

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-12426
(P2006-12426A)

(43) 公開日 平成18年1月12日(2006.1.12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58	4 G O 4 8
CO 1 G 51/00 (2006.01)	CO 1 G 51/00	A 5 H O 2 9
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02	C 5 H O 5 0
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2004-183361 (P2004-183361)	(71) 出願人	000226057 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100
(22) 出願日	平成16年6月22日 (2004.6.22)	(72) 発明者	坂本 貴子 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内
		F ターム (参考)	4G048 AA03 AA04 AB02 AB06 AC06 AD03 AD06 AE05 5H029 AJ02 AK02 AK03 AK18 AL02 AL03 AL07 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 CJ22 DJ08 DJ16 DJ17 EJ03 5H050 AA05 BA17 CA02 CA05 CA07 CA08 CA09 CA29 CB02 CB03 CB08 CB12 DA09 EA01 FA17 FA18 FA19 GA22

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質および非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】

優れた電池特性、特に高温特性に優れる非水電解質二次電池用正極活物質および非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】

非水電解質二次電池用正極活物質は、粉末本体と、該粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなる非水電解質二次電池用正極活物質であって、該粉末本体は、層状構造リチウム遷移金属複合酸化物を有し、該被覆層は、スピネル構造リチウム遷移金属複合酸化物の少なくとも一部に酸化マンガンを含んでなる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粉末本体と、該粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなる非水電解質二次電池用正極活物質であって、

該粉末本体は、層状構造リチウム遷移金属複合酸化物を有し、

該被覆層は、スピネル構造リチウム遷移金属複合酸化物の少なくとも一部に酸化マンガンを有してなる、非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

粉末本体と、該粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなる非水電解質二次電池用正極活物質であって、

該粉末本体は、層状構造リチウムニッケル複合酸化物を有し、

該被覆層は、スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を有してなる、非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

粉末本体と、該粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなる正極活物質であって、

該粉末本体は、層状構造リチウム遷移金属複合酸化物を有し、

該被覆層は、スピネル構造リチウム遷移金属複合酸化物の少なくとも一部に酸化マンガンを有してなる、正極活物質を用いた正極活物質層を帯状正極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状正極と、

金属リチウム、

リチウム合金、

リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物

から選択される 1 種を負極活物質として用いた負極活物質層を、帯状負極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状負極と、

帯状セパレータとを具備し、

前記帯状正極と前記帯状負極との間に前記帯状セパレータが介在している非水電解質二次電池。

【請求項 4】

粉末本体と、該粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなる正極活物質であって、

該粉末本体は、層状構造リチウムニッケル複合酸化物を有し、

該被覆層は、スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を有してなる、正極活物質を用いた正極活物質層を帯状正極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状正極と、

金属リチウム、

リチウム合金、

リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物

から選択される 1 種を負極活物質として用いた負極活物質層を、帯状負極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状負極と、

帯状セパレータとを具備し、

前記帯状正極と前記帯状負極との間に前記帯状セパレータが介在している非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池用正極活物質（以下、単に「正極活物質」ともいう。）および非水電解質二次電池に関する。詳しくは、電池特性が非常に向上した、層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する正極活物質および非水電解質二次電池に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池は、従来のニッケルカドミウム二次電池などに比べて作動電圧が高く、かつエネルギー密度が高いという特徴を有しており、携帯電話、ノート型パソコン、デジタルカメラ等のモバイル電子機器の電源等として広く利用されている。この非水電解質二次電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 に代表されるリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられるが、中でも、モバイル電子機器には LiCoO_2 が従来用いられており、十分な電池特性が得られていた。

【0003】

しかしながら、現在では、モバイル電子機器は、さまざまな機能が付与される等の高機能化や、高温や低温での使用等のため、使用環境がより一層厳しいものとなっている。また、電気自動車用バッテリー等の電源への応用が期待されており、これまでの LiCoO_2 を用いた非水電解質二次電池では、十分な電池特性が得られず、更なる改良が求められている。

【0004】

特許文献1には、リチウムイオンを吸蔵放出するリチウム含有複合酸化物を正極活物質とする非水電解質二次電池において、前記リチウム含有複合酸化物は、コバルト酸リチウムの粒子表面がスピネルマンガン酸リチウム又はスピネルチタン酸リチウムで被覆されることを特徴とする非水電解質二次電池が記載されている。そして、これにより、内部短絡等の異常発熱時や60℃を超える高温下においても十分機能しうる、より安全性に優れた非水電解質二次電池が得られることが記載されている。

しかしながら、この正極活物質では、近年の非水電解質二次電池に要求されている過充電特性、負荷特性を満足することができなかつた。また、高温特性、安全性にも向上の余地があった。

【0005】

【特許文献1】特開2000-164214号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、より一層厳しい使用環境下においても優れた電池特性を有する非水電解質二次電池用正極活物質および非水電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下の(1)～(4)を提供する。

【0008】

(1) 粉末本体と、該粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなる非水電解質二次電池用正極活物質であって、

該粉末本体は、層状構造リチウム遷移金属複合酸化物を有し、

該被覆層は、スピネル構造リチウム遷移金属複合酸化物の少なくとも一部に酸化マンガンを含んでなる、非水電解質二次電池用正極活物質。

【0009】

(2) 粉末本体と、該粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなる非水電解質二次電池用正極活物質であって、

該粉末本体は、層状構造リチウムニッケル複合酸化物を有し、

該被覆層は、スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を含んでなる、非水電解質二次電池用正極活物質。

【0010】

(3) 粉末本体と、該粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなる正極活物質であって、

該粉末本体は、層状構造リチウム遷移金属複合酸化物を有し、

10

20

30

40

50

該被覆層は、スピネル構造リチウム遷移金属複合酸化物の少なくとも一部に酸化マンガンを含んでなる、正極活物質を用いた正極活物質層を帯状正極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状正極と、

金属リチウム、
リチウム合金、

リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物

から選択される1種を負極活物質として用いた負極活物質層を、帯状負極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状負極と、

帯状セパレータとを具備し、

前記帯状正極と前記帯状負極との間に前記帯状セパレータが介在している非水電解質二次電池。 10

【0011】

(4) 粉末本体と、該粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなる正極活物質であって、

該粉末本体は、層状構造リチウムニッケル複合酸化物を有し、

該被覆層は、スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を含んでなる、正極活物質を用いた正極活物質層を帯状正極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状正極と、

金属リチウム、
リチウム合金、

リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物

から選択される1種を負極活物質として用いた負極活物質層を、帯状負極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状負極と、

帯状セパレータとを具備し、

前記帯状正極と前記帯状負極との間に前記帯状セパレータが介在している非水電解質二次電池。 20

【発明の効果】

【0012】

(1) に記載の非水電解質二次電池用正極活物質は、粉末本体と、粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなり、粉末本体は、層状構造リチウム遷移金属複合酸化物を有し、被覆層は、スピネル構造リチウム遷移金属複合酸化物の少なくとも一部に酸化マンガンを含んでなる。 30

正極活物質から遷移金属が溶出すると、溶出した遷移金属は負極に析出し、リチウムを捕らえるため、電池特性は著しく低下する。また、遷移金属の溶出は、高温である程生じやすい。

本発明において、スピネル構造リチウム遷移金属複合酸化物は、結晶構造の安定性が高いため、これを被覆層とすることで、粉末本体の遷移金属の溶出が抑制されると考えられる。高温であっても粉末本体の遷移金属の溶出が抑制されるため、高温特性が向上する。

