

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5153060号
(P5153060)

(45) 発行日 平成25年2月27日(2013.2.27)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/525 (2010.01)

H O 1 M 4/52 1 O 2

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36 C

H O 1 M 10/0567 (2010.01)

H O 1 M 10/00 1 1 2

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/00 1 O 2

請求項の数 5 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2005-176514 (P2005-176514)
(22) 出願日 平成17年6月16日(2005.6.16)
(65) 公開番号 特開2006-351378 (P2006-351378A)
(43) 公開日 平成18年12月28日(2006.12.28)
審査請求日 平成20年3月6日(2008.3.6)

(73) 特許権者 000005821
パナソニック株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(74) 代理人 100072431
弁理士 石井 和郎
(74) 代理人 100117972
弁理士 河崎 真一
(72) 発明者 名倉 健祐
大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

審査官 青木 千歌子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムを充放電可能な正極、リチウムを充放電可能な負極、および非水電解液を有し、

前記正極は、活物質粒子を含み、

前記活物質粒子は、リチウム複合酸化物を含み、

前記リチウム複合酸化物は、 $Li_vNi_{1-w-x-y-z}Co_wCa_xMg_yM_zO_2$ (ただし、 $0.85 \leq v \leq 1.25$ 、 $0.1 < w \leq 0.75$ 、 $0 < x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq w+x+y+z \leq 0.35$ 、元素Mは、Co、CaおよびMg以外のアルカリ土類元素、遷移元素、希土類元素、IIIb族元素およびIVb族元素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素)で表され、

前記活物質粒子は、Ca、Mg、Mn、Al、B、W、Nb、Ta、In、Mo、Sn、Ti、ZrおよびYよりなる群から選択される少なくとも1種の元素Mcを前記リチウム複合酸化物の表面に担持させて焼成することにより形成された表層部を含み、

前記表層部において、前記元素Mcの一部は、前記リチウム複合酸化物とは異なる結晶構造を有する酸化物を構成しており、残りは前記リチウム複合酸化物に固溶しており、

前記活物質粒子の内部における元素Mcの濃度よりも、前記活物質粒子の表層部における元素Mcの濃度の方が高い、リチウムイオン二次電池。

【請求項2】

前記活物質粒子の平均粒径が、10 μm以上である、請求項1記載のリチウムイオン二

10

20

次電池。

【請求項3】

$0 < z$ の場合、前記リチウム複合酸化物が、 Li_zNiO_2 の結晶構造において、Ni サイトを、Co、Ca、Mg および元素Mにより置換した固溶体である、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

前記リチウム複合酸化物とは異なる結晶構造を有する元素Mcの量が、前記リチウム複合酸化物に対して、2mol%以下である、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】

前記非水電解液が、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フォスファゼンおよびフルオロベンゼンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、寿命特性に優れたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解液二次電池を代表するリチウムイオン二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度であるという特徴を有することから、移動体通信機器や携帯電子機器の主電源としての需要が拡大している。現在、市販されているリチウムイオン二次電池の大半は、正極活物質としてコバルトを主成分とするリチウム複合酸化物（例えば Li_xCoO_2 （ x は電池の充放電によって変化する））が用いられている。しかし、コバルトを主成分とするリチウム複合酸化物は、原料に用いるコバルト化合物の価格が高いため、コスト削減が難しい。

20

【0003】

そこで、低コスト化を図る観点から、リチウムコバルト酸化物の代替品となる種々の正極活物質の研究開発がなされている。それらの中でも、ニッケルを主成分とするリチウム複合酸化物（例えば Li_xNiO_2 （ x は電池の充放電によって変化する））の研究が精力的に行われ、一部は既に商品化されている。

30

【0004】

低コスト化だけでなく、リチウムイオン二次電池の信頼性を高めることも重要である。 Li_xCoO_2 や Li_xNiO_2 などのリチウム複合酸化物は、充電時に、反応性の高い高価数状態の Co^{4+} や Ni^{4+} を含む。このことに起因して、高温環境下では、リチウム複合酸化物が関与する電解液の分解反応が促進され、電池内でガスが発生し、寿命特性が低下する。充電状態における電解液との反応性は、 Li_xCoO_2 よりも Li_xNiO_2 の方が高いことが知られている。また、 Li_xCoO_2 や Li_xNiO_2 などのリチウム複合酸化物は、CoやNiの酸化数が高い状態では、結晶構造が不安定である。よって、充放電サイクルを繰り返すと、結晶構造が徐々に崩れてしまい、十分なサイクル特性が得られず、寿命特性が低下する。

40

【0005】

そこで、電解液の分解反応を抑制するために、正極活物質の表面に特定の金属酸化物からなる被膜を形成し、リチウム複合酸化物が関与する電解液の分解反応を抑制することが提案されている（特許文献1～5）。また、リチウム複合酸化物に異種元素を固溶させることにより、リチウム複合酸化物の結晶構造を安定化させ、サイクル特性や高温保存特性を向上させることも提案されている（特許文献6～8）。

【0006】

【特許文献1】特許第3543437号公報

【特許文献2】特開平11-317230号公報

【特許文献3】特開平11-16566号公報

50

【特許文献4】特開2001-196063号公報

【特許文献5】特開2003-173775号公報

【特許文献6】特開2004-111076号公報

【特許文献7】特開平11-40154号公報

【特許文献8】特開2002-15740号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述のように、ガス発生を抑制し、サイクル特性や高温保存特性を改善する提案は多くなされているが、これらの技術には、以下のような改善すべき点がある。

10

リチウムイオン二次電池の多くは、各種携帯機器に使用される。各種携帯機器は、常に、電池の充電後、直ちに使用されるわけではない。電池が長期間、充電状態のままで維持され、その後に放電される場合も多い。しかし、電池のサイクル寿命特性は、一般的に、このような実際の使用条件とは異なる条件で評価されているのが実情である。

【0008】

例えば、一般的なサイクル寿命試験は、充電後のレスト（休止）時間の短い条件（たとえば、レスト時間30分）で行われている。このような条件で評価を行う場合であれば、従来から提案されている上記技術により、ある程度までサイクル寿命特性の向上を図ることができる。

【0009】

20

しかし、実際の使用条件を想定して、間欠サイクル（充電後のレスト時間を長く設定した充放電サイクル）を繰り返す場合、例えばレスト時間が720分のサイクル寿命試験を行うと、上記のいずれの技術によっても、十分な寿命特性が得られないという知見が得られている。すなわち、従来のリチウムイオン二次電池には、間欠サイクル特性の改善という課題が残されている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、上記を鑑み、ニッケルを主成分とするリチウム複合酸化物を正極活物質として含むリチウムイオン二次電池において、間欠サイクル特性を高めることを目的とする。

【0011】

30

すなわち、本発明は、リチウムを充放電可能な正極、リチウムを充放電可能な負極、および非水電解液を有し、正極は、活物質粒子を含み、活物質粒子は、リチウム複合酸化物を含み、リチウム複合酸化物は、 $Li_vNi_{1-w-x-y-z}Co_wCa_xMg_yM_zO_2$ （ただし、 $0.85 \leq v \leq 1.25$ 、 $0 < w \leq 0.75$ 、 $0 < x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq w + x + y + z \leq 0.35$ 、元素Mは、Co、CaおよびMg以外のアルカリ土類元素、遷移元素、希土類元素、IIIB族元素およびIVB族元素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素）で表され、

活物質粒子は、Ca、Mg、Mn、Al、B、W、Nb、Ta、In、Mo、Sn、Ti、ZrおよびYよりなる群から選択される少なくとも1種の元素Mcをリチウム複合酸化物の表面に担持させて焼成することにより形成された表層部を含み、

40

表層部において、元素Mcの一部は、リチウム複合酸化物とは異なる結晶構造を有する酸化物を構成しており、残りはリチウム複合酸化物に固溶しており、

活物質粒子の内部における元素Mcの濃度よりも、活物質粒子の表層部における元素Mcの濃度の方が高い、リチウムイオン二次電池に関する。

【0012】

活物質粒子の平均粒径は、 $10 \mu m$ 以上であることが好ましい。

前記リチウム複合酸化物は、 Li_vNiO_2 の結晶構造を有し、かつ、Co、CaおよびMgを必須成分として含み、元素Mを任意成分として含む固溶体である。すなわち、 Li_vNiO_2 の結晶構造のうち、Niサイトの一部は、Co、CaおよびMgにより置換

50

されており、固溶体が元素Mを含む場合には、さらに、元素Mにより置換されている。

【0013】

活物質粒子の表層部において、元素M_cは、リチウム複合酸化物とは異なる結晶構造を有する酸化物を構成していることが好ましい。リチウム複合酸化物とは異なる結晶構造を有する元素M_cの量は、リチウム複合酸化物に対して、2mol%以下であることが好ましい。

【0014】

非水電解液は、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フォスファゼンおよびフルオロベンゼンよりなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

10

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、ニッケルを主成分とするリチウム複合酸化物を正極活物質として含むリチウムイオン二次電池において、間欠サイクル特性を従来よりも高めることができる。

なお、ニッケルを主成分とするリチウム複合酸化物に、少なくともCo、CaおよびMgを固溶させ、さらに、元素M_cを活物質粒子の内部に比べ、表層部に多く分布させることにより、間欠サイクル特性が飛躍的に向上する理由は、現時点では、現象論的にしか把握できていない。

【0016】

しかし、ニッケルを主成分とするリチウム複合酸化物に、Co、CaおよびMgを固溶させただけでは、間欠サイクル特性は、ほとんど向上しない。また、元素M_cを活物質粒子の内部に比べ、表層部に多く分布させただけでも、間欠サイクル特性は、ほとんど向上しない。一方、これらの技術を組み合わせると、間欠サイクル特性が、劇的に向上することが、種々の実験により確認されている。

20

【0017】

また、ニッケルを主成分とするリチウム複合酸化物に、Coのみ、Mgのみ、Caのみ、CoとCaのみ、CoとMgのみ、CaとMgのみ、を固溶させた場合にも、間欠サイクル特性は、ほとんど向上しないことが見出されている。さらに、元素M_c以外の元素を活物質粒子の内部に比べ、表層部に多く分布させたとしても、間欠サイクル特性は、ほとんど向上しないことも見出されている。

30

【0018】

本発明の典型的な形態においては、活物質粒子の表層部が、リチウム複合酸化物とは異なる結晶構造を構成する元素M_dを含んでおり、元素M_dは元素M_cと同じ元素である。様々な要因により、活物質粒子の表層部に多く存在する元素M_c（すなわちリチウム複合酸化物の結晶構造を構成する元素）は、元素M_d（すなわちリチウム複合酸化物とは異なる結晶構造を構成する元素）に変化する場合もあれば、活物質粒子の表層部に存在する元素M_dが、リチウム複合酸化物に拡散して、元素M_cに変化する場合もある。ただし、リチウム複合酸化物に固溶した元素M_cと、リチウム複合酸化物とは異なる結晶構造を構成する元素M_dとは、様々な分析方法により、明確に区別することが可能である。

