

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5193189号
(P5193189)

(45) 発行日 平成25年5月8日(2013.5.8)

(24) 登録日 平成25年2月8日(2013.2.8)

(51) Int.Cl.	F I
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
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 4/36 E
請求項の数 11 (全 25 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2009-510215 (P2009-510215)
 (86) (22) 出願日 平成20年10月30日(2008.10.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2008/069814
 (87) 国際公開番号 W02009/057722
 (87) 国際公開日 平成21年5月7日(2009.5.7)
 審査請求日 平成21年3月27日(2009.3.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-285507 (P2007-285507)
 (32) 優先日 平成19年11月1日(2007.11.1)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000108030
 A G Cセイミケミカル株式会社
 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3丁目2番10号
 (74) 代理人 100090918
 弁理士 泉名 謙治
 (74) 代理人 100082887
 弁理士 小川 利春
 (74) 代理人 100072774
 弁理士 山本 量三
 (72) 発明者 内田 めぐみ
 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号
 A G Cセイミケミカル株式会社内
 (72) 発明者 河里 健
 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号
 A G Cセイミケミカル株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次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】

一般式 $Li_p N_x M_y O_z F_a$ (但し、Nは、Co、Mn及びNiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Mは、Co、Mn及びNi以外の遷移金属元素、Al、Sn並びにアルカリ土類金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。 $0.9 < p < 1.3$ 、 $0.9 < x < 2.0$ 、 $0 < y < 0.1$ 、 $1.9 < z < 4.2$ 、 $0 < a < 0.05$) で表されるリチウム含有複合酸化物粒子の表面層に、リチウムチタン複合酸化物が含有される表面修飾リチウム含有複合酸化物の製造方法であって、

リチウム含有複合酸化物粉末に対して、リチウム源及びチタン源が均一に溶解し、かつカルボキシル基を2つ以上有するか、又はカルボキシル基と水酸基若しくはカルボニル基との合計が2つ以上有するカルボン酸を含有する溶液を含浸させ、得られるリチウムチタン含浸粒子を400~1000にて熱処理して、得られる表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含まれるチタンが、母材であるリチウム含有複合酸化物に対して、0.01~1.95mol%であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質用の表面修飾リチウム含有複合酸化物の製造方法。

【請求項2】

リチウムチタン複合酸化物が、 $Li_2 Ti_3 O_7$ 、 $Li(Li_{1/3} Ti_{5/3}) O_4$ 、 $LiTiO_2$ 、 $Li_2(Li_{1/3} Ti_{5/3}) O_4$ 及び $Li_2 TiO_3$ からなる群から選ばれる、少なくとも1種である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

リチウムチタン複合酸化物に含まれるリチウムとチタンとの比率 (Li/Ti) が、原子比で、 $1/100 \sim 5/1$ である請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

リチウム源及びチタン源が均一に溶解した溶液が pH 1 ~ 7 を有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

チタン源が乳酸チタンである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】

リチウム源及びチタン源が均一に溶解した溶液が水性溶液であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製造方法。

10

【請求項 7】

M 元素が、Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Mg、Sn 及び Zn からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含む請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】

リチウム源が炭酸リチウムである請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】

N 元素が Co である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】

正極活物質、導電材及びバインダーを含む正極であって、前記正極活物質が請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の製造方法により得られる表面修飾リチウム含有複合酸化物であるリチウム二次電池用正極。

20

【請求項 11】

正極、負極、電解液及び電解質を含むリチウムイオン二次電池であって、前記正極が請求項 10 に記載の正極であるリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、体積容量密度が大きく、安全性が高く、充放電サイクル耐久性に優れたリチウム二次電池用正極活物質に用いるリチウム含有複合酸化物の製造方法、製造されたリチウム含有複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有するリチウム二次電池などの非水電解液二次電池に対する要求がますます高まっている。かかる非水電解液二次電池用の正極活物質には、 $LiCoO_2$ 、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ などのリチウムと遷移金属等との複合酸化物（リチウム含有複合酸化物ともいう）が知られている。

なかでも、 $LiCoO_2$ を正極活物質として用い、リチウム合金、グラファイト、カーボンファイバーなどのカーボンを負極として用いたリチウム二次電池は、4 V 級の高い電圧が得られるため、高エネルギー密度を有する電池として広く使用されている。

40

【0003】

しかしながら、 $LiCoO_2$ を正極活物質として用いた非水系二次電池の場合、放電容量、加熱時の熱に対する安定性（本発明において、安全性ということがある）及び正極電極層の単位体積当たりにおける容量密度（本発明において、体積容量密度ということがある）などの更なる向上が望まれるとともに、充放電サイクルを繰り返し行うことにより、その電池放電容量が徐々に減少するという充放電サイクル耐久性の劣化の問題などがあった。

【0004】

これらの問題を解決するために、従来、種々の検討がされてきた。例えば、予め合成し

50

たりチウム含有複合酸化物、水酸化チタン及び水酸化リチウムを混合して得られる混合物をエタノール中に分散させて、さらに、ボールミルで湿式混合した後、熱処理することで、粒子表面にリチウムチタン複合酸化物を存在させた表面修飾リチウム複合酸化物が提案されている（特許文献1参照）。また、予め合成したリチウム含有複合酸化物と、予め合成したリチウムチタン複合酸化物とをメカノフュージョン装置を用いて粒子複合化処理により、又は高速混合式流動機を用いて被覆処理することで、粒子表面にリチウムチタン複合酸化物を存在させた表面修飾リチウム複合酸化物が提案されている（特許文献2及び3参照）。

【0005】

さらに、硫酸チタンと硫酸コバルトとを共沈させた共沈物に対して、リチウム源を加えた後、焼成することで得られる、粒子表面にチタン化合物が存在する表面修飾リチウム含有複合酸化物が提案されている（特許文献4参照）。他には、予め合成したリチウム含有複合酸化物を分散させた液に、水酸化リチウムと四塩化チタンとを投入して、熱処理することで得られる、粒子表面にリチウムチタン複合酸化物を存在させた表面修飾リチウム含有複合酸化物が提案されている（特許文献5参照）。

【特許文献1】特開2006-202702号公報

【特許文献2】特開2004-319105号公報

【特許文献3】特開2004-103566号公報

【特許文献4】特開2005-123111号公報

【特許文献5】特開2002-151078号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記のように、従来、種々の検討が行われているが、放電容量、安全性、体積容量密度及び充放電サイクル耐久性などの各特性を全て満足するリチウム含有複合酸化物は、未だ得られていない。

例えば、特許文献1では、リチウムチタン複合酸化物とリチウム含有複合酸化物とを、ボールミルで湿式混合することで、粒子表面にリチウムチタン複合酸化物を存在させた、表面修飾リチウム含有複合酸化物を得ている。しかし、リチウムチタン複合酸化物の粒子とリチウム含有複合酸化物の粒子とを衝突させるため、リチウム含有複合酸化物の粒子表面に対して、リチウムチタン複合酸化物を均一に被覆できない。すなわち、粒子表面において、多量のリチウムチタン複合酸化物が存在する部分と、リチウムチタン複合酸化物がほとんど存在しない部分ができしまい、さらに粒子表面に存在するリチウムチタン複合酸化物の層についても、厚い部分と薄い部分が存在するという、不均一な被覆しかできない。その上、ボールミルで処理する際に、ボールから不純物が混入する。またボールミルで処理する際に、リチウム含有複合酸化物の平均粒径が小さくなり、かつ比表面積が大きくなり、望む粒径と比表面積を有するリチウム含有複合酸化物が得られない。これらの理由により、特許文献1に記載の表面修飾リチウム含有複合酸化物では、放電容量、容量密度及び充放電サイクル耐久性などの電池特性の向上が不十分であり、期待する特性を有する表面修飾リチウム含有複合酸化物が得られなかった。また、特許文献1には、リチウム含有複合酸化物に対して、チタン源及びリチウム源を含む溶液を用いて、含浸処理をするという技術的思想に関しては、記載も示唆もない。

【0007】

また特許文献2では、予め合成したリチウム含有複合酸化物と、予め合成したリチウムチタン複合酸化物とを、メカノフュージョン装置を用いて粒子複合化処理により、表面修飾リチウム含有複合酸化物を得ている。特許文献3では、予め合成したリチウム含有複合酸化物と、予め合成したリチウムチタン複合酸化物とを、高速混合式流動機を用いて被覆処理することで、表面修飾リチウム含有複合酸化物を得ている。しかし、これらの方法はいずれも、リチウムチタン複合酸化物の粒子とリチウム含有複合酸化物の粒子とを衝突させるため、特許文献1に記載の方法と同様に、リチウム含有複合酸化物の粒子表面に対し

10

20

30

40

50

て、リチウムチタン複合酸化物を均一に被覆できない。またリチウム含有複合酸化物の平均粒径が小さくなり、かつ比表面積が大きくなり、望む粒径と比表面積を有するリチウム含有複合酸化物が得られない。そのため、特許文献2及び3に記載の表面修飾リチウム含有複合酸化物では、放電容量、容量密度及び充放電サイクル耐久性などの電池特性の向上が不十分であり、期待する特性を有する表面修飾リチウム含有複合酸化物が得られなかった。

【0008】

ついで、特許文献4では、コバルト及びチタンを含む共沈体と、リチウム源とを混合して得られる混合物を焼成して、表面修飾リチウム含有複合酸化物を得ている。また、コバルト及びニッケルを含む共沈体と、アルミニウム源、チタン源並びにリチウム源とを混合した後、焼成することで、表面修飾リチウム含有複合酸化物を得ている。実施例においては、硫酸チタンと硫酸コバルトとを共沈させた共沈物に対して、リチウム源を加えた後、焼成することで、表面修飾リチウム含有複合酸化物を得ている。しかし、このような合成法で得られた表面修飾リチウム含有複合酸化物は、粒子表面だけではなく、粒子内部にも、リチウムチタン複合酸化物が存在するため、粒子内部のリチウム含有複合酸化物の存在量が減少して、充放電に寄与する正極活物質の量が減少するため、放電容量や充放電サイクル耐久性などの電池特性が低くなり好ましくない。