層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物は、充電により、結晶格子が膨張し、放電により収縮する。逆に、スピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物は、充電により結晶格子が収縮し、放電により膨張する。したがって、層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物を粉末本体とし、スピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物を被覆層とすることで、結晶格子の膨張収縮が粒子レベルで相殺されると考えられるためサイクル特性が向上する。 40

また、本発明においては、スピネル構造リチウム遷移金属複合酸化物の少なくとも一部に酸化マンガンを含んでいるため、粉末本体と被覆層との密着性が向上し、さらに本発明の効果が向上する。

【0013】

(2) に記載の非水電解質二次電池用正極活物質は、粉末本体と、粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなり、粉末本体は、層状構造リチウムニッケル複合酸化物を有し、被覆層は、スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を有し 50

てなる。

正極活物質からニッケルが溶出すると、溶出したニッケルは負極に析出し、リチウムを捕らえるため、電池特性は著しく低下する。また、ニッケルの溶出は、高温である程生じやすい。

本発明において、スピネル構造リチウム遷移金属複合酸化物は、結晶構造の安定性が高いため、これを被覆層とすることで、粉末本体のニッケルの溶出が抑制されると考えられる。高温であっても粉末本体のニッケルの溶出が抑制されるため、高温特性が向上する。層状構造のリチウムニッケル複合酸化物は、充電により、結晶格子が膨張し、放電により収縮する。逆に、スピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物は、充電により結晶格子が収縮し、放電により膨張する。したがって、層状構造のリチウムニッケル複合酸化物を粉末本体とし、スピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物を被覆層とすることで、結晶格子の膨張収縮が粒子レベルで相殺されると考えられるためサイクル特性が向上する。

10

20

30

40

50

【0014】

(3)に記載の非水電解質二次電池は、粉末本体と、粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなる正極活物質であって、粉末本体は、層状構造リチウム遷移金属複合酸化物を有し、被覆層は、スピネル構造リチウム遷移金属複合酸化物の少なくとも一部に酸化マンガンを含んでなる、正極活物質を用いた正極活物質層を帯状正極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状正極と、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物から選択される1種を負極活物質として用いた負極活物質層を、帯状負極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状負極と、帯状セパレータとを具備し、帯状正極と帯状負極との間に帯状セパレータが介在してなる。このような構成にすることにより、高温特性、サイクル特性等に優れた非水電解質二次電池が得られる。

【0015】

(4)に記載の非水電解質二次電池は、粉末本体と、粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなる正極活物質であって、粉末本体は、層状構造リチウムニッケル複合酸化物を有し、被覆層は、スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物を含んでなる、正極活物質を用いた正極活物質層を帯状正極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状正極と、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物から選択される1種を負極活物質として用いた負極活物質層を、帯状負極集電体の少なくとも片面に形成させることにより構成した帯状負極と、帯状セパレータとを具備し、帯状正極と帯状負極との間に前記帯状セパレータが介在してなる。このような構成にすることにより、高温特性、サイクル特性等に優れた非水電解質二次電池が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明に係る非水電解質二次電池用正極活物質および非水電解質二次電池を具体的に説明する。ただし、本発明は、この実施の形態に限定されない。

【0017】

<非水電解質二次電池用正極活物質>

本発明の正極活物質は、粉末本体と、この粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなる。

本発明の正極活物質において、粉末は、通常、粒子であるが、その形態は特に限定されない。粒子は、一次粒子であっても、二次粒子であってもよく、これらが混在していてもよい。

【0018】

本発明の第1の態様の正極活物質において、粉末本体は、少なくとも層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物からなる。層状構造とは、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造が層状であることを意味する。

層状構造は、特に限定されず、例えば、層状岩塩構造、ジグザグ層状岩塩構造が挙げら

れる。中でも、層状岩塩構造が好ましい。

【0019】

層状構造のリチウム遷移金属複合酸化物は特に限定されない。例えば、コバルト酸リチウム等のリチウムコバルト複合酸化物、ニッケル酸リチウム等のリチウムニッケル複合酸化物、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウム等のリチウムニッケルコバルト複合酸化物、クロム酸リチウム、バナジン酸リチウム、マンガン酸リチウムである。好適には、コバルト酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムが挙げられる。

【0020】

コバルト酸リチウムのLi、CoおよびOの組成比を一般式 $Li_x CoO_y$ で表したときに、 x が $0.95 < x < 1.10$ を満たす数を表し、 y が $1.8 < y < 2.2$ を満たす数を表すのが好ましい。

ニッケルコバルト酸リチウムのLi、Ni、CoおよびOの組成比を一般式 $Li_k Ni_m Co_p O_r$ で表したときに、 k が $0.95 < k < 1.10$ を満たす数を表し、 m が $0.1 < m < 0.9$ を満たす数を表し、 p が $0.1 < p < 0.9$ を満たす数を表し、 r が $1.8 < r < 2.2$ を満たす数を表すのが好ましい。

ニッケルコバルトアルミン酸リチウムのLi、Ni、Co、AlおよびOの組成比を一般式 $Li_k Ni_m Co_p Al_{(1-m-p)} O_r$ で表したときに、 k が $0.95 < k < 1.10$ を満たす数を表し、 m が $0.1 < m < 0.9$ を満たす数を表し、 p が $0.1 < p < 0.9$ を満たす数を表し、 $m+p$ が $m+p < 1$ を満たす数を表し、 r が $1.8 < r < 2.2$ を満たす数を表すのが好ましい。

ニッケルコバルトマンガン酸リチウムのLi、Ni、Co、MnおよびOの組成比を一般式 $Li_k Ni_m Co_p Mn_{(1-m-p)} O_r$ で表したときに、 k が $0.95 < k < 1.10$ を満たす数を表し、 m が $0.1 < m < 0.9$ を満たす数を表し、 p が $0.1 < p < 0.9$ を満たす数を表し、 $m+p$ が $m+p < 1$ を満たす数を表し、 r が $1.8 < r < 2.2$ を満たす数を表すのが好ましい。

【0021】

本発明の第1の態様の正極活物質において、被覆層は、少なくとも一部に酸化マンガンを含むスピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物からなる。スピネル構造とは、複酸化物で AB_2O_4 型の化合物(AとBは金属元素)にみられる代表的結晶構造型の一つである。

スピネル構造において、リチウム原子は8aサイトの四面体サイトを占有し、酸素原子は32eサイトを占有し、遷移金属原子(および、場合により過剰のリチウム原子)は16dサイトの八面体サイトを占有している。

【0022】

スピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物としては、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムチタン複合酸化物、リチウム・マンガン・ニッケル複合酸化物、リチウム・マンガン・コバルト複合酸化物等が挙げられる。中でも、リチウムマンガン複合酸化物が好ましい。

【0023】

リチウムマンガン複合酸化物のLi、MnおよびOの組成比を一般式 $Li_{1+a} Mn_{2-a} O_{4+d}$ で表したときに、 a が $-0.2 < a < 0.2$ を満たす数を表し、 d が $-0.5 < d < 0.5$ を満たす数を表すのが好ましい。

【0024】

被覆層のスピネル構造リチウム遷移金属複合酸化物が少なくとも一部に有する酸化マンガンは、特に限定されない。

例えば、 MnO 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 MnO_3 、 Mn_2O_7 が挙げられる。好ましくは、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 である。これらは安定に存在するからである。

