

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6497537号
(P6497537)

(45) 発行日 平成31年4月10日(2019.4.10)

(24) 登録日 平成31年3月22日(2019.3.22)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C

請求項の数 3 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2013-237747 (P2013-237747)
 (22) 出願日 平成25年11月18日 (2013.11.18)
 (65) 公開番号 特開2015-99646 (P2015-99646A)
 (43) 公開日 平成27年5月28日 (2015.5.28)
 審査請求日 平成28年10月18日 (2016.10.18)

前置審査

(73) 特許権者 507151526
 株式会社 G S ユアサ
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1 番地
 (74) 代理人 100127513
 弁理士 松本 悟
 (72) 発明者 遠藤 大輔
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1 番地 株式会社 G S ユアサ 内
 審査官 菊地 リチャード平八郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウム二次電池用正極活物質、リチウム二次電池用電極、リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- N a F e O₂ 構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極活物質において、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、前記遷移金属 (M e) が C o 、 N i 及び M n を含み、前記遷移金属に対するリチウム (L i) のモル比 L i / M e が 1 . 2 < L i / M e < 1 . 4 1 であり、前記遷移金属中の M n のモル比 M n / M e が M n / M e = 0 . 5 であり、前記リチウム遷移金属複合酸化物の 2 次粒子表面は、T i 元素が活物質に対して 0 . 2 ~ 1 . 0 質量 % 存在する T i 化合物の被覆層を有し、前記 T i 化合物はアナターゼ型およびルチル型の T i O₂ の混相であり、前記 T i O₂ においてアナターゼ型に帰属される (1 0 1) X 線回折ピークとルチル型に帰属される (1 1 0) X 線回折ピークの比率が 2 . 1 以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。 10

【請求項 2】

請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質を含有するリチウム二次電池用電極。

【請求項 3】

請求項 2 に記載のリチウム二次電池用電極を備えたリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、リチウム二次電池用正極活物質、その正極活物質を含有するリチウム二次電池用電極、その電極を備えたリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池、特にリチウム二次電池は、携帯用端末等に広く搭載されている。これらの非水電解質二次電池には、正極活物質として主に LiCoO_2 が用いられている。しかし、 LiCoO_2 の放電容量は 120 ~ 130 mAh / g 程度である。

【0003】

また、リチウム二次電池用正極活物質材料として、 LiCoO_2 と他の化合物との固溶体が知られている。 $-\text{NaFeO}_2$ 型結晶構造を有し、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMnO_2 の 3 つの成分の固溶体である $\text{Li}[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 < x < 1/2$)」が、2001 年に発表された。前記固溶体の一例である、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ や $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ は、150 ~ 180 mAh / g の放電容量を有しており、充放電サイクル性能の点でも優れる。

【0004】

上記のようないわゆる「 LiMeO_2 型」活物質に対し、遷移金属 (Me) に対するリチウム (Li) のモル比率 Li / Me が 1 より大きく、例えば Li / Me が 1.25 ~ 1.6 であるいわゆる「リチウム過剰型」活物質が知られている（たとえば、特許文献 1 ~ 3 参照）。このような活物質は、 $\text{Li}_{1+x}\text{Me}_{1-x}\text{O}_2$ ($x > 0$) と表記することができ、また、遷移金属 (Me) に対する Mn の比率が大きいことにより特徴付けられ、通常、遷移金属中の Mn のモル比率 (Mn / Me) は Mn / Me = 0.5 である。

【0005】

特許文献 1 及び 2 には、「高容量でかつ高電位での充放電サイクル耐久性に優れた活物質の前駆体、活物質」を製造することを課題（段落 [0006]）として、上記のような「リチウム過剰型」活物質に Ti 等を固溶させること（請求項 1、実施例参照）が記載されている。

【0006】

特許文献 3 には、「式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ (M は、非リチウム金属元素またはそれらの組み合わせであり、0.01 ~ 0.3 であり、0 $< z < 0.2$ である) で近似的に表されるリチウム金属酸化物を含み、約 0.1 ~ 約 0.75 重量パーセントの金属 / 半金属酸化物でコーティングされた、リチウムイオン電池正極材料。」（請求項 1）、「前記金属 / 半金属酸化物が、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化ホウ素 (B_2O_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化クロム (Cr_2O_3)、アルミニン酸マグネシウム (MgAl_2O_4)、酸化ガリウム (Ga_2O_3)、酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化スズ (SnO_2)、酸化カルシウム (CaO_2)、酸化ストロンチウム (SrO)、酸化バリウム (BaO)、酸化チタン (TiO_2)、酸化鉄 (Fe_2O_3)、酸化モリブデン (MoO_3 および MoO_2)、酸化セリウム (CeO_2)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化リチウムアルミニウム (LiAlO_2)、またはそれらの組み合わせを含む、請求項 1 に記載の正極材料。」（請求項 2）の発明が記載され、また、「金属酸化物コーティングによって、少量のコーティング材料でピーク性能が改善されることが分かった。適切に選択された金属酸化物コーティングによって、比較的高レートでさえも比容量を改善できる。一般に、正極中の活物質の比容量は、比較的少量で塗布されたコーティングによって顕著に増加する。一般に、正極中の材料の性能は、比容量に関しては、約 1 重量パーセント未満の金属酸化物コーティングが存在する場合により良好となる。コーティングは、サイクル性能の改善、およびサイクルによる低下の減少にも有用であることが分かった。」（段落 [0021]）と記載されている。

【0007】

一方、「 LiMeO_2 型」活物質においては、Ti 酸化物コートを行うことで、充電深度が高い状態での充電特性、熱的安定性、過充電特性、出力特性、化学安定性等が向上することが知られている（特許文献 4 ~ 7 参照）。

10

20

30

40

50

特に、特許文献 4 には、「広い充電深度の範囲での充放電特性、特に、充電深度が高い状態での充電特性を改善し、ハイブリッド型電気自動車等の電源として好適に利用できるようすることを課題」(段落 [0020])とした、「正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水系溶媒に溶質を溶解させた非水電解液とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極活物質に、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_{2+d}$ (式中、 x, a, b, c, d は、 $x + a + b + c = 1, 0.7 \leq a + b, 0 < x \leq 0.1, 0 \leq c / (a + b) \leq 0.35, 0.7 \leq a/b \leq 2.0, -0.1 \leq d \leq 0.1$ の条件を満たす。) で表される層状構造を有するリチウム含有遷移金属酸化物の表面にチタン含有酸化物が焼結されたものを用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。」(請求項 1) の発明が記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】2012-038561号公報

【特許文献 2】2012-038562号公報

【特許文献 3】特開2013-503449号公報

【特許文献 4】特開2009-224307号公報

【特許文献 5】特開2011-519142号公報

【特許文献 6】特開2008-153017号公報

【特許文献 7】特開2007-258095号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記したいわゆる「リチウム過剰型」活物質の放電容量は、概して、いわゆる「 LiMeO_2 型」活物質よりも大きい。また、近年、電気自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車といった自動車分野に使用されるリチウム二次電池には、放電容量が大きいだけではなく、電源は基本的にモーターを駆動するために用いられることから、高率放電性能が優れていることが求められている。しかしながら、「リチウム過剰型」活物質においては、高率放電性能の向上が課題であった。なお、上記の特許文献 3 には、金属酸化物コーティングによって、「リチウム過剰型」活物質の高レートの比容量（高率放電性能）を改善することが示されているが、金属酸化物として TiO_2 を使用することは具体的に記載されていない。また、特許文献 4 には、リチウム含有遷移金属酸化物の表面にチタン含有酸化物を被覆することが示されているが、高率放電性能の改善を課題とすることについては記載がなく、遷移金属 Me ($\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) に対するリチウム (Li) の比率 Li / Me が大きく、 Me に対する Mn の比率 Mn / Me が大きい本来の「リチウム過剰型」活物質は示されていない。

30

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであって、高率放電性能が優れ、それに加えて出力特性（後述する出力試験における保存特性）が向上したリチウム二次電池用正極活物質、及びその正極活物質を用いたリチウム二次電池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】