【0019】

元素M_dが、どのような状態で活物質粒子の表層部に含有されているかを明確に分析することは、現時点では困難である。ただし、元素M_dが、リチウム複合酸化物とは結晶構造の異なる酸化物もしくはリチウム含有酸化物の状態で存在していることは、EPMA（電子線マイクロアナライザ：Electron Probe Micro-Analysis）による元素マッピング、XPS（X線光電子分光分析：X-ray Photoelectron Spectroscopy）による化学結合状態の解析、SIMS（二次イオン質量分析：Secondary Ionization Mass Spectroscopy）による表面組成分析等の分析手法により、確認することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

まず、本発明に係る正極について説明する。正極には、以下のような活物質粒子が含ま

50

れている。

活物質粒子は、ニッケルを主成分とするリチウム複合酸化物を含む。リチウム複合酸化物の形態は特に限定されないが、例えば一次粒子の状態で活物質粒子を構成する場合と、二次粒子の状態で活物質粒子を構成する場合がある。また、複数の活物質粒子が凝集して、二次粒子を形成していてもよい。活物質粒子の平均粒径は、特に限定されないが、例えば1～30 μmが好ましく、10～30 μmが特に好ましい。平均粒径は、例えばマイクロトラック社製の湿式レーザー粒度分布測定装置等により測定することができる。この場合、体積基準における50%値（メディアン値：D₅₀）を、活物質粒子の平均粒径と見なすことができる。

【0021】

リチウム複合酸化物は、一般式： $\text{Li}_v\text{Ni}_{1-w-x-y-z}\text{Co}_w\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （ただし、 $0.85 \leq v \leq 1.25$ 、 $0 < w \leq 0.75$ 、 $0 < x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 < w+x+y+z \leq 0.80$ 、元素Mは、Co、CaおよびMg以外のアルカリ土類元素、遷移元素、希土類元素、IIIB族元素およびIVB族元素よりなる群から選択される少なくとも1種の元素）で表される。

【0022】

$0 < z$ の場合、リチウム複合酸化物は、元素Mとして、少なくとも、Mn、Al、B、W、Nb、Ta、In、Mo、Sn、Ti、ZrおよびYよりなる群から選択される少なくとも1種の元素Meを含む。元素Meは、Mn、Al、B、W、Nb、Ta、In、Mo、Sn、Ti、ZrおよびYのいずれか1種でもよく、2種以上でもよい。なお、元素Meは、実際にリチウム複合酸化物に含まれている元素であり、元素Mとして列挙したMn、Al、B、W、Nb、Ta、In、Mo、Sn、Ti、ZrおよびYは、 $0 < z$ の場合にリチウム複合酸化物の必須成分の候補となる元素である。

【0023】

$0 = z$ の場合、リチウム複合酸化物は、一般式： $\text{Li}_v\text{Ni}_{1-w-x-y-z}\text{Co}_w\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{O}_2$ （ただし、 $0.85 \leq v \leq 1.25$ 、 $0 < w \leq 0.75$ 、 $0 < x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0 < w+x+y \leq 0.80$ ）で表される。この場合、CaおよびMgよりなる群から選択される少なくとも1種の元素Mcが、活物質粒子の内部よりも、表層部に多く分布している。

【0024】

ここで、Li含有量を表すvの範囲は、電池の充放電により増減する。完全放電状態もしくは初期状態（リチウム複合酸化物の合成直後）におけるxの範囲は、 $0.85 \leq v \leq 1.25$ であればよいが、 $0.93 \leq v \leq 1.1$ が好ましい。Coは、必須成分であり、リチウム複合酸化物に不可逆容量低減の効果を与える。CaおよびMgも、必須成分であり、リチウム複合酸化物に熱安定性向上の効果を与える。元素Meは、リチウム複合酸化物に熱安定性向上の効果も与えるが、主に、活物質粒子の表層部に多く分布することで、リチウム複合酸化物に間欠サイクル特性向上の効果を与える。この効果は、CaやMgが活物質粒子の表層部に多く分布する場合にも発現する。

【0025】

Co含有量を表すwの範囲は、 $0 < w \leq 0.75$ であればよいが、十分な不可逆容量低減の効果を得る観点からは、 $0.05 \leq w \leq 0.25$ であることが好ましく、 $0.08 \leq w \leq 0.20$ であることが更に好ましい。 $0.75 < w$ になると、Co量が多くなり過ぎて、低コスト化のメリットがなくなるとともに、Niを主成分とする活物質に特有の高容量を実現することもできなくなる。

【0026】

Ca含有量を表すxの範囲は、 $0 < x \leq 0.1$ であればよいが、リチウム複合酸化物に十分な熱安定性向上の効果を与え、更には、リチウム複合酸化物に間欠サイクル特性向上の効果を与える観点からは、 $0.00002 \leq x \leq 0.1$ であることが好ましく、 $0.0001 \leq x \leq 0.05$ もしくは $0.001 \leq x \leq 0.005$ であることが更に好ましい。 $0.1 < x$ になると、Ca量が多くなり過ぎて、Niを主成分とする活物質に特有の高容

10

20

30

40

50

量を実現することが困難になる。

【0027】

Mg含有量を表す y の範囲は、 $0 < y \leq 0.1$ であればよいが、リチウム複合酸化物に十分な熱安定性向上の効果を与え、更には、リチウム複合酸化物に間欠サイクル特性向上の効果を与える観点からは、 $0.00002 \leq y \leq 0.1$ であることが好ましく、 $0.0001 \leq y \leq 0.05$ もしくは $0.001 \leq x \leq 0.005$ であることが更に好ましい。 $0.1 < y$ になると、Mg量が多くなり過ぎて、Niを主成分とする活物質に特有の高容量を実現することが困難になる。

【0028】

リチウム複合酸化物は、MgとCaとを同時に必須元素として含む。理由は定かではないが、MgとCaとを共存させることにより、リチウム複合酸化物の結晶の安定性を向上させる効果が高められ、間欠サイクル特性が向上すると推測している。なお、MgおよびCaのイオン半径は、Niのイオン半径に近いため、リチウム複合酸化物のNiと置換されやすいと考えられる。

【0029】

元素Mの含有量を表す z の範囲は、 $0 \leq z \leq 0.5$ であればよいが、リチウム複合酸化物に間欠サイクル特性向上の効果を与える観点からは、 $0.0001 \leq z \leq 0.4$ であることが好ましく、 $0.001 \leq z \leq 0.35$ であることが更に好ましい。 $0.5 < z$ になると、元素Mの量が多くなり過ぎて、Niを主成分とする活物質に特有の高容量を実現することが困難になる。

【0030】

リチウム複合酸化物におけるLiおよびNi以外の金属元素の含有量は、 $0 < w + x + y + z \leq 0.80$ を満たせばよいが、 $0.05 \leq w + x + y + z \leq 0.5$ であることが好ましく、 $0.1 \leq w + x + y + z \leq 0.35$ であることが更に好ましい。 $0.8 < w + x + y + z$ になると、Li以外の金属に占めるNiの割合が、20原子%未満になり、望むべき容量が得られなくなる。

【0031】

上記一般式で表されるリチウム複合酸化物は、所定の金属元素比を有する原料を酸化雰囲気中で焼成することにより、合成することができる。原料には、リチウム、ニッケル、コバルト、カルシウム、マグネシウム、任意成分である元素Mが含まれる。原料は、各金属元素の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機錯塩などを含む。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0032】

リチウム複合酸化物の合成を容易にする観点からは、原料が複数の金属元素を含有する固溶体を含むことが好ましい。複数の金属元素を含む固溶体は、酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機錯塩などの何れにおいても形成可能である。例えばNiとCoを含む固溶体、Niと元素Mを含む固溶体、Coと元素Mを含む固溶体、NiとCoと元素Mを含む固溶体などを用いることができる。

【0033】

原料の焼成温度と酸化雰囲気の酸素分圧は、原料の組成、量、合成装置などに依存するが、当業者であれば適宜適切な条件を選択可能である。

【0034】

本発明は、活物質粒子の表層部が、リチウム複合酸化物とは異なる結晶構造を構成する元素Mdを有し、元素Mdが元素Mcと同じ元素である形態を含む。元素Mdは、活物質粒子の表層部に多く分布する元素Mcと同種であるが、元素Mdは、リチウム複合酸化物に固溶しているわけではない。元素Mdは、活物質粒子の表層部において、主に、リチウム複合酸化物とは異なる結晶構造を有する酸化物を構成している。一方、リチウム複合酸化物に含まれる元素Mcは、 Li_vNiO_2 の結晶構造に組み込まれており、固溶体を形成している。

なお、元素Mdは、酸化物もしくはリチウム含有酸化物の状態、リチウム複合酸化物

10

20

30

40

50

の表面に析出し、もしくは付着しているか、担持されていることが好ましい。リチウム複合酸化物に固溶した元素M cと、リチウム複合酸化物とは異なる結晶構造を構成する元素M dとは、E P M A、X P S、S I M Sを始めとする様々な分析手法により、区別することが可能である。

【0035】

活物質粒子の表層部には、リチウム複合酸化物の結晶構造を構成する元素M cと、リチウム複合酸化物とは異なる結晶構造を構成する元素M dとが共存している。このような状態は、例えば、リチウム複合酸化物を合成した後、リチウム含有複合酸化物に、C a、M g、M n、A l、B、W、N b、T a、I n、M o、S n、T i、Z rおよびYよりなる群から選択される少なくとも1種の元素の原料を添加して、更に焼成することにより得ることができる。後の工程で添加した元素の一部は、リチウム複合酸化物とは異なる結晶構造を構成する元素M dに変換されるが、残りの元素は、リチウム複合酸化物中に固溶する元素M cに変換される。このような方法によれば、元素M cの濃度は、必然的に、活物質粒子の内部に比べ、表層部で高くなる。なお、後の工程で添加した元素のすべてが、リチウム複合酸化物中に固溶する元素M cに変換されてもよい。

10

【0036】

後の工程で添加する元素の原料には、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、塩化物、水酸化物、酸化物、アルコキシドなどが好ましく用いられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、電池特性上、硫酸塩、硝酸塩、塩化物もしくはアルコキシドを用いることが特に好ましい。