本発明の被覆層のスピネル構造リチウム遷移金属複合酸化物は、その一部にリチウムマ

10

20

30

40

50

ンガン複合酸化物を有していてもよい。リチウムマンガン複合酸化物としては、 Li_2MnO_3 等が挙げられる。

【0025】

本発明の第2の態様の正極活物質において、粉末本体は、少なくとも層状構造のリチウムニッケル複合酸化物からなる。

【0026】

層状構造のリチウムニッケル複合酸化物は特に限定されない。例えば、ニッケル酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウム等のリチウムニッケルコバルト複合酸化物である。好適には、コバルト酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムが挙げられる。

10

ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムは、上述した一般式で表されるのが好ましい。

【0027】

本発明の第2の態様の正極活物質において、被覆層は、スピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物からなる。スピネル構造とは、複酸化物で AB_2O_4 型の化合物(AとBは金属元素)にみられる代表的結晶構造型の一つである。

リチウムマンガン複合酸化物は、上述した一般式で表されるのが好ましい。

【0028】

以下、本発明の粉末本体に好適に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物を例示する。

20

【0029】

(1)コバルト酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種

リチウム遷移金属複合酸化物がコバルト酸リチウムまたはニッケルコバルト酸リチウムの場合、サイクル特性を更に向上させ、優れた負荷特性、低温特性および熱安定性の非水電解質二次電池用正極活物質となる。したがって、この正極活物質を用いた非水電解質二次電池を、携帯電話やノートパソコン等の用途に好適に用いることができる。

リチウム遷移金属複合酸化物がニッケルコバルトアルミン酸リチウムの場合、更に負荷特性、低温特性、出力特性、サイクル特性および熱安定性が向上した非水電解質二次電池用正極活物質になる。したがって、この正極活物質を用いた非水電解質二次電池を電気自動車、携帯電話およびノートパソコン等の用途に好適に用いることができる。

30

リチウム遷移金属複合酸化物がニッケルコバルトマンガン酸リチウムの場合、更に負荷特性、低温特性、出力特性およびサイクル特性が向上し、より熱安定性が向上した非水電解質二次電池用正極活物質になる。したがって、この正極活物質を用いた非水電解質二次電池を携帯電話、電動工具および電気自動車等の用途に好適に用いることができる。

【0030】

ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムは、コバルト酸リチウムと同様の層状構造の結晶構造を有する。

40

しかしながら、これらには、従来、コバルト酸リチウムに比べて、ガスが多量に発生し、放電時の電位も低くなるという問題があった。

本発明においては、これらを粉末本体として、被覆層にスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物を有することにより、充電時のガス発生を防止することができると考えられる。

また、界面抵抗が減少し、これにより常温下および低温下での負荷時の放電電位が高くなり、負荷時の容量維持率が向上する。即ち、負荷特性および低温特性が向上すると考えられる。

更に、充電時において負極にリチウムが局所的に析出するのを抑えることができると考えられる。このため、充電時にガスが発生することを抑制し、ドライアウトを防止するこ

50

とができるためサイクル特性が向上すると考えられる。

更に、被覆層にスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物を有することにより、酸素の脱離が抑制され熱安定性が向上すると考えられる。

したがって、粉末本体が、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を有し、被覆層が、スピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物を有してなる、態様は有用である。

【0031】

(2) コバルトと同一でない遷移金属、周期表の2族、13族および14族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、コバルト酸リチウム

これらの元素を含むことで、負荷特性、低温特性、サイクル特性および熱安定性が更に向上する。

中でも、コバルト酸リチウムが、一般式 $Li_x CoO_y$ (式中、 x は $0.95 < x < 1.10$ を満たす数を表し、 y は $1.8 < y < 2.2$ を満たす数を表す。) で表されるのが好ましい。

好適な具体例として、一般式が $Li_a Co_{1-b} M_b O_c X_d S_e$ (式中、 M はコバルトと同一でない遷移金属ならびに周期表の2族、13族および14族の元素からなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、 X はハロゲン元素から選ばれる少なくとも1種を表し、 a は $0.95 < a < 1.10$ を満たす数を表し、 b は $0 < b < 0.10$ を満たす数を表し、 c は $1.8 < c < 2.2$ を満たす数を表し、 d は $0 < d < 0.10$ を満たす数を表し、 e は $0 < e < 0.015$ を満たす数を表す。) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

【0032】

(3) ニッケルおよびコバルトと同一でない遷移金属、周期表の2族、13族および14族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、ニッケルコバルト酸リチウム；ニッケルおよびコバルトと同一でない遷移金属、周期表の2族、アルミニウムと同一でない13族および14族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、ニッケルコバルトアルミン酸リチウム；または、ニッケル、コバルトおよびマンガンと同一でない遷移金属、周期表の2族、13族および14族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム

これらの元素を含むことで、負荷特性、低温特性、出力特性、サイクル特性および熱安定性の更なる向上を実現することができる。したがって、この正極活物質を用いた非水電解質二次電池を電動工具、電気自動車、携帯電話、ノートパソコン等の用途に好適に用いることができる。

【0033】

中でも、 Co および Ni と同一でない遷移金属(下記式において Z が Mn の場合は Co 、 Ni および Mn と同一でない遷移金属)、周期表の2族、13族(下記式において Z が Al の場合は Al と同一でない13族の元素)および14族の元素、ハロゲン元素ならびに S からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、一般式が $Li_k Ni_m Co_p Z_{(1-m-p)} O_r$ (式中、 Z は Al または Mn を表し、 k は $0.95 < k < 1.10$ を満たす数を表し、 m は $0.1 < m < 0.9$ を満たす数を表し、 p は $0.1 < p < 0.9$ を満たす数を表し、 $m+p$ は $m+p < 1$ を満たす数を表し、 r は $1.8 < r < 2.2$ を満たす数を表す。) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物が好ましい。

【0034】

好適な具体例として、一般式が $Li_k Ni_m Co_p Z_{(1-m-p)} O_r$ (式中、 Z は Al または Mn を表し、 k は $0.95 < k < 1.10$ を満たす数を表し、 m は $0.1 < m < 0.9$ を満たす数を表し、 p は $0.1 < p < 0.9$ を満たす数を表し、 $m+p$ は $m+p < 1$ を満たす数を表し、 r は $1.8 < r < 2.2$ を満たす数を表す。) で表されるリチウ

10

20

30

40

50

ム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

【0035】

(4) チタン、アルミニウム、バナジウム、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよび硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、コバルト酸リチウム

これらの元素が存在することによってピラー効果が生じ、結晶構造が安定することによりサイクル特性が向上すると考えられる。また、表面修飾によりサイクル特性が向上すると考えられる。

より好ましくはチタン、アルミニウム、ジルコニウムおよびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことである。チタン、アルミニウム、ジルコニウムおよびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことにより、更にサイクル特性が向上する。またマグネシウムを含むことによりこれらの効果に加えて、更に熱安定性が向上する。

10

【0036】

態様(4)においては、硫黄の存在により電子の通りやすさが向上するため、更に、サイクル特性および負荷特性が向上すると考えられる。

硫黄の含有量は、リチウム遷移金属複合酸化物と硫黄の合計に対して、0.03~0.7重量%であるのが好ましい。0.03重量%より少ないと、電子の移動抵抗が低減しにくい場合がある。0.7重量%より多いと、水分吸着によりガス発生が生じる場合がある。