40

【0010】

本発明においては、上記課題を解決するために、以下の手段を採用する。

(1) - NaFeO_2 構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極活物質において、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、前記遷移金属 (Me) が Co, Ni 及び Mn を含み、前記遷移金属に対するリチウム (Li) のモル比 Li / Me が $1.2 < \text{Li} / \text{Me} \leq 1.41$ であり、前記遷移金属中の Mn のモル比 Mn / Me が $\text{Mn} / \text{Me} \geq 0.5$ であり、前記リチウム遷移金属複合酸化物の 2 次粒子表面は、 Ti 元素が活物質に対して $0.2 \sim 1.0$ 質量% 存在する TiO_2 の混相であり、前記 TiO_2 においてアナターゼ型に帰属される (101) X 線回折ピークとルチル型に帰属される (110) X 線

50

回折ピークの比率が2.1以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

(2) 前記(1)のリチウム二次電池用正極活物質を含有するリチウム二次電池用電極。

(3) 前記(2)のリチウム二次電池用電極を備えたリチウム二次電池。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、新規なりチウム遷移金属複合酸化物を含有する正極活物質を備えた、高率放電性能が優れたことに加えて、保存特性が向上したリチウム二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明に係るリチウム二次電池用活物質が含有するリチウム遷移金属複合酸化物の組成は、高い放電容量が得られる点から、Co、Ni及びMnを含む遷移金属元素Me、並びに、Liを含有し、モル比Li/MeがLi/Me > 1の「リチウム過剰型」のものであり、Li/Me > 1.2であることが好ましい。また、このような「リチウム過剰型」活物質は、一般的に $Li_{1+x}Me_{1-x}O_2$ ($x > 0$) と表記することができる。

【0013】

本発明においては、組成式 $Li_{1+x}Me_{1-x}O_2$ において $(1+x)/(1-x)$ で表される遷移金属元素Meに対するLiのモル比Li/Meは、放電容量が大きく、高率放電性能が優れたリチウム二次電池を得ることができるので、 $1.2 < (1+x)/(1-x) < 1.6$ とすることが好ましい。なかでも、放電容量が特に大きく、高率放電性能が優れるリチウム二次電池を得ることができるという観点から、前記Li/Meが1.25~1.5のものを選択する方がより好ましい。

【0014】

本発明においては、高率放電性能が優れたリチウム二次電池を得るために、遷移金属元素Meに対するCoのモル比Co/Meは、0.05~0.40とすることが好ましい。また、高率放電性能と共に出力特性を向上させるために、モル比Co/Meを0.10~0.30とすることがより好ましい。

【0015】

また、放電容量が大きく、高率放電性能及びサイクル性能が優れたリチウム二次電池を得るために、遷移金属元素Meに対するMnのモル比Mn/Meを0.5以上とする。いわゆる「LiMeO₂型」活物質では、モル比Mn/Meを0.5以上にした場合、充電をするとスピネル転移が起こり、-NaFeO₂構造に帰属される構造を有さないものとなり、リチウム二次電池用活物質として問題があったのに対し、「リチウム過剰型」活物質では、モル比Mn/Meを0.5以上にして充電をした場合でも、-NaFeO₂構造を維持できるものであるから、モル比Mn/Meが0.5以上という構成は、いわゆる「リチウム過剰型」活物質を特徴付けるものである。モル比Mn/Meは0.5~0.8が好ましく、0.5~0.75がより好ましい。

【0016】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、好ましくは、一般式 $Li_{1+x}(Co_aNi_bMn_c)_{1-x}O_2$ 、但し、 $1.2 < (1+x)/(1-x) < 1.6$ 、 $a+b+c=1$ 、 $0.1 < a < 0.5$ 、 $b > 0$ 、 $c < 0.5$ で表わされるものであり、本質的に、Li、Co、Ni及びMnからなる複合酸化物であるが、放電容量を向上させるために、Naを1000ppm以上含ませることが好ましい。Naの含有量は、2000~10000ppmがより好ましい。

【0017】

Naを含有させるために、後述する炭酸塩前駆体を作製する工程において、炭酸ナトリウム等のナトリウム化合物を中和剤として使用し、洗浄工程でNaを残存させるか、及び、その後の焼成工程において炭酸ナトリウム等のナトリウム化合物を添加する方法を採用することができる。

【0018】

10

20

30

40

50

また、本発明の効果を損なわない範囲で、Na以外のアルカリ金属、Mg, Ca等のアルカリ土類金属、Fe, Zn等の3d遷移金属に代表される遷移金属など少量の他の金属を含有することを排除するものではない。

【0019】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、-NaFeO₂構造を有している。合成後(充放電を行う前)の上記リチウム遷移金属複合酸化物は、空間群P3₁12あるいはR3-mに帰属される。このうち、空間群P3₁12に帰属されるものには、CuK管球を用いたエックス線回折図上、2θ=21°付近に超格子ピーク(Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂型の单斜晶に見られるピーク)が確認される。ところが、一度でも充電を行い、結晶中のLiが脱離すると結晶の対称性が変化することにより、上記超格子ピークが消滅して、上記リチウム遷移金属複合酸化物は空間群R3-mに帰属されるようになる。ここで、P3₁12は、R3-mにおける3a、3b、6cサイトの原子位置を細分化した結晶構造モデルであり、R3-mにおける原子配置に秩序性が認められるときに該P3₁12モデルが採用される。なお、「R3-m」は本来「R3m」の「3」の上にバーアンダーバーを施して表記すべきものである。10

【0020】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、エックス線回折(CuK線源を使用)パターンを元に空間群R3-mを結晶構造モデルに用いたときに(104)面に帰属される回折ピークの半値幅が0.262°~0.424°の範囲であることが好ましい。こうすることにより、正極活物質の放電容量を大きくし、高率放電性能と共にエネルギー密度を向上させることができるとなる。なお、2θ=44±1°の回折ピークは、空間群P3₁12では(114)面、空間群R3-mでは(104)面にそれぞれ指数付けされる。20

【0021】

また、リチウム遷移金属複合酸化物は、過充電中に構造変化しないことが好ましい。これは、電位5.0V(vs.Li/Li⁺)まで電気化学的に酸化したとき、エックス線回折図上空間群R3-mに帰属される単一相として観察されることにより確認できる。これにより、充放電サイクル性能が優れたリチウム二次電池を得ることができる。

【0022】

さらに、リチウム遷移金属複合酸化物は、エックス線回折パターンを基にリートベルト法による結晶構造解析から求められる酸素位置パラメータが、放電末において0.262以下、充電末において0.267以上であることが好ましい。これにより、高率放電性能が優れたリチウム二次電池を得ることができる。なお、酸素位置パラメータとは、空間群R3-mに帰属されるリチウム遷移金属複合酸化物のNaFeO₂型結晶構造について、Me(遷移金属)の空間座標を(0,0,0)、Li(リチウム)の空間座標を(0,0,1/2)、O(酸素)の空間座標を(0,0,z)と定義したときの、zの値をいう。即ち、酸素位置パラメータは、O(酸素)位置がMe(遷移金属)位置からどれだけ離れているかを示す相対的な指標となる。30

【0023】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物及びその炭酸塩前駆体は、粒度分布測定における50%粒子径(D50)が5~18μmであることが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物を水酸化物前駆体から作製する場合はもっと小粒径に制御しないと優れた性能が得られないが、炭酸塩前駆体から作製することにより、粒度分布測定における50%粒子径(D50)が5~18μm程度であっても、放電容量が大きい正極活物質が得られる。40

【0024】

本発明に係る正極活物質のBET比表面積は、初期効率、高率放電性能が優れたリチウム二次電池を得るために、1m²/g以上が好ましく、2~5m²/gがより好ましい。

また、タップ密度は、高率放電性能が優れたリチウム二次電池を得るために、1.25g/cc以上が好ましく、1.7g/cc以上がより好ましい。

【0025】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、窒素ガス吸着法を用いた吸着等温線から50

B J H 法で求めた微分細孔容積が最大値を示す細孔径が 30 ~ 40 nm の範囲であり、ピーク微分細孔容積が 0.85 mm³ / (g · nm) 以上であることが好ましい。ピーク微分細孔容積が 0.85 mm³ / (g · nm) 以上であることにより、初期効率が優れたりチウム二次電池を得ることができる。また、ピーク微分細孔容積を 1.75 mm³ / (g · nm) 以下とすることにより、初期効率に加え、放電容量が特に優れたりチウム二次電池を得ることができるから、ピーク微分細孔容積は 0.85 ~ 1.75 mm³ / (g · nm) であることが好ましい。

