塩が挙げられ、材料コストが比較的安価であり、優れた電池特性が得られる点から、硫酸塩が好ましい。金属塩としては、Niの硫酸塩、Mnの硫酸塩、およびCoの硫酸塩がより好ましい。

【0034】

Niの硫酸塩としては、たとえば、硫酸ニッケル(II)・六水和物、硫酸ニッケル(II)・七水和物、硫酸ニッケル(II)アンモニウム・六水和物等が挙げられる。

Coの硫酸塩としては、たとえば、硫酸コバルト(II)・七水和物、硫酸コバルト(II)アンモニウム・六水和物等が挙げられる。

Mnの硫酸塩としては、たとえば、硫酸マンガン(II)・五水和物、硫酸マンガン(II)アンモニウム・六水和物等が挙げられる。

【0035】

金属塩水溶液におけるNi、CoおよびMnの比率は、最終的に得られるリチウム含有複合酸化物に含まれるNi、CoおよびMnの比率と同じにする。

金属塩水溶液中のNi、CoおよびMnの合計濃度は、0.1~3mol/kgが好ましく、0.5~2.5mol/kgがより好ましい。Ni、CoおよびMnの合計濃度が前記範囲の下限値以上であれば、生産性に優れる。Ni、CoおよびMnの合計濃度が前記範囲の上限値以下であれば、金属塩を水に十分に溶解できる。

【0036】

金属塩水溶液は、水以外の水性媒体を含んでいてもよい。

水以外の水性媒体としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ブタンジオール、グリセリン等が挙げられる。水以外の水性媒体の割合は、安全面、環境面、取扱性、コストの点から、水100質量部に対して、0~20質量部が好ましく、0~10質量部がより好ましく、0~1質量部が特に好ましい。

【0037】

pH調整液としては、強アルカリを含む水溶液が好ましい。

強アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

混合液には、Niイオン、CoイオンおよびMnイオンの溶解度を調整するために、錯化剤(アンモニア水溶液または硫酸アンモニウム水溶液)を加えてもよい。

【0038】

金属塩水溶液とpH調整液とは、反応槽中で攪拌しながら混合することが好ましい。

攪拌装置としては、スリーワンモータ等が挙げられる。攪拌翼としては、アンカー型、

10

20

30

40

50

プロペラ型、パドル型等が挙げられる。

反応温度は、反応促進の点から、20～80 が好ましく、25～60 がより好ましい。

【0039】

金属塩水溶液とpH調整液との混合は、水酸化物の酸化を抑制する点から、窒素雰囲気下またはアルゴン雰囲気下で行うことが好ましく、コストの点から、窒素雰囲気下で行うことが特に好ましい。

金属塩水溶液とpH調整液との混合中は、共沈反応を適切に進める点から、反応槽内のpHを10～12の範囲で設定したpHに保つことが好ましい。混合液のpHを10以上で行う場合、共沈物は水酸化物とみなされる。

10

【0040】

水酸化物を析出させる方法としては、反応槽内の混合液をろ材(ろ布等)を用いて抜き出して水酸化物を濃縮しながら析出反応を行う方法(以下、濃縮法と記す。)と、反応槽内の混合液をろ材を用いずに水酸化物とともに抜き出して水酸化物の濃度を低く保ちながら析出反応を行う方法(以下、オーバーフロー法と記す。)の2種類が挙げられる。粒度分布の広がりを狭くできる点から、濃縮法が好ましい。

【0041】

水酸化物は、不純物イオンを取り除くために、洗浄されることが好ましい。洗浄方法としては、加圧ろ過と蒸留水への分散とを繰り返し行う方法等が挙げられる。洗浄を行う場合、水酸化物を蒸留水へ分散させたときの上澄み液またはろ液の電気伝導度が50mS/m以下になるまで繰り返すことが好ましく、20mS/m以下になるまで繰り返すことがより好ましい。

20

【0042】

洗浄後、必要に応じて水酸化物を乾燥させてもよい。

乾燥温度は、60～200 が好ましく、80～130 がより好ましい。乾燥温度が前記範囲の下限値以上であれば、乾燥時間を短縮できる。乾燥温度が前記範囲の上限値以下であれば、水酸化物の酸化の進行を抑えることができる。

乾燥時間は、水酸化物の量により適切に設定すればよく、1～300時間が好ましく、5～120時間がより好ましい。

【0043】

遷移金属含有化合物の比表面積は、3～60m²/gが好ましく、5～50m²/gがより好ましい。遷移金属含有化合物の比表面積が前記範囲内であれば、正極活物質の比表面積を好ましい範囲に制御しやすい。なお、遷移金属含有化合物の比表面積は、遷移金属含有化合物を120 で15時間乾燥した後に測定した値である。