20

【0037】

態様(4)においては、硫黄はどのような形で存在していてもよい。例えば、硫酸根の形で存在していてもよい。

硫酸根は、硫酸イオン、硫酸イオンからその電子を除いた原子の集団およびスルホ基を含む。アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、有機硫酸塩ならびに有機スルホン酸およびその塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましい。

中でも、アルカリ金属の硫酸塩およびアルカリ土類金属の硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましく、アルカリ金属の硫酸塩に基づくのがより好ましい。これらは、強酸強塩基の結合からなるため、化学的に安定だからである。

30

【0038】

態様(4)においては、硫酸根はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在していることが好ましい。粒子の表面に硫酸根を有することにより、硫酸根が電子を通りやすくすると考えられる。そのため、さらに負荷特性が向上する。

硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の全体を被覆している場合であっても、硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の一部を被覆している場合であっても、さらに負荷特性が向上する。

【0039】

態様(4)においては、コバルト酸リチウムの Li_xCoO_y の組成比を一般式 Li_xCoO_y で表したときに、 x が0.95 x 1.10を満たす数を表し、 y が1.8 y 2.2を満たす数を表すのが好ましい。

40

【0040】

(5) リチウム遷移金属複合酸化物が、一般式 $Li_aCo_{1-b}M_bO_cX_dS_e$ (M はTi、Al、V、Zr、Mg、CaおよびSrからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 X はハロゲン元素から選ばれる少なくとも1種を表し、 a は0.95 a 1.10を満たす数を表し、 b は0 b 0.10を満たす数を表し、 c は1.8 c 2.2を満たす数を表し、 d は0 d 0.10を満たす数を表し、 e は0 e 0.015を満たす数を表す。)で表される態様。

態様(4)と同様の理由により好ましい。

【0041】

(6) チタン、アルミニウム、バナジウム、ジルコニウム、マグネシウム、カルシウム

50

、ストロンチウムおよび硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種

これらの元素が存在することによってピラー効果が生じ、結晶構造が安定することによりサイクル特性が向上すると考えられる。また表面修飾によりサイクル特性が向上すると考えられる。

より好ましくはチタン、アルミニウム、ジルコニウムおよびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことである。チタン、アルミニウム、ジルコニウムおよびマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことにより、更にサイクル特性が向上する。またマグネシウムを含むことによりこれらの効果に加えて、更に熱安定性が向上する。

10

【0042】

態様(6)においては、硫黄の存在により電子の通りやすさが向上するため、更に、サイクル特性および負荷特性が向上すると考えられる。

硫黄の含有量は、リチウム遷移金属複合酸化物と硫黄の合計に対して、0.03~0.7重量%であるのが好ましい。0.03重量%より少ないと、電子の移動抵抗が低減しにくい場合がある。0.7重量%より多いと、水分吸着によりガス発生が生じる場合がある。

【0043】

態様(6)においては、硫黄はどのような形で存在していてもよい。例えば、硫酸根の形で存在していてもよい。

20

硫酸根は、硫酸イオン、硫酸イオンからその電子を除いた原子の集団およびスルホ基を含む。アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、有機硫酸塩ならびに有機スルホン酸およびその塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましい。

中でも、アルカリ金属の硫酸塩およびアルカリ土類金属の硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましく、アルカリ金属の硫酸塩に基づくのがより好ましい。これらは、強酸強塩基の結合からなるため、化学的に安定だからである。

【0044】

態様(6)においては、硫酸根はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在していることが好ましい。粒子の表面に硫酸根を有することにより、硫酸根が電子を通りやすくすると考えられる。そのため、さらに負荷特性が向上する。

30

硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の全体を被覆している場合であっても、硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の一部を被覆している場合であっても、さらに負荷特性が向上する。

【0045】

態様(6)においては、ニッケルコバルト酸リチウムのLi、Ni、CoおよびOの組成比を一般式 $Li_k Ni_m Co_p O_r$ で表したときに、kが0.95 <math>k < 1.10</math>を満たす数を表し、mが0.1 <math>m < 0.9</math>を満たす数を表し、pが0.1 <math>p < 0.9</math>を満たす数を表し、rが1.8 <math>r < 2.2</math>を満たす数を表すのが好ましい。

【0046】

態様(6)においては、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムのLi、Ni、Co、AlおよびOの組成比を一般式 $Li_k Ni_m Co_p Al_{(1-m-p)} O_r$ で表したときに、kが0.95 <math>k < 1.10</math>を満たす数を表し、mが0.1 <math>m < 0.9</math>を満たす数を表し、pが0.1 <math>p < 0.9</math>を満たす数を表し、m+pがm+p 1を満たす数を表し、rが1.8 <math>r < 2.2</math>を満たす数を表すのが好ましい。

40

【0047】

態様(6)においては、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムのLi、Ni、Co、MnおよびOの組成比を一般式 $Li_k Ni_m Co_p Mn_{(1-m-p)} O_r$ で表したときに、kが0.95 <math>k < 1.10</math>を満たす数を表し、mが0.1 <math>m < 0.9</math>を満たす数を表し、pが0.1 <math>p < 0.9</math>を満たす数を表し、m+pがm+p 1を満たす数を表し

50

、 r が $1.8 < r < 2.2$ を満たす数を表すのが好ましい。

【0048】

本発明の粉末本体において、リチウム遷移金属複合酸化物は、ニッケルコバルト酸リチウムとニッケルコバルトアルミン酸リチウムの混合物であっても、ニッケルコバルト酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物であっても、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムとニッケルコバルトマンガン酸リチウムの混合物であってもよい。また、これらとコバルト酸リチウムとの混合物であってもよい。

【0049】

本発明の粉末本体においては、リチウム遷移金属複合酸化物の体積基準の粒子径が $50 \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は、全粒子の 10 体積%以下であることが好ましい。この範囲内の粉末本体であることで、高充電電位のサイクル特性および熱安定性の向上を損なうことなく、塗布特性、スラリー性状を向上することができる。

【0050】

リチウム遷移金属複合酸化物の比表面積は、 $0.2 \sim 3 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるのが好ましい。

比表面積が小さすぎると、粉末本体の粒径が大きくなりすぎて、電池特性が低下する。比表面積が大きすぎると、粉末本体表面またはその近傍で起こる電解液の酸化分解反応が増し、発生するガス量が増える。上記範囲であると、低温特性、出力特性および熱安定性の向上を損なうことなく、ガス発生を低減でき、より優れたサイクル特性および負荷特性が得られる。

比表面積は、窒素ガス吸着法により測定することができる。

【0051】

リチウム遷移金属複合酸化物は、体積基準の粒子径が $50 \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が、全粒子の 10 体積%以下であるのが好ましい。上記範囲であると、負荷特性、低温特性、出力特性および熱安定性の向上を損なうことなく、塗布特性およびスラリー性状を向上させることができる。

【0052】

以下、本発明の被覆層に好適に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物を例示する。

【0053】

(1) リチウム遷移金属複合酸化物が、アルミニウムおよび/またはマグネシウムとを有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

【0054】

アルミニウムおよび/またはマグネシウムを含有すると、結晶構造が安定化するため、保存特性、負荷特性および出力特性を損なわずに、サイクル特性が優れたものになり、かつ、電池の膨れをさらに抑制することができる。