【0026】

本発明に係る正極活物質においては、リチウム二次電池の高率放電性能を向上させるために、前記リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面に Ti 元素が活物質に対して 0.2 ~ 1.5 質量 % 存在する Ti 化合物の被覆層を形成する。高率放電性能をより向上させるためには、Ti 元素を活物質に対して 0.25 ~ 1.0 質量 % 存在させることが好ましい。

10

【0027】

また、前記リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面に存在する Ti 化合物が TiO₂ であり、その TiO₂ においてアナターゼ型に帰属される (101) X 線回折ピークとルチル型に帰属される (110) X 線回折ピークの比率が 2.1 以上である正極活物質とすることにより、高率放電性能と共に、保存特性が優れたりチウム二次電池を提供することができるので、上記の被覆層には、アナターゼ型の TiO₂ が多いことが好ましい。

【0028】

次に、本発明のリチウム二次電池用活物質を製造する方法について説明する。

20

本発明のリチウム二次電池用活物質は、基本的に、活物質を構成する金属元素 (Li, Mn, Co, Ni) を目的とする活物質 (酸化物) の組成通りに含有する原料を調整し、これを焼成することによって得ることができる。但し、Li 原料の量については、焼成中に Li 原料の一部が消失することを見込んで、1 ~ 5 % 程度過剰に仕込むことが好ましい。

目的とする組成の酸化物を作製するにあたり、Li, Co, Ni, Mn のそれぞれの塩を混合・焼成するいわゆる「固相法」や、あらかじめ Co, Ni, Mn を一粒子中に存在させた共沈前駆体を作製しておき、これに Li 塩を混合・焼成する「共沈法」が知られている。「固相法」による合成過程では、特に Mn は Co, Ni に対して均一に固溶しにくいため、各元素が一粒子中に均一に分布した試料を得ることは困難である。これまで文献などにおいては固相法によって Ni や Co の一部に Mn を固溶 (LiNi_{1-x}Mn_xO₂ など) しようという試みが多数なされているが、「共沈法」を選択する方が原子レベルで均一相を得ることが容易である。そこで、後述する実施例においては、「共沈法」を採用した。

30

【0029】

共沈前駆体を作製するにあたって、Co, Ni, Mn のうち Mn は酸化されやすく、Co, Ni, Mn が 2 価の状態で均一に分布した共沈前駆体を作製することが容易ではないため、Co, Ni, Mn の原子レベルでの均一な混合は不十分なものとなりやすい。特に本発明の組成範囲においては、Mn 比率が Co 及び Ni 比率に比べて高い場合が多いので、水溶液中の溶存酸素を除去することが好ましい。溶存酸素を除去する方法としては、酸素を含まないガスをバーリングする方法が挙げられる。酸素を含まないガスとしては、限定されるものではないが、窒素ガス、アルゴンガス、二酸化炭素 (CO₂) 等を用いることができる。なかでも、後述する実施例のように、共沈炭酸塩前駆体を作製する場合には、酸素を含まないガスとして二酸化炭素を採用すると、炭酸塩がより生成しやすい環境が与えられるため、好ましい。

40

【0030】

溶液中で Co, Ni 及び Mn を含有する化合物を共沈させて前駆体を製造する工程における pH は限定されるものではないが、前記共沈前駆体を共沈炭酸塩前駆体として作製しようとする場合には、7.5 ~ 11 とすることができます。タップ密度を大きくするためには、pH を制御することが好ましい。pH を 9.4 以下とすることにより、タップ密度を

50

1. 25 g / c.c 以上とすることができる、高率放電性能を向上させることができる。さらに、pHを8.0以下とすることにより、粒子成長速度を促進できるので、原料水溶液滴下終了後の攪拌継続時間を短縮できる。

【0031】

前記共沈前駆体は、MnとNiとCoとが均一に混合された化合物であることが好ましい。本発明においては、放電容量が大きいリチウム二次電池用活物質を得るために、共沈前駆体を炭酸塩とすることが好ましい。また、錯化剤を用いた晶析反応等を用いることによって、より高密度の大きな前駆体を作製することもできる。その際、Li源と混合・焼成することでより高密度の活物質を得ることができるので電極面積あたりのエネルギー密度を向上させることができる。10

【0032】

前記共沈前駆体の原料は、Mn化合物としては酸化マンガン、炭酸マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン、酢酸マンガン等を、Ni化合物としては、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル等を、Co化合物としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト、酢酸コバルト等を一例として挙げることができる。

【0033】

本発明においては、アルカリ性を保った反応槽に前記共沈前駆体の原料水溶液を滴下供給して共沈炭酸塩前駆体を得る反応晶析法を採用する。ここで、中和剤として、リチウム化合物、ナトリウム化合物、カリウム化合物等を使用することができるが、炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウムと炭酸リチウム、又は、炭酸ナトリウムと炭酸カリウムの混合物を使用することが好ましい。Naを1000 ppm以上残存させるために、炭酸ナトリウムと炭酸リチウムのモル比であるNa/Li、又は、炭酸ナトリウムと炭酸カリウムのモル比であるNa/Kは、1/1[M]以上とすることが好ましい。Na/Li又はNa/Kを1/1[M]以上とすることにより、引き続く洗浄工程でNaが除去されすぎて1000 ppm未満となってしまう虞を低減できる。20

【0034】

前記原料水溶液の滴下速度は、生成する共沈前駆体の1粒子内における元素分布の均一性に大きく影響を与える。特にMnは、CoやNiと均一な元素分布を形成しにくいので注意が必要である。好ましい滴下速度については、反応槽の大きさ、攪拌条件、pH、反応温度等にも影響されるが、30 ml/min以下が好ましい。放電容量を向上させるためには、滴下速度は10 ml/min以下がより好ましく、5 ml/min以下が最も好ましい。30

【0035】

また、反応槽内に錯化剤が存在し、かつ一定の対流条件を適用した場合、前記原料水溶液の滴下終了後、さらに攪拌を続けることにより、粒子の自転および攪拌槽内における公転が促進され、この過程で、粒子同士が衝突しつつ、粒子が段階的に同心円球状に成長する。即ち、共沈前駆体は、反応槽内に原料水溶液が滴下された際の金属錯体形成反応、及び、前記金属錯体が反応槽内の滞留中に生じる沈殿形成反応という2段階での反応を経て形成される。従って、前記原料水溶液の滴下終了後、さらに攪拌を続ける時間を適切に選択することにより、目的とする粒子径を備えた共沈前駆体を得ることができる。40

【0036】

原料水溶液滴下終了後の好ましい攪拌継続時間については、反応槽の大きさ、攪拌条件、pH、反応温度等にも影響されるが、粒子を均一な球状粒子として成長させるために0.5 h以上が好ましく、1 h以上がより好ましい。また、粒子径が大きくなりすぎることで電池の低SOC領域における出力性能が充分でないものとなる虞を低減させるため、30 h以下が好ましく、25 h以下がより好ましく、20 h以下が最も好ましい。

【0037】

また、炭酸塩前駆体及びリチウム遷移金属複合酸化物の2次粒子の粒度分布における累積体積が50%となる粒子径であるD50を5~18 μmとするための好ましい攪拌継続時間は、制御するpHによって異なる。例えば、pHを7.5~8.2に制御した場合に50

は、攪拌継続時間は1～15hが好ましく、pHを8.3～9.4に制御した場合には、攪拌継続時間は3～20hが好ましい。

【0038】

炭酸塩前駆体の粒子を、中和剤として炭酸ナトリウム等のナトリウム化合物を使用して作製した場合、その後の洗浄工程において粒子に付着しているナトリウムイオンを洗浄除去するが、本発明においては、Naが1000ppm以上残存するような条件で洗浄除去することが好ましい。例えば、作製した炭酸塩前駆体を吸引ろ過して取り出す際に、イオン交換水200mlによる洗浄回数を5回とするような条件を採用することができる。