【0009】

さらに、特許文献5では、予め合成したリチウム含有複合酸化物を分散させた液に、水酸化リチウムと四塩化チタンとを投入して、熱処理することで、表面修飾リチウム含有複合酸化物を得ている。しかし、チタン源として四塩化チタンを用いると、水酸化チタニウムコロイドを形成した後、それがリチウム含有複合酸化物粒子表面に吸着される。このようなコロイド粒子を用いた表面修飾は、粒子表面を均一に被覆することができない上に、不純物として、四塩化チタン由来の塩素が残留するため、放電容量、容量密度及び充放電サイクル耐久性などの電池特性が不十分であり、期待する特性を有する表面修飾リチウム含有複合酸化物が得られなかった。

上記のように、従来、種々の検討が行われているが、放電容量、安全性、体積容量密度及び充放電サイクル耐久性などの各特性を全て満足するリチウム含有複合酸化物は、未だ得られていない。

【0010】

本発明は、放電容量及び体積容量密度が大きく、安全性が高く、充放電サイクル耐久性とレート特性に優れた、製造コストの安価な表面修飾リチウム含有複合酸化物の製造方法並びに製造されたりチウム含有複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、鋭意研究を続けたところ、上記課題を良好に達成する表面修飾リチウム含有複合酸化物の製造方法を見出した。本発明は下記の構成を要旨とするものである。

(1) 一般式 $Li_p N_x M_y O_z F_a$ (但し、Nは、Co、Mn及びNiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Mは、Co、Mn及びNi以外の遷移金属元素、Al、Sn並びにアルカリ土類金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。 $0.9 < p < 1.3$ 、 $0.9 < x < 2.0$ 、 $0 < y < 0.1$ 、 $1.9 < z < 4.2$ 、 $0 < a < 0.05$) で表されるリチウム含有複合酸化物粒子の表面層に、リチウムチタン複合酸化物が含有される表面修飾リチウム含有複合酸化物の製造方法であって、

リチウム含有複合酸化物粉末に対して、リチウム源及びチタン源が均一に溶解し、かつカルボキシル基を2つ以上有するか、又はカルボキシル基と水酸基若しくはカルボニル基との合計が2つ以上有するカルボン酸を含有する溶液を含浸させ、得られるリチウムチタン含浸粒子を400~1000にて熱処理して、得られる表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含まれるチタンが、母材であるリチウム含有複合酸化物に対して、0.01~1.95mol%であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質用の

10

20

30

40

50

表面修飾リチウム含有複合酸化物の製造方法。

(2) リチウムチタン複合酸化物が、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$ 、 LiTiO_2 、 $\text{Li}_2(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$ 及び Li_2TiO_3 からなる群から選ばれる、少なくとも1種である(1)に記載の製造方法。

(3) リチウムチタン複合酸化物に含まれるリチウムとチタンとの比率(Li/Ti)が、原子比で、 $1/100 \sim 5/1$ である(1)又は(2)に記載の製造方法。

(4) リチウム源及びチタン源が均一に溶解した溶液がpH $1 \sim 7$ を有する(1)～(3)のいずれかに記載の製造方法。

(5) チタン源が乳酸チタンである(1)～(4)のいずれかに記載の製造方法。

(6) リチウム源及びチタン源が均一に溶解した溶液が水性溶液であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の製造方法。

(7) M元素が、Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Mg、Sn及びZnからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む(1)～(6)のいずれかに記載の製造方法。

(8) リチウム源が炭酸リチウムである(1)～(7)のいずれかに記載の製造方法。

(9) N元素がC_oである(1)～(8)のいずれかに記載の製造方法。

(10) 正極活物質、導電材及びバインダーを含む正極であって、前記正極活物質が(1)～(9)のいずれかに記載の製造方法により得られる表面修飾リチウム含有複合酸化物であるリチウム二次電池用正極。

(11) 正極、負極、電解液及び電解質を含むリチウムイオン二次電池であって、前記正極が(10)に記載の正極であるリチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、リチウム二次電池用正極として有用である、放電容量及び体積容量密度が大きく、安全性が高く、充放電サイクル耐久性とレート特性に優れた、製造コストの安価な表面修飾リチウム含有複合酸化物の製造方法、並びに製造されたリチウム含有複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池が提供される。

本発明により得られる表面修飾リチウム含有複合酸化物が、何故に上記のごとき、リチウム二次電池用正極として優れた特性を発揮するかについては必ずしも明らかではないが、ほぼ次のように考えられる。

【0013】

一般的に、電池の正極として用いたリチウム含有複合酸化物は、充電状態では、リチウムイオンを引き抜かれた状態となり、構造が不安定になり、その状態で温度が上昇すると、リチウム含有複合酸化物の分解反応が進行して大きな発熱を生じる。本発明では、予め合成されたリチウム含有複合酸化物粒子(本発明において、母材ということがある)に対して、リチウム源及びチタン源が均一に溶解し、かつカルボキシル基を2つ以上有するか、又はカルボキシル基と水酸基若しくはカルボニル基との合計が2つ以上有するカルボン酸を含有する溶液を含浸させ、特定の温度にて熱処理するため、最終的に得られる表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末は、その粒子の表面層にリチウムとチタンを含む複合酸化物(本発明において、リチウムチタン複合酸化物ということがある)を極めて均一に存在させることができる。このリチウムチタン複合酸化物で、リチウム含有複合酸化物の粒子表面を被覆することにより、リチウム含有複合酸化物と電解液との接触面積を減少させることができ、その結果、安全性が向上して、かつ充放電サイクル耐久性に優れた特性を発揮する正極活物質を提供するものと考えられる。

【0014】

また、このリチウムチタン複合酸化物はリチウムイオン導電性が高いため、リチウムの移動による構造変化が少ないリチウムチタン複合酸化物で、粒子表面をコーティングすることにより、内部のリチウム含有複合酸化物のリチウムイオンの出入りに伴う構造変化を緩和することができる。そのため、放電容量を減少させることなく、さらにレート特性などの特性を向上させることができると考えられる。

本発明において用いるコーティング溶液は、リチウム源とチタン源とを少なくとも含む

10

20

30

40

50

点の特徴の1つである。そのため、リチウムチタン複合酸化物の組成を容易に制御することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実施例1で得られたリチウムチタン含浸粒子のTG-DTAチャート。

【図2】実施例1で得られた表面修飾リチウム含有複合酸化物のX線回折スペクトル。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明では、予め製造されたりチウム含有複合酸化物の粉末に対して、少なくともリチウム源及びチタン源が均一に溶解し、かつカルボキシル基を2つ以上有するか、又はカルボキシル基と水酸基若しくはカルボニル基との合計が2つ以上有するカルボン酸を含有する溶液（本発明において、コーティング溶液ということがある）を含浸させ、得られたリチウムチタン含浸粒子を、熱処理することで、表面修飾リチウム含有複合酸化物が得られる。コーティング溶液は水性溶液であることが好ましく、水性溶液とは、好ましくは、水の他に、アルコール、エチレングリコール、グリセリンなどを含んでも良く、水を主体とする溶媒を意味する。具体的な水の割合は、水と水以外の溶媒との合計に対して、好ましくは水が80体積%以上を占め、より好ましくは90体積%以上を占め、さらに好ましくは95体積%以上を占める。一方、上限は、環境への負荷の観点から、水のみ、すなわち100体積%が好ましい。

【0017】

本発明において母材として用いるリチウム含有複合酸化物は、既知の方法により得られ、一般式 $Li_p N_x M_y O_z F_a$ で表される。かかる一般式における、 p 、 x 、 y 、 z 及び a は上記に定義される。なかでも、 p 、 x 、 y 、 z 及び a は、それぞれ下記が好ましい。 $0.95 < p < 1.3$ 、 $0.9 < x < 1.0$ 、 $0 < y < 0.1$ 、 $1.9 < z < 2.1$ 、 $0 < a < 0.05$ 。ここで、 a が0より大きいときには、酸素原子の一部がフッ素原子で置換された複合酸化物になるが、この場合には、得られた正極活物質の安全性が向上する。 p 、 x 、 y 、 z 及び a は、それぞれ下記が特に好ましい。 $0.97 < p < 1.10$ 、 $0.97 < x < 1.00$ 、 $0.0005 < y < 0.05$ 、 $1.95 < z < 2.05$ 、 $0.001 < a < 0.01$ 。

上記一般式において、N元素は、Co、Mn及びNiからなる群から選ばれる少なくとも1種である。N元素は、なかでも、Co、Ni、CoとNi、MnとNi、又はCoとNiとMnである場合が好ましく、Co又はCoとNiとMnの組み合わせである場合がより好ましく、Coが特に好ましい。

【0018】

本発明において、N元素がCoである場合、リチウム含有複合酸化物中のリチウムの物質量を、N元素とM元素の物質量の合計で割った値であるモル比 $Li / (N + M)$ は、特に $0.97 \sim 1.10$ であることが好ましい。さらに好ましくは $0.99 \sim 1.05$ であり、この場合、リチウム含有複合酸化物の粒成長が促進され、より高密度な粒子を得ることができる。

【0019】

本発明において、M元素は、Co、Mn、及びNi以外の遷移金属元素、Al、Sn並びにアルカリ土類金属からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。ここで、上記の遷移金属元素は、周期表の4族、5族、6族、7族、8族、9族、10族、11族、又は12族の遷移金属を表す。なかでも、M元素は、Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Mg、Sn及びZnからなる群から選ばれる少なくとも1種であると好ましい。特に、容量発現性、安全性、サイクル耐久性などの見地より、M元素は、Al、Ti、Zr、Nb及びMgからなる群から選ばれる少なくとも1種であるとより好ましい。

【0020】

また、M元素がAlとMgを含む場合、AlとMgが原子比で好ましくは $1/4 \sim 4/1$ であり、特に好ましくは $1/3 \sim 3/1$ であり、かつ y が好ましくは、 $0.005 < y$

10

20

30

40

50

0.05、特に好ましくは0.01 y 0.035である場合には、電池性能のバランス、即ち、初期重量容量密度、安全性、充放電サイクル耐久性のバランスが良いので好ましい。

【0021】

また、M元素がZrとMgを含む場合、ZrとMgが原子比で好ましくは1/40~2/1好ましくは1/30~1/5であり、かつ y が好ましくは0.005 y 0.05、特に好ましくは0.01 y 0.035である場合には、電池性能のバランス、即ち、初期重量容量密度、初期体積容量密度、安全性、充放電サイクル耐久性のバランスが良いので特に好ましい。