30

【0044】

遷移金属含有化合物のD₅₀は、3～15.5μmが好ましく、3～12.5μmがより好ましく、3～10.5μmがさらに好ましい。遷移金属含有化合物のD₅₀が前記範囲内であれば、正極活物質のD₅₀を好ましい範囲に制御しやすい。

【0045】

工程(b)：

遷移金属含有化合物とリチウム化合物とを混合し、得られた混合物を焼成することによって、リチウム含有複合酸化物が形成される。

40

リチウム化合物としては、炭酸リチウム、水酸化リチウムおよび硝酸リチウムからなる群から選ばれる1種が好ましい。製造工程での取扱いの容易性の点から、炭酸リチウムがより好ましい。

遷移金属含有化合物とリチウム化合物とを混合する方法としては、たとえば、ロックンギミキサ、ナウタミキサ、スパイラルミキサ、カッターミル、Vミキサ等を使用する方法等が挙げられる。

【0046】

遷移金属含有化合物に含まれるNi、CoおよびMnの合計モル量(X)に対するリチ

50

ウム化合物に含まれるLiのモル量の比(Li/X)は、式Iで表されるリチウム含有複合酸化物において理論組成比に対して2~16%高くなる比である。前記Li/Xは、理論組成比に対して2~14%高くなる比が好ましく、理論組成比に対して2~12%高くなる比がより好ましい。Li/Xが理論組成比よりも高いと、式Iにおけるaが大きくなり、 γ となる。そのため、リチウムイオン二次電池の放電容量をさらに高くできる。また、X線回折パターンにおける空間群R-3mの結晶構造に帰属する(003)面のピークから求めた結晶子径分布の対数標準偏差を0.198以下にしやすい、すなわちリチウムイオン二次電池のサイクル特性を良好にしやすい。ただし、Li/Xが理論組成比に対して高くなりすぎると、過剰なLiのために遊離アルカリが多くなるおそれがある。遊離アルカリが多い正極活物質を使用すると、正極集電体へ塗工する際の塗工性が悪くなり、生産性が低下する。

10

【0047】

焼成装置としては、電気炉、連続焼成炉、ロータリーキルン等が挙げられる。

焼成時に遷移金属含有化合物が酸化されることから、焼成は大気下で行うことが好ましく、空気を供給しながら行うことが特に好ましい。

空気の供給速度は、炉の内容積1Lあたり、10~200mL/分が好ましく、40~150mL/分がより好ましい。

焼成時に空気を供給することによって、遷移金属含有化合物に含まれる金属元素が十分に酸化される。その結果、結晶性が高く、かつ空間群C2/mの結晶構造および空間群R-3mの結晶構造を有する本複合酸化物が得られる。

20

【0048】

焼成温度は、980~1100 であり、980~1075 が好ましく、980~1050 がより好ましい。Li/Xが理論組成比よりも高く、かつ焼成温度が前記範囲の下限以上で製造されたリチウム含有複合酸化物を正極活物質として使用すると、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が良好になる。また、上記条件で製造すると、X線回折パターンにおける空間群R-3mの結晶構造に帰属する(003)面のピークから求めた結晶子径分布の対数標準偏差が0.198以下であるリチウム含有複合酸化物が得られる。焼成温度が前記範囲の上限値以下であれば、焼成過程においてLiの揮発を抑制でき、Liについて仕込み比どおりのリチウム含有複合酸化物が得られる。

焼成時間は、4~40時間が好ましく、4~20時間がより好ましい。

30

【0049】

焼成は、1段焼成であってもよく、仮焼成を行った後に本焼成を行う2段焼成であってもよい。Liが本複合酸化物中に均一に拡散しやすい点から、2段焼成が好ましい。2段焼成を行う場合、本焼成の温度を上記した焼成温度の範囲で行う。そして、仮焼成の温度は、400~700 が好ましく、500~650 がより好ましい。

【0050】

(作用機序)

以上説明した本製造方法にあつては、NiおよびMnを必須として含み、Coを任意として含む遷移金属含有化合物と、リチウム化合物とを、Ni、CoおよびMnの合計モル量(X)に対するLiのモル量の比(Li/X)が理論組成比に対して2~16%高くなる比で混合し、得られた混合物を980~1100 で焼成している。本製造方法で得られたリチウム含有複合酸化物は、リチウムイオン二次電池の放電容量およびサイクル特性を良好にできる。

