

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6069397号
(P6069397)

(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月6日(2017.1.6)

(51) Int.Cl.

F 1

H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)H01M 4/525
H01M 4/505

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2015-78070 (P2015-78070)
 (22) 出願日 平成27年4月6日 (2015.4.6)
 (62) 分割の表示 特願2011-31211 (P2011-31211)
 原出願日 平成23年2月16日 (2011.2.16)
 (65) 公開番号 特開2015-146326 (P2015-146326A)
 (43) 公開日 平成27年8月13日 (2015.8.13)
 審査請求日 平成27年4月6日 (2015.4.6)

前置審査

(73) 特許権者 502362758
 J X 金属株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目1番2号
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 岡本 健太郎
 茨城県北茨城市華川町白場187番地4
 J X 日鉄日石金属株式会社磯原工場内
 (72) 発明者 梶谷 芳男
 茨城県北茨城市華川町白場187番地4
 J X 日鉄日石金属株式会社磯原工場内
 審査官 瀧 恭子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A 1 と、N i、M n 及び C o からなる群から選択された 1 種又は 2 種以上との硫酸塩、塩化物塩、硝酸塩又は酢酸塩溶液である金属塩溶液と、リチウム原料とを混合することでリチウム塩溶液スラリーを作製し、前記リチウム塩溶液スラリー中の粒子の平均粒径を搅拌によるせん断によって 8 ~ 16 μm に調製する工程と、

(A) 前記金属塩溶液が硫酸塩又は塩化物塩である場合は、前記リチウム塩溶液スラリーを、通気度が 0.4 ccc / cm² · 秒以上の濾布で濾過し、2 回以上の洗浄を行った後、乾燥して前駆体を作製する工程と、或いは、

(B) 前記金属塩溶液が硝酸塩又は酢酸塩である場合は、前記リチウム塩溶液スラリーを濾別して乾燥して前駆体を作製する工程と、

を含むリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法。

【請求項2】

前記前駆体を熱伝導率が 1.2 W / (m · K) 以下のこう鉢に入れて焼成する工程を更に含む請求項1に記載のリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法。

【請求項3】

前記リチウムイオン電池用正極活物質が、組成式 : $\text{Li}_x(\text{Ni}_y\text{M}_{1-y})\text{O}_z$ (式中、M は、A 1 と、M n 及び C o からなる群から選択された 1 種又は 2 種とであり、 x は 0.9 ~ 1.2 であり、 y は 0.3 ~ 0.9 であり、 z は 1.9 以上である。)

で表され、且つ、層状構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物を含む請求項1又は2に

10

20

記載のリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 4】

前記リチウムイオン電池用正極活物質が、塩素成分、珪素成分及び硫黄成分が、該リチウム含有遷移金属酸化物に対してそれぞれ 100 ppm 以下であり、該塩素成分、珪素成分及び硫黄成分の合計が該リチウム含有遷移金属酸化物に対して 200 ppm 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法、リチウムイオン電池用正極活物質、リチウムイオン電池用正極及びリチウムイオン電池に関する。 10

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池の正極活物質には、一般にリチウム含有遷移金属酸化物が用いられている。具体的には、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 等であり、特性改善(高容量化、サイクル特性、保存特性、内部抵抗低減、レート特性)や安全性を高めるためにこれらを複合化することが進められている。車載用やロードレベリング用といった大型用途におけるリチウムイオン電池には、これまでの携帯電話用やパソコン用とは異なった特性が求められている。 20

【0003】

電池特性の改善には、従来、種々の方法が用いられており、例えば特許文献 1 には、Si 元素の含有量が 200 ~ 1000 ppm であることを特徴とする、一般式 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-0.5x}\text{Mn}_{0.5-0.5x}\text{Li}_x]\text{O}_2$ (但し $0.02 < x < 0.11$) で表される層状岩塙構造を有するリチウム - ニッケル - マンガン複合酸化物が開示されている。そして、これによれば、高温下での充放電サイクル特性の改善を実現することができると記載されている。

【0004】

また、特許文献 2 には、リチウム遷移金属複合酸化物に対して 100 ~ 1500 ppm の第 1 族及び / 又は第 2 族元素成分 (但しリチウムを除く) と、リチウム遷移金属複合酸化物に対して 150 ~ 1000 ppm の硫酸イオン成分とを有するリチウム遷移金属複合酸化物からなるリチウム二次電池用正極材料が開示されている。そして、これによれば、第 1 族や第 2 族の金属成分と硫酸イオン成分とを共存させることによって高温容量維持率の高いリチウム二次電池を提供することができると記載されている。 30