【0022】

本発明では、コーティング溶液に、カルボン酸を含むと好ましい。なかでも、カルボン酸は、カルボキシル基を2つ以上有するか、又はカルボキシル基と水酸基若しくはカルボニル基との合計が2つ以上有するカルボン酸が好ましい。このようなカルボン酸はリチウム源とチタン源の溶解性を向上させ、水溶液中に溶解するリチウムイオン及びチタンイオンの濃度を高くできるので好ましく使用される。特にカルボキシル基が2~4個存在し、加えて水酸基が1~4個共存する分子構造を有する場合には溶解度を高くできるので好ましい。カルボン酸は、なかでも、炭素数が2~8の脂肪族カルボン酸が好ましい。炭素数が2~8であると、リチウム源及びチタン源の溶解度が向上するのでより好ましく、炭素数が2~6であると特に好ましい。なお、コーティング溶液は、水並びにエタノール及びメタノールなどのアルコールなどを用いることができるが、なかでも環境への影響及びコストの観点から、水を用いると好ましい。

【0023】

上記炭素数2~8の脂肪族カルボン酸としては、クエン酸、酒石酸、蔞酸、マロン酸、マレイン酸、リンゴ酸、葡萄酸、乳酸、グリオキシル酸が好ましく、特に、クエン酸、マレイン酸、乳酸又は酒石酸は、溶解度を高くでき、比較的安価であるのでより好ましい。酸性度の高いカルボン酸を用いるときは、コーティング溶液のpHが1未満であるとN元素源の元素によっては溶解しやすくなる場合があるので、アンモニア等の塩基を添加してpHを1~7にすることが好ましい。pHがこの範囲に制御すると、リチウムイオン及びチタンイオンが高い濃度で溶解したコーティング溶液を得ることができるため、後の混合又は熱処理の工程にて、水媒体などを容易に除去することができる。コーティング溶液が酸性であると安定になるため、pHを3~5にすることがより好ましい。

【0024】

また、コーティング溶液にpH調整剤及び/又はアルカリ水溶液を添加して、コーティング溶液のpHを調整することができる。pH調整剤としてはアンモニア、重炭酸アンモニウム等を用いることができる。アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の水酸化物等の水溶液を用いることができる。

【0025】

本発明において使用されるコーティング溶液は、リチウム源及びチタン源が均一に溶解していることが必要であり、懸濁液及びコロイド形態の溶液は本発明のコーティング溶液には含まれない。懸濁液又はコロイド形態の溶液を用いると、本発明の効果が十分に得られないからである。すなわち、本発明のコーティング溶液は、リチウム源及びチタン源が、目視によっては固体成分やコロイドとして認識できない程度に溶解していることが必要である。

上記コーティング溶液を調製するために用いるリチウム源及びチタン源としては、溶液中で均一に溶解するものが好ましい。例えば、酸化物、水酸化物、炭酸塩若しくは硝酸塩等の無機塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩若しくは乳酸塩等の有機塩、有機金属キレート錯体、金属アルコキシドをキレート等で安定化した化合物又はこれらの混合物でもよい。なかでも、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、乳酸塩又はこれらの混合物がより好ましい。また、クエン酸塩を用いた場合は、コーティング溶液のpHが低くなる傾向があり、母材であるリチウム含有複合酸化物からN元素が

10

20

30

40

50

コーティング溶液へと溶出することがあるので、上記した pH 調整剤、アルカリ水溶液を添加して、pH を 1 ~ 7 にするのが好ましい。

本発明で使用されるコーティング溶液を調製する場合には、必要に応じて加温しながら行うことができる。好ましくは 40 ~ 80、特に好ましくは 50 ~ 70 に加温すると好ましい。加温によって、リチウム源及びチタン源の溶解が容易に進み、リチウム源及びチタン源を短時間に安定して溶解することができる。

【0026】

本発明では、後の熱処理の工程において水媒体が少量であることが望まれるため、本発明で使用されるコーティング溶液に含まれるリチウム源及びチタン源の合計の濃度は、高いほど好ましい。しかし、あまりに濃度を高くすると粘度が高くなり、リチウム源及びチタン源との混合性が低下し、リチウム含有複合酸化物の粒子表面にリチウムチタン複合酸化物が均一に被覆されにくくなるので、コーティング溶液に含まれるリチウム源及びチタン源の合計の濃度は 0.01 ~ 30 重量% が好ましく、0.1 ~ 15 重量% がより好ましい。

上記コーティング溶液には、メタノール、エタノールなどのアルコールや、錯体を形成させる効果のあるポリオールなどを含有させることができる。ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ブタンジオールグリセリン等が例示される。これらの化合物を含有させる場合、その含有量は、コーティング溶液中、1 ~ 20 重量% が好ましい。

【0027】

また、本発明に係るコーティング溶液のチタン源としては、なかでも乳酸チタンが好ましい。乳酸チタンは、分子内にカルボキシル基及び水酸基を有しており、その結果、キレート効果により、コーティング溶液に含まれるリチウムイオン及びチタンイオンを安定化することができる。

また、本発明に係るコーティング溶液のリチウム源としては、炭酸リチウム及び水酸化リチウムのいずれかを使用すると好ましく、なかでも安価な炭酸リチウムがより好ましい。リチウム源は、平均粒径 (D50) は 2 ~ 25 μm であると溶解しやすく、好ましい。

【0028】

リチウム含有複合酸化物に対してコーティング溶液を含浸させる方法としては、限定はされないが、コーティング溶液をリチウム含有複合酸化物の粉末に噴霧して含浸させる手段、又は容器中でコーティング溶液とリチウム含有複合酸化物とを混合して、攪拌して、含浸させる手段などが使用できる。噴霧する手段としては、具体的には、スプレードライヤー、フラッシュドライヤー、ベルトドライヤー、サーモプロセッサ等が例示される。容器中で混合して、攪拌させる手段としては、2軸スクルーニーダー、アキシャルミキサー、パドルミキサー、タービュライザー、レーディゲミキサー、ドラムミキサー等を使用することができる。この場合、スラリー中の固形分濃度としては、均一に混合される限り高い濃度の方が好ましく、固体/液体比 (重量基準) は 30/70 ~ 99.5/0.5 が好ましく、なかでも 85/15 ~ 99/1 がより好ましく、90/10 ~ 97/3 が特に好ましい。また、含浸しながら、減圧処理を行うと、短時間で、同時に、リチウムチタン含浸粒子の乾燥ができるため好ましい。

【0029】

本発明のリチウム含有複合酸化物粉末にコーティング溶液を含浸した後に、得られる含浸粒子を乾燥することができる。この場合、含浸粒子を、好ましくは 15 ~ 200、特に好ましくは 50 ~ 120 にて、通常 0.1 ~ 10 時間乾燥することにより行われる。含浸粒子中の水媒体は後の熱処理工程で除去されるために、この段階で必ずしも完全に除去する必要はないが、熱処理工程で水分を気化させるのに多量のエネルギーが必要になるので、できる限り除去しておくのが好ましい。

【0030】

また、本発明のリチウムチタン含浸粒子の熱処理における温度は、400 ~ 1000 であり、好ましくは 500 ~ 900、より好ましくは 600 ~ 800 である。この温

10

20

30

40

50

度範囲にて熱処理することで、放電容量、充放電サイクル耐久性及び安全性などの電池特性がさらに向上した表面修飾リチウム含有複合酸化物を得ることができる。図1のTG-DTAチャートの各温度に対する発熱量からも、上記範囲が好ましいことが確認できる。また、熱処理は、酸素含有雰囲気下で行うのが好ましく、具体的には、酸素濃度10~40体積%の雰囲気下がより好ましい。

【0031】

本発明において、リチウムチタン複合酸化物は、最終的に得られる表面修飾リチウム含有複合酸化物の粒子内部よりも、粒子の表面層に高い濃度で、被覆するように存在するのが好ましい。リチウムチタン複合酸化物を、粒子表面に存在させることにより、電解液との接触面積を減少させることができ、安全性が向上し、充放電サイクル耐久性が向上する

10

【0032】

また、表面層とは一次粒子の表面を示す。本発明では、一次粒子の隙間にコーティング溶液が入り込むため、従来の固相反応や、分散粒子含有溶液を用いた場合に比べて、一次粒子表面に均一に被覆することができると考えられ、得られた表面修飾リチウムチタン複合酸化物を用いた電池の特性が向上する。また、リチウム含有複合酸化物の粒子が二次凝集粒子を形成する場合でも、その一次粒子の表面を均一に被覆できる。

【0033】

さらに、本発明の表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含有されるリチウムチタン複合酸化物は、リチウムイオン導電性を有するため、分極による放電容量を減少させることなく、リチウムイオン導電性を持たない酸化チタンなどのチタンの酸化物を単に被覆した場合と比べて、さらなるレート特性の向上や、インピーダンスの低減が達成できる。具体的なりチウムチタン複合酸化物としては、 $Li_2Ti_3O_7$ 、 $Li(Li_{1/3}Ti_{5/3})O_4$ 、 $LiTiO_2$ 、 $Li_2(Li_{1/3}Ti_{5/3})O_4$ 又は Li_2TiO_3 が好ましく、なかでも3価のチタン原子を含み、高い電子伝導性を有する $LiTiO_2$ 又は $Li_2(Li_{1/3}Ti_{5/3})O_4$ がより好ましい。

20

【0034】

リチウムイオン導電性を有する化合物でリチウム含有複合酸化物の粒子表面を被覆すると、レート特性、充放電サイクル耐久性及び安全性などを向上させることができる。また、高い電子伝導性を有する化合物で粒子表面を被覆すると、さらにレート特性、充放電効率などを向上させることができる。

30

【0035】

本発明において表面修飾リチウム含有複合酸化物の粒子の表面層に存在するリチウムチタン複合酸化物は、リチウムとチタンとを少なくとも含む化合物であり、また数種類のリチウムチタン複合酸化物を含む混合物であってもよい。

本発明で得られる表面修飾リチウム含有複合酸化物の粒子の表面層に含まれるチタンの量は、母材であるリチウム含有複合酸化物に対して、好ましくは0.01~1.95mol%であり、より好ましくは0.05~1.00mol%であり、さらに好ましくは0.1~0.5mol%である。なお、本発明におけるこの粒子の表面層に含まれるチタンの量は、コーティング溶液を調製する際に用いるチタン源の量と、母材に用いるリチウム含有複合酸化物の量から、表面層に含まれるチタンの量を計算により求めた値を意味する。具体的には、母材の組成分析より求めた式量wの母材b(g)に対して、チタン含量c(重量%)のコーティング溶液d(g)で被覆処理した場合、チタンの原子量を47.88とし、表面層に含まれるチタンの量(mol%)は、下記の式で求める。