40

【0051】

<正極活物質>

本発明の正極活物質(以下、本正極活物質と記す。)は、本複合酸化物および本製造法方法で得られたリチウム含有複合酸化物そのものであつてもよく、本複合酸化物および本製造法方法で得られたリチウム含有複合酸化物に表面処理を施したものであつてもよい。

【0052】

表面処理は、本複合酸化物および本製造法方法で得られたリチウム含有複合酸化物を構

50

成する物質とは異なる組成の物質（表面付着物質）を、本複合酸化物および本製造法方法で得られたリチウム含有複合酸化物の表面に付着させる処理である。表面付着物質としては、たとえば、酸化物（酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ホウ素、酸化アンチモン、酸化ビスマス等）、硫酸塩（硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム等）、炭酸塩（炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等）等が挙げられる。

【0053】

表面付着物質の質量は、本複合酸化物および本製造法方法で得られたリチウム含有複合酸化物の質量に対して0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が特に好ましい。表面付着物質の質量は、本複合酸化物および本製造法方法で得られたリチウム含有複合酸化物の質量に対して10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が特に好ましい。本複合酸化物および本製造法方法で得られたリチウム含有複合酸化物の表面に表面付着物質が存在することで、本複合酸化物および本製造法方法で得られたリチウム含有複合酸化物の表面での非水電解液の酸化反応を抑制でき、電池寿命を向上できる。

10

【0054】

本複合酸化物および本製造法方法で得られたリチウム含有複合酸化物を表面処理する場合、表面処理は、たとえば、所定量の表面付着物質を含む液（コート液）を本複合酸化物および本製造法方法で得られたリチウム含有複合酸化物に噴霧し、コート液の溶媒を焼成により除去する、または、コート液中に本複合酸化物および本製造法方法で得られたリチウム含有複合酸化物を浸漬し、ろ過による固液分離、焼成による溶媒除去を行う、ことにより実施できる。

20

【0055】

本正極活物質は、複数の一次粒子が凝集した二次粒子であることが好ましい。

本正極活物質の二次粒子の D_{50} は、3~15 μm が好ましく、4~12 μm がより好ましく、5~10 μm がさらに好ましい。 D_{50} が前記範囲内であれば、リチウムイオン電池の放電容量を高くしやすい。

【0056】

本正極活物質の比表面積は、0.5~4 m^2/g が好ましく、0.7~3.5 m^2/g がより好ましく、1~3 m^2/g がさらに好ましい。比表面積が前記範囲の下限値以上であれば、リチウムイオン二次電池の放電容量を高くしやすい。比表面積が前記範囲の上限値以下であれば、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を良好にしやすい。

30

【0057】

（作用機序）

以上説明した本正極活物質にあっては、いわゆるリチウムリッチ系正極活物質を含むため、放電容量に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。また、X線回折パターンにおける空間群 $R-3m$ の結晶構造に帰属する(003)面のピークから求めた結晶子径分布の対数標準偏差が0.198以下である、すなわち結晶子径分布が狭い本複合酸化物を含むため、リチウムイオン二次電池の充放電の反応において、不均一な反応が減少する。そのため、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

40

【0058】

<リチウムイオン二次電池用正極>

本発明のリチウムイオン二次電池用正極（以下、本正極と記す。）は、本正極活物質を含むものである。具体的には、本正極活物質、導電材およびバインダを含む正極活物質層が、正極集電体上に形成されたものである。

【0059】

導電材としては、カーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラック等）、黒鉛、気相成長カーボン繊維、カーボンナノチューブ等が挙げられる。

バインダとしては、フッ素系樹脂（ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等）、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、不飽和結合を有する重合

50

体または共重合体（スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等）、アクリル酸系重合体または共重合体（アクリル酸共重合体、メタクリル酸共重合体等）等が挙げられる。

正極集電体としては、アルミニウム箔、ステンレススチール箔等が挙げられる。

【0060】

本正極は、たとえば、下記の方法によって製造できる。

本正極活物質、導電材およびバインダを、媒体に溶解または分散させてスラリーを得る。得られたスラリーを正極集電体に塗工し、乾燥等により、媒体を除去することによって、正極活物質層を形成する。必要に応じて、正極活物質層を形成した後に、ロールプレス等で圧延してもよい。これにより、本正極を得る。