【0039】

炭酸塩前駆体は、80～100未満で、空気雰囲気中、常圧下で乾燥させることができ 10 好ましい。100以上にて乾燥を行うことで短時間でより多くの水分を除去できるが、80にて長時間かけて乾燥させることで、より優れた電極特性を示す活物質とすることができる。その理由は必ずしも明らかではないが、炭酸塩前駆体は比表面積が50～100m²/gの多孔体であるため、水分を吸着しやすい構造となっている。そこで、低い温度で乾燥させることによって、前駆体の状態において細孔にある程度の吸着水が残っている状態とした方が、Li塩と混合して焼成する焼成工程において、細孔から除去される吸着水と入れ替わるように、その細孔に溶融したLiが入り込むことができ、これによつて、100で乾燥を行った場合と比べて、より均一な組成の活物質が得られるためではないかと発明者は推察している。なお、100にて乾燥を行つて得られた炭酸塩前駆体は黒茶色を呈するが、80にて乾燥を行つて得られた炭酸塩前駆体は肌色を呈するので、前駆体の色によって区別ができる。 20

【0040】

そこで、上記知見された前駆体の差異を定量的に評価するため、それぞれの前駆体の色相を測定し、JIS Z 8721に準拠した日本塗料工業会が発行する塗料用標準色(JPMA Standard Paint Colors)2011年度F版と比較した。色相の測定には、コニカミノルタ社製カラーリーダーCR10を用いた。この測定方法によれば、明度を表すdL*の値は、白い方が大きくなり、黒い方が小さくなる。また、色相を表すda*の値は、赤色が強い方が大きくなり、緑色が強い方(赤色が弱い方)が小さくなる。また、色相を表すdb*の値は、黄色が強い方が大きくなり、青色が強い方(黄色が弱い方)が小さくなる。 30

100乾燥品の色相は、標準色F05-20Bと比べて、赤色方向に標準色F05-40Dに至る範囲内にあり、また、標準色FN-10と比べて、白色方向に標準色FN-25に至る範囲内にあることがわかった。中でも、標準色F05-20Bが呈する色相との色差が最も小さいものと認められた。

一方、80乾燥品の色相は、標準色F19-50Fと比べて、白色方向に標準色F19-70Fに至る範囲内にあり、また、標準色F09-80Dと比べて、黒色方向に標準色F09-60Hに至る範囲内にあることがわかった。中でも、標準色F19-50Fが呈する色相との色差が最も小さいものと認められた。

以上の知見から、炭酸塩前駆体の色相は、標準色F05-20Bに比べて、dL, da及びdbの全てにおいて+方向であるものが好ましく、dLが+5以上、daが+2以上、dbが+5以上であることがより好ましいといえる。 40

【0041】

本発明のリチウム二次電池用活物質は、前記炭酸塩前駆体とLi化合物とを混合した後、熱処理することで好適に作製することができる。Li化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム等を用いることで好適に製造することができる。但し、Li化合物の量については、焼成中にLi化合物の一部が消失することを見込んで、1～5%程度過剰に仕込むことが好ましい。

【0042】

本発明においては、リチウム遷移金属複合酸化物中のNaの含有量を1000ppm以上とするために、炭酸塩前駆体に含まれるNaが1000ppm以下であっても、焼成工 50

程において Li 化合物と共に Na 化合物を、前記炭酸塩前駆体と混合することで活物質中に含まれる Na 量を 1000 ppm 以上とすることができます。Na 化合物としては炭酸ナトリウムが好ましい。

【 0043 】

焼成温度は、活物質の可逆容量に影響を与える。

焼成温度が高すぎると、得られた活物質が酸素放出反応を伴って崩壊すると共に、主相の六方晶に加えて单斜晶の $[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ 型に規定される相が、固溶相としてではなく、分相して観察される傾向がある。このような分相が多く含まれすぎると、活物質の可逆容量の減少を導くので好ましくない。このような材料では、X 線回折図上 35° 付近及び 45° 付近に不純物ピークが観察される。従って、焼成温度は、活物質の酸素放出反応の影響する温度未満とすることが好ましい。活物質の酸素放出温度は、本発明に係る組成範囲においては、概ね 1000 以上であるが、活物質の組成によって酸素放出温度に若干の差があるので、あらかじめ活物質の酸素放出温度を確認しておくことが好ましい。特に試料に含まれる Co 量が多いほど前駆体の酸素放出温度は低温側にシフトすることが確認されているので注意が必要である。活物質の酸素放出温度を確認する方法としては、焼成反応過程をシミュレートするために、共沈前駆体とリチウム化合物を混合したものを熱重量分析 (DTA - TG 測定) に供してもよいが、この方法では測定機器の試料室に用いている白金が揮発した Li 成分により腐食されて機器を痛めるおそれがあるので、あらかじめ 500 程度の焼成温度を採用してある程度結晶化を進行させた組成物を熱重量分析に供するのが良い。

10

【 0044 】

一方、焼成温度が低すぎると、結晶化が十分に進まず、電極特性が低下する傾向がある。本発明においては、焼成温度は少なくとも 800 以上とすることが好ましい。十分に結晶化させることにより、結晶粒界の抵抗を軽減し、円滑なリチウムイオン輸送を促すことができる。

また、発明者らは、本発明活物質の回折ピークの半値幅を詳細に解析することで 750 までの温度で合成した試料においては格子内にひずみが残存しており、それ以上の温度で合成することでほとんどひずみを除去することができることを確認した。また、結晶子のサイズは合成温度が上昇するに比例して大きくなるものであった。よって、本発明活物質の組成においても、系内に格子のひずみがほとんどなく、かつ結晶子サイズが十分成長した粒子を志向することで良好な放電容量を得られるものであった。具体的には、格子定数に及ぼすひずみ量が 2 % 以下、かつ結晶子サイズが 50 nm 以上に成長しているような合成温度 (焼成温度) 及び Li / Me 比組成を採用することが好ましいことがわかった。これらを電極として成型して充放電を行うことで膨張収縮による変化も見られるが、充放電過程においても結晶子サイズは 30 nm 以上を保っていることが得られる効果として好ましい。

30

【 0045 】

上記のように、焼成温度は、活物質の酸素放出温度に関係するが、活物質から酸素が放出される焼成温度に至らずとも、900 を超える温度において 1 次粒子が大きく成長することによる結晶化現象が見られる。これは、焼成後の活物質を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察することにより確認できる。900 を超える合成温度を経て合成した活物質は 1 次粒子が 0.5 μm 以上に成長しており、充放電反応中における活物質中の Li⁺ 移動に不利な状態となり、高率放電性能が低下する。1 次粒子の大きさは 0.5 μm 未満であることが好ましく、0.3 μm 以下であることがより好ましい。

40

したがって、高率放電性能、又は高率放電性能と共に保存特性を向上させるために、本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物を合成する場合、焼成温度は 800 ~ 900 とすることが好ましい。

【 0046 】

本発明においては、上記のようにして作製したリチウム遷移金属複合酸化物に、Ti 化合物の被覆層を形成するために、リチウム遷移金属複合酸化物を水等の液に分散させ、リ

50

チウム遷移金属複合酸化物が分散した分散液中に、Ti化合物の水溶液をTi / 活物質の質量比率が0.2~1.5%となるように連続的に滴下する。チタン化合物としては、チタンテトライソプロポキシド、チタンメトキシド、チタンイソブロキシド等を使用することができます。上記の分散液から吸引ろ過によりリチウム遷移金属複合酸化物を分離して、水による洗浄を経て、乾燥し、乾燥後、熱処理して、Ti化合物の被覆層を形成する。熱処理温度は、300~900が好ましく、450~800がより好ましい。450~800で熱処理することにより、TiO₂においてアナターゼ型に帰属される(101)X線回折ピークとルチル型に帰属される(110)X線回折ピークの比率が高い正極活物質を作製することができる。