【0005】

さらに、特許文献 3 には、K の含有量が 500 ppm 以下である電解二酸化マンガンを原料に用いることを特徴とするリチウムマンガン酸化物の製造方法が開示されている。そして、これによれば、高容量であるほかに、レート特性に優れたりチウムイオン二次電池用正極材料を提供することができると記載されている。

【0006】

さらに、特許文献 4 には、一般式 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_2$ (式中、 x 及び y は、 $0 < x < 1.1$ 及び $0 < y < 1$ を示す。Me は Co、Fe 以外の遷移金属元素を示す。) で表されるリチウム二次電池正極活物質用リチウム複合酸化物において、該リチウム複合酸化物中に含まれる不純物の珪素 (Si) が 500 ppm 以下であり、平均粒子径が 0.5 ~ 50 μm であることを特徴とするリチウム二次電池正極活物質用リチウム複合酸化物が開示されている。そして、これによれば、リチウム二次電池正極組成液の粘度変化率が少なく安定した状態を保つことができる二次電池用のリチウム複合酸化物、及び放電容量の高いリチウム二次電池を提供することができると記載されている。 40

【0007】

さらに、特許文献 5 には、アルミ芯材からなる正極集電体に、正極活物質に $\text{LiM}_x\text{C}_{0.1-x}\text{O}_2$ (M は金属元素で、 x は 0 以上 1 未満) を用いた正極合剤を塗着した正極と負極 50

とをセパレータを介し、電解液とともに封入した非水電解液二次電池において、正極活物質中に塩素を5～30 ppm含有することを特徴とする非水電解液二次電池が開示されている。そして、これによれば、電池が内部短絡を起こした場合でも発生する発熱量を低く抑えることにより安全性に優れ、なお且つ、製造過程において正極合剤の正極集電体からの脱落を抑えた非水電解液二次電池を提供することができると記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2005-325000号公報

【特許文献2】特開2002-15739号公報

10

【特許文献3】特開2004-250270号公報

【特許文献4】特許第3891458号公報

【特許文献5】特開2004-273200号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献1～5に記載のリチウム複合酸化物は、該酸化物に含まれる不純物の量を規定し、それによって種々の電池特性の向上を図ろうとするものであるが、それでもなお高品質のリチウムイオン電池用正極活物質としては改善の余地がある。

【0010】

20

そこで、本発明は、良好な電池特性を有するリチウムイオン電池用正極活物質を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、鋭意検討した結果、正極活物質における種々の不純物の濃度と、電池特性との間に密接な相関関係があることを見出した。すなわち、正極活物質における種々の不純物の濃度が所定値以下にあるとき、特に良好な電池特性が得られることを見出した。

【0012】

上記知見を基礎にして完成した本発明は一側面において、リチウム含有遷移金属酸化物と、リチウム含有遷移金属酸化物に対してそれぞれ100 ppm以下の塩素成分、珪素成分及び硫黄成分とを含み、塩素成分、珪素成分及び硫黄成分の合計がリチウム含有遷移金属酸化物に対して200 ppm以下であるリチウムイオン電池用正極活物質である。また、本発明は、更に別の側面において、A1と、Ni、Mn及びCoからなる群から選択された1種又は2種以上の硫酸塩、塩化物塩、硝酸塩又は酢酸塩溶液である金属塩溶液と、リチウム原料とを混合することでリチウム塩溶液スラリーを作製し、前記リチウム塩溶液スラリー中の粒子の平均粒径を攪拌によるせん断によって8～16 μmに調製する工程と、(A)前記金属塩溶液が硫酸塩又は塩化物塩である場合は、前記リチウム塩溶液スラリーを、通気度が0.4 cc/cm²・秒以上の濾布で濾過し、2回以上の洗浄を行った後、乾燥して前駆体を作製する工程と、或いは、(B)前記金属塩溶液が硝酸塩又は酢酸塩である場合は、前記リチウム塩溶液スラリーを濾別して乾燥して前駆体を作製する工程とを含むリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法である。また、前記前駆体を熱伝導率が1.2 W/(m·K)以下のこう鉢に入れて焼成する工程を更に含んでもよい。