10

または本正極活物質、導電材およびバインダを、媒体と混練することによって、混練物を得る。得られた混練物を正極集電体に圧延することにより本正極を得る。

【0061】

（作用機序）

以上説明した本正極にあっては、本正極活物質を含むため、放電容量およびサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0062】

<リチウムイオン二次電池>

本発明のリチウムイオン二次電池（以下、本電池と記す。）は、本正極を有するものである。具体的には、本正極、負極、および非水電解質を含むものである。

20

【0063】

（負極）

負極は、負極活物質を含むものである。具体的には、負極活物質、必要に応じて導電材およびバインダを含む負極活物質層が、負極集電体上に形成されたものである。

【0064】

負極活物質は、比較的低い電位でリチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料であればよい。負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金、リチウム化合物、炭素材料、周期表14族の金属を主体とする酸化物、周期表15族の金属を主体とする酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。

30

【0065】

負極活物質の炭素材料としては、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭、カーボンブラック類等が挙げられる。

【0066】

負極活物質に使用する周期表14族の金属としては、Si、Snが挙げられ、Siが好ましい。

他の負極活物質としては、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化スズ等の酸化物、その他の窒化物等が挙げられる。

40

【0067】

負極の導電材、バインダとしては、正極と同様のものを用いることができる。

負極集電体としては、ニッケル箔、銅箔等の金属箔が挙げられる。

【0068】

負極は、たとえば、下記の方法によって製造できる。

負極活物質、導電材およびバインダを、媒体に溶解または分散させてスラリーを得る。得られたスラリーを負極集電体に塗布、乾燥、プレスすること等によって媒体を除去し、負極を得る。

【0069】

（非水電解質）

50

非水電解質としては、有機溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液；無機固体電解質；電解質塩を混合または溶解させた固体状またはゲル状の高分子電解質等が挙げられる。

【0070】

有機溶媒としては、非水電解液用の有機溶媒として公知のものが挙げられる。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等が挙げられる。電圧安定性の点からは、環状カーボネート類（プロピレンカーボネート等）、鎖状カーボネート類（ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等）が好ましい。有機溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

10

【0071】

無機固体電解質は、リチウムイオン伝導性を有する材料であればよい。

無機固体電解質としては、窒化リチウム、ヨウ化リチウム等が挙げられる。

【0072】

固体状高分子電解質に用いられる高分子としては、エーテル系高分子化合物（ポリエチレンオキサイド、その架橋体等）、ポリメタクリレートエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物等が挙げられる。該高分子化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0073】

ゲル状高分子電解質に用いられる高分子としては、フッ素系高分子化合物（ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等）、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル共重合体、エーテル系高分子化合物（ポリエチレンオキサイド、その架橋体等）等が挙げられる。共重合体に共重合させるモノマとしては、ポリプロピレンオキサイド、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等が挙げられる。

20

該高分子化合物としては、酸化還元反応に対する安定性の点から、フッ素系高分子化合物が好ましい。

【0074】

電解質塩は、リチウムイオン二次電池に用いられるものであればよい。電解質塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等が挙げられる。

30

【0075】

正極と負極の間には、短絡を防止するためにセパレータを介在させてもよい。セパレータとしては、多孔膜が挙げられる。非水電解液は該多孔膜に含浸させて用いる。また、多孔膜に非水電解液を含浸させてゲル化させたものをゲル状電解質として用いてもよい。

【0076】

電池外装体の材料としては、ニッケルメッキを施した鉄、ステンレス、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、樹脂材料、フィルム材料等が挙げられる。

【0077】

リチウムイオン二次電池の形状としては、コイン型、シート状（フィルム状）、折り畳み状、巻回型有底円筒型、ボタン型等が挙げられ、用途に応じて適宜選択することができる。

40

【0078】

（作用機序）

以上説明した本電池にあつては、本正極を有するため、放電容量およびサイクル特性に優れる。

【実施例】

【0079】

以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

例1～10は実施例であり、例11～13は比較例である。例1～2、4～10は参考

50

例とする。

【 0 0 8 0 】

(粒子径)

水酸化物または正極活物質を水中に超音波処理によって十分に分散させ、レーザー回折 / 散乱式粒子径分布測定装置 (日機装社製、MT - 3300EX) により測定を行い、頻度分布および累積体積分布曲線を得ることで体積基準の粒度分布を得た。得られた累積体積分布曲線から D_{50} を求めた。

【 0 0 8 1 】

(比表面積)

水酸化物または正極活物質の比表面積は、比表面積測定装置 (マウンテック社製、H M model - 1208) を用い、窒素吸着 BET 法により算出した。脱気は、200、20分の条件で行った。