20

【0037】

活物質粒子に含まれる元素M dの量は、リチウム複合酸化物に対して、2 m o l %以下が好ましく、0.1 m o l %以上、1.5 m o l %以下が更に好ましい。元素M dの量が2.0 m o l %を超えると、活物質粒子の表面の多くが反応に寄与しない酸化物で覆われてしまう場合がある。よって、良好な電池反応を維持する観点から、元素M dの量は、リチウム複合酸化物に対して、2 m o l %以下が好ましい。

【0038】

次に、正極の製造法の一例（ $0 < z$ の場合）について説明する。

(i) 第1ステップ

まず、一般式 $L i_v N i_{1-w-x-y-z} C o_w C a_x M g_y M_z O_2$ （ただし、 $0.85 \leq v \leq 1.25$ 、 $0 < w \leq 0.75$ 、 $0 < x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 < w + x + y + z \leq 0.78$ 、元素Mは、M n、A l、B、W、N b、T a、I n、M o、S n、T i、Z rおよびYよりなる群から選択される少なくとも1種）で表されるリチウム複合酸化物を調製する。リチウム複合酸化物の調製方法は特に限定されない。例えば、所定の金属元素比を有する原料を酸化雰囲気中で焼成することにより、リチウム複合酸化物を合成することができる。焼成温度、酸化雰囲気における酸素分圧などは、原料の組成、量、合成装置などに応じて適宜選択される。

30

【0039】

(ii) 第2ステップ

調製したリチウム複合酸化物に、元素M cもしくはM dに変換される元素（表面コート元素）の原料を担持させる。その際、リチウム複合酸化物の平均粒径は、特に限定されないが、例えば1～30 μm が好ましい。表面コート元素の原料は、C a、M g、M n、A l、B、W、N b、T a、I n、M o、S n、T i、Z rおよびYよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含んでいる。

40

【0040】

表面コート元素の原料には、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、塩化物、水酸化物、酸化物、アルコキシドなどを用いる。表面コート元素の原料をリチウム複合酸化物に担持させる方法は、特に限定されないが、表面コート元素の原料を、液状成分に溶解もしくは分散させて、溶液もしくは分散液を調製し、リチウム複合酸化物と混合したのち、液状成分を除去する方法が好ましい。

50

【0041】

表面コート元素の原料を溶解もしくは分散させる液状成分は、特に限定されないが、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）などのケトン類、テトラヒドロフラン（THF）などのエーテル類、エタノール等のアルコール類、その他の有機溶媒が好ましい。また、pH10～14のアルカリ水も好ましく用いることができる。

【0042】

得られた溶液もしくは分散液に、リチウム複合酸化物を投入し、攪拌する際、液中の温度は、特に限定されないが、例えば作業性や製造コストの観点から、20～40℃に制御することが好ましい。攪拌時間は、特に限定されないが、例えば3時間も攪拌すれば十分である。また、液状成分の除去方法は、特に限定されないが、例えば100℃程度の温度で2時間ほど乾燥させれば十分である。

10

【0043】

(iii) 第3ステップ

表面に表面コート元素を担持させたりチウム複合酸化物を、650～750℃で、2～24時間、好ましくは6時間ほど、酸素雰囲気下で焼成する。このとき、酸素雰囲気圧力は101～50kPaが好ましい。この焼成により、表面コート元素は、リチウム複合酸化物中に固溶する元素Mcもしくはリチウム複合酸化物とは異なる結晶構造を構成する元素Mdに変換される。

【0044】

(iv) 第4ステップ

活物質粒子を用いて、正極を形成する。正極の作製方法は、特に限定されない。一般的には、活物質粒子と結着剤とを含む正極合剤を、帯状の正極芯材（正極集電体）に担持させた正極が作製される。正極合剤には、他に、導電材などの添加剤を任意成分として含ませることができる。正極合剤を液状成分に分散させてペーストを調製し、ペーストを芯材に塗工し、乾燥させることにより、正極合剤を芯材に担持させることができる。

20

【0045】

正極合剤に含ませる結着剤には、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の何れを用いてもよいが、熱可塑性樹脂が好ましい。結着剤として使用可能な熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらはNaイオンなどによる架橋体であってもよい。

30

40

【0046】

正極合剤に含ませる導電材は、電池内で化学的に安定な電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料、フッ化カーボンなどを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ

50

せて用いてもよい。導電材の添加量は、特に限定されないが、正極合剤に含まれる活物質粒子に対して、1～50重量%が好ましく、1～30重量%が更に好ましく、2～15重量%が特に好ましい。

【0047】

正極芯材（正極集電体）は、電池内で化学的に安定な電子伝導体であれば何でもよい。例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、炭素、導電性樹脂などからなる箔もしくはシートを用いることができ、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔等が好ましい。箔もしくはシートの表面には、カーボンやチタンの層を付与したり、酸化物層を形成したりすることもできる。また、箔もしくはシートの表面に凹凸を付与することもでき、ネット、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群成形体などを用いることもできる。正極芯材の厚みは、特に限定されないが、例えば1～500 μmの範囲内である。

10

【0048】

以下、本発明のリチウムイオン二次電池の正極以外の構成要素について説明する。ただし、本発明のリチウムイオン二次電池は、上記のような正極を含む点に特徴を有し、その他の構成要素は特に限定されない。よって、以下の記載は、本発明を限定するものではない。

【0049】

リチウムを充放電可能な負極には、例えば、負極活物質と結着剤を含み、任意成分として導電材や増粘剤を含む負極合剤を負極芯材に担持させたものを用いることができる。このような負極は、正極と同様の方法で作製することができる。

20

【0050】

負極活物質は、リチウムを電気化学的に充放電し得る材料であればよい。例えば、黒鉛類、難黒鉛化性炭素材料、リチウム合金、金属酸化物などを用いることができる。リチウム合金は、特にケイ素、スズ、アルミニウム、亜鉛およびマグネシウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む合金が好ましい。また、金属酸化物としては、珪素を含有する酸化物、錫を含有する酸化物が好ましく、炭素材料とハイブリッド化すると更に好ましい。負極活物質の平均粒径は、特に限定されないが、1～30 μmであることが好ましい。

【0051】

負極合剤に含ませる結着剤には、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の何れを用いてもよいが、熱可塑性樹脂が好ましい。結着剤として使用可能な熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらはNaイオンなどによる架橋体であってもよい。

30

40

【0052】

負極合剤に含ませる導電材は、電池内で化学的に安定な電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、

50

サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、銅、ニッケル等の金属粉末類、ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。導電材の添加量は、特に限定されないが、負極合剤に含まれる活物質粒子に対して、1～30重量%が好ましく、1～10重量%が更に好ましい。

【0053】

負極芯材（負極集電体）は、電池内で化学的に安定な電子伝導体であれば何でもよい。例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂などからなる箔もしくはシートを用いることができ、銅や銅合金が好ましい。箔もしくはシートの表面には、カーボン、チタン、ニッケルなどの層を付与したり、酸化物層を形成したりすることもできる。また、箔もしくはシートの表面に凹凸を付与することもでき、ネット、パンチングシート、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群成形体などを用いることもできる。正極芯材の厚みは、特に限定されないが、例えば1～500 μmの範囲内である。

【0054】

非水電解液には、リチウム塩を溶解した非水溶媒が好ましく用いられる。

非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）などの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）などの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等のラクトン類、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドンを用いることができる。これらは単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いることが好ましい。なかでも環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒または環状カーボネートと鎖状カーボネートと脂肪族カルボン酸エステルとの混合溶媒が好ましい。

【0055】

非水溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、リチウムイミド塩等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、少なくとも LiPF_6 を用いることが好ましい。リチウム塩の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、リチウム塩濃度は0.2～2 mol/Lが好ましく、0.5～1.5 mol/Lが更に好ましい。

【0056】

非水電解液には、電池の充放電特性を改良する目的で、種々の添加剤を添加することができる。添加剤としては、例えばビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フォスファゼンおよびフルオロベンゼンよりなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。これらの添加剤の含有量は、非水電解液の0.5～20重量%が適量である。

【0057】

10

20

30

40

50

他にも種々の添加剤、例えばトリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム塩、エチレングリコールジアルキルエーテル等を用いることができる。

【0058】

正極と負極との間には、セパレータを介在させる必要がある。

セパレータは、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性である微多孔性薄膜が好ましく用いられる。微多孔性薄膜は、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗を上昇させる機能を持つことが好ましい。微多孔性薄膜の材質は、耐有機溶剤性に優れ、疎水性を有するポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンが好ましく用いられる。また、ガラス繊維などから作製されたシート、不織布、織布なども用いられる。セパレータの孔径は、例えば $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ である。セパレータの厚みは、一般的には $10 \sim 300 \mu\text{m}$ である。また、セパレータの空孔率は、一般的には $30 \sim 80\%$ である。

10

【0059】

非水電解液およびこれを保持するポリマー材料からなるポリマー電解質を、セパレータとして正極もしくは負極と一体化させて用いることもできる。ポリマー材料は、非水電解液を保持できるものであればよいが、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体が好ましい。

次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

20

【0060】

[実施例1]

《実施例電池A1》

(i) リチウム複合酸化物の合成

Ni原子とCo原子とAl原子とのモル比が $80:15:4.96$ になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸アルミニウムとの混合物 3.2kg を、 10L の水に溶解させて、原料溶液を得た。原料溶液に、水酸化ナトリウムを 400g 加えて、沈殿を生成させた。沈殿を十分に水洗し、乾燥させ、共沈水酸化物を得た。

【0061】

得られたNi-Co-Al共沈水酸化物 3kg に、水酸化リチウム 784g と、水酸化カルシウム 0.49g と、水酸化マグネシウム 0.38g とを混合し、酸素分圧が 0.5 気圧である雰囲気中で、 750°C の合成温度で 10 時間焼成して、元素MeとしてAlを含む平均粒径 $12 \mu\text{m}$ のNi-Co-Mg-Ca-Alリチウム複合酸化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Al}_{0.0496}\text{O}_2$)を得た。

30

【0062】

(ii) 活物質粒子の合成

<i>第1ステップ

エタノール 10L 中にペンタエトキシタンタルを溶解させた溶液に、合成されたリチウム複合酸化物 2kg を分散させた。ペンタエトキシタンタルの溶解量は、リチウム複合酸化物に対して $0.5\text{mol}\%$ とした。リチウム複合酸化物を分散させたエタノール溶液を、 25°C で 3 時間攪拌した後、その溶液をろ過し、その残渣を 100°C で 2 時間乾燥させた。その結果、表面コート元素としてタンタル(Ta)を表面に担持したリチウム複合酸化物が得られた。