30

【0013】

本発明に係るリチウムイオン電池用正極活物質は一実施形態において、塩素成分、珪素成分及び硫黄成分が、リチウム含有遷移金属酸化物に対してそれぞれ50 ppm以下であり、塩素成分、珪素成分及び硫黄成分の合計がリチウム含有遷移金属酸化物に対して100 ppm以下である。

【0014】

本発明に係るリチウムイオン電池用正極活物質は別の実施形態において、リチウム含有遷移金属酸化物の組成が、組成式： $L_{i_x}(Ni_yM_{1-y})O_z$

40

50

(式中、Mは、A1と、Mn及びCoからなる群から選択された1種又は2種とであり、xは0.9~1.2であり、yは0.3~0.9であり、zは1.9以上である。)で表され、且つ、層状構造を有する。

【0015】

本発明は、別の側面において、本発明に係るリチウムイオン電池用正極活物質を用いたリチウムイオン電池用正極である。

【0016】

本発明は、更に別の側面において、本発明に係るリチウムイオン電池用正極を用いたリチウムイオン電池である。

【発明の効果】

10

【0017】

本発明によれば、良好な電池特性を有するリチウムイオン電池用正極活物質を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

(リチウムイオン電池用正極活物質の構成)

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質の材料としては、一般的なリチウムイオン電池用正極用の正極活物質として有用な化合物を広く用いることができるが、特に、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)、マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)等のリチウム含有遷移金属酸化物を用いるのが好ましい。リチウム含有遷移金属酸化物は、特に限定されないが、例えば、組成式： $\text{Li}_x(\text{Ni}_y\text{M}_{1-y})\text{O}_z$ (式中、Mは、Mn、Co及びA1からなる群から選択された1種又は2種以上であり、xは0.9~1.2であり、yは0.3~0.9であり、zは1.9以上である。)で表され、且つ、層状構造を有する。

20

リチウムイオン電池用正極活物質における全金属に対するリチウムの比率が0.9~1.1であるが、これは、0.9未満では、安定した結晶構造を保持し難く、1.1超では容量が低くなるためである。また、正極活物質が層状構造であるため、スピネル構造等に比べて放電容量が高くなる。

【0019】

30

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、酸素が組成式において過剰に含まれており、リチウムイオン電池に用いた場合、容量、レート特性及び容量保持率等の電池特性が良好となる。

【0020】

本発明のリチウムイオン電池用正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物と、リチウム含有遷移金属酸化物に対してそれぞれ100 ppm以下の塩素成分、珪素成分及び硫黄成分とを含む。塩素成分、珪素成分及び硫黄成分の合計がリチウム含有遷移金属酸化物に対して200 ppm以下である。

リチウムイオン電池用正極活物質には、通常、その製造工程で塩素、珪素及び硫黄等の不純物が含まれる。このとき、塩素は主にLiCl又はNaClの形態で、珪素は主にSiO₂の形態で、硫黄は主にLi₂Sの形態でそれぞれ含まれている。このうち、LiCl、NaCl及びSiO₂はそれぞれ吸湿性があり、電池内に水分を持ち込むことによって電池の劣化の原因となる。Li₂Sは、Liイオンの電池作用の阻害要因となる。また、これらは結晶に固溶しないため正極活物質を構成する粒子間の粒界に存在するが、正極材表面に存在する場合に、特に電池特性に悪影響を与える。

40

このような問題に対し、本発明に係るリチウムイオン電池用正極活物質は、上述のような電池特性に悪影響を与える不純物における塩素成分、珪素成分及び硫黄成分が、リチウム含有遷移金属酸化物に対してそれぞれ100 ppm以下であり、不純物の電池特性への影響が良好に抑制されている。

また、好ましくは、塩素成分、珪素成分及び硫黄成分がリチウム含有遷移金属酸化物に対してそれぞれ50 ppm以下であり、塩素成分、珪素成分及び硫黄成分の合計がリチウ

50

ム含有遷移金属酸化物に対して 100 ppm 以下である。

【0021】

(リチウムイオン電池用正極及びそれを用いたリチウムイオン電池の構成)

本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池用正極は、例えば、上述の構成のリチウムイオン電池用正極活物質と、導電助剤と、バインダーとを混合して調製した正極合剤をアルミニウム箔等からなる集電体の片面または両面に設けた構造を有している。また、本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池は、このような構成のリチウムイオン電池用正極を備えている。