10

【 0 0 8 2 】

(組成分析)

リチウム含有複合酸化物の組成分析は、プラズマ発光分析装置 (S I I ナノテクノロジー社製、SPS3100H) により行った。組成分析から求めた Li、Ni、Co、Mn のモル量の比から、 $a \text{Li} (\text{Li}_{1/3} \text{Mn}_{2/3}) \text{O}_2 \cdot (1 - a) \text{LiNiCoMnO}_2$ における a、 \quad 、 \quad を算出した。

【 0 0 8 3 】

(X 線回折)

リチウム含有複合酸化物の X 線回折は、X 線回折装置 (リガク社製、装置名 : S m a r t L a b) を用いて測定した。測定条件を表 1 に示す。測定は 25 で行った。測定前にリチウム含有複合酸化物の 1 g と X 線回折用標準試料 640d の 30 mg とをメノウ乳鉢で混合し、これを測定試料とした。

20

得られた X 線回折パターンについてリガク社製の統合粉末 X 線解析ソフトウェア PDX L 2 を用いてピーク検索を行った。各ピークから、 D_{003} 、 D_{110} および I_{020} / I_{003} を求めた。

【 0 0 8 4 】

【表 1】

装置条件	測定装置	リガク社製 SmartLab	10
	ターゲット	Cu	
	検出器	リガク社製 D/teX Ultra HE	
	検出器ベースライン	44div	
	検出器ウィンドウ	8div	
	ゴニオ長	300mm	
	Soller/PSC	5.0(deg)	
	IS長手	10(mm)	
	PSA	Open	
	Soller	5.0(deg)	
	単色化法	K β フィルタ法	
試料条件	試料ホルダ	Φ 24mm、深さ0.5mm	20
	測定中の試料回転	あり(30rpm)	
測定条件	測定方法	汎用測定(集中法)	30
	スキャン軸	2 θ / θ	
	モード	連続	
	範囲指定	絶対	
	開始(deg.)	15(deg)	
	終了(deg.)	75(deg)	
	ステップ(deg.)	0.0052(deg)	
	スピード計測時間	1(deg/min)	
	IS(deg.)	1/3(deg)	
	RS1(mm)	8(mm)	
	RS2(mm)	13(mm)	
	アッテネータ	Open	
	管電圧(kV)	45(kV)	
	管電流(mA)	200(mA)	
データ処理条件	解析ソフト	リガク社製 PDXL2	40
	平滑化	B-Splineによる平滑化、 χ 閾値 1.50	
	バックグラウンド除去	フィッティング方式	
	K α 2除去	強度比 0.4970	
	ピークサーチ	2次微分法、 σ カット値 3.00	
	プロファイルフィッティング	測定データに対してフィッティング	
	ピーク形状	分散型擬 Voigt関数	

【0085】

また、リチウム含有複合酸化物のX線回折パターンのうち、図1に示すような空間群 R-3m の結晶構造に帰属する(003)面のピークのプロファイル(2 θ = 17.002 ~ 20.2 deg) について、リガク社製の結晶子サイズ分布解析ソフトウェア CSDA (Ver. 1.3) を用い、下記設定にて解析して、図2に示すような結晶子径分布を得た。

{ Instrument Parameters }

Goniometer Radius : 300、

Axial Divergence : 5、

Equatorial Divergence : 0.3333333。

{ Sample Parameters }

Sample Width : 20、

Sample Thickness : 0.5、
Linear Abs. Coef. : 20。

結晶子径分布（個数分布）からリガク社製の結晶子サイズ分布解析ソフトウェアCSD A (Ver. 1.3) によって結晶子径分布の対数標準偏差を求めた。

【0086】

（正極体シートの製造）

各例で得られた正極活物質、導電材である導電性カーボンブラック、およびバインダであるポリフッ化ビニリデンを、質量比で88 : 6 : 6となるように秤量し、これらをN-メチルピロリドンに加えて、スラリーを調製した。

該スラリーを、正極集電体である厚さ20 μmのアルミニウム箔の片面にドクターブレードにより塗工した。ドクターブレードのギャップは圧延後のシート厚さが20 μmとなるように調整した。これを120℃で乾燥した後、ロールプレス圧延を2回行い、正極材シートを作製した。