40

【0063】

<ii> 第2ステップ

乾燥後の粉末を、まず、 300°C で 6 時間、乾燥空気雰囲気(湿度 19% 、圧力 101KPa)下で予備焼成した。続いて、 650°C で 6 時間、酸素 100% 雰囲気(圧力 101KPa)下で本焼成し、最後に、 400°C で、酸素 100% 雰囲気(圧力 101KPa)下で、 4 時間のアニーリングを行った。この焼成により、リチウム複合酸化物に固溶したTa(元素Mc)と、リチウム複合酸化物とは結晶構造の異なる酸化物を構成するTa

50

(元素M d)と、を含む表層部を有する活物質粒子が得られた。結晶構造の異なるT aの存在は、X P S、E M P A、I C P発光分析等により確認した。以下の実施例においても、同様に、活物質粒子中の元素M dの存在はX P S、E M P A、I C P発光分析等により確認した。また、リチウム複合酸化物に固溶したT a (元素M c)が、活物質粒子の内部に比べ、表層部に多く分布していることも、活物質粒子断面のE P M A面分析による元素マップにより確認した。

【0064】

(iii) 正極の作製

得られた活物質粒子(平均粒径 $12\mu\text{m}$) 1kg を、呉羽化学(株)製のP V D F # 1 3 2 0 (固形分 $12\text{重量}\%$ のN-メチル-2-ピロリドン(N M P)溶液) 0.5kg 、アセチレンブラック 40g 、および適量のN M Pとともに双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤ペーストを調製した。このペーストを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥し、総厚が $160\mu\text{m}$ となるように圧延した。その後、得られた極板を円筒型1 8 6 5 0の電池ケースに挿入可能な幅にスリットし、正極フープを得た。

【0065】

(iv) 負極の作製

人造黒鉛 3kg を、日本ゼオン(株)製のB M - 4 0 0 B (固形分 $40\text{重量}\%$ の変性スチレン-ブタジエンゴムの分散液) 200g 、カルボキシメチルセルロース(C M C) 50g 、および適量の水とともに双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製した。このペーストを厚さ $12\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布し、乾燥し、総厚が $160\mu\text{m}$ となるように圧延した。その後、得られた極板を円筒型1 8 6 5 0の電池ケースに挿入可能な幅にスリットし、負極フープを得た。

【0066】

(v) 電池の組立

図1のように、上記正極5と負極6とを、セパレータ7を介して捲回し、渦巻状の極板群を構成した。セパレータ7には、ポリエチレンとポリプロピレンとの複合フィルム(セルガード(株)製の2 3 0 0、厚さ $25\mu\text{m}$)を用いた。

【0067】

正極5および負極6には、それぞれニッケル製の正極リード5 aおよび負極リード6 aを取り付けた。この極板群の上面に上部絶縁板8 a、下面に下部絶縁板8 bを配して、電池ケース1内に挿入し、さらに 5g の非水電解液を電池ケース1内に注液した。

【0068】

非水電解液には、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比 $10:30$ の混合溶媒に、ビニレンカーボネート $2\text{重量}\%$ 、ビニルエチレンカーボネート $2\text{重量}\%$ 、フルオロベンゼン $5\text{重量}\%$ 、およびフッソファゼン $5\text{重量}\%$ を添加し、その混合液に、 LiPF_6 を 1.5mol/L の濃度で溶解させたものを用いた。

【0069】

その後、周囲に絶縁ガスケット3を配した封口板2と、正極リード5 aとを導通させ、電池ケース1の開口部を封口板2で封口した。こうして、円筒型1 8 6 5 0のリチウム二次電池を完成させた。これを実施例電池A 1とする。

【0070】

《実施例電池A 2》

エタノール 10L 中に溶解させるペンタエトキシタングスタルの量を、 Ni-Co-Al リチウム複合酸化物に対して $2.0\text{mol}\%$ に変更したこと以外、電池A 1と同様にして、電池A 2を作製した。

【0071】

《実施例電池A 3》

活物質粒子の合成の第1ステップにおいて、ペンタエトキシタングスタルのエタノール溶液の代わりに、イソプロパノール 10L 中にアルミニウム(A l)トリイソプロポキシドを溶解させた溶液を用いたこと以外、電池A 1と同様にして、電池A 3を作製した。なお、

アルミニウムトリイソプロポキシドの溶解量は、Ni-Co-Alリチウム複合酸化物に対して0.5mol%とした。

【0072】

《実施例電池A4》

イソプロパノール10L中に溶解させるアルミニウムトリイソプロポキシドの量を、Ni-Co-Alリチウム複合酸化物に対して2.0mol%に変更したこと以外、電池A3と同様にして、電池A4を作製した。

【0073】

《実施例電池5》

活物質粒子の合成の第1ステップにおいて、ペンタエトキシタントルのエタノール溶液の代わりに、ブタノール10L中にジルコニウム(Zr)テトラ-*n*-ブトキシドを溶解させた溶液を用いたこと以外、電池A1と同様にして、電池A5を作製した。なお、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシドの溶解量は、Ni-Co-Alリチウム複合酸化物に対して0.5mol%とした。

【0074】

《実施例電池A6》

ブタノール10L中に溶解させるジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシドの量を、Ni-Co-Alリチウム複合酸化物に対して2.0mol%に変更したこと以外、電池A5と同様にして、電池A6を作製した。

【0075】

《実施例電池A7》

活物質粒子の合成の第1ステップにおいて、ペンタエトキシタントルのエタノール溶液の代わりに、エタノール1L中に酢酸マグネシウム(Mg)を溶解させた溶液を用いたこと以外、電池A1と同様にして、電池A7を作製した。なお、酢酸マグネシウムの溶解量は、Ni-Co-Alリチウム複合酸化物に対して0.5mol%とした。

【0076】

《実施例電池A8》

エタノール1L中に溶解させる酢酸マグネシウムの量を、Ni-Co-Alリチウム複合酸化物に対して2.0mol%に変更したこと以外、電池A7と同様にして、電池A8を作製した。

【0077】

《実施例電池A9》

活物質粒子の合成の第1ステップにおいて、ペンタエトキシタントルのエタノール溶液の代わりに、エタノール1L中に硝酸インジウム(In)を溶解させた溶液を用いたこと以外、電池A1と同様にして、電池A9を作製した。なお、硝酸インジウムの溶解量は、Ni-Co-Alリチウム複合酸化物に対して0.5mol%とした。

【0078】

《実施例電池A10》

エタノール1L中に溶解させる硝酸インジウムの量を、Ni-Co-Alリチウム複合酸化物に対して2.0mol%に変更したこと以外、電池A9と同様にして、電池A10を作製した。

【0079】

《実施例電池A11》

活物質粒子の合成の第1ステップにおいて、ペンタエトキシタントルのエタノール溶液の代わりに、pH13の水酸化ナトリウム水溶液1L中にNi-Co-Alリチウム複合酸化物2kgを分散させ、リチウム複合酸化物に対して0.5mol%の硫酸すず(Sn)を100gの蒸留水に溶解させた水溶液を10分間かけて滴下し、その後、100℃で3時間攪拌したこと以外、電池A1と同様にして、電池A11を作製した。

【0080】

《実施例電池A12》

10

20

30

40

50

蒸留水 100 g に溶解させる硫酸すずの量を、Ni-Co-Al リチウム複合酸化物に対して 2.0 mol % に変更したこと以外、電池 A 1 1 と同様にして、電池 A 1 2 を作製した。

【0081】

《実施例電池 A 1 3》

硫酸すずを硫酸マンガン (Mn) に変更したこと以外、電池 A 1 1 と同様にして、電池 A 1 3 を作製した。

【0082】

《実施例電池 A 1 4》

硫酸すずを硫酸マンガンに変更したこと以外、電池 A 1 2 と同様にして、電池 A 1 4 を作製した。 10

【0083】

《実施例電池 A 1 5》

硫酸すずを硼酸 (B) に変更したこと以外、電池 A 1 1 と同様にして、電池 A 1 5 を作製した。

【0084】

《実施例電池 A 1 6》

硫酸すずを硼酸に変更したこと以外、電池 A 1 2 と同様にして、電池 A 1 6 を作製した。

【0085】

《実施例電池 A 1 7》

硫酸すずをタングステン (W) 酸ナトリウムに変更したこと以外、電池 A 1 1 と同様にして、電池 A 1 7 を作製した。

【0086】

《実施例電池 A 1 8》

硫酸すずをタングステン酸ナトリウムに変更したこと以外、電池 A 1 2 と同様にして、電池 A 1 8 を作製した。

【0087】

《実施例電池 A 1 9》

硫酸すずを五塩化ニオブ (Nb) に変更したこと以外、電池 A 1 1 と同様にして、電池 A 1 9 を作製した。 30

【0088】

《実施例電池 A 2 0》

硫酸すずを五塩化ニオブに変更したこと以外、電池 A 1 2 と同様にして、電池 A 2 0 を作製した。

【0089】

《実施例電池 A 2 1》

硫酸すずをモリブデン酸二ナトリウム二水和物に変更したこと以外、電池 A 1 1 と同様にして、電池 A 2 1 を作製した。

【0090】

《実施例電池 A 2 2》

硫酸すずをモリブデン酸二ナトリウム二水和物に変更したこと以外、電池 A 1 2 と同様にして、電池 A 2 2 を作製した。

【0091】

《実施例電池 A 2 3 ~ 3 3》

Ni-Co-Al リチウム複合酸化物に対する、ペンタエトキシタンタル、アルミニウムトリイソプロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、酢酸マグネシウム、硝酸インジウム、硫酸すず、硫酸マンガン、硼酸、タングステン酸ナトリウム、五塩化ニオブおよびモリブデン酸二ナトリウム二水和物の量を、それぞれ 2.5 mol % としたこと以外、電池 1 A、3 A、5 A、7 A、9 A、11 A、13 A、15 A、17 A、19 A お 50

よび 2 1 A と同様にして、電池 A 2 3 ～ A 3 3 を作製した。

【0 0 9 2】

[評価 1]

(放電特性)

各電池について 2 度の慣らし充放電を行い、その後、4 0 °C 環境下で 2 日間保存した。その後、各電池について、以下の 2 パターンのサイクル試験を行った。ただし、電池の設計容量を 1 C m A h とする。

第 1 パターン (通常サイクル試験)

- (1) 定電流充電 (4 5 °C) : 0 . 7 C m A (終止電圧 4 . 2 V)
- (2) 定電圧充電 (4 5 °C) : 4 . 2 V (終止電流 0 . 0 5 C m A)
- (3) 充電レスト (4 5 °C) : 3 0 分
- (4) 定電流放電 (4 5 °C) : 1 C m A (終止電圧 3 V)
- (5) 放電レスト (4 5 °C) : 3 0 分