【0022】

(リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法)

10

次に、本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池用正極活物質の製造方法について詳細に説明する。

まず、金属塩溶液を作製する。当該金属は、例えば、Ni と、Mn、Co 及び Al からなる群から選択された 1 種又は 2 種以上とで構成されている。また、金属塩は硫酸塩、塩化物塩、硝酸塩、酢酸塩等であり、特に硝酸塩が好ましい。これは、焼成原料中に混入しても焼成すれば硝酸塩基は残存し難く、さらに、硝酸塩が酸化剤として機能し、焼成原料中の金属の酸化を促進する働きがあるためである。金属塩に含まれる各金属を所望のモル比率となるように調整しておく。これにより、正極活物質中の各金属のモル比率が決定する。

【0023】

20

次に、リチウム原料として、例えば、炭酸リチウムを純水に懸濁させる。リチウム原料としては、炭酸リチウムに限らず、例えば、硝酸リチウム、水酸化リチウム、酢酸リチウム、アルキルリチウム、脂肪酸リチウム又はハロゲンリチウムであってもよい。その後、上記金属の金属塩溶液を投入してリチウム塩溶液スラリーを作製する。このとき、スラリー中に微小粒のリチウム含有炭酸塩が析出する。スラリー中の微小粒の平均粒径は、所定時間の搅拌によるせん断によって 8 ~ 16 μm に調製されている。このようにスラリー中の粒子の粒径を調製することにより粒子が細くなり過ぎることを抑制している。このため、その後の焼成工程における粒子の焼き具合が良好となる。また、金属塩として硫酸塩や塩化物塩等熱処理時にそのリチウム化合物が反応しない場合は飽和炭酸リチウム溶液で洗浄した後、濾別する。硝酸塩や酢酸塩のように、そのリチウム化合物が熱処理中にリチウム原料として反応する場合は洗浄せず、そのまま濾別し、乾燥することにより焼成前駆体として用いることができる。

30

次に、濾別したリチウム含有炭酸塩を乾燥することにより、リチウム塩の複合体（リチウムイオン電池正極材用前駆体）の粉末を得る。

【0024】

上述の洗浄工程において、金属塩溶液の原料として硫酸塩または塩化物塩を使用した場合は、以下の工夫を行う。すなわち、上述の洗浄に続いて、フィルタープレス等による濾過を行う。このとき、濾過に用いる濾布の通気度を 0.4 c c / cm²・秒以上とし、かつ洗浄回数を 2 回以上とする。これにより、塩素成分、硫黄成分、及び、珪素成分の残留量を洗浄前の 1000 mg / L から 300 mg / L 程度に低減することができる。塩素成分、珪素成分、及び、硫黄成分の残留量がここまで低減されれば、後の焼成工程を適切に行うことにより、塩素、珪素、硫黄のいずれもリチウム含有遷移金属酸化物に対して 50 ppm 程度とすることが可能となる。

40

【0025】

次に、所定の大きさの容量を有するこう鉢（焼成容器）を準備し、この焼成容器に上述のように作製したリチウムイオン電池正極材用前駆体の粉末を充填する。次に、リチウムイオン電池正極材用前駆体の粉末が充填された焼成容器を焼成炉へ移設し、焼成を行う。焼成は、酸素を含む雰囲気下、好ましくは酸素雰囲気下で所定時間加熱保持することにより行う。また、101 ~ 202 KPa での加圧下で焼成を行うと、さらに組成中の酸素量が増加するため、好ましい。焼成温度は 850 ~ 1200 で行う。好ましくは、850

50

~950で行う。焼成温度がこのような範囲であれば、結晶性が上がり、高性能の正極活物質となる。

また、このとき、用いるこく鉢からの汚染を避ける工夫が必要となる。こく鉢は、通常アルミナ質、ムライト質、コーディエライト質などからなる耐火物であるが、主成分としてAl、Si、Mg等を含み、特にSiの汚染源となる可能性がある。種々の材質のこく鉢を検討した結果、特に熱伝導率が高いほどSiによる汚染が多いことが分かった。従つて、こく鉢の材質としては熱伝導率が1.2W/(m·K)以下とするのが好ましい。