40

$$\text{表面層に含まれるチタンの量} = (c \times d \times w) / (47.88 \times b)$$

また、母材のリチウム含有複合酸化物中にチタンが含まれる場合においても、表面層に含まれるチタンの量(mol%)は上記と同様に求めた値である。

【0036】

また、リチウムチタン複合酸化物に含まれるリチウムとチタンの割合(Li/Ti)は

50

、原子比で、 $1/100 \sim 5/1$ が好ましく、 $1/10 \sim 3/1$ がより好ましく、 $1/3 \sim 3/2$ が特に好ましい。この場合、得られる表面修飾リチウム含有複合酸化物を含む正極は、放電容量の低下を少なくでき、充放電効率、充放電サイクル耐久性及びレート特性が向上し、また安全性も向上する。

【0037】

このようにして製造される表面修飾リチウム含有複合酸化物は、その平均粒径 D_{50} が好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $8 \sim 25 \mu\text{m}$ であり、比表面積が好ましくは $0.1 \sim 0.7 \text{m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $0.15 \sim 0.5 \text{m}^2/\text{g}$ であり、CuK α を線源とするX線回折によって測定される $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の(110)面回折ピーク半値幅が好ましくは $0.08 \sim 0.14^\circ$ 、特に好ましくは $0.08 \sim 0.12^\circ$ である。

10

【0038】

なお、本発明において、平均粒径 D_{50} とは、体積基準で粒度分布を求め、全体積を100%とした累積カーブにおいて、その累積カーブが50%となる点の粒径である、体積基準累積50%径(D_{50})を意味する。粒度分布は、レーザー散乱粒度分布測定装置で測定した頻度分布及び累積体積分布曲線で求められる。粒径の測定は、粒子を水媒体中に超音波処理などで十分に分散させて粒度分布を測定する(例えば、日機装社製マイクロトラックHRAX-100などを用いる)ことにより行なわれる。また、 D_{10} は累積カーブが10%となる点の値、 D_{90} は累積カーブが90%となる点の値を意味する。

【0039】

また本発明で得られる表面修飾リチウム含有複合酸化物において、平均粒径 D_{50} とは、一次粒子が相互に凝集、焼結してなる二次粒径についての体積平均粒径を意味するが、粒子が一次粒子のみからなる場合は、一次粒子についての体積平均粒径を意味する。

20

【0040】

また、N元素がコバルトの場合、本発明により得られる表面修飾リチウム含有複合酸化物のプレス密度は、 $2.7 \sim 3.4 \text{g}/\text{cm}^3$ が好ましく、 $2.8 \sim 3.3 \text{g}/\text{cm}^3$ が特に好ましい。本発明において、プレス密度とは表面修飾リチウムチタン複合酸化物粉末を $0.3 \text{トン}/\text{cm}^2$ の圧力でプレスしたときの粉末の見かけ密度を意味する。また、本発明の表面修飾リチウム含有複合酸化物において、残存アルカリ量は 0.035 重量%以下が好ましく、 0.020 重量%以下がより好ましい。

【0041】

かかる表面修飾リチウム含有複合酸化物からリチウム二次電池用の正極を製造する場合には、かかる複合酸化物の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチェンブラックなどのカーボン系導電材と結合材を混合することにより形成される。上記結合材には、好ましくは、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂等が用いられる。本発明に係る表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末、導電材及び結合材を溶媒又は分散媒を使用し、スラリー又は混練物とされる。これをアルミニウム箔、ステンレス箔などの正極集電体に塗布などにより担持せしめてリチウム二次電池用の正極が製造される。

30

【0042】

本発明に係る表面修飾リチウム含有複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム二次電池において、セパレータとしては、多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレンのフィルムなどが使用される。また、電池の電解質溶液の溶媒としては、種々の溶媒が使用できるが、なかでも炭酸エステルが好ましい。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート(EC)などが例示される。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどが例示される。

40

本発明では、上記炭酸エステルを単独で又は2種以上を混合して使用できる。また、他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活物質の材料によっては、鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良でき

50

る場合がある。

【0043】

また、本発明に係る表面修飾リチウム含有複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム二次電池においては、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（例えばアトケム社製：商品名カイナー）あるいはフッ化ビニリデン-パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体を含むゲルポリマー電解質としてもよい。上記の電解質溶媒又はポリマー電解質に添加される溶質としては、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ などをアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上が好ましく使用される。上記リチウム塩からなる電解質溶媒又はポリマー電解質に対して、 $0.2 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ （リットル）の濃度で添加するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、イオン伝導度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。なかでも、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ が特に好ましい。

10

【0044】

本発明に係る表面修飾リチウム含有複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム電池において、負極活物質には、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料が用いられる。この負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、又は15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物などが挙げられる。炭素材料としては、種々の熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壤黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛などを使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔などが用いられる。かかる負極は、上記活物質を有機溶媒と混練してスラリーとし、該スラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥、プレスして得ることにより好ましくは製造される。

20

本発明の表面修飾リチウム含有複合酸化物を正極活物質に用いるリチウム電池の形状には特に制約はない。シート状、フィルム状、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形などが用途に応じて選択される。

【実施例】

【0045】

以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されないことはもちろんである。

30

[実施例1]

炭酸マグネシウム1.93g、Al含量が2.65重量%のマレイン酸アルミニウム20.89g、及びクエン酸一水和物7.76gを水23.12gに溶解させた水溶液に、ジルコニウム含量14.5重量%の炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液1.29gを混合して得た水溶液と、コバルト含量が60.0重量%である、平均粒径 $1.3 \mu\text{m}$ のオキシ水酸化コバルト197.32gを加え、混合した。得られた混合物を 80°C の恒温槽にて乾燥し、リチウム含量が18.7重量%の炭酸リチウム77.69gとを乳鉢で混合し、酸素含有雰囲気下 990°C で14時間焼成した後、解砕して $\text{Li}_{1.02}(\text{Co}_{0.979}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{Zr}_{0.001})_{0.98}\text{O}_2$ の組成を有するリチウム含有複合酸化物を得た。

40

【0046】

上記リチウム含有複合酸化物200gに対して、Ti含量が8.20重量%の乳酸チタン水溶液11.98gと、リチウム含量が18.7重量%の炭酸リチウム0.61gを水57.41gに溶解したpH3.6のコーティング溶液を加え、混合して攪拌しながら 120°C で4時間乾燥して、リチウムチタン含浸粒子を得た。得られたリチウムチタン含浸粒子を室温から 1000°C まで加熱して、測定したTG-DTAチャートを図1に示す。また、得られたリチウムチタン含浸粒子を、酸素含有雰囲気下 700°C で12時間、熱処理した後、解砕して、平均粒径D50が $13.8 \mu\text{m}$ 、D10が $8.4 \mu\text{m}$ 、D90が $21.4 \mu\text{m}$ であり、BET法により求めた比表面積が $0.26 \text{ m}^2/\text{g}$ である、表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末を得た。表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含

50

れるチタンは、母材のリチウム含有複合酸化物に対して、1.0 mol %であった。得られた表面修飾リチウム含有複合酸化物のアルカリ量は0.006重量%であった。

この表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末について、X線回折装置（理学電機社製 R I N T 2500型）を用いて得たX線回折スペクトルを図2に示す。図2から LiCO_2 のスペクトル以外に、 LiTiO_2 のスペクトルが確認された。

【0047】

また、この表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末について、X線回折装置（理学電機社製 R I N T 2100型）を用いてX線回折スペクトルを得た。CuK 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.110° であった。この粉末のプレス密度は 2.93 g/cm^3 であった。

上記の表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末と、アセチレンブラックと、ポリフッ化ビニリデン粉末とを90/5/5の重量比で混合し、N-メチルピロリドンを添加してスラリーを作製し、厚さ20 μm のアルミニウム箔にドクターブレードを用いて片面塗工した。乾燥し、ロールプレス圧延を5回行うことによりリチウム電池用の正極体シートを作製した。

【0048】

そして、上記正極体シートを打ち抜いたものを正極に用い、厚さ500 μm の金属リチウム箔を負極に用い、負極集電体にニッケル箔20 μm を使用し、セパレータには厚さ25 μm の多孔質ポリプロピレンを用い、さらに電解液には、濃度1Mの $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ (1:1) 溶液 (LiPF_6 を溶質とするECとDECとの体積比(1:1)の混合溶液を意味する。後記する溶媒もこれに準じる。)を用いてステンレス製簡易密閉セル型リチウム電池をアルゴングローブボックス内で3個組み立てた。

【0049】

上記3個のうち1個の電池については、25 $^\circ\text{C}$ にて正極活物質1gにつき75mAの負荷電流で4.3Vまで充電し、正極活物質1gにつき75mAの負荷電流にて2.5Vまで放電して初期放電容量を求め、この電池について、引き続き充放電サイクル試験を30回行った。また正極活物質1gにつき225mAの高負荷電流にて2.5Vまで放電したときの容量、電圧も求めた。その結果、25 $^\circ\text{C}$ 、2.5~4.3Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、 153 mAh/g 、初期の充放電効率は、94.9%であり、初期の放電時平均電位は3.95V、30回充放電サイクル後の容量維持率は99.1%、放電時平均電位は3.97Vであった。1gにつき75mAの電流にて放電した時の容量に対して、 225 mA/g の電流で放電した時の容量割合は94.3%、放電時平均電位は3.86Vであった。

【0050】

また上記3個のうち1個の電池については、25 $^\circ\text{C}$ にて正極活物質1gにつき75mAの負荷電流で4.5Vまで充電し、正極活物質1gにつき75mAの負荷電流にて2.5Vまで放電して初期放電容量を求め、この電池について、引き続き充放電サイクル試験を50回行った。その結果、25 $^\circ\text{C}$ 、2.5~4.5Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、 184 mAh/g 、初期の充放電効率は、93.1%であり、初期の放電時平均電位は4.01V、50回充放電サイクル後の容量維持率は88.5%、放電時平均電位は3.86Vであった。

【0051】

また、他方の電池については、それぞれ4.3Vで10時間充電し、アルゴングローブボックス内で解体し、充電後の正極体シートを取り出し、その正極体シートを洗滌後、径3mmに打ち抜き、ECとともにアルミニウム製カプセルに密閉し、走査型差動熱量計にて5/分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した。その結果、4.3V充電品の発熱曲線の発熱開始温度は169 $^\circ\text{C}$ であった。