10

第 2 パターン (間欠サイクル試験)

- (1) 定電流充電 (4 5 °C) : 0 . 7 C m A (終止電圧 4 . 2 V)
- (2) 定電圧充電 (4 5 °C) : 4 . 2 V (終止電流 0 . 0 5 C m A)
- (3) 充電レスト (4 5 °C) : 7 2 0 分
- (4) 定電流放電 (4 5 °C) : 1 C m A (終止電圧 3 V)
- (5) 放電レスト (4 5 °C) : 7 2 0 分

第 1 および第 2 パターンで得られた 5 0 0 サイクル後の放電容量を表 1 A に示す。

20

【0 0 9 3】

【表 1 A】

複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Al}_{0.0498}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
実施例	A1	Ta	0.5	2180	2100
実施例	A2		2.0	2185	2100
実施例	A3	Al	0.5	2185	2105
実施例	A4		2.0	2190	2105
実施例	A5	Zr	0.5	2190	2110
実施例	A6		2.0	2190	2110
実施例	A7	Mg	0.5	2195	2115
実施例	A8		2.0	2192	2120
実施例	A9	In	0.5	2190	2125
実施例	A10		2.0	2195	2120
実施例	A11	Sn	0.5	2190	2110
実施例	A12		2.0	2189	2105
実施例	A13	Mn	0.5	2190	2100
実施例	A14		2.0	2191	2100
実施例	A15	B	0.5	2191	2100
実施例	A16		2.0	2190	2105
実施例	A17	W	0.5	2190	2102
実施例	A18		2.0	2192	2110
実施例	A19	Nb	0.5	2180	2105
実施例	A20		2.0	2190	2105
実施例	A21	Mo	0.5	2190	2105
実施例	A22		2.0	2190	2100
実施例	A23	Ta	2.5	2190	2000
実施例	A24	Al		2192	2010
実施例	A25	Zr		2180	2000
実施例	A26	Mg		2185	2005
実施例	A27	In		2182	2000
実施例	A28	Sn		2190	2005
実施例	A29	Mn		2190	2002
実施例	A30	B		2189	2000
実施例	A31	W		2190	2010
実施例	A32	Nb		2190	2000
実施例	A33	Mo		2192	2000

【0094】

《比較例電池 a1～22》

Ni原子とCo原子とAl原子とのモル比が80：15：4.98になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸アルミニウムとの混合物3.2kgを、10Lの水に溶解させて、原料溶液を得た。原料溶液に、水酸化ナトリウムを400g加えて、沈殿を生成させた。沈殿を十分に水洗し、乾燥させ、共沈水酸化物を得た。

【0095】

得られたNi-Co-Al共沈水酸化物3kgに、水酸化リチウム784gと、水酸化カルシウム0.49gとを混合し、酸素分圧が0.5気圧である雰囲気中で、750℃の合成温度で10時間焼成して、元素MeとしてAlを含むNi-Co-Ca-Alリチウム複合酸化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Al}_{0.0498}\text{O}_2$)を得た。このリチウム複合酸化物を活物質粒子の原料に用いたこと以外、実施例電池A1～22と同様にして、それぞれ比較例電池a1～22を作製し、実施例1と同様に評価した

。結果を表 1 B に示す。

【0096】

【表 1 B】

複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Al}_{0.0498}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
比較例	a1	Ta	0.5	2180	1900
比較例	a2		2.0	2185	1900
比較例	a3	Al	0.5	2185	1905
比較例	a4		2.0	2190	1905
比較例	a5	Zr	0.5	2190	1910
比較例	a6		2.0	2190	1910
比較例	a7	Mg	0.5	2195	1915
比較例	a8		2.0	2192	1920
比較例	a9	In	0.5	2190	1925
比較例	a10		2.0	2195	1920
比較例	a11	Sn	0.5	2190	1910
比較例	a12		2.0	2189	1905
比較例	a13	Mn	0.5	2190	1900
比較例	a14		2.0	2191	1900
比較例	a15	B	0.5	2191	1900
比較例	a16		2.0	2190	1905
比較例	a17	W	0.5	2190	1902
比較例	a18		2.0	2192	1910
比較例	a19	Nb	0.5	2180	1905
比較例	a20		2.0	2190	1905
比較例	a21	Mo	0.5	2190	1905
比較例	a22		2.0	2190	1900

【0097】

《比較例電池 a 2 3 ～ 4 4》

Ni 原子と Co 原子と Al 原子とのモル比が 80 : 15 : 4.98 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸アルミニウムとの混合物 3.2 kg を、10 L の水に溶解させて、原料溶液を得た。原料溶液に、水酸化ナトリウムを 400 g 加えて、沈殿を生成させた。沈殿を十分に水洗し、乾燥させ、共沈水酸化物を得た。

【0098】

得られた Ni-Co-Al 共沈水酸化物 3 kg に、水酸化リチウム 784 g と、水酸化マグネシウム 0.38 g とを混合し、酸素分圧が 0.5 気圧である雰囲気中で、750℃ の合成温度で 10 時間焼成して、元素 Me として Al を含む Ni-Co-Mg-Al リチウム複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.0002}\text{Al}_{0.0498}\text{O}_2$) を得た。このリチウム複合酸化物を活物質粒子の原料に用いたこと以外、実施例電池 A 1 ～ 22 と同様にして、それぞれ比較例電池 a 2 3 ～ 4 4 を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 C に示す。

【0099】

【表 1 C】

複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.0002}\text{Al}_{0.0498}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30 at 45°C (mAh)	720 at 45°C (mAh)
比較例	a23	Ta	0.5	2175	1905
比較例	a24		2.0	2170	1900
比較例	a25	Al	0.5	2170	1905
比較例	a26		2.0	2175	1905
比較例	a27	Zr	0.5	2172	1900
比較例	a28		2.0	2172	1900
比較例	a29	Mg	0.5	2173	1902
比較例	a30		2.0	2178	1905
比較例	a31	In	0.5	2176	1904
比較例	a32		2.0	2177	1910
比較例	a33	Sn	0.5	2172	1905
比較例	a34		2.0	2175	1902
比較例	a35	Mn	0.5	2175	1902
比較例	a36		2.0	2174	1900
比較例	a37	B	0.5	2174	1901
比較例	a38		2.0	2174	1900
比較例	a39	W	0.5	2175	1905
比較例	a40		2.0	2175	1905
比較例	a41	Nb	0.5	2178	1907
比較例	a42		2.0	2174	1908
比較例	a43	Mo	0.5	2175	1908
比較例	a44		2.0	2176	1905

【0100】

[実施例 2]

《実施例電池 B1～33》

Ni 原子と Co 原子と Al 原子と Mn 原子とのモル比が 80 : 15 : 3.96 : 1 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸アルミニウムと硫酸マンガンとの混合物 3.2 kg を、10 L の水に溶解させて、原料溶液を得た。原料溶液に、水酸化ナトリウムを 400 g 加えて、沈殿を生成させた。沈殿を十分に水洗し、乾燥させ、共沈水酸化物を得た。

【0101】

得られた Ni-Co-Al-Mn 共沈水酸化物 3 kg に、水酸化リチウム 784 g と、水酸化カルシウム 0.49 g と、水酸化マグネシウム 0.38 g とを混合し、酸素分圧が 0.5 気圧である雰囲気中で、750°C の合成温度で 10 時間焼成して、元素 Me として Al と Mn を含む Ni-Co-Ca-Mg-Al-Mn リチウム複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Al}_{0.0396}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$) を得た。このリチウム複合酸化物を活物質粒子の原料に用いたこと以外、実施例電池 A1～33 と同様にして、それぞれ実施例電池 B1～33 を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 2 A に示す。

【0102】

10

20

30

40

【表 2 A】

複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Al}_{0.0396}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$		
電池No	表面コート元素	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性	
			充電レスト	
			30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
実施例 B1	Ta	0.5	2170	2120
実施例 B2		2.0	2175	2120
実施例 B3	Al	0.5	2170	2122
実施例 B4		2.0	2177	2125
実施例 B5	Zr	0.5	2175	2124
実施例 B6		2.0	2172	2122
実施例 B7	Mg	0.5	2173	2122
実施例 B8		2.0	2174	2120
実施例 B9	In	0.5	2175	2120
実施例 B10		2.0	2170	2125
実施例 B11	Sn	0.5	2170	2125
実施例 B12		2.0	2171	2125
実施例 B13	Mn	0.5	2171	2120
実施例 B14		2.0	2171	2120
実施例 B15	B	0.5	2175	2120
実施例 B16		2.0	2175	2123
実施例 B17	W	0.5	2175	2122
実施例 B18		2.0	2175	2124
実施例 B19	Nb	0.5	2170	2124
実施例 B20		2.0	2170	2125
実施例 B21	Mo	0.5	2170	2125
実施例 B22		2.0	2171	2125
実施例 B23	Ta	2.5	2171	2002
実施例 B24	Al		2172	2002
実施例 B25	Zr		2172	2000
実施例 B26	Mg		2170	2000
実施例 B27	In		2170	2000
実施例 B28	Sn		2171	2005
実施例 B29	Mn		2171	2004
実施例 B30	B		2171	2003
実施例 B31	W		2175	2003
実施例 B32	Nb		2170	2005
実施例 B33	Mo		2170	2000

【0103】

《比較例電池 b 1 ～ 2 2》

Ni 原子と Co 原子と Al 原子と Mn 原子とのモル比が 80 : 15 : 4 : 1 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸アルミニウムと硫酸マンガンとの混合物 3.2 kg を、10 L の水に溶解させて、原料溶液を得た。原料溶液に、水酸化ナトリウムを 400 g 加えて、沈殿を生成させた。沈殿を十分に水洗し、乾燥させ、共沈水酸化物を得た。

【0104】

得られた Ni-Co-Al-Mn 共沈水酸化物 3 kg に、水酸化リチウム 784 g を混合し、酸素分圧が 0.5 気圧である雰囲気中で、750°C の合成温度で 10 時間焼成して、元素 Me として Al と Mn を含む Ni-Co-Al-Mn リチウム複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$) を得た。このリチウム複合酸化物を活物質粒子の原料に用いたこと以外、実施例電池 B1 ～ 22 と同様にして、それぞれ比