10

【0087】

（リチウム二次電池の製造）

正極材シートを24 × 40 mmの長方形に打ち抜いたものを正極とした。

負極材には人造黒鉛を用い、負極シートを44 × 28 mmの長方形に打ち抜いたものを負極とした。

セパレータとしては、厚さ25 μmの多孔質ポリプロピレンを用いた。

電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの容積比3 : 7の混合溶液に、濃度が1 mol / dm³となるようにLiPF₆を溶解させた液を用いた。

20

正極、負極、セパレータおよび電解液を用い、ラミネート型のリチウム二次電池をドライ雰囲気グローブボックス内で組み立てた。

【0088】

（活性化処理）

各例の正極活物質を用いたリチウム二次電池について、正極活物質1 gにつき26 mAの負荷電流で4.75 Vまで定電流充電した後、正極活物質1 gにつき26 mAの負荷電流で2 Vまで低電流放電し、活性化処理とした。

【0089】

（サイクル試験）

活性化処理されたリチウム二次電池について、正極活物質1 gにつき200 mAの負荷電流で4.45 Vまで90分の定電流 + 定電圧充電した。その後、正極活物質1 gにつき200 mAの負荷電流で2.0 Vまで定電流放電した。初回の放電容量を初期放電容量とした。該充放電サイクルを合計で100回繰り返した。2サイクル目の放電容量と100サイクル目の放電容量とから、下式によりサイクル維持率(%)を求めた。

30

サイクル維持率 = 100サイクル目の放電容量 / 2サイクル目の放電容量 × 100

【0090】

（例1）

硫酸ニッケル(II)六水和物および硫酸マンガン(II)五水和物を、NiおよびMnのモル量の比が表2に示す比になるように、かつ硫酸塩の合計量が1.5 mol / kgとなるように蒸留水に溶解して、硫酸塩水溶液を得た。

40

pH調整液として、水酸化ナトリウムを、濃度が1.5 mol / kgとなるように蒸留水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を得た。

錯化剤として、硫酸アンモニウムを、濃度が1.5 mol / kgとなるように蒸留水に溶解して硫酸アンモニウム水溶液を得た。

【0091】

工程(a) :

2 Lのバッフル付きガラス製反応槽に蒸留水を入れてマントルヒータで50℃に加熱した。反応槽内の液をパドル型の攪拌翼で攪拌しながら、硫酸塩水溶液を5.0 g / 分、硫酸アンモニウム水溶液を0.5 g / 分の速度で12時間添加し、かつ混合液のpHを10

50

．5に保つようにpH調整液を添加して、NiおよびMnを含む水酸化物を析出させた。原料溶液を添加している間、反応槽内に窒素ガスを流量1.0L/分で流した。また、反応槽内の液量が2Lを超えないようにろ布を用いて連続的に水酸化物を含まない液の抜き出しを行った。得られた水酸化物から不純物イオンを取り除くため、加圧ろ過と蒸留水への分散を繰り返し、洗浄を行った。ろ液の電気伝導度が20mS/mとなった時点で洗浄を終了し、水酸化物を120℃で15時間乾燥させた。

【0092】

工程(b)：

水酸化物と炭酸リチウムとを、LiとX(ただし、XはNiおよびMnである。)とのモル量の比(Li/X)が表3に示す比となるように混合し、混合物を得た。

電気炉内にて、空気を供給しながら、空气中、600℃で混合物を3時間かけて仮焼成して、仮焼成物を得た。

電気炉内にて、空気を供給しながら、空气中、990℃で仮焼成物を16時間かけて本焼成して、リチウム含有複合酸化物を得た。該リチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いた。

結果を表2、表3および表4に示す。リチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを図3に示す。結晶子径分布の対数標準偏差とサイクル維持率との関係を図4に示す。

【0093】

(例2)

例1のリチウム含有複合酸化物の10gに、塩基性乳酸アルミニウム水溶液(多木化学社製、タキセラムKML16、Al含有量：Al₂O₃換算で8.5質量%)の1.07gを噴霧し、リチウム含有複合酸化物とAl水溶液とを混合させながら接触させた。得られた混合物を90℃で3時間乾燥した後、酸素含有雰囲気下、450℃で5時間加熱し、リチウム含有複合酸化物の表面にAl化合物が付着した正極活物質を得た。

結果を表2、表3および表4に示す。結晶子径分布の対数標準偏差とサイクル維持率との関係を図4に示す。

【0094】

(例3~8、11、12)

表2および表3に示す条件とした以外は、例1と同様にして例3~8、11、12のリチウム含有複合酸化物を得た。該リチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いた。結果を表2、表3および表4に示す。例11のリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを図3に示す。例3~8、11、12における結晶子径分布の対数標準偏差とサイクル維持率との関係を図4に示す。