【0055】

態様(1)においては、リチウムマンガン複合酸化物の Li 、 Mn および O の組成比を一般式 $\text{Li}_{1+a} \text{Mn}_{2-a} \text{O}_4 + d$ で表したときに、 a が $-0.2 < a < 0.2$ を満たす数を表し、 d が $-0.5 < d < 0.5$ を満たす数を表すのが好ましい。後述する態様(2)、態様(4)、態様(6)、態様(8)、および態様(10)においても同様である。

a は、 0 より大きいのが好ましく、また、 0.15 以下であるのが好ましい。化学量論比よりも過剰量のリチウムと、アルミニウムおよび/またはマグネシウムとの相乗効果によって、さらに、結晶構造の安定化が図られ、さらに、サイクル特性が向上すると考えられる。

【0056】

(2) リチウム遷移金属複合酸化物が、アルミニウムおよび/またはマグネシウムと、ホウ素とを有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

【0057】

ホウ素はフラックスとして作用し、結晶成長を促進させ、さらに、サイクル特性および保存特性を向上させる。

10

20

30

40

50

【0058】

(3) リチウム遷移金属複合酸化物が、一般式 $Li_{1+a}M_bMn_{2-a-b}B_cO_{4+d}$ (Mはアルミニウムおよび/またはマグネシウムを表し、aは $-0.2 < a < 0.2$ を満たす数を表し、bは $0 < b < 0.2$ を満たす数を表し、cは $0 < c < 0.02$ を満たす数を表し、dは $-0.5 < d < 0.5$ を満たす数を表す。) で表される態様。

【0059】

態様(3)は、サイクル特性、負荷特性、保存特性および充放電容量に優れ、かつ、電池の膨れが少ない。

態様(3)において、aは、0より大きいのが好ましい。リチウムでマンガンの一部を置換することにより、サイクル特性が向上すると考えられる。

態様(3)において、bは、0より大きいのが好ましく、0.05以上であるのがより好ましい。アルミニウムおよび/またはマグネシウムを含有すると、結晶構造が安定化するため、保存特性、負荷特性および出力特性を損なわずに、サイクル特性が優れたものになり、かつ、電池の膨れを更に抑制することができる。bは0.15以下であるのが好ましい。bが大きすぎると、放電容量が低下する。

態様(3)において、cは、0より大きいのが好ましく、0.001以上であるのがより好ましい。ホウ素はフラックスとして作用し、結晶成長を促進させ、さらに、サイクル特性および保存特性を向上させる。cは0.01以下であるのが好ましい。cが大きすぎると、サイクル特性が低下する。

【0060】

(4) リチウム遷移金属複合酸化物が、アルミニウムおよび/またはマグネシウムと、ホウ素と、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種とを有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

【0061】

チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を有することで、リチウムマンガン複合酸化物粒子の単位格子の格子定数は上昇し、粒子内のリチウムイオンの易動度は上昇しインピーダンスを低減することができると考えられる。このため保存特性、負荷特性およびサイクル特性を損なわずに、かつ、電池の膨れの抑制を損なわずに、出力特性がさらに向上すると考えられる。

態様(4)において、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種以外の元素を有する理由は、態様(1)~(3)と同様である。

【0062】

(5) リチウム遷移金属複合酸化物が、一般式 $Li_{1+a}M_bMn_{2-a-b}D_hB_cO_{4+d}$ (Mはアルミニウムおよび/またはマグネシウムを表し、Dはチタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $-0.2 < a < 0.2$ を満たす数を表し、bは $0 < b < 0.2$ を満たす数を表し、cは $0 < c < 0.02$ を満たす数を表し、dは $-0.5 < d < 0.5$ を満たす数を表し、hは $0 < h < 0.1$ を満たす数を表す。) で表される態様。

【0063】

態様(5)において、hは、0より大きいのが好ましい。態様(4)の場合と同様の理由による。

また、hは0.01以上であるのがより好ましく、0.03以上であるのがさらに好ましく、0.08以下であるのがより好ましく、0.05以下であるのがさらに好ましい。この範囲のとき、リチウムイオンの易動度が上昇することにより、インピーダンスが低減すると考えられる。hが大きすぎると、電池特性がほとんど変化せず好ましくない。

その他の点については、態様(4)の場合と同様である。

【0064】

(6) リチウム遷移金属複合酸化物が、アルミニウムおよび/またはマグネシウムと、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種と、ホウ素とを有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

【0065】

ハロゲン元素はリチウムマンガン複合酸化物の粉末を球状で粒度の揃った粉末にする効果がある。これにより、サイクル特性、保存特性、負荷特性および出力特性を損なうことなく、表面の平滑性に優れ、内部抵抗が低く、かつ、結着性に優れた正極塗布面を形成させることができる。ハロゲン元素としては、フッ素および/または塩素が好ましい。

【0066】

(7) リチウム遷移金属複合酸化物が、一般式 $Li_{1+a}M_cMn_{2-a-c}O_4 \cdot Li_bX_dB_eO_f$ (Mはアルミニウムおよび/またはマグネシウム、Xはフッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $0 < a \leq 0.1$ を満たす数を表し、bは $0 \leq b \leq 0.1$ を満たす数を表し、cは $0 < c \leq 0.2$ を満たす数を表し、dは $0 < d \leq 0.05$ を満たす数を表し、eは $0 < e \leq 0.02$ を満たす数を表し、fは $0 \leq f < 0.1$ を満たす数を表す。) で表される態様。 10

【0067】

態様(7)においては、リチウム遷移金属複合酸化物が、 $Li_{1+a}M_cMn_{2-a-c}O_4$ で表される立方晶スピネル型リチウムマンガン複合酸化物と、 $Li_bX_dB_eO_f$ で表される、1種以上の化合物からなる不純物相とで構成されるのが好ましい。

態様(7)において、aは、0.02以上であるのが好ましく、また、0.08以下であるのが好ましい。態様(3)の場合と同様の理由による。

態様(7)において、Xは、フッ素および/または塩素であるのが好ましい。dは、0.01以上であるのが好ましく、また、0.03以下であるのが好ましい。態様(6)の場合と同様の理由による。 20

態様(7)において、eは0.001以上であるのが好ましく、また、0.01以下であるのが好ましい。態様(3)の場合と同様の理由による。

【0068】

(8) リチウム遷移金属複合酸化物が、アルミニウムおよび/またはマグネシウムと、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種と、ホウ素と、硫黄とを有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

【0069】

態様(8)においては、硫黄の存在により電子の通りやすさが向上するため、さらに、サイクル特性および負荷特性が向上すると考えられる。 30

硫黄の含有量は、リチウム遷移金属複合酸化物と硫黄の合計に対して、0.03~0.3重量%であるのが好ましい。0.03重量%より少ないと、電子の移動抵抗が低減しにくい場合がある。0.3重量%より多いと、水分吸着により電池の膨れが生じる場合がある。

【0070】

硫黄はどのような形で存在してもよい。例えば、硫酸根の形で存在していてもよい。

硫酸根は、硫酸イオン、硫酸イオンからその電荷を除いた原子の集団およびスルホ基を含む。アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、有機硫酸塩ならびに有機スルホン酸およびその塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましい。

中でも、アルカリ金属の硫酸塩およびアルカリ土類金属の硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましく、アルカリ金属の硫酸塩に基づくのがより好ましい。これらは、強酸強塩基の結合からなるため、化学的に安定だからである。 40