較例電池 b 1 ～ 2 2 を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 2 B に示す。

【 0 1 0 5 】

【表 2 B】

複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
比較例	b1	Ta	0.5	2170	1891
比較例	b2		2.0	2172	1891
比較例	b3	Al	0.5	2172	1892
比較例	b4		2.0	2175	1890
比較例	b5	Zr	0.5	2175	1890
比較例	b6		2.0	2174	1892
比較例	b7	Mg	0.5	2174	1892
比較例	b8		2.0	2174	1892
比較例	b9	In	0.5	2170	1892
比較例	b10		2.0	2170	1895
比較例	b11	Sn	0.5	2171	1894
比較例	b12		2.0	2171	1897
比較例	b13	Mn	0.5	2172	1895
比較例	b14		2.0	2174	1896
比較例	b15	B	0.5	2175	1897
比較例	b16		2.0	2173	1896
比較例	b17	W	0.5	2170	1891
比較例	b18		2.0	2170	1892
比較例	b19	Nb	0.5	2171	1892
比較例	b20		2.0	2170	1896
比較例	b21	Mo	0.5	2170	1897
比較例	b22		2.0	2170	1897

【 0 1 0 6 】

[実施例 3]

《実施例電池 C 1 ～ 3 3》

Ni 原子と Co 原子と Al 原子と Nb 原子とのモル比が 8 0 : 1 5 : 3 . 9 6 : 1 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸アルミニウムと硝酸ニオブとの混合物 3 . 2 k g を、1 0 L の水に溶解させて、原料溶液を得た。原料溶液に、水酸化ナトリウムを 4 0 0 g 加えて、沈殿を生成させた。沈殿を十分に水洗し、乾燥させ、共沈水酸化物を得た。

【 0 1 0 7 】

得られた Ni - Co - Al - Nb 共沈水酸化物 3 k g に、水酸化リチウム 7 8 4 g と、水酸化カルシウム 0 . 4 9 g と、水酸化マグネシウム 0 . 3 8 g とを混合し、酸素分圧が 0 . 5 気圧である雰囲気中で、7 5 0 °C の合成温度で 1 0 時間焼成して、元素 Me として Al と Nb を含む Ni - Co - Ca - Mg - Al - Nb リチウム複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Al}_{0.0396}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$) を得た。このリチウム複合酸化物を活物質粒子の原料に用いたこと以外、実施例電池 A 1 ～ 3 3 と同様にして、それぞれ実施例電池 C 1 ～ 3 3 を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 3 A に示す。

【 0 1 0 8 】

【表 3 A】

複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Al}_{0.0396}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
実施例	C1	Ta	0.5	2177	2105
実施例	C2		2.0	2178	2102
実施例	C3	Al	0.5	2176	2100
実施例	C4		2.0	2175	2104
実施例	C5	Zr	0.5	2175	2103
実施例	C6		2.0	2176	2102
実施例	C7	Mg	0.5	2177	2102
実施例	C8		2.0	2177	2103
実施例	C9	In	0.5	2177	2104
実施例	C10		2.0	2178	2105
実施例	C11	Sn	0.5	2178	2104
実施例	C12		2.0	2179	2104
実施例	C13	Mn	0.5	2180	2105
実施例	C14		2.0	2180	2105
実施例	C15	B	0.5	2179	2104
実施例	C16		2.0	2179	2103
実施例	C17	W	0.5	2178	2102
実施例	C18		2.0	2175	2103
実施例	C19	Nb	0.5	2176	2103
実施例	C20		2.0	2177	2103
実施例	C21	Mo	0.5	2177	2105
実施例	C22		2.0	2177	2105
実施例	C23	Ta	2.5	2175	1990
実施例	C24	Al		2175	1990
実施例	C25	Zr		2176	1991
実施例	C26	Mg		2177	1992
実施例	C27	In		2178	1995
実施例	C28	Sn		2179	1995
実施例	C29	Mn		2174	1992
実施例	C30	B		2177	1992
実施例	C31	W		2170	1992
実施例	C32	Nb		2172	1991
実施例	C33	Mo		2171	1991

【0109】

《比較例電池 c 1 ~ 2 2》

Ni 原子と Co 原子と Al 原子と Nb 原子とのモル比が 80 : 15 : 4 : 1 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸アルミニウムと硝酸ニオブとの混合物 3.2 kg を、10 L の水に溶解させて、原料溶液を得た。原料溶液に、水酸化ナトリウムを 400 g 加えて、沈殿を生成させた。沈殿を十分に水洗し、乾燥させ、共沈水酸化物を得た。

【0110】

得られた Ni - Co - Al - Nb 共沈水酸化物 3 kg に、水酸化リチウム 784 g を混合し、酸素分圧が 0.5 気圧である雰囲気中で、750 °C の合成温度で 10 時間焼成して、元素 Me として Al と Nb を含む Ni - Co - Al - Nb リチウム複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$) を得た。このリチウム複合酸化物を活物質粒子の原料に用いたこと以外、実施例電池 C 1 ~ 2 2 と同様にして、それぞれ比

較例電池 c 1 ～ 2 2 を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 3 B に示す。

【 0 1 1 1 】

【表 3 B】

複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.04}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
比較例	c1	Ta	0.5	2178	1880
比較例	c2		2.0	2177	1881
比較例	c3	Al	0.5	2178	1882
比較例	c4		2.0	2177	1884
比較例	c5	Zr	0.5	2175	1885
比較例	c6		2.0	2176	1884
比較例	c7	Mg	0.5	2177	1884
比較例	c8		2.0	2178	1882
比較例	c9	In	0.5	2177	1881
比較例	c10		2.0	2179	1883
比較例	c11	Sn	0.5	2178	1882
比較例	c12		2.0	2179	1884
比較例	c13	Mn	0.5	2175	1885
比較例	c14		2.0	2174	1884
比較例	c15	B	0.5	2176	1884
比較例	c16		2.0	2174	1886
比較例	c17	W	0.5	2177	1887
比較例	c18		2.0	2177	1888
比較例	c19	Nb	0.5	2176	1887
比較例	c20		2.0	2175	1887
比較例	c21	Mo	0.5	2177	1887
比較例	c22		2.0	2177	1887

【 0 1 1 2 】

[実施例 4]

《実施例電池 D 1 ～ 3 3》

N i 原子と C o 原子と T i 原子とのモル比が 7 5 : 1 5 : 9 . 9 6 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸チタンとの混合物 3 . 2 k g を、 1 0 L の水に溶解させて、原料溶液を得た。原料溶液に、水酸化ナトリウムを 4 0 0 g 加えて、沈殿を生成させた。沈殿を十分に水洗し、乾燥させ、共沈水酸化物を得た。

【 0 1 1 3 】

得られた N i - C o - T i 共沈水酸化物 3 k g に、水酸化リチウム 7 8 4 g と、水酸化カルシウム 0 . 4 9 g と、水酸化マグネシウム 0 . 3 8 g とを混合し、酸素分圧が 0 . 5 気圧である雰囲気中で、 7 5 0 ° C の合成温度で 1 0 時間焼成して、元素 M e として T i を含む N i - C o - C a - M g - T i リチウム複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Ti}_{0.0996}\text{O}_2$) を得た。このリチウム複合酸化物を活物質粒子の原料に用いたこと以外、実施例電池 A 1 ～ 3 3 と同様にして、それぞれ実施例電池 D 1 ～ 3 3 を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 4 】

【表 4】

複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Ti}_{0.0996}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
実施例	D1	Ta	0.5	2190	2100
実施例	D2		2.0	2190	2110
実施例	D3	Al	0.5	2190	2105
実施例	D4		2.0	2180	2105
実施例	D5	Zr	0.5	2190	2120
実施例	D6		2.0	2190	2110
実施例	D7	Mg	0.5	2191	2100
実施例	D8		2.0	2192	2105
実施例	D9	In	0.5	2195	2110
実施例	D10		2.0	2190	2100
実施例	D11	Sn	0.5	2190	2105
実施例	D12		2.0	2195	2100
実施例	D13	Mn	0.5	2192	2102
実施例	D14		2.0	2190	2110
実施例	D15	B	0.5	2180	2105
実施例	D16		2.0	2191	2105
実施例	D17	W	0.5	2185	2105
実施例	D18		2.0	2190	2125
実施例	D19	Nb	0.5	2190	2100
実施例	D20		2.0	2185	2115
実施例	D21	Mo	0.5	2190	2120
実施例	D22		2.0	2189	2100
実施例	D23	Ta	2.5	2190	2000
実施例	D24	Al		2192	2000
実施例	D25	Zr		2185	2000
実施例	D26	Mg		2189	2000
実施例	D27	In		2190	2005
実施例	D28	Sn		2182	2010
実施例	D29	Mn		2190	2005
実施例	D30	B		2190	2000
実施例	D31	W		2192	2010
実施例	D32	Nb		2190	2002
実施例	D33	Mo		2180	2000

【0115】

[実施例5]

《実施例電池E1～33》

Ni原子とCo原子とMn原子とのモル比が75:15:9.96になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マンガンとの混合物3.2kgを、10Lの水に溶解させて、原料溶液を得た。原料溶液に、水酸化ナトリウムを400g加えて、沈殿を生成させた。沈殿を十分に水洗し、乾燥させ、共沈水酸化物を得た。

【0116】

得られたNi-Co-Mn共沈水酸化物3kgに、水酸化リチウム784gと、水酸化カルシウム0.49gと、水酸化マグネシウム0.38gとを混合し、酸素分圧が0.5気圧である雰囲気中で、750℃の合成温度で10時間焼成して、元素MeとしてTiを含むNi-Co-Ca-Mg-Mnリチウム複合酸化物($\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Mn}_{0.0996}\text{O}_2$)を得た。このリチウム複合酸化物を活物質粒子の原料に用いたこと以外、実施例電池A1～33と同様にして、それぞれ実施例電池E1～33を作製し、実施例1と同様に評価した。結果を表5に示す。

【0117】

【表5】

複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Mn}_{0.0998}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
実施例 E1		Ta	0.5	2190	2100
実施例 E2			2.0	2190	2110
実施例 E3		Al	0.5	2190	2105
実施例 E4			2.0	2180	2105
実施例 E5		Zr	0.5	2190	2120
実施例 E6			2.0	2190	2110
実施例 E7		Mg	0.5	2191	2100
実施例 E8			2.0	2192	2105
実施例 E9		In	0.5	2195	2110
実施例 E10			2.0	2190	2100
実施例 E11		Sn	0.5	2190	2105
実施例 E12			2.0	2195	2100
実施例 E13		Mn	0.5	2192	2102
実施例 E14			2.0	2190	2110
実施例 E15		B	0.5	2180	2105
実施例 E16			2.0	2191	2105
実施例 E17		W	0.5	2185	2105
実施例 E18			2.0	2190	2125
実施例 E19		Nb	0.5	2190	2100
実施例 E20			2.0	2185	2115
実施例 E21		Mo	0.5	2190	2120
実施例 E22			2.0	2189	2100
実施例 E23		Ta	2.5	2190	2000
実施例 E24		Al		2192	2000
実施例 E25		Zr		2185	2000
実施例 E26		Mg		2189	2000
実施例 E27		In		2190	2005
実施例 E28		Sn		2182	2010
実施例 E29		Mn		2190	2005
実施例 E30		B		2190	2000
実施例 E31		W		2192	2010
実施例 E32		Nb		2190	2002
実施例 E33		Mo		2180	2000