【0095】

(例9、10、13)

水酸化物として市販の水酸化物を用い、表3に示す条件とした以外は、例1と同様にして例9、10、13のリチウム含有複合酸化物を得た。該リチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いた。結果を表2、表3および表4に示す。例9のリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを図3に示す。例9、10、13における結晶子径分布の対数標準偏差とサイクル維持率との関係を図4に示す。

【0096】

10

20

30

40

【表 2】

例	工程 (a)										水酸化物	
	仕込み [mol%]			Mn	NH ₄ /X	初期 pH	制御 pH	反応時間 [hr]	反応温度 [°C]	D ₅₀ [μm]	比表面積 [m ² /g]	
	Ni	Co										
1	25.0	0.0	0.0	75.0	0.1	10.5	10.5	12	50	6.5	42.0	
2	25.0	0.0	0.0	75.0	0.1	10.5	10.5	12	50	6.5	42.0	
3	25.0	0.0	0.0	75.0	0.1	10.5	10.5	12	50	6.5	42.0	
4	25.0	0.0	0.0	75.0	0.1	11	11	28	50	5.3	24.3	
5	13.6	0.0	0.0	86.4	0.1	7	11	14	50	7.3	46.7	
6	34.6	0.0	0.0	65.4	0.1	7	11	14	50	3.9	28.0	
7	30.0	0.0	0.0	70.0	0.1	10.5	10.5	28	50	5.5	25.9	
8	32.3	4.6	0.0	63.1	0.1	11	11	14	50	4.7	37.7	
9	25.0	0.0	0.0	75.0	—	—	—	—	—	5.2	44.7	
10	25.0	0.0	0.0	75.0	—	—	—	—	—	5.2	44.7	
11	25.0	0.0	0.0	75.0	0.1	10.5	10.5	13	50	7.0	39.5	
12	25.0	0.0	0.0	75.0	0.1	10.5	10.5	13	50	7.0	39.5	
13	25.0	0.0	0.0	75.0	—	—	—	—	—	5.2	44.7	

【 0 0 9 7 】

10

20

30

40

【表 3】

例	工程 (b)						リチウム含有複合酸化物									
	Li/X		仮焼成		本焼成		分析組成			aLi(Li _{1-a} Mn _{2/3})O ₂ ·(1-a)LiNi _a Co _β Mn _γ O ₂						
	理論組成比	混合物	増分 [%]	温度 [°C]	時間 [hr]	温度 [°C]	時間 [hr]	Li/X	Ni/X	Co/X	Mn/X	a	α	β	γ	α-γ
1	1.50	1.580	5.3	600	3	990	16	1.539	0.251	0.000	0.749	0.637	0.544	0.000	0.456	0.088
2	1.50	1.580	5.3	600	3	990	16	1.539	0.251	0.000	0.749	0.637	0.544	0.000	0.456	0.088
3	1.50	1.540	2.7	600	3	1035	16	1.526	0.250	0.000	0.750	0.625	0.527	0.000	0.473	0.054
4	1.50	1.580	5.3	600	3	990	16	1.564	0.250	0.000	0.750	0.660	0.575	0.000	0.425	0.150
5	1.73	1.770	2.5	600	3	990	16	1.430	0.347	0.000	0.653	0.530	0.608	0.000	0.392	0.215
6	1.31	1.420	8.6	600	3	990	16	1.485	0.299	0.000	0.701	0.585	0.580	0.000	0.420	0.160
7	1.40	1.490	6.4	600	3	990	16	1.402	0.323	0.046	0.631	0.502	0.540	0.077	0.383	0.157
8	1.31	1.410	7.8	600	3	990	16	1.553	0.253	0.000	0.747	0.650	0.567	0.000	0.433	0.134
9	1.50	1.580	5.3	600	3	990	16	1.592	0.253	0.000	0.747	0.685	0.620	0.000	0.380	0.239
10	1.50	1.620	8.0	600	3	990	16	1.529	0.252	0.000	0.748	0.628	0.536	0.000	0.464	0.072
11	1.50	1.580	5.3	600	3	965	16	1.572	0.250	0.000	0.750	0.667	0.584	0.000	0.416	0.168
12	1.50	1.540	2.7	600	3	920	16	1.540	0.250	0.000	0.750	0.637	0.544	0.000	0.456	0.087
13	1.50	1.580	5.3	600	3	960	16	1.570	0.253	0.000	0.747	0.665	0.588	0.000	0.412	0.176