その後、焼成容器から粉末を取り出し、解碎を行うことにより正極活物質の粉体を得る。このとき、解碎はパルベライザーを用いると好ましい。パルベライザーを用いると、粒子が分級するため、均一な粒子径が得られるという利点がある。

10

【実施例】

【0026】

以下、本発明及びその利点をより良く理解するための実施例を提供するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

【0027】

(実施例10、参考例1~9、11)

まず、表1に記載の量の炭酸リチウムを純水に懸濁させた後、金属塩溶液を1.6L/hで投入した。ここで、金属塩溶液は、各金属の硝酸塩、硫酸塩及び塩化物の水和物を、各金属が表1に記載の組成比になるように調整し、また全金属モル数が14モルになるように調整した。

20

この処理により溶液中に微小粒のリチウム含有炭酸塩が析出した。この析出物を、金属塩として硫酸塩や塩化物を用いた場合は飽和炭酸リチウム溶液で2回以上洗浄し、フィルタープレスを使用して濾別した。このとき、濾布の通気度を1.2~1.5cc/cm²・秒とした。

続いて、析出物を乾燥してリチウム含有炭酸塩(リチウムイオン電池正極材用前駆体)を得た。

次に、焼成容器として表2に記載の構成成分及び熱伝導率を有するこく鉢(こく鉢A、又は、こく鉢B)を準備し、この焼成容器内にリチウム含有炭酸塩を充填した。次に、焼成容器を焼成炉に入れて、表1に記載の焼成温度まで6時間かけて昇温させ、続いて2時間加熱保持した後冷却して酸化物を得た。次に、得られた酸化物をパルベライザーにより解碎し、リチウムイオン二次電池正極材の粉末を得た。

30

【0028】

(比較例1~6、8~10)

比較例1~6、8~10として、原料の各金属を表1に示すような組成とし、前駆体の洗浄方法と焼成容器(こく鉢A~C)の組み合わせが表1に示したように異なる以外は、実施例10、参考例1~9、11と同様の処理を行った。

【0029】

【表1】

	炭酸リチウム懸濁量 (g)	しを除く全金属中の各金属の組成比			焼成温度 (°C)	こう鉢	金属性塩溶液 (①原料)	洗浄方法
		Ni	Co	Mn				
参考例1	1393	33.3	33.3	33.3	1000	日	硝酸塩 硫酸塩	—
参考例2	1490	33.3	33.3	33.3	950	日	硝酸塩 硫酸塩	—
参考例3	1552	33.3	33.3	33.3	1000	日	硝酸塩 硫酸塩	—
参考例4	1393	60	15	25	850	A	硝酸塩 硫酸塩	—
参考例5	1393	60	15	25	860	A	塩化物 硝酸塩 硫酸塩	飽和炭酸リチウム溶液洗浄で2回以上、filtrationで濾別
参考例6	1393	75	10	15	850	A	硝酸塩 硫酸塩	—
参考例7	1393	75	10	15	850	A	硝酸塩 硫酸塩	飽和炭酸リチウム溶液洗浄で2回以上、filtrationで濾別
参考例8	1393	80	10	10	860	A	硝酸塩 硫酸塩	—
参考例9	1393	80	10	10	900	A	塩化物 硝酸塩 硫酸塩	飽和炭酸リチウム溶液洗浄で2回以上、filtrationで濾別
実施例10	1393	80	15	5	850	A	硝酸塩 硫酸塩	—
参考例11	1393	90	10	10	830	A	硝酸塩 硫酸塩	—
比較例1	1393	33.3	33.3	33.3	1000	日	塩化物 硝酸塩 硫酸塩	飽和炭酸リチウム洗浄1回
比較例2	1393	60	15	25	850	C	硫酸塩	飽和炭酸リチウム洗浄1回
比較例3	1393	60	15	25	860	A	塩化物 硝酸塩 硫酸塩	飽和炭酸リチウム洗浄1回
比較例4	1393	60	15	25	850	C	硝酸塩 硫酸塩	—
比較例5	1393	75	10	15	850	A	硝酸塩 硫酸塩	—
比較例6	1393	80	15	5	850	A	硫酸塩	飽和炭酸リチウム洗浄1回
比較例8	1393	80	10	10	850	C	硝酸塩 硫酸塩	—
比較例9	1393	80	10	10	850	C	塩化物 硝酸塩 硫酸塩	飽和炭酸リチウム洗浄1回
比較例10	1393	80	10	10	900	C	硝酸塩 硫酸塩	—