【0118】

[実施例6]

《実施例電池F1～33》

Ni原子とCo原子とNb原子とのモル比が75：15：9.96になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硝酸ニオブとの混合物3.2kgを、10Lの水に溶解させて、原料溶液を得た。原料溶液に、水酸化ナトリウムを400g加えて、沈殿を生成させた。沈殿を十分に水洗し、乾燥させ、共沈水酸化物を得た。

【0119】

得られたNi-Co-Nb共沈水酸化物3kgに、水酸化リチウム784gと、水酸化カルシウム0.49gと、水酸化マグネシウム0.38gとを混合し、酸素分圧が0.5気圧である雰囲気中で、750℃の合成温度で10時間焼成して、元素MeとしてTiを含むNi-Co-Ca-Mg-Nbリチウム複合酸化物($\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Nb}_{0.0996}\text{O}_2$)を得た。このリチウム複合酸化物を活物質粒子の原料に用いたこと以外、実施例電池A1～33と同様にして、それぞ

れ実施例電池 F 1 ～ 3 3 を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 6 に示す。

【 0 1 2 0 】

【表 6】

複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Nb}_{0.0998}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
実施例	F1	Ta	0.5	2190	2100
実施例	F2		2.0	2190	2110
実施例	F3	Al	0.5	2190	2105
実施例	F4		2.0	2180	2105
実施例	F5	Zr	0.5	2190	2120
実施例	F6		2.0	2190	2110
実施例	F7	Mg	0.5	2191	2100
実施例	F8		2.0	2192	2105
実施例	F9	In	0.5	2195	2110
実施例	F10		2.0	2190	2100
実施例	F11	Sn	0.5	2190	2105
実施例	F12		2.0	2195	2100
実施例	F13	Mn	0.5	2192	2102
実施例	F14		2.0	2190	2110
実施例	F15	B	0.5	2180	2105
実施例	F16		2.0	2191	2105
実施例	F17	W	0.5	2185	2105
実施例	F18		2.0	2190	2125
実施例	F19	Nb	0.5	2190	2100
実施例	F20		2.0	2185	2115
実施例	F21	Mo	0.5	2190	2120
実施例	F22		2.0	2189	2100
実施例	F23	Ta	2.5	2189	2005
実施例	F24	Al		2190	2002
実施例	F25	Zr		2180	2000
実施例	F26	Mg		2190	2000
実施例	F27	In		2190	2000
実施例	F28	Sn		2185	2000
実施例	F29	Mn		2190	2000
実施例	F30	B		2190	2010
実施例	F31	W		2182	2000
実施例	F32	Nb		2192	2005
実施例	F33	Mo		2192	2010

【 0 1 2 1 】

《比較例電池 g 1 ～ 2 2 》

N i 原子と C o 原子とのモル比が 8 0 : 2 0 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトとの混合物 3 . 2 k g を、 1 0 L の水に溶解させて、原料溶液を得た。原料溶液に、水酸化ナトリウムを 4 0 0 g 加えて、沈殿を生成させた。沈殿を十分に水洗し、乾燥させ、共沈水酸化物を得た。

【 0 1 2 2 】

得られた N i - C o 共沈水酸化物 3 k g に、水酸化リチウム 7 8 4 g を混合し、酸素分圧が 0 . 5 気圧である雰囲気中で、 7 5 0 ° C の合成温度で 1 0 時間焼成して、 N i - C o リチウム複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) を得た。このリチウム複合酸化物を活物質粒子の原料に用いたこと以外、実施例電池 A 1 ～ 2 2 と同様にして、それぞれ比較例電池 g 1 ～ 2 2 を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 7 に示す。

【 0 1 2 3 】

【表 7】

複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
比較例	g1	Ta	0.5	2174	1905
比較例	g2		2.0	2177	1905
比較例	g3	Al	0.5	2178	1905
比較例	g4		2.0	2174	1900
比較例	g5	Zr	0.5	2175	1900
比較例	g6		2.0	2175	1900
比較例	g7	Mg	0.5	2175	1902
比較例	g8		2.0	2175	1905
比較例	g9	In	0.5	2173	1902
比較例	g10		2.0	2175	1900
比較例	g11	Sn	0.5	2175	1905
比較例	g12		2.0	2174	1910
比較例	g13	Mn	0.5	2174	1907
比較例	g14		2.0	2172	1905
比較例	g15	B	0.5	2175	1907
比較例	g16		2.0	2176	1904
比較例	g17	W	0.5	2174	1900
比較例	g18		2.0	2174	1901
比較例	g19	Nb	0.5	2172	1900
比較例	g20		2.0	2175	1910
比較例	g21	Mo	0.5	2174	1908
比較例	g22		2.0	2190	1905

【0124】

《比較例電池h1～22》

Ni原子とMg原子とのモル比が80：20になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムとの混合物3.2kgを、10Lの水に溶解させて、原料溶液を得た。原料溶液に、水酸化ナトリウムを400g加えて、沈殿を生成させた。沈殿を十分に水洗し、乾燥させ、共沈水酸化物を得た。

【0125】

得られたNi-Mg共沈水酸化物3kgに、水酸化リチウム784gを混合し、酸素分圧が0.5気圧である雰囲気中で、750℃の合成温度で10時間焼成して、Ni-Mgリチウム複合酸化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_2$)を得た。このリチウム複合酸化物を活物質粒子の原料に用いたこと以外、実施例電池A1～22と同様にして、それぞれ比較例電池h1～22を作製し、実施例1と同様に評価した。結果を表8に示す。

【0126】

【表 8】

複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
比較例	h1	Ta	0.5	2177	1920
比較例	h2		2.0	2176	1908
比較例	h3	Al	0.5	2190	1905
比較例	h4		2.0	2190	1910
比較例	h5	Zr	0.5	2170	1901
比較例	h6		2.0	2170	1905
比較例	h7	Mg	0.5	2175	1900
比較例	h8		2.0	2195	1900
比較例	h9	In	0.5	2172	1905
比較例	h10		2.0	2174	1915
比較例	h11	Sn	0.5	2170	1905
比較例	h12		2.0	2175	1905
比較例	h13	Mn	0.5	2178	1904
比較例	h14		2.0	2172	1900
比較例	h15	B	0.5	2170	1900
比較例	h16		2.0	2191	1904
比較例	h17	W	0.5	2180	1900
比較例	h18		2.0	2175	1908
比較例	h19	Nb	0.5	2175	1905
比較例	h20		2.0	2190	1905
比較例	h21	Mo	0.5	2176	1900
比較例	h22		2.0	2172	1904

【0127】

《比較例電池 i 1～22》

Ni 原子と Ca 原子とのモル比が 80 : 20 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸カルシウムとの混合物 3.2 kg を、10 L の水に溶解させて、原料溶液を得た。原料溶液に、水酸化ナトリウムを 400 g 加えて、沈殿を生成させた。沈殿を十分に水洗し、乾燥させ、共沈水酸化物を得た。

【0128】

得られた Ni-Ca 共沈水酸化物 3 kg に、水酸化リチウム 784 g を混合し、酸素分圧が 0.5 気圧である雰囲気中で、750 °C の合成温度で 10 時間焼成して、Ni-Ca リチウム複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_2$) を得た。このリチウム複合酸化物を活物質粒子の原料に用いたこと以外、実施例電池 A1～22 と同様にして、それぞれ比較例電池 i 1～22 を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 9 に示す。

【0129】

【表 9】

複合酸化物		LiNi _{0.8} Ca _{0.2} O ₂			
電池No		表面コート元素	添加量	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
			(mol %)	30分 at 45℃ (mAh)	720分 at 45℃ (mAh)
比較例	i1	Ta	0.5	2189	1910
比較例	i2		2.0	2174	1902
比較例	i3	Al	0.5	2173	1905
比較例	i4		2.0	2178	1910
比較例	i5	Zr	0.5	2190	1905
比較例	i6		2.0	2176	1905
比較例	i7	Mg	0.5	2177	1907
比較例	i8		2.0	2178	1902
比較例	i9	In	0.5	2176	1902
比較例	i10		2.0	2172	1905
比較例	i11	Sn	0.5	2172	1908
比較例	i12		2.0	2175	1901
比較例	i13	Mn	0.5	2190	1900
比較例	i14		2.0	2170	1900
比較例	i15	B	0.5	2170	1907
比較例	i16		2.0	2172	1905
比較例	i17	W	0.5	2172	1905
比較例	i18		2.0	2176	1905
比較例	i19	Nb	0.5	2175	1902
比較例	i20		2.0	2170	1908
比較例	i21	Mo	0.5	2174	1905
比較例	i22		2.0	2185	1908

【0130】

《比較例電池 j 1～22》

Ni 原子と Co 原子と Mg 原子とのモル比が 80 : 15 : 5 になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸マグネシウムとの混合物 3.2 kg を、10 L の水に溶解させて、原料溶液を得た。原料溶液に、水酸化ナトリウムを 400 g 加えて、沈殿を生成させた。沈殿を十分に水洗し、乾燥させ、共沈水酸化物を得た。

【0131】

得られた Ni-Co-Mg 共沈水酸化物 3 kg に、水酸化リチウム 784 g を混合し、酸素分圧が 0.5 気圧である雰囲気中で、750℃の合成温度で 10 時間焼成して、Ni-Co-Mg リチウム複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$) を得た。このリチウム複合酸化物を活物質粒子の原料に用いたこと以外、実施例電池 A 1～22 と同様にして、それぞれ比較例電池 j 1～22 を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 10 に示す。

【0132】

【表 10】

複合酸化物		LiNi _{0.8} Co _{0.15} Mg _{0.05} O ₂			
電池No		表面コート元素	添加量	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
			(mol %)	30分 at 45℃ (mAh)	720分 at 45℃ (mAh)
比較例	j1	Ta	0.5	2175	1905
比較例	j2		2.0	2175	1905
比較例	j3	Al	0.5	2174	1905
比較例	j4		2.0	2174	1900
比較例	j5	Zr	0.5	2172	1901
比較例	j6		2.0	2170	1905
比較例	j7	Mg	0.5	2174	1905
比較例	j8		2.0	2195	1902
比較例	j9	In	0.5	2175	1902
比較例	j10		2.0	2177	1902
比較例	j11	Sn	0.5	2175	1920
比較例	j12		2.0	2175	1900
比較例	j13	Mn	0.5	2177	1902
比較例	j14		2.0	2175	1905
比較例	j15	B	0.5	2174	1907
比較例	j16		2.0	2185	1902
比較例	j17	W	0.5	2190	1902
比較例	j18		2.0	2173	1910
比較例	j19	Nb	0.5	2174	1905
比較例	j20		2.0	2174	1905
比較例	j21	Mo	0.5	2192	1902
比較例	j22		2.0	2175	1900