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

【表 4】

例	リチウム含有複合酸化物			正極活物質			リチウム二次電池	
	D ₀₀₃ [nm]	D ₁₁₀ [nm]	I ₀₂₀ /I ₀₀₃	対数標準 偏差	D ₅₀ [μm]	比表面積 [m ² /g]	放電容量 [mAh/g]	サイクル 維持率[%]
1	102.4	54.1	0.040	0.082	6.1	1.76	193.5	90.2
2	102.4	54.1	0.040	0.082	6.2	1.85	192.5	95.4
3	114.8	67.8	0.052	0.134	7.2	1.34	182.5	90.3
4	89.4	50.7	0.036	0.128	6.6	1.39	194.3	90.2
5	90.0	57.8	0.075	0.195	6.9	1.50	190.1	92.5
6	92.6	45.6	0.024	0.115	6.2	1.23	188.1	94.5
7	89.9	43.1	0.031	0.126	5.9	1.15	194.6	86.1
8	95.9	46.4	0.019	0.142	5.7	1.61	190.3	87.3
9	78.5	44.5	0.039	0.173	6.3	1.54	181.3	88.5
10	81.8	42.6	0.045	0.100	8.1	1.15	193.5	85.1
11	77.4	40.0	0.035	0.200	6.6	2.30	178.0	76.8
12	66.8	36.3	0.037	0.264	6.7	3.07	194.4	71.0
13	68.4	35.0	0.037	0.253	5.9	1.81	193.7	74.4

【0099】

X線回折パターンにおける空間群 R - 3 m の結晶構造に帰属する (003) 面のピークから求めた結晶子径分布の対数標準偏差が 0.198 以下である例 1 ~ 10 のリチウム含有複合酸化物を用いたリチウム二次電池は、サイクル特性に優れていた。

X線回折パターンにおける空間群 R - 3 m の結晶構造に帰属する (003) 面のピークから求めた結晶子径分布の対数標準偏差が 0.198 を超える例 11 ~ 13 のリチウム含有複合酸化物を用いたリチウム二次電池は、サイクル特性に劣っていた。

【産業上の利用可能性】

【0100】

10

20

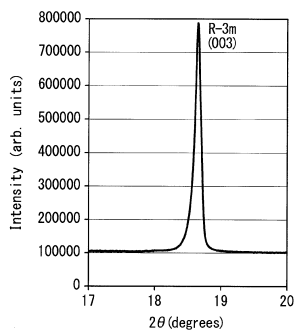
30

40

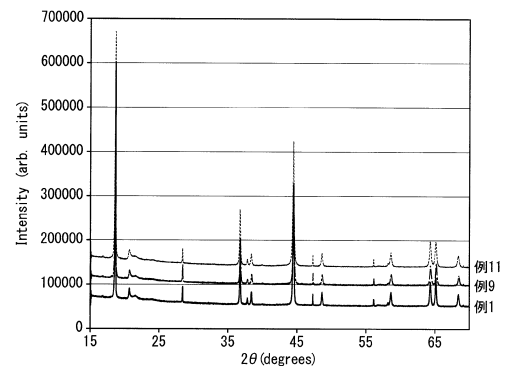
50

本発明のリチウム含有複合酸化物によれば、放電容量およびサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

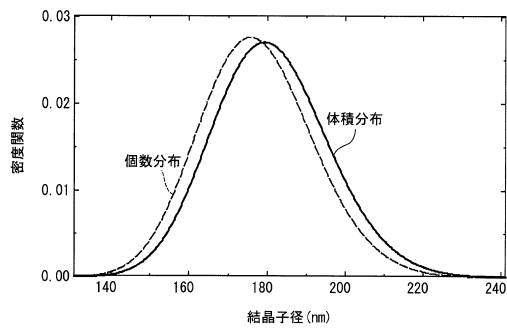
【図1】



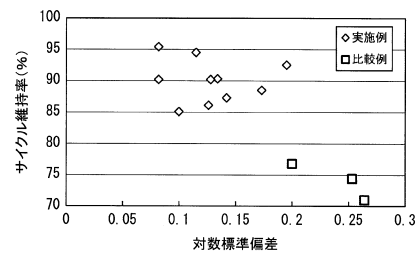
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

審査官 高橋真由

- (56)参考文献 特開2015-018678(JP,A)
国際公開第2013/183711(WO,A1)
国際公開第2014/192758(WO,A1)
国際公開第2012/111614(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C01G 53/00
H01M 4/505
H01M 4/525