【0052】

[実施例2]

実施例1と同様にして調製した $\text{Li}_{1.02}(\text{Co}_{0.979}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.0})$

10

20

30

40

50

$Li_1Zr_{0.001}O_{0.98}$ の組成を有するリチウム含有複合酸化物の粉末 200 g に対して、Ti 含量が 8.20 重量%の乳酸チタン水溶液 11.98 g と、リチウム含量が 18.7 重量%の炭酸リチウム 1.07 g を水 56.95 g に溶解した pH 5.5 のコーティング溶液を加え、混合して攪拌しながら 120 ° で 4 時間乾燥して、得られたリチウムチタン含浸粒子の粉末を、酸素含有雰囲気下 700 ° で 12 時間、熱処理した後、解砕して、平均粒径 D₅₀ が 13.6 μm、D₁₀ が 8.4 μm、D₉₀ が 20.74 μm であり、BET 法により求めた比表面積が 0.25 m²/g である、表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末を得た。表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含まれるチタンは、母材のリチウム含有複合酸化物に対して、1.0 mol % であった。得られた表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末のアルカリ量は 0.009 重量%であった。

10

【0053】

またこの表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末について、X線回折装置（理学電機社製 RINT 2100 型）を用いて X 線回折スペクトルを得て LiTiO₂ ピークの存在を確認した。CuK 線を使用した粉末 X 線回折において、2θ = 66.5 ± 1° の (110) 面の回折ピーク半値幅は 0.109° であった。この粉末のプレス密度は 2.93 g/cm³ であった。

【0054】

正極体シートが、上記の表面修飾リチウム含有複合酸化物を用いて作製されたものである以外は、実施例 1 と同様に電極及び電池を作製し、評価を行った。

その結果、25 °C、2.5 ~ 4.3 V における正極電極層の初期重量容量密度は、151 mAh/g、初期の充放電効率は、93.9%、初期の放電時平均電位は 3.96 V であり、30 回充放電サイクル後の容量維持率は 99.1%、放電時平均電位は 3.97 V であった。1 g につき 75 mA の電流にて放電した時の容量に対して、225 mA/g の電流で放電した時の容量割合は 94.3%、放電時平均電位は 3.87 V であった。

20

【0055】

また、25 °C、2.5 ~ 4.5 V における正極電極層の初期重量容量密度は、183 mAh/g、初期の充放電効率は、92.8%、初期の放電時平均電位は 4.00 V であり、50 回充放電サイクル後の容量維持率は 98.2%、放電時平均電位は 3.83 V であった。また、走査型差動熱量計にて 5 °/分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した結果、4.3 V 充電品の発熱曲線の発熱開始温度は 170 ° であった。

30

【0056】

[実施例 3]

実施例 1 と同様にして調製した $Li_1Co_{0.979}Mg_{0.01}Al_{0.01}Zr_{0.001}O_{0.98}$ の組成を有するリチウム含有複合酸化物の粉末 200 g に対して、Ti 含量が 8.20 重量%の乳酸チタン水溶液 11.98 g と、リチウム含量が 18.7 重量%の炭酸リチウム 1.52 g を水 56.49 g に溶解した pH 7.2 のコーティング溶液を加え、混合して攪拌しながら 120 ° で 4 時間乾燥して、得られた粉末を、酸素含有雰囲気下 700 ° で 12 時間、熱処理した後、解砕して、平均粒径 D₅₀ が 12.7 μm、D₁₀ が 7.7 μm、D₉₀ が 19.3 μm であり、BET 法により求めた比表面積が 0.26 m²/g である、表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末を得た。表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含まれるチタンは、母材のリチウム含有複合酸化物に対して、1.0 mol % であった。得られた表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末のアルカリ量は 0.014 重量%であった。

40

【0057】

この表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末について、X線回折装置（理学電機社製 RINT 2100 型）を用いて X 線回折スペクトルを得て LiTiO₂ ピークの存在を確認した。CuK 線を使用した粉末 X 線回折において、2θ = 66.5 ± 1° の (110) 面の回折ピーク半値幅は 0.106° であった。この粉末のプレス密度は 2.97 g/cm³ であった。

【0058】

50

正極体シートが、上記の表面修飾リチウム含有複合酸化物を用いて作製されたものである以外は、実施例1と同様に電極及び電池を作製し、評価を行った。

その結果、25℃、2.5～4.3Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、150mAh/g、初期の充放電効率、93.0%、初期の放電時平均電位は3.97Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は98.7%、放電時平均電位は3.95Vであった。1gにつき75mAの電流にて放電した時の容量に対して、225mA/gの電流で放電した時の容量割合は92.9%、放電時平均電位は3.85Vであった。

【0059】

また、25℃、2.5～4.5Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、182mAh/g、初期の充放電効率、92.3%、初期の放電時平均電位は4.01Vであり、50回充放電サイクル後の容量維持率は55.9%、放電時平均電位は3.32Vであった。また、走査型差動熱量計にて5℃/分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した結果、4.3V充電品の発熱曲線の発熱開始温度は169℃であった。

【0060】

[実施例4]

実施例1と同様にして調製した $Li_{1.02}(Co_{0.979}Mg_{0.01}Al_{0.01}Zr_{0.001})_{0.98}O_2$ の組成を有するリチウム含有複合酸化物の粉末200gに対して、Ti含量が8.20重量%の乳酸チタン水溶液11.98gと、リチウム含量が18.7重量%の炭酸リチウム0.51gを水57.51gに溶解したpH3.4のコーティング溶液を加え、混合して攪拌しながら120℃で4時間乾燥して、得られた粉末を、酸素含有雰囲気下500℃で12時間、熱処理した後、解砕して、平均粒径D50が13.9μm、D10が8.5μm、D90が21.6μmであり、BET法により求めた比表面積が0.48m²/gである、表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末を得た。表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含まれるチタンは、母材のリチウム含有複合酸化物に対して、1.0mol%であった。得られた表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末のアルカリ量は0.018重量%であった。

【0061】

この表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末について、X線回折装置(理学電機社製RINT2100型)を用いてX線回折スペクトルを得てLiTiO₂ピークの存在を確認した。CuKα線を使用した粉末X線回折において、2θ=66.5±1°の(110)面の回折ピーク半値幅は0.114°であった。この粉末のプレス密度は2.97g/cm³であった。

【0062】

正極体シートが、上記の表面修飾リチウム含有複合酸化物を用いて作製されたものである以外は、実施例1と同様に電極及び電池を作製し、評価を行った。

その結果、25℃、2.5～4.3Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、149mAh/g、初期の充放電効率、92.9%、初期の放電時平均電位は3.96Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は99.5%、放電時平均電位は3.96Vであった。1gにつき75mAの電流にて放電した時の容量に対して、225mA/gの電流で放電した時の容量割合は94.1%、放電時平均電位は3.86Vであった。

【0063】

また、25℃、2.5～4.5Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、179mAh/g、初期の充放電効率、92.5%、初期の放電時平均電位は4.02Vであり、50回充放電サイクル後の容量維持率は88.6%、放電時平均電位は3.91Vであった。また、走査型差動熱量計にて5℃/分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した結果、4.3V充電品の発熱曲線の発熱開始温度は169℃であった。

【0064】

[実施例5]

実施例1と同様にして調製した $Li_{1.02}(Co_{0.979}Mg_{0.01}Al_{0.01}Zr_{0.001})_{0.98}O_2$ の組成を有するリチウム含有複合酸化物の粉末200g

に対して、Ti含量が8.20重量%の乳酸チタン水溶液11.98gと、リチウム含量が18.7重量%の炭酸リチウム0.51gを水57.51gに溶解したpH3.4のコーティング溶液を加え、混合して攪拌しながら120℃で4時間乾燥して、得られた粉末を、酸素含有雰囲気下700℃で12時間、熱処理した後、解砕して、平均粒径D50が13.5μm、D10が8.3μm、D90が20.7μmであり、BET法により求めた比表面積が0.27m²/gである、表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末を得た。表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含まれるチタンは、母材のリチウム含有複合酸化物に対して、1.0mol%であった。得られた表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末のアルカリ量は0.006重量%であった。

【0065】

この表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末について、X線回折装置（理学電機社製RINT 2100型）を用いてX線回折スペクトルを得てLiTiO₂ピークの存在を確認した。CuK_α線を使用した粉末X線回折において、2θ = 66.5 ± 1°の(110)面の回折ピーク半値幅は0.113°であった。この粉末のプレス密度は2.97g/cm³であった。

【0066】

正極体シートが、上記の表面修飾リチウム含有複合酸化物を用いて作製されたものである以外は、実施例1と同様に電極及び電池を作製し、評価を行った。

その結果、25℃、2.5~4.3Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、154mAh/g、初期の充放電効率は、94.7%、初期の放電時平均電位は3.96Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は99.5%、放電時平均電位は3.97Vであった。1gにつき75mAの電流にて放電した時の容量に対して、225mA/gの電流で放電した時の容量割合は95.1%、放電時平均電位は3.85Vであった。

【0067】

また、25℃、2.5~4.5Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、185mAh/g、初期の充放電効率は、94.4%、初期の放電時平均電位は4.02Vであり、50回充放電サイクル後の容量維持率は97.6%、放電時平均電位は4.00Vであった。また、走査型差動熱量計にて5℃/分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した結果、4.3V充電品の発熱曲線の発熱開始温度は170℃であった。

【0068】

[実施例6]

実施例1と同様にして調製したLi_{1.02}(Co_{0.979}Mg_{0.01}Al_{0.01}Zr_{0.001})_{0.98}O₂の組成を有するリチウム含有複合酸化物の粉末200gに対して、Ti含量が8.20重量%の乳酸チタン水溶液11.98gと、リチウム含量が18.7重量%の炭酸リチウム0.61gを水57.41gに溶解したpH3.6のコーティング溶液を加え、混合して攪拌しながら120℃で4時間乾燥して、得られた粉末を、酸素含有雰囲気下500℃で12時間、熱処理した後、解砕して、平均粒径D50が14.6μm、D10が8.7μm、D90が22.5μmであり、BET法により求めた比表面積が0.43m²/gである、表面修飾リチウム含有複合酸化物粉末を得た。表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含まれるチタンは、母材のリチウム含有複合酸化物に対して、1.0mol%であった。得られた表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末のアルカリ量は0.018重量%であった。