【0047】

10

負極材料としては、限定されるものではなく、リチウムイオンを吸蔵・放出できる形態のものであればどれを選択してもよい。例えば、Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄に代表されるスピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウム等のチタン系材料、SiやNb, Sn系などの合金系材料リチウム金属、リチウム合金（リチウム-シリコン、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金）、リチウム複合酸化物（リチウム-チタン）、酸化珪素の他、リチウムを吸蔵・放出可能な合金、炭素材料（例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等）等が挙げられる。

【0048】

20

正極活物質の粉体および負極材料の粉体は、平均粒子サイズ100μm以下であることが望ましい。特に、正極活物質の粉体は、非水電解質電池の高出力特性を向上する目的で10μm以下であることが望ましい。粉体を所定の形状で得るために粉砕機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉砕時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉砕を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

【0049】

30

以上、正極及び負極の主要構成成分である正極活物質及び負極材料について詳述したが、前記正極及び負極には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。

【0050】

導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、カーボンウイスカー、炭素纖維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）粉、金属纖維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種またはそれらの混合物として含ませることができる。

【0051】

40

これらの中で、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して0.1重量%~50重量%が好ましく、特に0.5重量%~30重量%が好ましい。特にアセチレンブラックを0.1~0.5μmの超微粒子に粉砕して用いると必要炭素量を削減できるため望ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、擂かい機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

【0052】

50

前記結着剤としては、通常、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），ポリエチレン，ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-ブロピレン-ジエンターポリマー（EPDM），スルホン化EPDM，スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを1種または2種以上の混合

物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。

【0053】

フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極または負極の総重量に対して添加量は30重量%以下が好ましい。

【0054】

正極及び負極は、前記主要構成成分（正極においては正極活性物質、負極においては負極材料）、およびその他の材料を混練し合剤とし、N-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒又は水に混合させた後、得られた混合液を下記に詳述する集電体の上に塗布し、または圧着して50～250程度の温度で、2時間程度加熱処理することにより好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリケーターロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンドルコーティング、バーコータ等の手段を用いて任意の厚さ及び任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

【0055】

本発明に係るリチウム二次電池に用いる非水電解質は、限定されるものではなく、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。非水電解質に用いる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類；-ブチロラクトン、-バレロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフランまたはその誘導体；1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,4-ジブトキシエタン、メチルジグライム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソランまたはその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトンまたはその誘導体等の単独またはそれら2種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0056】

非水電解質に用いる電解質塩としては、例えば、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiSCN、LiBr、LiI、Li₂SO₄、Li₂B₁₀C₁₀、NaClO₄、NaI、NaSCN、NaBr、KCLO₄、KSCN等のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)またはカリウム(K)の1種を含む無機イオン塩、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiC(CF₃SO₂)₃、LiC(C₂F₅SO₂)₃、(CH₃)₄NBF₄、(CH₃)₄NBr、(C₂H₅)₄NCLO₄、(C₂H₅)₄NI、(C₃H₇)₄NBr、(n-C₄H₉)₄NCLO₄、(n-C₄H₉)₄NI、(C₂H₅)₄N-maleate、(C₂H₅)₄N-benzoate、(C₂H₅)₄N-phthalate、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。

【0057】

さらに、LiPF₆又はLiBF₄と、LiN(C₂F₅SO₂)₂のようなパーカルオロアルキル基を有するリチウム塩とを混合して用いることにより、さらに電解質の粘度を下げる所以ができるので、低温特性をさらに高めることができ、また、自己放電を抑制することができ、より望ましい。

【0058】

また、非水電解質として常温溶融塩やイオン液体を用いてもよい。

【0059】

10

20

40

50

非水電解質における電解質塩の濃度としては、高い電池特性を有する非水電解質電池を確実に得るために、 $0.1 \text{ mol/l} \sim 5 \text{ mol/l}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $0.5 \text{ mol/l} \sim 2.5 \text{ mol/l}$ である。

【0060】

セパレータとしては、優れた高率放電性能を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、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、フッ化ビニリデン-パーカルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げができる。

【0061】

セパレータの空孔率は強度の観点から 98 体積% 以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は 20 体積% 以上が好ましい。

【0062】

また、セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。非水電解質を上記のようにゲル状態で用いると、漏液を防止する効果がある点で好ましい。

【0063】

さらに、セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、電解質の保液性が向上するため望ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 μm 以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に電解質を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

【0064】

前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。該モノマーは、ラジカル開始剤を併用して加熱や紫外線 (UV) を用いたり、電子線 (EB) 等の活性光線等を用いて架橋反応を行わせることが可能である。

【0065】

本発明のリチウム二次電池の構成については特に限定されるものではなく、正極、負極及びロール状のセパレータを有する円筒型電池、角型電池、扁平型電池等が一例として挙げられる。

【0066】

従来の正極活物質も、本発明の活物質も、正極電位が $4.5 \text{ V} (\text{vs. Li/Li}^+)$ 付近に至って充放電が可能である。しかしながら、使用する非水電解質の種類によっては、充電時の正極電位が高すぎると、非水電解質が酸化分解され電池性能の低下を引き起こす虞がある。したがって、使用時において、充電時の正極の最大到達電位が $4.3 \text{ V} (\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下となるような充電方法を採用しても、充分な放電容量が得られるリチウム二次電池が求められる場合がある。本発明の活物質を用いると、使用時において、充電時の正極の最大到達電位が $4.5 \text{ V} (\text{vs. Li/Li}^+)$ より低くなるような、例えば、 $4.4 \text{ V} (\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下や $4.3 \text{ V} (\text{vs. Li/Li}^+)$ 以下となるような充電方法を採用しても、約 200 mAh/g 以上という従来の正極活物質の容量を超える放電電気量を取り出すことが可能である。

10

20

30

40

50

【0067】

本発明に係る正極活物質が、高い放電容量を備えたものとするためには、リチウム遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属元素が層状岩塙型結晶構造の遷移金属サイト以外の部分に存在する割合が小さいものであることが好ましい。これは、焼成工程に供する前駆体において、前駆体コア粒子のCo, Ni, Mnといった遷移金属元素が十分に均一に分布していること、及び、活物質試料の結晶化を促すための適切な焼成工程の条件を選択することによって達成できる。焼成工程に供する前駆体コア粒子中の遷移金属の分布が均一でない場合、十分な放電容量が得られないものとなる。この理由については必ずしも明らかではないが、焼成工程に供する前駆体コア粒子中の遷移金属の分布が均一でない場合、得られるリチウム遷移金属複合酸化物は、層状岩塙型結晶構造の遷移金属サイト以外の部分、即ちリチウムサイトに遷移金属元素の一部が存在するものとなる、いわゆるカチオンミキシングが起こることに由来するものと本発明者らは推察している。同様の推察は焼成工程における結晶化過程においても適用でき、活物質試料の結晶化が不十分であると層状岩塙型結晶構造におけるカチオンミキシングが起こりやすくなる。前記遷移金属元素の分布の均一性が高いものは、X線回折測定結果を空間群R3-mに帰属した場合の(003)面と(104)面の回折ピークの強度比が大きいものとなる傾向がある。本発明において、前記エックス線回折パターンによる(003)面と(104)面の回折ピークの強度比 $I_{(003)} / I_{(104)}$ は、放電末において1.0以上、充電末において1.75以上であることが好ましい。前駆体の合成条件や合成手順が不適切である場合、前記ピーク強度比はより小さい値となり、しばしば1未満の値となる。

10

20

【0068】

本願明細書に記載した合成条件及び合成手順を採用することにより、上記のような高性能の正極活物質を得ることができる。とりわけ、充電上限電位を4.5V(v.s.Li/Li⁺)より低く設定した場合、例えば4.4V(v.s.Li/Li⁺)や4.3V(v.s.Li/Li⁺)より低く設定した場合でも高い放電容量を得ることができるリチウム二次電池用正極活物質とすることができます。

【実施例】

【0069】

(実施例1)

(試料の合成)