【0133】

《比較例電池 k1～22》

Ni原子とCo原子とCa原子とのモル比が80：15：5になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸コバルトと硫酸カルシウムとの混合物3.2kgを、10Lの水に溶解させて、原料溶液を得た。原料溶液に、水酸化ナトリウムを400g加えて、沈殿を生成させた。沈殿を十分に水洗し、乾燥させ、共沈水酸化物を得た。

【0134】

得られたNi-Co-Ca共沈水酸化物3kgに、水酸化リチウム784gを混合し、酸素分圧が0.5気圧である雰囲気中で、750℃の合成温度で10時間焼成して、Ni-Co-Caリチウム複合酸化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$)を得た。このリチウム複合酸化物を活物質粒子の原料に用いたこと以外、実施例電池A1～22と同様にして、それぞれ比較例電池k1～22を作製し、実施例1と同様に評価した。結果を表11に示す。

【0135】

【表 1 1】

複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
比較例	k1	Ta	0.5	2175	1908
比較例	k2		2.0	2175	1910
比較例	k3	Al	0.5	2190	1900
比較例	k4		2.0	2192	1905
比較例	k5	Zr	0.5	2180	1908
比較例	k6		2.0	2191	1905
比較例	k7	Mg	0.5	2178	1905
比較例	k8		2.0	2175	1900
比較例	k9	In	0.5	2170	1905
比較例	k10		2.0	2178	1900
比較例	k11	Sn	0.5	2175	1900
比較例	k12		2.0	2174	1905
比較例	k13	Mn	0.5	2175	1905
比較例	k14		2.0	2175	1900
比較例	k15	B	0.5	2176	1904
比較例	k16		2.0	2175	1905
比較例	k17	W	0.5	2175	1900
比較例	k18		2.0	2178	1901
比較例	k19	Nb	0.5	2175	1900
比較例	k20		2.0	2178	1905
比較例	k21	Mo	0.5	2178	1905
比較例	k22		2.0	2175	1905

【0136】

《比較例電池11～22》

Ni原子とMg原子とCa原子とのモル比が80：15：5になるように混合した硫酸ニッケルと硫酸マグネシウムと硫酸カルシウムとの混合物3.2kgを、10Lの水に溶解させて、原料溶液を得た。原料溶液に、水酸化ナトリウムを400g加えて、沈殿を生成させた。沈殿を十分に水洗し、乾燥させ、共沈水酸化物を得た。

【0137】

得られたNi-Mg-Ca共沈水酸化物3kgに、水酸化リチウム784gを混合し、酸素分圧が0.5気圧である雰囲気中で、750℃の合成温度で10時間焼成して、Ni-Mg-Caリチウム複合酸化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$)を得た。このリチウム複合酸化物を活物質粒子の原料に用いたこと以外、実施例電池A1～22と同様にして、それぞれ比較例電池11～22を作製し、実施例1と同様に評価した。結果を表12に示す。

【0138】

【表 1 2】

複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
比較例	11	Ta	0.5	2172	1905
比較例	12		2.0	2174	1900
比較例	13	Al	0.5	2172	1908
比較例	14		2.0	2175	1925
比較例	15	Zr	0.5	2173	1908
比較例	16		2.0	2190	1900
比較例	17	Mg	0.5	2175	1905
比較例	18		2.0	2190	1905
比較例	19	In	0.5	2175	1902
比較例	110		2.0	2176	1900
比較例	111	Sn	0.5	2172	1910
比較例	112		2.0	2172	1905
比較例	113	Mn	0.5	2176	1900
比較例	114		2.0	2175	1905
比較例	115	B	0.5	2190	1900
比較例	116		2.0	2178	1900
比較例	117	W	0.5	2176	1902
比較例	118		2.0	2172	1902
比較例	119	Nb	0.5	2174	1900
比較例	120		2.0	2173	1910
比較例	121	Mo	0.5	2174	1905
比較例	122		2.0	2170	1905

【0139】

《比較例電池 m 1 ～ 3》

活物質粒子の合成の第 1 ステップにおいて、ペンタエトキシタantalのエタノール溶液の代わりに、バナジウムトリエトキシドオキシドのエタノール溶液を用いたこと以外、電池 A 1 と同様にして、電池 m 1 を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 3 に示す。

活物質粒子の合成の第 1 ステップにおいて、ペンタエトキシタantalのエタノール溶液の代わりに、ジイソプロポキシコバルトのイソプロパノール溶液を用いたこと以外、電池 A 1 と同様にして、電池 m 2 を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 3 に示す。

活物質粒子の合成の第 1 ステップにおいて、ペンタエトキシタantalのエタノール溶液の代わりに、ジエトキシストロンチウムのエタノール溶液を用いたこと以外、電池 A 1 と同様にして、電池 m 3 を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 3 に示す。

【0140】

《比較例電池 n 1 ～ 3》

リチウム複合酸化物として、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Al}_{0.0396}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ を用いたこと以外、電池 m 1 ～ 3 と同様にして、電池 n 1 ～ 3 を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 3 に示す。

【0141】

《比較例電池 o 1 ～ 3》

リチウム複合酸化物として、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Al}_{0.0396}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$ を用いたこと以外、電池 m 1 ～ 3 と同様にして、電池 o 1 ～ 3 を作製し、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 3 に示す。

【0142】

《比較例電池p1～3》

リチウム複合酸化物として、 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Ti}_{0.0996}\text{O}_2$ を用いたこと以外、電池m1～3と同様にして、電池p1～3を作製し、実施例1と同様に評価した。結果を表14に示す。

【0143】

《比較例電池q1～3》

リチウム複合酸化物として、 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Mn}_{0.0996}\text{O}_2$ を用いたこと以外、電池m1～3と同様にして、電池q1～3を作製し、実施例1と同様に評価した。結果を表14に示す。

10

【0144】

《比較例電池r1～3》

リチウム複合酸化物として、 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Nb}_{0.0996}\text{O}_2$ を用いたこと以外、電池m1～3と同様にして、電池r1～3を作製し、実施例1と同様に評価した。結果を表14に示す。

【0145】

【表13】

複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Al}_{0.0496}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
比較例	m1	V	0.5	2180	1905
比較例	m2	Co	0.5	2185	1907
比較例	m3	Sr	0.5	2185	1900
複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Al}_{0.0396}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
比較例	n1	V	0.5	2180	1905
比較例	n2	Co	0.5	2185	1904
比較例	n3	Sr	0.5	2185	1908
複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Al}_{0.0396}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
比較例	o1	V	0.5	2180	1900
比較例	o2	Co	0.5	2185	1902
比較例	o3	Sr	0.5	2185	1900

20

30

40

【0146】

【表 1 4】

複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Ti}_{0.0996}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
比較例	p1	V	0.5	2180	1907
比較例	p2	Co	0.5	2185	1900
比較例	p3	Sr	0.5	2185	1905
複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Mn}_{0.0996}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
比較例	q1	V	0.5	2180	1905
比較例	q2	Co	0.5	2185	1910
比較例	q3	Sr	0.5	2185	1900
複合酸化物		$\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Ca}_{0.0002}\text{Mg}_{0.0002}\text{Nb}_{0.0996}\text{O}_2$			
電池No		表面コート元素	添加量 (mol %)	間欠サイクル特性	
				充電レスト	
				30分 at 45°C (mAh)	720分 at 45°C (mAh)
比較例	r1	V	0.5	2180	1905
比較例	r2	Co	0.5	2190	1910
比較例	r3	Sr	0.5	2190	1900

【0147】

なお、上記共沈水酸化物の代わりに、様々な原料を用いて合成したリチウム複合酸化物についても評価を行ったが、これらの説明は省略する。

【産業上の利用可能性】

【0148】

本発明は、ニッケルを主成分とするリチウム複合酸化物を正極活物質として含むリチウムイオン二次電池において有用であり、実際の使用条件を想定して、間欠サイクル（充電後のレスト時間を長く設定した充放電サイクル）を繰り返す場合のサイクル特性を、従来よりも更に高めることができる。

【0149】

本発明のリチウムイオン二次電池の形状は、特に限定されず、例えばコイン型、ボタン型、シート型、円筒型、偏平型、角型などの何れの形状でもよい。また、正極、負極およびセパレータからなる極板群の形態は、捲回型でも積層型でもよい。また、電池の大きさは、小型携帯機器などに用いる小型でも電気自動車等に用いる大型でもよい。よって、本発明のリチウムイオン二次電池は、例えば携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等の電源に用いることができる。ただし、用途は特に限定されない。

【図面の簡単な説明】

【0150】

【図1】本発明の実施例に係る円筒形リチウムイオン二次電池の縦断面図である。

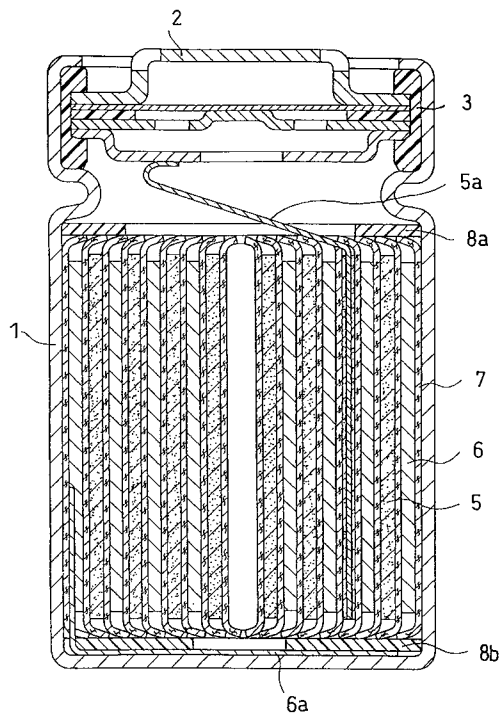
【符号の説明】

【0151】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁ガスケット
- 5 正極
- 5a 正極リード
- 6 負極
- 6a 負極リード
- 7 セパレータ
- 8a 上部絶縁板
- 8b 下部絶縁板

10

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-149959 (JP, A)
特開2001-196063 (JP, A)
国際公開第2005/048380 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00- 4/62