【0071】

態様(8)において、硫黄以外の元素を含有する理由は、態様(1)~(7)と同様である。

態様(8)においては、上記各元素を含有することで、各元素の相乗効果により、高い充放電容量を有し、かつ、結着性および表面の平滑性に優れた正極板を得ることができる。

【0072】

リチウム遷移金属複合酸化物は、少なくとも粒子の表面に硫酸根を有していてもよい。 50

硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在することにより、粒子の周りの電子の移動抵抗が極めて小さくなり、その結果、電子の通りやすさが向上し、サイクル特性および負荷特性が向上すると考えられる。

また、本発明の正極活物質を用いて高電圧電池（例えば、リチウム遷移金属複合酸化物として $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を用いた電池）とした場合、従来の高電圧電池において問題であった充電時における電解質の分解が抑制され、その結果、サイクル特性が向上する。電解質の分解反応は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子と電解質との界面において、リチウム遷移金属複合酸化物が触媒として起こると考えられているが、電解質を分解させる働きのない硫酸根でリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面の全部または一部が被覆されることにより、電解質と触媒との接触面積が減り、上記反応が抑制されると考えられる。

10

【0073】

本発明において、硫酸根はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にどのような形で存在していても本発明の効果を発揮する。例えば、硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の全体を被覆している場合であっても、硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の一部を被覆している場合であっても、サイクル特性および負荷特性が向上する。

【0074】

また、硫酸根は、少なくとも粒子の表面に存在していればよい。したがって、硫酸根の一部が粒子の内部に存在していてもよい。

20

硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在しているかどうかは、種々の方法によって解析することができる。例えば、オージェ電子分光法、X線光電子分光法で解析することができる。

また、硫酸根の定量としては、種々の方法を用いることができる。例えば、ICP発光分光分析法、滴定法で定量することができる。

【0075】

(9) リチウム遷移金属複合酸化物が、一般式 $\text{Li}_{1+a}\text{M}_b\text{Mn}_{2-a-b}\text{D}_h\text{X}_c\text{B}_d\text{S}_e\text{O}_{4+f}$ (Mはアルミニウムおよび/またはマグネシウムを表し、Dはチタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、Xはフッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、aは $-0.2 < a < 0.2$ を満たす数を表し、bは $0 < b < 0.2$ を満たす数を表し、cは $0 < c < 0.05$ を満たす数を表し、dは $0 < d < 0.02$ を満たす数を表し、eは $0 < e < 0.1$ を満たす数を表し、fは $-0.5 < f < 0.5$ を満たす数を表し、hは $0 < h < 0.1$ を満たす数を表す。) で表される態様。

30

【0076】

態様(9)において、eは、0より大きいのが好ましい。態様(8)の場合と同様の理由による。

また、eは0.0017以上であるのがより好ましく、また、0.02以下であるのが好ましい。eが小さすぎると、電子の移動抵抗が低くなる場合がある。eが大きすぎると、水分吸着により電池の膨れが生じる場合がある。

40

その他の点については、態様(8)の場合と同様である。

【0077】

(10) リチウム遷移金属複合酸化物が、アルミニウムおよび/またはマグネシウムと、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種と、ホウ素と、硫黄と、ナトリウムおよび/またはカルシウムとを有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

【0078】

態様(10)においては、ナトリウムおよび/またはカルシウムを含有することにより、ホウ素(好ましくは、ホウ素と硫黄)との相乗効果により、マンガンイオンの溶出をさらに抑制することができ、実用レベルの優れたサイクル特性を実現することができる。

50

態様(10)において、ナトリウムおよび/またはカルシウム以外の元素を含有する理由は、態様(1)~(9)と同様である。

【0079】

(11)リチウム遷移金属複合酸化物が、一般式 $Li_{1+a}M_bMn_{2-a-b}D_hX_cB_dS_eAgO_{4+f}$ (Mはアルミニウムおよび/またはマグネシウムを表し、Dはチタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、Xはフッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、Aはナトリウムおよび/またはカルシウムを表し、aは $-0.2 < a < 0.2$ を満たす数を表し、bは $0 < b < 0.2$ を満たす数を表し、cは $0 < c < 0.05$ を満たす数を表し、dは $0 < d < 0.02$ を満たす数を表し、eは $0 < e < 0.1$ を満たす数を表し、fは $-0.5 < f < 0.5$ を満たす数を表し、gは $0 < g < 0.015$ を満たす数を表し、hは $0 < h < 0.1$ を満たす数を表す。)で表される態様。

【0080】

態様(11)が好ましい理由は、態様(10)と同様である。

態様(11)において、eは、0.0017以上であるのが好ましく、また、0.02以下であるのが好ましい。eが小さすぎると、電子の移動抵抗が低くなる場合がある。eが大きすぎると、水分吸着により電池の膨れが生じる場合がある。

その他の点については、態様(10)の場合と同様である。

【0081】

本発明の被覆層のリチウム遷移金属複合酸化物は、鉄の含有量が25ppm以下であるのが好ましく、20ppm以下であるのがより好ましく、18ppm以下であるのがさらに好ましい。鉄の含有量が多すぎると、電池の内部短絡の原因になる場合がある。

【0082】

被覆層のリチウム遷移金属複合酸化物の中央粒径は、0.05 μ m以上であるのが好ましく、0.1 μ m以上であるのがさらに好ましく、0.2 μ m以上であるのがより好ましく、かつ、50 μ m以下であるのが好ましく、30 μ m以下であるのがさらに好ましく、20 μ m以下であるのがより好ましい。中央粒径が大きすぎると、粉末本体に被覆されない場合があり、小さすぎると、水分吸着等が生じ好ましくない。

中央粒径とは、二次粒子の粒度分布の体積累積頻度が50%に達する粒径を意味する。中央粒径の測定方法は、特に限定されない。例えば、レーザー回折散乱法により粒度分布を測定し、体積基準の粒子径の対数を用いた積算分布を求め、リチウム遷移金属複合酸化物粉末全体の50%を占めるときの粒子径、即ちオーバーサイズ50%の粒径として測定することができる。

【0083】

本発明の正極活物質において、粉末本体の重量部を100としたときの、被覆層のリチウム遷移金属複合酸化物の重量部は、0.5以上、かつ、250以下の範囲になるように混合するのが好ましい。

粉末本体の重量部を100としたときの、被覆層のリチウム遷移金属複合酸化物の重量部は、1以上であるのがより好ましく、3以上であるのがさらに好ましく、かつ、100以下であるのがより好ましく、40以下であるのがさらに好ましく、30以下であるのがとくに好ましい。大きすぎると正極活物質の容量が低下し、小さすぎると本発明の効果が得られないため好ましくない。

【0084】

<非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法>

本発明の正極活物質の製造方法は特に限定されないが、例えば、以下のようにして製造することができる。

【0085】

(1)粉末本体の作製

(i)原料混合物の作製

後述する化合物を各構成元素が所定の組成比となるように混合して、原料混合物を得る

10

20

30

40

50

。原料混合物に用いられる化合物は、目的とする組成を構成する元素に応じて選択される。

混合の方法は、特に限定されず、例えば、水および/または有機溶媒を用いてスラリー状として混合した後、乾燥させて原料混合物とする方法；上述した化合物の水溶液を混合して沈殿させ、得られた沈殿物を乾燥させて原料混合物とする方法；これらを併用する方法が挙げられる。