30

硫酸コバルト7水和物14.08g、硫酸ニッケル6水和物21.00g及び硫酸マンガン5水和物65.27gを秤量し、これらの全量をイオン交換水200mLに溶解させ、Co:Ni:Mnのモル比が12.5:20.0:67.5となる2.0Mの硫酸塩水溶液を作製した。一方、2Lの反応槽に750mLのイオン交換水を注ぎ、CO₂ガスを30minバーリングさせることにより、イオン交換水中にCO₂を溶解させた。反応槽の温度を50(±2)に設定し、攪拌モーターを備えたパドル翼を用いて反応槽内を700rpmの回転速度で攪拌しながら、前記硫酸塩水溶液を3mL/minの速度で滴下した。ここで、滴下の開始から終了までの間、2.0Mの炭酸ナトリウム及び0.4Mのアンモニアを含有する水溶液を適宜滴下することにより、反応槽中のpHが常に7.9(±0.05)を保つように制御した。滴下終了後、反応槽内の攪拌をさらに3h継続した。攪拌の停止後、12h以上静置した。

40

【0070】

次に、吸引ろ過装置を用いて、反応槽内に生成した共沈炭酸塩の粒子を分離し、さらにはイオン交換水を用いて200mLによる洗浄を1回としたときに、5回の洗浄を行う条件で粒子に付着しているナトリウムイオンを洗浄除去し、電気炉を用いて、空気雰囲気中、常圧下、80にて20h乾燥させた。その後、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして、共沈炭酸塩前駆体を作製した。

【0071】

前記共沈炭酸塩前駆体2.228gに、炭酸リチウム1.022gを加え、瑪瑙製自動乳鉢を用いてよく混合し、Li:(Co, Ni, Mn)のモル比が140:100である

50

混合粉体を調製した。ペレット成型機を用いて、6 MPaの圧力で成型し、直径25mmのペレットとした。ペレット成型に供した混合粉体の量は、想定する最終生成物の質量がgとなるように換算して決定した。前記ペレット1個を全長約100mmのアルミナ製ポートに載置し、箱型電気炉（型番：AMF20）に設置し、空気雰囲気中、常圧下、常温から900まで10時間かけて昇温し、900で4h焼成した。前記箱型電気炉の内部寸法は、縦10cm、幅20cm、奥行き30cmであり、幅方向20cm間に電熱線が入っている。焼成後、ヒーターのスイッチを切り、アルミナ製ポートを炉内に置いたまま自然放冷した。この結果、炉の温度は5時間後には約200程度にまで低下するが、その後の降温速度はやや緩やかである。一昼夜経過後、炉の温度が100以下となつてることを確認してから、ペレットを取り出し、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして、実施例1に係るNaを2100ppm含む、D50が8μmのリチウム遷移金属複合酸化物Li_{1.17}Co_{0.10}Ni_{0.17}Mn_{0.56}O₂を作製した。このリチウム遷移金属複合酸化物が-NaFeO₂構造を有することをXRD測定により確認した。

【0072】

前記リチウム遷移金属複合酸化物10gを100mlのイオン交換水中に分散させ連続的に攪拌した。このリチウム遷移金属複合酸化物が分散した分散液中に、チタンテトライソプロポキシド水溶液をTi/活物質の質量比率が0.20%となるように連続的に滴下した。その後、吸引ろ過により活物質を分離、イオン交換水による洗浄を経て、80での常圧乾燥を20h行った。この乾燥後、得られたTi化合物の被覆層を有するリチウム遷移金属複合酸化物を、前記箱型電気炉を用いて550まで6時間かけて昇温し、550で4時間保持して、熱処理した。その後、炉内で100以下になるまで自然冷却した。このようにして、Tiが活物質に対して0.20質量%存在するTiO₂の被覆層を有する実施例1に係る正極活物質を作製した。

【0073】

(Tiの定性と定量)

この活物質中におけるTi化合物の定性・定量については、試験電池における電極中における活物質のICP測定およびXRD測定により行った。以下の実施例及び比較例についても同様に行つた。放電状態にて解体した正極板を取り出し、DMCをもちいて電極に付着した電解液をよく洗浄した。その後A1基板上の合剤を採取し、この合剤を前述の小型電気炉をもちいて600で4時間焼成することで導電剤であるカーボンおよび結着剤であるPVdFバインダーを除去し、活物質のみを得た。定量については、この活物質を1g秤量し、塩酸と過酸化水素の混合水溶液50mlに完全に溶解させたものをICP測定用サンプルとした。あらかじめ、標準溶液にて作成した検量線と比較して活物質中におけるTi濃度を求めたところ、測定の結果、仕込み量通りの0.25%であることを確認した。また、活物質1gを1M塩酸水溶液50mlと反応させ、Ti以外の元素をすべて水溶液中に溶解させた。ろ過、およびイオン交換水による洗浄後、Ti化合物の付着したろ紙を80での常圧乾燥を20時間行った。乾燥後のろ紙についてXRD測定を行つたところ、Ti化合物はアナターゼ型およびルチル型のTiO₂の混相であることを確認した。XRD測定はエックス線回折装置(Rigaku社製、型名:MiniFlexII)を用いた。線源はCuK、加速電圧及び電流はそれぞれ30kV及び15mAとした。得られたエックス線回折データについて、前記エックス線回折装置の付属ソフトである「PDXL」を用いて、エックス線回折図上2=25°±1°及び2=27°±1°に存在する回折ピークについて面積強度を算出した。具体的には、アナターゼ型に帰属される25°付近の(101)回折ピークとルチル型に帰属される27°付近の(110)回折ピークの面積強度比を求めたところ8.3であった。

【0074】

(実施例2~7)

前記リチウム遷移金属複合酸化物が分散した分散液中に、チタンテトライソプロポキシド水溶液をTi/活物質の質量比率が0.25%、0.50%、0.75%、1.00%

10

20

30

40

50

、1.25%、1.50%となるように連続的に滴下した他は、実施例1と同様にして、それぞれ、Tiが活物質に対して0.25質量%、0.50質量%、0.75質量%、1.00質量%、1.25質量%、1.50質量%存在するTiO₂の被覆層を有する実施例2～7(実施例6、7は参考例、表1において同じ)に係る正極活物質を作製した。

【0075】

(比較例1)

TiO₂の被覆層を有しない正極活物質を比較例1に係る正極活物質とした。

【0076】

(比較例2～10)

前記リチウム遷移金属複合酸化物が分散した分散液中に、チタンテトライソプロポキシド水溶液をTi/活物質の質量比率が0.10%、0.15%、1.75%、2.00%、2.25%、2.50%、2.75%、3.00%、5.00%となるように連続的に滴下した他は、実施例1と同様にして、それぞれ、TiO₂の被覆層を有する比較例2～10に係る正極活物質を作製した。 10

【0077】

(実施例8)

前記共沈炭酸塩前駆体2.304gに、炭酸リチウム0.943gを加え、Li:(Co, Ni, Mn)のモル比が125:100である混合粉体を調製した他は、実施例3と同様にして、Ti元素が活物質に対して0.50質量%存在するTiO₂の被覆層を有するリチウム遷移金属複合酸化物Li_{1.11}Co_{0.11}Ni_{0.18}Mn_{0.6}O₂を作製し、これを実施例8に係る正極活物質を作製した。 20

【0078】

(実施例9)

前記共沈炭酸塩前駆体2.180gに、炭酸リチウム1.071gを加え、Li:(Co, Ni, Mn)のモル比が150:100である混合粉体を調製した他は、実施例3と同様にして、Ti元素が活物質に対して0.50質量%存在するTiO₂の被覆層を有するリチウム遷移金属複合酸化物Li_{1.2}Co_{0.10}Ni_{0.16}Mn_{0.54}O₂を作製し、これを実施例9(実施例9は参考例、表1において同じ)に係る正極活物質とした。 30

【0079】

(実施例10～14)

前記Ti化合物の被覆層を有するリチウム遷移金属複合酸化物を、前記箱型電気炉を用いて300、450、700、800、900まで6時間かけて昇温し、それでの温度で4時間保持し、熱処理した他は、実施例3と同様にして、それぞれ、Ti元素が活物質に対して0.50質量%存在するTiO₂の被覆層を有する実施例10～14(実施例14は参考例、表1において同じ)に係る正極活物質を作製した。 30

【0080】

(実施例15)