【0030】

【表2】

こう鉢	成分(%)				熱伝導率 W/(m·K)
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	ZrO ₂	
A	65	30	2		0.9
B	43	32		15	1.1
C	68	14	17		1.9

【0031】

(評価)

各正極材中の金属含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-OES）で測定し、各金属の組成比（モル比）を算出した。また、Si、S及びClの各含有率は、ICP法及び熱分解電位差滴定法で測定した。酸素含有量は、Li及び金属成分の分析値

に加え、不純物濃度、残留アルカリ量を、分析試料全量から差し引くことにより求め、これにより z を算出した。リチウム塩溶液スラリー中の析出物（リチウム含有炭酸塩）の平均粒径は、各正極材の粉末のSEM（Scanning Electron Microscope：走査型電子顕微鏡）写真により100個の粒子を観察し、それらの粒径を算出して平均値を求ることにより算出した。

また、各正極材と、導電材と、バインダーとを85:8:7の割合で秤量し、バインダーを有機溶媒（N-メチルピロリドン）に溶解したものに、正極材料と導電材とを混合してスラリー化し、Al箔上に塗布して乾燥後にプレスして正極とした。続いて、対極をLiとした評価用の2032型コインセルを作製し、電解液に1M-LiPF₆をEC-DMC(1:1)に溶解したものを用いて、電流密度0.2Cの際の放電容量を測定した。
10 また電流密度0.2Cのときの電池容量に対する電流密度2Cのときの、放電容量の比を算出してレート特性を得た。さらに、容量保持率は、室温で1Cの放電電流で得られた初期放電容量と100サイクル後の放電容量を比較することによって測定した。測定結果を表3に示す。

【0032】

【表3】

	Si (ppm)	S (ppm)	Cl (ppm)	Si, S, Cl 合計(ppm)	\times	z	析出物の 平均粒径 (μ m)	放電 容量 [0.1C] (mAh/g)	レート 特性 (%)
参考例1	50	30	20	100	1.00	2.00	9	160	87
参考例2	80	50	20	150	1.20	2.08	6	161	88
参考例3	30	30	20	80	1.00	2.13	8	162	92
参考例4	40	10	<10	<60	1.00	2.16	13	185	88
参考例5	40	30	30	<100	1.00	2.15	10	183	87
参考例6	10	10	<10	<30	1.00	2.08	9	190	89
参考例7	30	50	10	90	1.00	2.09	8	193	88
参考例8	10	20	<10	<40	1.00	2.13	12	196	89
参考例9	30	40	30	100	1.00	2.08	16	195	87
実施例10	20	40	20	80	1.00	2.15	13	194	88
参考例11	20	40	<10	<70	1.00	2.08	10	200	86
比較例1	60	70	120	250	1.00	2.05	10	155	84
比較例2	130	100	70	300	1.00	1.98	13	178	80
比較例3	60	110	120	290	1.00	2.16	8	167	79
比較例4	120	80	70	270	1.00	2.00	10	165	82
比較例5	50	110	80	240	1.00	2.10	12	182	81
比較例6	90	100	70	260	1.00	2.09	13	190	83
比較例8	110	90	50	250	1.00	2.03	10	181	81
比較例9	100	40	120	260	1.00	2.14	16	183	82
比較例10	110	90	50	250	1.00	2.03	10	181	81

【0033】

実施例10、参考例1～9、11では、いずれも良好な電池特性が得られた。

比較例1～3、5～6及び9では、いずれも製造工程において、硫酸塩又は塩化物塩な
10 20 30 40 50

どの焼成をしても残存する硫化物や塩化物が析出しているにもかかわらず、その析出物の洗浄方法が適切でなかったため、電池特性が不良となった。

比較例 2、4 及び 8～10 では、焼成に用いたこう鉢の熱伝導率が大きく、特に Si による汚染が多くなり、電池特性が不良となった。

また、XRD 測定により、実施例 10、参考例 1～9、11 及び比較例 1～6、8～10 の全てが層状構造であることが確認された。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-004724(JP,A)
特開2008-103100(JP,A)
特開2005-285572(JP,A)
特開平11-345615(JP,A)
特開平10-112306(JP,A)
特開平09-055203(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 M 4 / 00 - 4 / 62