【0086】

以下に、原料混合物に用いられる化合物を例示する。

リチウム化合物は、特に限定されないが、例えば、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2O 、 LiCl 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 、 LiHCO_3 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ 、フッ化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、過酸化リチウムが挙げられる。中でも、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2O 、 LiCl 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 、 LiHCO_3 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ が好ましい。

10

【0087】

コバルト化合物は、特に限定されないが、例えば、酸化コバルト、水酸化コバルト、炭酸コバルト、塩化コバルト、ヨウ化コバルト、硫酸コバルト、臭素酸コバルト、硝酸コバルトが挙げられる。中でも、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が好ましい。

【0088】

ニッケル化合物は、特に限定されないが、例えば、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、ギ酸ニッケルが挙げられる。中でも、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が好ましい。

20

【0089】

アルミニウム化合物は、特に限定されないが、例えば、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウムが挙げられる。中でも、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ が好ましい。

【0090】

マンガン化合物は、特に限定されないが、例えば、酸化マンガン、水酸化マンガン、炭酸マンガン、塩化マンガン、ヨウ化マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガンが挙げられる。中でも、 MnSO_4 、 MnCl_2 が好ましい。

30

【0091】

バナジウム化合物は、特に限定されないが、例えば、酸化バナジウム、水酸化バナジウム、塩化バナジウム、硫酸バナジウムが挙げられる。中でも、 V_2O_5 、 VCl_2 が好ましい。

【0092】

ストロンチウム化合物は、特に限定されないが、例えば、酸化ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、塩化ストロンチウム、硫酸ストロンチウムが挙げられる。中でも、 SrO 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ が好ましい。

40

【0093】

カルシウム化合物は、特に限定されないが、例えば、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウムが挙げられる。中でも、 CaO 、 CaCO_3 が好ましい。

【0094】

硫黄含有化合物は、特に限定されないが、例えば、硫化物、ヨウ化硫黄、硫化水素、硫酸とその塩、硫化窒素が挙げられる。中でも、 Li_2SO_4 、 MnSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MgSO_4 が好ましい。

【0095】

ハロゲン元素を含む化合物は、特に限定されないが、例えば、フッ化水素、フッ化酸素

50

、フッ化水素酸、塩化水素、塩酸、酸化塩素、フッ化酸化塩素、酸化臭素、フルオロ硫酸臭素、ヨウ化水素、酸化ヨウ素、過ヨウ素酸が挙げられる。中でも、 NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 MnF_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 、 MnI_2 が好ましい。

【0096】

マグネシウム化合物は、特に限定されないが、例えば、 MgO 、 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCl_2 、 MgSO_4 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、ヨウ化マグネシウム、過塩素酸マグネシウムが挙げられる。中でも、 MgSO_4 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ が好ましい。

【0097】

チタン化合物は、特に限定されない。例えばフッ化チタン、塩化チタン、臭化チタン、ヨウ化チタン、酸化チタン、硫化チタン、硫酸チタン等が挙げられる。中でも TiO 、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 TiCl_2 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ が好ましい。

【0098】

ジルコニウム化合物は、特に限定されない。例えば、フッ化ジルコニウム、塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム、ヨウ化ジルコニウム、酸化ジルコニウム、硫化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム等が挙げられる。中でも ZrF_2 、 ZrCl 、 ZrCl_2 、 ZrBr_2 、 ZrI_2 、 ZrO 、 ZrO_2 、 ZrS_2 、 $\text{Zr}(\text{OH})_3$ 等が好ましい。

また、上述した各元素の2種以上を含有する化合物を用いてもよい。

【0099】

以下に、原料混合物を得る好適な方法を、具体的に説明する。

(a) 上述したコバルト化合物、ジルコニウム化合物およびマグネシウム化合物から調製した。所定の組成比のコバルトイオン、ジルコニウムイオンおよびマグネシウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下する。 ついで、 $\text{pH}7\sim 11$ となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、 $40\sim 80$ 、回転数 $500\sim 1500\text{rpm}$ で攪拌し反応させる。所定の組成比のコバルトイオン、ジルコニウムイオンおよびマグネシウムイオンを含有する水溶液の滴下を終了させた後、水酸化ナトリウム水溶液のみを $\text{pH}9\sim 10$ になるまで滴下しつづけ、コバルト、ジルコニウムおよびマグネシウムの沈殿物を得る。なお、水酸化ナトリウム水溶液の代わりに、炭酸水素アンモニウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液等のアルカリ溶液を用いることもできる。

【0100】

つぎに、水溶液をろ過して沈殿物を採取し、採取した沈殿物を水洗し、熱処理した後、上述したリチウム化合物と混合して、原料混合物を得る。

【0101】

(b) 上述したコバルト化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物、ジルコニウム化合物から調製した。所定の組成比のコバルトイオン、ニッケルイオン、マンガンイオンおよびジルコニウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下する。ここに、 $\text{pH}8\sim 11$ となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、 $40\sim 80$ 、回転数 $500\sim 1500\text{rpm}$ で攪拌し反応させる。所定の組成比のコバルトイオン、ニッケルイオン、マンガンイオンおよびジルコニウムイオンを含有する水溶液の滴下を終了させた後、水酸化ナトリウム水溶液のみを $\text{pH}9\sim 10$ になるまで滴下しつづけ、コバルト、ニッケル、マンガンおよびジルコニウムの沈殿物を得る。なお、水酸化ナトリウム水溶液の代わりに、炭酸水素アンモニウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液等のアルカリ溶液を用いることもできる。

【0102】

つぎに、水溶液をろ過して沈殿物を採取し、採取した沈殿物を水洗し、熱処理した後、上述したリチウム化合物と混合して、原料混合物を得る。

【0103】

(c) 上述したコバルト化合物、ニッケル化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム

10

20

30

40

50

化合物から調製した。所定の組成比のコバルトイオン、ニッケルイオン、アルミニウムイオンおよびジルコニウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下する。ここに、pH 8 ~ 11 となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、40 ~ 80、回転数 500 ~ 1500 rpm で攪拌し反応させる。所定の組成比のコバルトイオン、ニッケルイオン、アルミニウムイオンおよびジルコニウムイオンを含有する水溶液の滴下後、水酸化ナトリウム水溶液のみを pH 9 ~ 10 になるまで滴下しつづけ、コバルト、ニッケル、マンガンおよびジルコニウムの沈殿物を得る。なお、水酸化ナトリウム水溶液の代わりに、炭酸水素アンモニウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液等のアルカリ溶液を用いることもできる。

【0104】

つぎに、水溶液をろ過して沈殿物を採取し、採取した沈殿物を水洗し、熱処理した後、上述したリチウム化合物と混合して、原料混合物を得る。

【0105】

(ii) 原料混合物の焼成および粉碎

ついで、原料混合物を焼成する。焼成の温度、時間、雰囲気等は、特に限定されず、目的に応じて適宜決定することができる。

焼成温度は、400 以上であるのが好ましく、700 以上であるのがより好ましく、850 以上であるのがさらに好ましい。焼成温度が低すぎると、未反応の原料が正極活物質中に残留し、正極活物質の本来の特徴を生かせない場合がある。また、焼成温度は、1200 以下であるのが好ましく、1150 以下であるのがより好ましく、1100 以下であるのがさらに好ましい。焼成温度が高すぎると、副生成物が生成しやすくなり、単位重量当たりの放電容量の低下、サイクル特性の低下、作動電圧の低下を招く。