【0069】

この表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末について、X線回折装置（理学電機社製RINT 2100型）を用いてX線回折スペクトルを得てLiTiO₂ピークの存在を確認した。CuK_α線を使用した粉末X線回折において、2θ = 66.5 ± 1°の(110)面の回折ピーク半値幅は0.110°であった。この粉末のプレス密度は2.87g/cm³であった。

【0070】

正極体シートが、上記の表面修飾リチウム含有複合酸化物を用いて作製されたものであ

10

20

30

40

50

る以外は、実施例 1 と同様に電極及び電池を作製し、評価を行った。

その結果、2.5、2.5 ~ 4.3 V における正極電極層の初期重量容量密度は、150 mAh/g、初期の充放電効率は、92.9%、初期の放電時平均電位は3.95 V であり、30 回充放電サイクル後の容量維持率は99.1%、放電時平均電位は3.95 V であった。1 g につき75 mA の電流にて放電した時の容量に対して、225 mA/g の電流で放電した時の容量割合は91.9%、放電時平均電位は3.81 V であった。

【0071】

また、2.5、2.5 ~ 4.5 V における正極電極層の初期重量容量密度は、178 mAh/g、初期の充放電効率は、92.0%、初期の放電時平均電位は4.02 V であり、50 回充放電サイクル後の容量維持率は84.8%、放電時平均電位は3.76 V であ
10
った。また、走査型差動熱量計にて5 / 分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した結果、4.3 V 充電品の発熱曲線の発熱開始温度は168 であった。

【0072】

[実施例 7]

実施例 1 と同様にして調製した $Li_{1.02}(Co_{0.979}Mg_{0.01}Al_{0.01}Zr_{0.001})_{0.98}O_2$ の組成を有するリチウム含有複合酸化物の粉末200 g に対して、Ti 含量が8.20 重量%の乳酸チタン水溶液11.98 g と、リチウム含量が18.7 重量%の炭酸リチウム0.61 g を水57.41 g に溶解した pH 3.6 のコーティング溶液を加え、混合して攪拌しながら120 で4時間乾燥して、得られた粉末を、酸素含有雰囲気下600 で12時間、熱処理した後、解砕して、平均粒径D50が
20
13.3 μm 、D10が8.1 μm 、D90が20.6 μm であり、BET法により求めた比表面積が0.34 m^2/g である、表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末を得た。表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含まれるチタンは、母材のリチウム含有複合酸化物に対して、1.0 mol% であった。得られた表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末のアルカリ量は0.009 重量% であった。

【0073】

この表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末について、X線回折装置(理学電機社製 RINT 2100 型)を用いてX線回折スペクトルを得て $LiTiO_2$ ピークの存在を確認した。CuK 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の(110)面の回折ピーク半値幅は0.106 度であった。この粉末のプレス密度は2.90 g/
30
 cm^3 であった。

【0074】

正極体シートが、上記の表面修飾リチウム含有複合酸化物を用いて作製されたものである以外は、実施例 1 と同様に電極及び電池を作製し、評価を行った。

その結果、2.5、2.5 ~ 4.3 V における正極電極層の初期重量容量密度は、152 mAh/g、初期の充放電効率は、94.5%、初期の放電時平均電位は3.95 V であり、30 回充放電サイクル後の容量維持率は98.6%、放電時平均電位は3.96 V であった。1 g につき75 mA の電流にて放電した時の容量に対して、225 mA/g の電流で放電した時の容量割合は94.1%、放電時平均電位は3.83 V であった。

【0075】

また、2.5、2.5 ~ 4.5 V における正極電極層の初期重量容量密度は、182 mAh/g、初期の充放電効率は、93.6%、初期の放電時平均電位は4.00 V であり、50 回充放電サイクル後の容量維持率は90.9%、放電時平均電位は3.85 V であ
40
った。また、走査型差動熱量計にて5 / 分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した結果、4.3 V 充電品の発熱曲線の発熱開始温度は169 であった。

【0076】

[実施例 8]

実施例 1 と同様にして調製した $Li_{1.02}(Co_{0.979}Mg_{0.01}Al_{0.01}Zr_{0.001})_{0.98}O_2$ の組成を有するリチウム含有複合酸化物の粉末200 g に対して、Ti 含量が8.20 重量%の乳酸チタン水溶液11.98 g と、リチウム含量
50

が18.7重量%の炭酸リチウム0.61gを水57.41gに溶解したpH3.6のコーティング溶液を加え、混合して攪拌しながら120℃で4時間乾燥して、得られた粉末を、酸素含有雰囲気下800℃で12時間、熱処理した後、解砕して、平均粒径D50が15.3μm、D10が9.2μm、D90が23.3μmであり、BET法により求めた比表面積が0.24m²/gである、表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末を得た。表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含まれるチタンは、母材のリチウム含有複合酸化物に対して、1.0mol%であった。得られたリチウム含有複合酸化物の粉末のアルカリ量は0.009重量%であった。

【0077】

この表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末について、X線回折装置（理学電機社製RINT 2100型）を用いてX線回折スペクトルを得てLiTiO₂ピークの存在を確認した。CuK_α線を使用した粉末X線回折において、2θ = 66.5 ± 1°の(110)面の回折ピーク半値幅は0.109°であった。この粉末のプレス密度は2.93g/cm³であった。

10

【0078】

正極体シートが、上記の表面修飾リチウム含有複合酸化物を用いて作製されたものである以外は、実施例1と同様に電極及び電池を作製し、評価を行った。

その結果、25℃、2.5~4.3Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、152mAh/g、初期の充放電効率、94.8%、初期の放電時平均電位は3.95Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は99.0%、放電時平均電位は3.96Vであった。1gにつき75mAの電流にて放電した時の容量に対して、225mA/gの電流で放電した時の容量割合は93.3%、放電時平均電位は3.85Vであった。

20

【0079】

また、25℃、2.5~4.5Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、182mAh/g、初期の充放電効率、94.7%、初期の放電時平均電位は4.02Vであり、50回充放電サイクル後の容量維持率は91.2%、放電時平均電位は3.85Vであった。また、走査型差動熱量計にて5℃/分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した結果、4.3V充電品の発熱曲線の発熱開始温度は170℃であった。

【0080】

[実施例9]

実施例1と同様にして調製したLi_{1.02}(Co_{0.979}Mg_{0.01}Al_{0.01}Zr_{0.001})_{0.98}O₂の組成を有するリチウム含有複合酸化物の粉末200gに対して、Ti含量が8.20重量%の乳酸チタン水溶液11.98gと、リチウム含量が18.7重量%の炭酸リチウム0.61gを水57.41gに溶解したpH3.6のコーティング溶液を加え、混合して攪拌しながら120℃で4時間乾燥して、得られた粉末を、酸素含有雰囲気下900℃で12時間、熱処理した後、解砕して、平均粒径D50が19.6μm、D10が10.5μm、D90が33.4μmであり、BET法により求めた比表面積が0.22m²/gである、表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末を得た。表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含まれるチタンは、母材のリチウム含有複合酸化物に対して、1.0mol%であった。得られた表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末のアルカリ量は0.008重量%であった。

30

40

【0081】

この表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末について、X線回折装置（理学電機社製RINT 2100型）を用いてX線回折スペクトルを得てLiTiO₂ピークの存在を確認した。CuK_α線を使用した粉末X線回折において、2θ = 66.5 ± 1°の(110)面の回折ピーク半値幅は0.111°であった。この粉末のプレス密度は2.89g/cm³であった。

【0082】

正極体シートが、上記の表面修飾リチウム含有複合酸化物を用いて作製されたものである以外は、実施例1と同様に電極及び電池を作製し、評価を行った。

50

その結果、2.5、2.5～4.3 Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、1.53 mAh/g、初期の充放電効率は、94.9%、初期の放電時平均電位は3.95 Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は98.7%、放電時平均電位は3.96 Vであった。1 gにつき75 mAの電流にて放電した時の容量に対して、225 mA/gの電流で放電した時の容量割合は93.4%、放電時平均電位は3.84 Vであった。

【0083】

また、2.5、2.5～4.5 Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、1.83 mAh/g、初期の充放電効率は、93.7%、初期の放電時平均電位は4.01 Vであり、50回充放電サイクル後の容量維持率は91.1%、放電時平均電位は3.87 Vであった。また、走査型差動熱量計にて5 /分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した結果、4.3 V充電品の発熱曲線の発熱開始温度は168 °であった。

10

【0084】

[実施例10]

実施例1と同様にして調製した $Li_{1.02}(Co_{0.979}Mg_{0.01}Al_{0.01}Zr_{0.001})_{0.98}O_2$ の組成を有するリチウム含有複合酸化物の粉末200 gに対して、Ti含量が8.20重量%の乳酸チタン水溶液1.20 gと、リチウム含量が18.7重量%の炭酸リチウム0.05 gを水68.75 gに溶解したpH3.4のコーティング溶液を加え、混合して攪拌しながら120 °で4時間乾燥して、得られた粉末を、酸素含有雰囲気下500 °で12時間、熱処理した後、解砕して、平均粒径D50が12.2 μm、D10が6.9 μm、D90が18.9 μmであり、BET法により求めた比表面積が0.28 m²/gである、表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末を得た。表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含まれるチタンは、母材のリチウム含有複合酸化物に対して、0.1 mol%であった。得られた表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末のアルカリ量は0.009重量%であった。

20

【0085】

この表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末について、X線回折装置(理学電機社製RINT 2100型)を用いてX線回折スペクトルを得て $LiTiO_2$ ピークの存在を確認した。CuK α 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の(110)面の回折ピーク半値幅は0.110 °であった。この粉末のプレス密度は3.00 g/cm³であった。

30

【0086】

正極体シートが、上記の表面修飾リチウム含有複合酸化物を用いて作製されたものである以外は、実施例1と同様に電極及び電池を作製し、評価を行った。

その結果、2.5、2.5～4.3 Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、1.51 mAh/g、初期の充放電効率は、93.2%、初期の放電時平均電位は3.95 Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は99.5%、放電時平均電位は3.97 Vであった。1 gにつき75 mAの電流にて放電した時の容量に対して、225 mA/gの電流で放電した時の容量割合は93.5%、放電時平均電位は3.84 Vであった。