前記共沈炭酸塩前駆体2.304gに、炭酸リチウム0.943gを加え、Li:(Co, Ni, Mn)のモル比が125:100である混合粉体を調製し、前記Ti化合物の被覆層を有するリチウム遷移金属複合酸化物の熱処理温度を800に変更した他は、実施例1と同様にして、Ti元素が活物質に対して0.20質量%存在するリチウム遷移金属複合酸化物Li_{1.11}Co_{0.11}Ni_{0.18}Mn_{0.6}O₂を作製し、これを実施例15に係る正極活物質とした。 40

【0081】

(実施例16～20)

前記リチウム遷移金属複合酸化物が分散した分散液中に、チタンテトライソプロポキシド水溶液をTi/活物質の質量比率が0.25%、0.75%、1.00%、1.25%、1.50%となるように連続的に滴下した他は、実施例15と同様にして、それぞれ、Tiが活物質に対して0.25質量%、0.75質量%、1.00質量%、1.25質量% 50

%、1.50質量%存在するTiO₂の被覆層を有する実施例16～20(実施例19、20は参考例、表1において同じ)に係る正極活物質を作製した。

【0082】

(比較例11～18)

前記リチウム遷移金属複合酸化物が分散した分散液中に、チタンテトライソプロポキシド水溶液をTi/活物質の質量比率が0.10%、0.15%、1.75%、2.00%、2.25%、2.50%、2.75%、3.00%となるように連続的に滴下した他は、実施例15と同様にして、それぞれ、TiO₂の被覆層を有する比較例11～18に係る正極活物質を作製した。

【0083】

10

(比較例19)

前記リチウム遷移金属複合酸化物が分散した分散中に、バナジウムアセチルアセトナート水溶液をV/活物質の質量比率が0.50%となるように連続的に滴下した他は、実施例3と同様にして、Vが活物質に対して0.50質量%存在するV酸化物の被覆層を有する比較例19に係る正極活物質を作製した。

【0084】

(比較例20)

20

前記リチウム遷移金属複合酸化物が分散した分散液中に、ケイ酸水溶液をSi/活物質の質量比率が0.50%となるように連続的に滴下した他は、実施例3と同様にして、Siが活物質に対して0.50質量%存在するSi酸化物の被覆層を有する比較例20に係る正極活物質を作製した。

【0085】

(比較例21)

実施例1にもちいた共沈炭酸塩前駆体および炭酸リチウムに加えて、二酸化チタン(アナターゼ型)を0.017g加えて合成した。このようにして、Tiが活物質に対して0.50質量%固溶する比較例21に係る正極活物質を作製した。

【0086】

(比較例22)

30

硫酸コバルト7水和物37.55g、硫酸ニッケル6水和物35.11g及び硫酸マンガン5水和物32.30gを秤量し、これらの全量をイオン交換水200m1に溶解させ、Co:Ni:Mnのモル比が33.33:33.33:33.33となる2.0Mの硫酸塩水溶液を作製した。一方、2Lの反応槽に750m1のイオン交換水を注ぎ、Arガスを30minバーリングさせることにより、イオン交換水中の溶存酸素を脱気した。反応槽の温度を50(±2)に設定し、攪拌モーターを備えたパドル翼を用いて反応槽内を700rpmの回転速度で攪拌しながら、前記硫酸塩水溶液を3ml/minの速度で滴下した。ここで、滴下の開始から終了までの間、2.0Mの水酸化ナトリウム及び0.5Mのアンモニアを含有する水溶液を適宜滴下することにより、反応槽中のpHが常に11.0(±0.05)を保つように制御した。滴下終了後、反応槽内の攪拌をさらに3h継続した。攪拌の停止後、12h以上静置した。次に、ブフナー漏斗(130mm)と吸引ろ過装置を用いて、反応槽内に生成した共沈水酸化物の粒子を分離し、さらにブフナー漏斗にイオン交換水を100m1注ぎ、ガラス棒で攪拌することで共沈化合物を洗浄した。この洗浄作業を1回行うことにより、粒子に付着しているナトリウムイオンを洗浄・除去した。つぎに、電気炉を用いて、空気雰囲気中、常圧下、100にて乾燥させた。その後、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして、共沈水酸化物前駆体を作製した。

40

【0087】

前記共沈水酸化物前駆体1.898gに、水酸化リチウム0.896gを加え、瑪瑙製自動乳鉢を用いてよく混合し、Li/Me(Co, Ni, Mn)のモル比(前記共沈水酸化物前駆体に対して混合した水酸化リチウムのモル比)が1.0である混合粉体を調製した。ペレット成型機を用いて、6MPaの圧力で成型し、直径25mmのペレットとした。

50

ペレット成型に供した混合粉体の量は、想定する最終生成物の質量が 2 g となるように換算して決定した。前記ペレット 1 個を全長約 100 mm のアルミナ製ポートに載置し、箱型電気炉（型番：AMF20）に設置し、空気雰囲気中、常圧下、常温から 900 まで 10 時間かけて昇温し、900 で 4 h 焼成した。前記箱型電気炉の内部寸法は、縦 10 cm、幅 20 cm、奥行き 30 cm であり、幅方向 20 cm 間隔に電熱線が入っている。焼成後、ヒーターのスイッチを切り、アルミナ製ポートを炉内に置いたまま自然放冷した。この結果、炉の温度は 5 時間後には約 200 程度にまで低下するが、その後の降温速度はやや緩やかである。一昼夜経過後、炉の温度が 100 以下となっていることを確認してから、ペレットを取り出し、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。

10

このようにして、比較例 22 に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を作製し、これを正極活物質とした。

【0088】

（比較例 23）

前記リチウム遷移金属複合酸化物として、比較例 22 に係る $\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ を使用した他は、実施例 3 と同様にして、Ti 元素が活物質に対して 0.50 質量% 存在する TiO_2 の被覆層を有する比較例 23 に係る正極活物質を作製した。

【0089】

（電極評価）

以上のようにして作製した実施例及び比較例の正極活物質、アセチレンブラック（AB）、および PVdF（Polyvinylidene Fluoride、#1100、KUREHA）の 12 質量% NMP 溶液を活物質：AB : PVdF = 90 : 5 : 5 の割合になるように混合し、NMP（N-methyl-2-pyrolidon）を固体分濃度 43 質量% になるように加え、混練することによってペーストをえた。このようにして出来上がったペーストを、ヨシミツ製のアプリケータを用いて、手動で 20 μm のアルミ箔上に塗工した。さらに、それを 120 ホットプレート上で乾燥させることで NMP 溶媒を除去した。続いて電極を 5.0 cm × 3.0 cm に切り抜き、ロールプレス機に電極を数回通すことにより、多孔度を 35 % に調整した電極を得た。最後に、その電極を 120 で 6 時間以上真空乾燥し、水分を完全に除去した正極電極を得た。

20

【0090】

以上のようにして作製した正極を用いたモデルセルの作製は以下の手順で行った。なお、水の混入を回避するためにモデルセル製作のすべての作業はドライルーム内で行った。まず、所定の大きさ（5.0 cm × 3.0 cm）の正極のリード取り付け部分の活物質を剥離し、L 字カットを行った。続いて、その極板の質量を測定した後、アルミニウムリードを超音波溶着し、正極とした。負極にはニッケルリードを取り付けた金属リチウムを用いた。正極、負極をそれぞれ 1 重の PE 製セパレータ袋（H6022、旭化成、25 μm）に挿入し、両極を対向させた。さらに、それをラミネートの袋に入れ、袋の片側を熱溶着（240 × 15 秒）し、電解液を 0.5 ml 入れたのちに、袋を熱溶着（240 × 5 秒）して密閉した。なお、電解液には LiPF_6 塩を $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ となるよう E C : D M C : M E C = 6 : 7 : 7（体積比）混合溶媒に溶解したもの用いた。

30

40

【0091】

次に作製したモデルセルをもちいた充放電試験を行った。試験の詳細は以下のとおりである。

（高率放電試験）

初期活性化過程においては、0.1 C の定電流で 4.6 V (vs. Li / Li⁺) に達するまで走引し、その後電流値が 0.02 C に減衰するまで充電を行った。その後 10 分間の休止後に 0.1 C の定電流にて 2.0 V (vs. Li / Li⁺) まで放電させ、その後 10 分間休止した。この充放電サイクルを 2 回行った。続いて充電電位を 4.3 V (