【0087】

また、2.5、2.5～4.5 Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、1.82 mAh/g、初期の充放電効率は、92.7%、初期の放電時平均電位は4.01 Vであり、50回充放電サイクル後の容量維持率は95.1%、放電時平均電位は3.96 Vであった。また、走査型差動熱量計にて5 /分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した結果、4.3 V充電品の発熱曲線の発熱開始温度は168 °であった。

40

【0088】

[実施例11]

実施例1と同様にして調製した $Li_{1.02}(Co_{0.979}Mg_{0.01}Al_{0.01}Zr_{0.001})_{0.98}O_2$ の組成を有するリチウム含有複合酸化物の粉末200 gに対して、Ti含量が8.20重量%の乳酸チタン水溶液5.99 gと、リチウム含量が18.7重量%の炭酸リチウム0.25 gを水63.75 gに溶解したpH3.4のコー

50

ティング溶液を加え、混合して攪拌しながら120 で4時間乾燥して、得られた粉末を、酸素含有雰囲気下500 で12時間、熱処理した後、解砕して、平均粒径D50が12.9 μm、D10が8.1 μm、D90が19.7 μmであり、BET法により求めた比表面積が0.36 m²/gである、表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末を得た。表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含まれるチタンは、母材のリチウム含有複合酸化物に対して、0.5 mol%であった。得られた表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末のアルカリ量は0.018重量%であった。

【0089】

この表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末について、X線回折装置(理学電機社製RINT 2100型)を用いてX線回折スペクトルを得てLiTiO₂ピークの存在を確認した。CuK 線を使用した粉末X線回折において、2θ = 66.5 ± 1°の(110)面の回折ピーク半値幅は0.111°であった。この粉末のプレス密度は2.98 g/cm³であった。

10

【0090】

正極体シートが、上記の表面修飾リチウム含有複合酸化物を用いて作製されたものである以外は、実施例1と同様に電極及び電池を作製し、評価を行った。

その結果、25℃、2.5~4.3Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、151 mAh/g、初期の充放電効率は、93.3%、初期の放電時平均電位は3.96Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は98.9%、放電時平均電位は3.96Vであった。1gにつき75mAの電流にて放電した時の容量に対して、225 mA/gの電流で放電した時の容量割合は93.2%、放電時平均電位は3.86Vであった。

20

【0091】

また、25℃、2.5~4.5Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、182 mAh/g、初期の充放電効率は、92.0%、初期の放電時平均電位は4.03Vであり、50回充放電サイクル後の容量維持率は66.4%、放電時平均電位は3.63Vであった。また、走査型差動熱量計にて5℃/分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した結果、4.3V充電品の発熱曲線の発熱開始温度は170℃であった。

【0092】

[実施例12]

反応槽にイオン交換水500gを入れ50℃に保持しつつ400rpmで攪拌を行った。これに1.5 mol/Lの硫酸ニッケルと1.5 mol/Lの硫酸コバルトと1.5 mol/Lの硫酸マンガンを含む硫酸塩水溶液を1.2 L/hr、また、アンモニア水溶液を0.03 L/hrで同時に連続的に供給しつつ、18 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液にて反応槽内のpHが11を保つように供給した。フィルターを通した吸引濾過により反応系内の液量を調節し、50℃で24時間熟成した後、共沈スラリーを濾過、水洗し、次いで70℃で乾燥することによりニッケル-コバルト-マンガン含有複合水酸化物を得た。得られた水酸化物の粒子は球状であり、その平均粒径は11 μmであった。また、この複合水酸化物に含まれるニッケル、コバルト及びマンガンの合計に対して、各元素の割合は、モル比で、Ni:Co:Mn=0.33:0.34:0.33であった。また、この複合水酸化物に含まれるニッケル、コバルト及びマンガンは合計で、61.7重量%であった。

30

40

【0093】

得られた複合水酸化物300gとリチウム含量18.7重量%の炭酸リチウム126.6gとを混合し、空気雰囲気下で990℃、14時間焼成し、粉碎混合することによりLi[Li_{0.03}(Ni_{0.33}Co_{0.34}Mn_{0.33})_{0.97}]O₂で表される、略球状のリチウム含有複合酸化物粉末を得た。

【0094】

上記リチウム含有複合酸化物粉末200gに対して、Ti含量が8.20重量%の乳酸チタン水溶液3.60gと、リチウム含量が18.7重量%の炭酸リチウム0.15gを水66.25gに溶解したpH3.5のコーティング溶液を加え、混合して攪拌しながら

50

120 で4時間乾燥して、リチウムチタン含浸粒子を得た。得られたリチウムチタン含浸粒子を、酸素含有雰囲気下700 で12時間熱処理した後、解砕して、平均粒径 D_{50} が $11.0\ \mu\text{m}$ 、 D_{10} が $7.1\ \mu\text{m}$ 、 D_{90} が $17.2\ \mu\text{m}$ であり、比表面積が $0.42\ \text{m}^2/\text{g}$ である表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末を得た。表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含まれるチタンは母材のリチウム含有複合酸化物に対して、 $0.3\ \text{mol}\%$ であった。得られた表面修飾リチウム含有複合酸化物のアルカリ量は 0.010 重量%であった。またプレス密度は $2.55\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0095】

正極体シートが、上記の表面修飾リチウム含有複合酸化物を用いて作製されたものである以外は、実施例1と同様に電極及び電池を作製し、評価を行った。

その結果、 25°C 、 $2.5\sim 4.5\ \text{V}$ における正極の初期重量容量密度は、 $173\ \text{mAh}/\text{g}$ 、初期の充放電効率は 82.8% 、初期の放電平均電位は $3.91\ \text{V}$ であり、50回充放電サイクル後の容量維持率は 95.7% 、放電時平均電位は $3.78\ \text{V}$ であった。

【0096】

[比較例1]

実施例1と同様にして調製した $\text{Li}_{1.02}(\text{Co}_{0.979}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{Zr}_{0.001})_{0.98}\text{O}_2$ の組成を有するリチウム含有複合酸化物の粉末は、平均粒径 D_{50} が $12.0\ \mu\text{m}$ 、 D_{10} が $6.8\ \mu\text{m}$ 、 D_{90} が $18.1\ \mu\text{m}$ であり、BET法により求めた比表面積が $0.28\ \text{m}^2/\text{g}$ 、アルカリ量は 0.014 重量%であった。

【0097】

このリチウム含有複合酸化物の粉末について、X線回折装置(理学電機社製RINT2100型)を用いてX線回折スペクトルを得て、リチウムチタン化合物ピークの存在を確認できなかった。CuK α 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.114° であった。この粉末のプレス密度は $3.06\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0098】

正極体シートが、上記のリチウム含有複合酸化物を用いて作製されたものである以外は、実施例1と同様に電極及び電池を作製し、評価を行った。

その結果、 25°C 、 $2.5\sim 4.3\ \text{V}$ における正極電極層の初期重量容量密度は、 $155\ \text{mAh}/\text{g}$ 、初期の充放電効率は、 94.2% 、初期の放電時平均電位は $3.96\ \text{V}$ であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は 98.0% 、放電時平均電位は $3.93\ \text{V}$ であった。 $1\ \text{g}$ につき $75\ \text{mA}$ の電流にて放電した時の容量に対して、 $225\ \text{mA}/\text{g}$ の電流で放電した時の容量割合は 94.1% 、放電時平均電位は $3.87\ \text{V}$ であった。

【0099】

また、 25°C 、 $2.5\sim 4.5\ \text{V}$ における正極電極層の初期重量容量密度は、 $180\ \text{mAh}/\text{g}$ 、初期の充放電効率は、 91.4% 、初期の放電時平均電位は $4.02\ \text{V}$ であり、50回充放電サイクル後の容量維持率は 60.0% 、放電時平均電位は $3.84\ \text{V}$ であった。また、走査型差動熱量計にて $5^\circ/\text{分}$ の速度で昇温して発熱開始温度を測定した結果、 $4.3\ \text{V}$ 充電品の発熱曲線の発熱開始温度は 155°C であった。

【0100】

[比較例2]

実施例1と同様にして調製した $\text{Li}_{1.02}(\text{Co}_{0.979}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{Zr}_{0.001})_{0.98}\text{O}_2$ の組成を有するリチウム含有複合酸化物の粉末 $200\ \text{g}$ に対して、Ti含量が 8.20 重量%の乳酸チタン水溶液 $11.98\ \text{g}$ を水 $58.02\ \text{g}$ に溶解した $\text{pH}1.5$ の水溶液を加え、混合して攪拌しながら120 で4時間乾燥して、得られた粉末を、酸素含有雰囲気下700 で12時間、熱処理した後、解砕して、平均粒径 D_{50} が $13.7\ \mu\text{m}$ 、 D_{10} が $8.3\ \mu\text{m}$ 、 D_{90} が $21.4\ \mu\text{m}$ であり、BET法により求めた比表面積が $0.28\ \text{m}^2/\text{g}$ である、表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末を得た。表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含まれるチタンは、母材のリチウム含有複合酸化物に対して、 $1.0\ \text{mol}\%$ であった。得られた表面修飾リチウム含

10

20

30

40

50

有複合酸化物の粉末のアルカリ量は0.007重量%であった。

【0101】

この表面修飾リチウム含有複合酸化物粉末について、X線回折装置（理学電機社製RINT 2100型）を用いてX線回折スペクトルを得た。CuK α 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.109° であった。この粉末のプレス密度は 2.95 g/cm^3 であった。

【0102】

正極体シートが、上記の表面修飾リチウム含有複合酸化物を用いて作製されたものである以外は、実施例1と同様に電極及び電池を作製し、評価を行った。

その結果、 25°C 、 $2.5 \sim 4.3 \text{ V}$ における正極電極層の初期重量容量密度は、 152 mAh/g 、初期の充放電効率は、 94.7% 、初期の放電時平均電位は 3.95 V であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は 99.1% 、放電時平均電位は 3.96 V であった。 1 g につき 75 mA の電流にて放電した時の容量に対して、 225 mA/g の電流で放電した時の容量割合は 92.9% 、放電時平均電位は 3.84 V であった。

10

【0103】

また、 25°C 、 $2.5 \sim 4.5 \text{ V}$ における正極電極層の初期重量容量密度は、 183 mAh/g 、初期の充放電効率は、 94.1% 、初期の放電時平均電位は 4.01 V であり、50回充放電サイクル後の容量維持率は 88.1% 、放電時平均電位は 3.87 V であった。また、走査型差動熱量計にて $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温して発熱開始温度を測定した結果、 4.3 V 充電品の発熱曲線の発熱開始温度は 164°C であった。

20

【0104】

[比較例3]

実施例1と同様にして調製した $\text{Li}_{1.02}(\text{Co}_{0.979}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{Zr}_{0.001})_{0.98}\text{O}_2$ の組成を有するリチウム含有複合酸化物の粉末 200 g に対して、Ti含量が 8.20 重量%の乳酸チタン水溶液 11.98 g と、リチウム含量が 18.7 重量%の炭酸リチウム 0.51 g を水 57.51 g に溶解した $\text{pH} 3.4$ のコーティング溶液を加え、混合して攪拌しながら 120°C で4時間乾燥して、得られた粉末を、酸素含有雰囲気下 300°C で12時間焼成した後、解砕して、平均粒径 D_{50} が $13.6 \mu\text{m}$ 、 D_{10} が $8.4 \mu\text{m}$ 、 D_{90} が $20.7 \mu\text{m}$ であり、BET法により求めた比表面積が $1.54 \text{ m}^2/\text{g}$ である、表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末を得た。表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含まれるチタンは、母材のリチウム含有複合酸化物に対して、 $1.0 \text{ mol}\%$ であった。得られた表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末のアルカリ量は 0.055 重量%であった。

30

【0105】

この表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末について、X線回折装置（理学電機社製RINT 2100型）を用いてX線回折スペクトルを得た。CuK α 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.117° であった。この粉末のプレス密度は 2.85 g/cm^3 であった。

【0106】

正極体シートが、上記の表面修飾リチウム含有複合酸化物を用いて作製されたものである以外は、実施例1と同様に電極及び電池を作製し、評価を行った。

40

その結果、 25°C 、 $2.5 \sim 4.3 \text{ V}$ における正極電極層の初期重量容量密度は、 142 mAh/g 、初期の充放電効率は 89.6% 、初期の放電時平均電位は 3.90 V であり、30回充放電サイクル後の容量維持率は 99.0% 、放電時平均電位は 3.77 V であった。 1 g につき 75 mA の電流にて放電した時の容量に対して、 225 mA/g の電流で放電した時の容量割合は 89.3% 、放電時平均電位は 3.74 V であった。

【0107】

また、 25°C 、 $2.5 \sim 4.5 \text{ V}$ における正極電極層の初期重量容量密度は、 169 mAh/g 、初期の充放電効率は、 88.0% 、初期の放電時平均電位は 3.94 V であり、50回充放電サイクル後の容量維持率は 50.0% 、放電時平均電位は 3.34 V であ

50

った。また、走査型差動熱量計にて5 /分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した結果、4.3 V充電品の発熱曲線の発熱開始温度は165 であった。

【0108】

[比較例4]

実施例1と同様にして調製した $Li_{1.02}(Co_{0.979}Mg_{0.01}Al_{0.01}Zr_{0.001})_{0.98}O_2$ の組成を有するリチウム含有複合酸化物の粉末200gに対して、Ti含量が8.20重量%の乳酸チタン水溶液35.95gと、リチウム含量が18.7重量%の炭酸リチウム1.52gを水32.52gに溶解したpH3.4のコーティング溶液を加え、混合して攪拌しながら120 で4時間乾燥して、得られた粉末を、酸素含有雰囲気下500 で12時間、焼成した後、解砕して、平均粒径D50が17.1 μ m、D10が9.0 μ m、D90が29.5 μ mであり、BET法により求めた比表面積が0.84m²/gである、表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末を得た。表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含まれるチタンは、母材のリチウム含有複合酸化物に対して、3mol%であった。得られた表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末のアルカリ量は0.040重量%であった。

10

【0109】

この表面修飾リチウム含有複合酸化物粉末について、X線回折装置(理学電機社製RINT 2100型)を用いてX線回折スペクトルを得て $LiTiO_2$ ピークの存在を確認した。CuK 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の(110)面の回折ピーク半値幅は0.125 であった。この粉末のプレス密度は2.81g/cm³であった。

20

【0110】

正極体シートが、上記の表面修飾リチウム含有複合酸化物を用いて作製されたものである以外は、実施例1と同様に電極及び電池を作製し、評価を行った。

その結果、25 、2.5~4.3Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、148mAh/g、初期の充放電効率は、93.2%、初期の放電時平均電位は3.96Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は99.5%、放電時平均電位は3.96Vであった。1gにつき75mAの電流にて放電した時の容量に対して、225mA/gの電流で放電した時の容量割合は92.8%、放電時平均電位は3.85Vであった。

30

【0111】

また、25 、2.5~4.5Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、178mAh/g、初期の充放電効率は、92.2%、初期の放電時平均電位は4.02Vであり、50回充放電サイクル後の容量維持率は71.4%、放電時平均電位は3.79Vであった。また、走査型差動熱量計にて5 /分の速度で昇温して発熱開始温度を測定した結果、4.3 V充電品の発熱曲線の発熱開始温度は168 であった。

【0112】

[比較例5]

実施例1と同様にして調製した $Li_{1.02}(Co_{0.979}Mg_{0.01}Al_{0.01}Zr_{0.001})_{0.98}O_2$ の組成を有するリチウム含有複合酸化物の粉末200gを水100gに分散させて、リチウム含量16.2重量%の水酸化リチウム1.76gを投入した。次に、四塩化チタニウム9.75gを投入して懸濁液を得た。この懸濁液を30分攪拌後、ろ過し、100gの水で二度洗浄してスラリーを得た。次にこのスラリーを120 で4時間乾燥して、リチウムチタン含浸粒子を得た。得られた粉末を、酸素含有雰囲気下700 で12時間、焼成した後、解砕して、平均粒径D50が17.6 μ m、D10が9.4 μ m、D90が29.0 μ mであり、BET法により求めた比表面積が0.49m²/gである、表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末を得た。表面修飾リチウム含有複合酸化物の表面層に含まれるチタンは、母材のリチウム含有複合酸化物に対して、2.5mol%であった。得られた表面修飾リチウム含有複合酸化物の粉末のアルカリ量は0.028重量%であった。

40

【0113】

50

この表面修飾リチウム含有複合酸化物粉末について、X線回折装置（理学電機社製 R I N T 2100型）を用いてX線回折スペクトルを得た。CuK α 線を使用した粉末X線回折において、 $2\theta = 66.5 \pm 1^\circ$ の(110)面の回折ピーク半値幅は 0.120° であった。この粉末のプレス密度は 2.84 g/cm^3 であった。

【0114】

正極体シートが、上記の表面修飾リチウム含有複合酸化物を用いて作製されたものである以外は、実施例1と同様に電極及び電池を作製し、評価を行った。

その結果、25 mA/g 、2.5~4.3Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、 149 mAh/g 、初期の充放電効率は、91.1%、初期の放電時平均電位は3.95Vであり、30回充放電サイクル後の容量維持率は96.1%、放電時平均電位は3.91Vであった。1gにつき75mAの電流にて放電した時の容量に対して、 225 mA/g の電流で放電した時の容量割合は91.4%、放電時平均電位は3.83Vであった。

10

【0115】

また、25 mA/g 、2.5~4.5Vにおける正極電極層の初期重量容量密度は、 176 mAh/g 、初期の充放電効率は、90.3%、初期の放電時平均電位は3.94Vであり、50回充放電サイクル後の容量維持率は66.9%、放電時平均電位は3.73Vであった。また、走査型差動熱量計にて5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温して発熱開始温度を測定した結果、4.3V充電品の発熱曲線の発熱開始温度は 165°C であった。

【産業上の利用可能性】

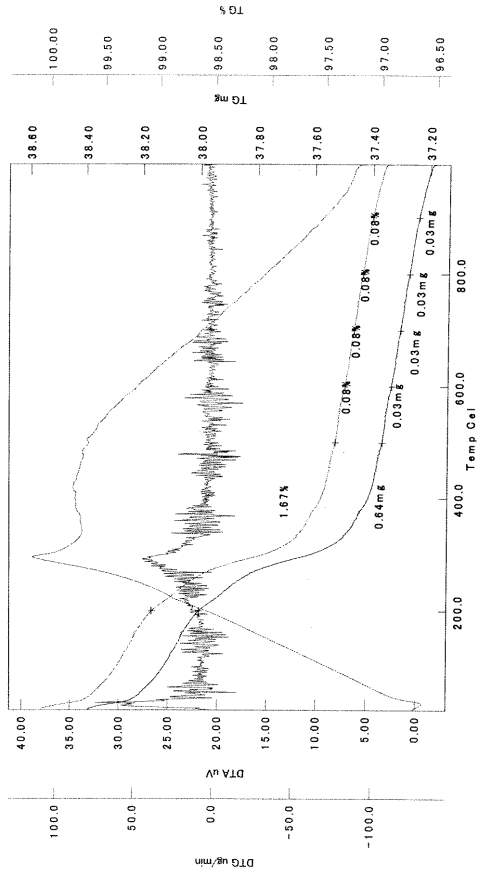
【0116】

本発明を用いることで、リチウム二次電池正極用の正極活物質として有用な、放電容量及び体積容量密度が大きく、安全性が高く、充放電サイクル耐久性に優れ、更には、レート特性、製造コストの安価な表面修飾リチウム含有複合酸化物の製造方法、並びに製造されたリチウムチタン含有複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池が提供される。

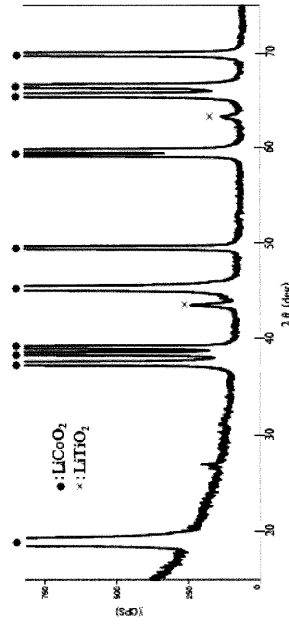
20

なお、2007年11月1日に出願された日本特許出願2007-285507号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

【 1】



【 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/052 (2010.01) H 0 1 M 10/0566
H 0 1 M 10/052

(72)発明者 平木 礼 美
神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目2番10号 AGCセイミケミカル株式会社内

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特開2002-151078(JP,A)
国際公開第99/003784(WO,A1)
特開2006-318797(JP,A)
特開2004-103566(JP,A)
特開2007-145695(JP,A)
特開2009-224307(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00-4/62、10/00、
10/05-10/0587、10/36-10/39