50

$V_{s.Li/Li^+}$ ）に変更した充放電サイクルを3回行い、さらに放電時の電流値を1Cに変更した高率放電試験を行った。

【0092】

(出力試験)

続いて、電流0.1CmA、電圧4.3Vの定電流定電圧充電を行い、このときの充電電気量を計測した。30分の休止後、電流0.1CmAの定電流放電を行い、前記充電電気量に対して50%の電気量を通電した時点で放電を休止した。放電休止後から30分後、各率放電電流でそれぞれ1秒放電する試験を行った。具体的には、まず、電流0.1CmAにて1秒放電し、2分の休止後、電流0.1CmAにて1秒の補充電を行った。さらに2分の休止後、電流1CmAにて1秒放電し、2分の休止後、電流0.1CmAにて10秒の補充電を行った。さらに2分の休止後、電流2CmAにて1秒放電し、2分の休止後、電流0.1CmAにて20秒の補充電を行った。以上の結果を各率放電の1秒後の電圧をその電流値に対してプロットし、最小二乗法によるフィッティングを行ったグラフの切片及び傾きから、放置前の抵抗を算出した。また、続けて電流0.1CmA、電圧4.3Vの定電流定電圧充電を行い、その後電流値が0.02CmAに減衰するまで充電を行った。その電池を60の恒温槽内に7日間放置した。その後、25環境下にもどし、前記充電電気量に対して50%の電気量を通電した時点で放電を休止した。その後、放置前と同様の出力試験をおこない、放置後の抵抗を算出した。なお、この出力試験において放置前の抵抗に対する放置後の抵抗の上昇が低減されることは、保存特性が向上したことを意味する。

10

20

【0093】

上記の高率放電試験、出力試験の結果を、リチウム遷移金属複合酸化物の組成、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面に被覆された TiO_2 のTi量（活物質に対する質量%）、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面にTi化合物を被覆した後の熱処理温度、熱処理後の TiO_2 におけるA/R比〔（アナターゼ型のXRDメイン回折ピーク強度）/（ルチル型のXRDメイン回折ピーク強度）〕と共に、表1に示す。

【0094】

【表1】

	組成	Ti量 [%]	熱処理温度 [°C]	A/R比	高率放電容量 [mAh/g]	放置前抵抗 [Ω]	放置後抵抗 [Ω]
比較例1	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	0	—	—	178	4	21
比較例2	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	0.10	550	8.3	178	4	18
比較例3	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	0.15	550	8.3	178	4	17
実施例1	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	0.20	550	8.3	184	4	18
実施例2	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	0.25	550	8.2	188	4	18
実施例3	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	0.50	550	8.3	190	4	16
実施例4	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	0.75	550	8.3	191	4	16
実施例5	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	1.00	550	8.2	185	4	16
実施例6	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	1.25	550	8.3	183	4	16
実施例7	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	1.50	550	8.3	181	4	16
比較例4	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	1.75	550	8.3	176	4	16
比較例5	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	2.00	550	8.3	173	4	17
比較例6	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	2.25	550	8.3	170	4	18
比較例7	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	2.50	550	8.3	168	4	19
比較例8	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	2.75	550	8.3	164	4	21
比較例9	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	3.00	550	8.3	163	4	23
比較例10	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	5.00	550	8.3	155	4	27

実施例8	$\text{Li}_{1.11}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	0.5	550	8.3	183	4	16
実施例9	$\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$	0.5	550	8.3	183	4	18

実施例10	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	0.5	300	2.1	187	4	15
実施例11	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	0.5	450	8.7	188	4	16
実施例12	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	0.5	700	4.6	184	4	17
実施例13	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	0.5	800	4.3	182	4	17
実施例14	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	0.5	900	0.8	182	4	21

比較例11	$\text{Li}_{1.11}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	0.10	800	4.3	179	4	18
比較例12	$\text{Li}_{1.11}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	0.15	800	4.3	179	4	17
実施例15	$\text{Li}_{1.11}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	0.20	800	4.3	180	4	16
実施例16	$\text{Li}_{1.11}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	0.25	800	4.3	181	4	16
実施例17	$\text{Li}_{1.11}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	0.75	800	4.3	182	4	16
実施例18	$\text{Li}_{1.11}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	1.00	800	4.3	182	4	16
実施例19	$\text{Li}_{1.11}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	1.25	800	4.3	182	4	16
実施例20	$\text{Li}_{1.11}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	1.50	800	4.3	180	4	16
比較例13	$\text{Li}_{1.11}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	1.75	800	4.3	176	4	16
比較例14	$\text{Li}_{1.11}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	2.00	800	4.3	172	4	17
比較例15	$\text{Li}_{1.11}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	2.25	800	4.3	168	4	18
比較例16	$\text{Li}_{1.11}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	2.50	800	4.3	165	4	19
比較例17	$\text{Li}_{1.11}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	2.75	800	4.3	162	4	21
比較例18	$\text{Li}_{1.11}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	3.00	800	4.3	160	4	23

	組成	異種元素量 [%]	熱処理温度 [°C]	A/R比	高率放電容量 [mAh/g]	放置前抵抗 [Ω]	放置後抵抗 [Ω]
比較例19	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	0.5	550	—	172	4	22
比較例20	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	0.5	550	—	168	4	22
比較例21	$\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$	0.5	—	—	175	4	21

	組成	Ti量 [%]	熱処理温度 [°C]	A/R比	高率放電容量 [mAh/g]	放置前抵抗 [Ω]	放置後抵抗 [Ω]
比較例22	$\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	0	—	—	148	3	8
比較例23	$\text{LiCo}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	0.5	550	8.2	148	3	8

表1より、Co、Ni及びMnを含む遷移金属(Me)に対するリチウム(Li)のモル比Li/Meが1.2より大きく、前記遷移金属中のMnのモル比Mn/MeがMn/Me 0.5であるリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面にTi元素が活物質に対して0.2~1.5質量%存在するTi化合物の被覆層を有する正極活物質を用いることにより、Ti化合物の被覆層を有しない正極活物質を用いた場合と比較して、リチウム二次電池の高率放電容量が高くなり、高率放電性能が向上することがわかる(実施例1~20と比較例1との比較)。

【0096】

一方、同様のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面にTi元素が活物質に対して0.2質量%未満のTi化合物、又は1.5質量%を超えるTi化合物の被覆層を有する正極活物質を用いた場合には、Ti化合物の被覆層を有しない正極活物質を用いた場合と比較して、リチウム二次電池の高率放電性能は向上しない(比較例1~18)。同様のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面にTi化合物ではないV化合物、Si化合物の被覆層を有する正極活物質を用いた場合、Tiが固溶した同様の組成の正極活物質を用いた場合も、リチウム二次電池の高率放電性能は向上しない(比較例19~21)。

また、 LiMeO_2 (Me:Co, Ni, Mn, Mn/Me 0.4)型の正極活物質を用いたリチウム二次電池については、粒子表面に本発明と同程度のTi化合物の被覆層を有する場合も、有しない場合と同程度の高率放電容量であり、高率放電性能は向上しない(比較例22、23)。

【0097】

前記リチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面に有するTi化合物(TiO_2)において、アナターゼ型に帰属される(101)X線回折ピークとルチル型に帰属される(110)X線回折ピークの比率(A/R比)を2.1以上とすることにより、高率放電性能と共に、出力試験において放置後抵抗の上昇が低減され保存特性が向上することがわかる(実施例10~14、実施例14は参考例)。

【産業上の利用可能性】

【0098】

本発明の新規なリチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活物質を用いることにより、高率放電性能が優れ、又は、それに加えて保存特性が向上したリチウム二次電池を提供することができるので、このリチウム二次電池は、ハイブリッド自動車用、電気自動車用のリチウム二次電池として有用である。

10

20

30

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2012/091015(WO,A1)
国際公開第2013/084923(WO,A1)
特開2009-224307(JP,A)
特開2008-153017(JP,A)
国際公開第2013/024621(WO,A1)
特開2013-206688(JP,A)
特開2013-131415(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62