焼成の時間は、1 時間以上であるのが好ましく、6 時間以上であるのがより好ましい。上記範囲であると、混合物の粒子間の拡散反応が十分に進行する。

また、焼成の時間は、36 時間以下であるのが好ましく、30 時間以下であるのがより好ましい。上記範囲であると、合成が十分に進む。

【0106】

焼成の雰囲気は、例えば、大気、酸素ガス、これらと窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスとの混合ガス、酸素濃度（酸素分圧）を制御した雰囲気、弱酸化雰囲気が挙げられる。

【0107】

焼成後、所望により、らいかい乳鉢、ボールミル、振動ミル、ピンミル、ジェットミル等を用いて粉碎し、目的とする粒度の粉体とすることもできる。

【0108】

以上の製造方法を使用することにより、目的とする本発明の粉末本体を得ることができる。

【0109】

(2) 被覆層の作製

(i) 原料混合物の作製

上述した粉末本体と、後述する化合物を各構成元素が所定の組成比となるように混合して、原料混合物を得る。原料混合物に用いられる化合物は、目的とする組成を構成する元素に応じて選択される。

混合の方法は、特に限定されず、例えば、粉末状の化合物をそのまま混合して原料混合物とする方法；水および/または有機溶媒を用いてスラリー状として混合した後、乾燥させて原料混合物とする方法；上述した化合物の水溶液を混合して沈降させ、得られた沈殿物を乾燥させて原料混合物とする方法；これらを併用する方法が挙げられる。

【0110】

以下に、原料混合物に用いられる化合物を例示する。

リチウム化合物は、特に限定されないが、例えば、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2O 、 LiCl 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 、 LiHCO_3 、 $\text{Li}(\text{CH}$

10

20

30

40

50

₃COO)、フッ化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、過酸化リチウムが挙げられる。中でも、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2O 、 LiCl 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 、 LiHCO_3 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ が好ましい。

【0111】

マンガン化合物は、特に限定されないが、例えば、マンガンメタル、酸化物（例えば、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 ）、水酸化物、硝酸塩、炭酸塩（ MnCO_3 ）、塩化物塩、ヨウ化マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガンが挙げられる。中でも、マンガンメタル、 MnCO_3 、 MnSO_4 、 MnCl_2 が好ましい。

【0112】

マグネシウム化合物は、特に限定されないが、例えば、 MgO 、 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCl_2 、 MgSO_4 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、ヨウ化マグネシウム、過塩素酸マグネシウムが挙げられる。中でも、 MgSO_4 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ が好ましい。

10

【0113】

チタン化合物は、特に限定されない。例えばフッ化チタン、塩化チタン、臭化チタン、ヨウ化チタン、酸化チタン、硫化チタン、硫酸チタン等が挙げられる。中でも TiO 、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 TiCl_2 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ が好ましい。

【0114】

ホウ素化合物は、特に限定されないが、例えば、 B_2O_3 （融点460）、 H_3BO_3 （分解温度173）、リチウムホウ素複合酸化物、オルトホウ酸、酸化ホウ素、リン酸ホウ素等が用いられる。中でも、 H_3BO_3 、 B_2O_3 が好ましい。

20

【0115】

セリウム化合物は、特に限定されない。例えば、フッ化セリウム、塩化セリウム、臭化セリウム、ヨウ化セリウム、酸化セリウム、硫化セリウム、炭酸セリウム等が挙げられる。中でも CeF_2 、 CeCl_2 、 CeBr_2 、 CeI_2 、 CeO 、 CeO_2 、 CeS_2 等が好ましい。

【0116】

ジルコニウム化合物は、特に限定されない。例えば、フッ化ジルコニウム、塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム、ヨウ化ジルコニウム、酸化ジルコニウム、硫化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム等が挙げられる。中でも ZrF_2 、 ZrCl 、 ZrCl_2 、 ZrBr_2 、 ZrI_2 、 ZrO 、 ZrO_2 、 ZrS_2 、 $\text{Zr}(\text{OH})_3$ 等が好ましい。

30

【0117】

ハフニウム化合物は、特に限定されない。例えば、フッ化ハフニウム、塩化ハフニウム、臭化ハフニウム、ヨウ化ハフニウム、酸化ハフニウム、炭酸ハフニウム等が挙げられる。中でも HfF_4 、 HfCl_2 、 HfBr_2 、 HfO_2 、 $\text{Hf}(\text{OH})_4$ 、 Hf_2S 等が好ましい。

【0118】

硫黄化合物は、特に限定されないが、例えば、 Li_2SO_4 、 MnSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MgSO_4 、硫化物、ヨウ化硫黄、硫化水素、硫酸とその塩、硫化窒素が挙げられる。中でも、 Li_2SO_4 、 MnSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MgSO_4 が好ましい。

40

【0119】

ナトリウム化合物は、特に限定されないが、例えば、 Na_2CO_3 、 NaOH 、 Na_2O 、 NaCl 、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 NaHCO_3 、 CH_3CONa が挙げられる。

【0120】

カルシウム化合物は、特に限定されないが、例えば、 CaO 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCl_2 、 CaSO_4 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ が挙げられる。

【0121】

50

ニオブ化合物は、特に限定されないが、例えば、酸化ニオブ、塩化ニオブ、酸化硫酸ニオブ、フッ化ニオブ等が挙げられる。中でも、 NbO_2 、 Nb_2O_5 が好ましい。

また、上述した各元素の2種以上を含有する化合物を用いてもよい。

【0122】

以下に、原料混合物を得る好適な方法を、被覆層のリチウム遷移金属複合酸化物がマグネシウムとジルコニウムとホウ素を有するリチウムマンガン複合酸化物である正極活物質を例に挙げて、具体的に説明する。

粉末本体のコバルト酸リチウムを純水中で攪拌させる。上述したマンガン化合物およびマグネシウム化合物から調製した、所定の組成比のマンガンイオンおよびマグネシウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している溶液中に滴下する。

ついで、炭酸水素アンモニウム水溶液を滴下し、マンガンおよびマグネシウムを沈殿させ、マンガンおよびマグネシウムの塩を得て、コバルト酸リチウムに被覆層を形成する。なお、炭酸水素アンモニウム水溶液の代わりに、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液等のアルカリ溶液を用いることもできる。

【0123】

つぎに、水溶液をろ過して沈殿物を採取し、採取した沈殿物を水洗し、熱処理した後、上述したリチウム化合物、ジルコニウム化合物およびホウ素化合物と混合して、原料混合物を得る。

【0124】

(i i) 原料混合物の焼成および粉砕

ついで、原料混合物を焼成する。焼成の温度、時間、雰囲気等は、特に限定されず、目的に応じて適宜決定することができる。

焼成温度は、400 以上であるのが好ましく、700 以上であるのがより好ましい。焼成温度が低すぎると、未反応の原料が残留し、被覆層に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物の本来の特徴を生かせない場合がある。また、焼成温度は、1100 以下であるのが好ましく、950 以下であるのがより好ましい。焼成温度が高すぎると、粒径が大きくなり過ぎて電池特性が低下する場合がある。また、粉末本体に被覆されるリチウム遷移金属複合酸化物が増大するため、容量が低下する場合がある。

焼成時間は、一般に、1～24時間であるのが好ましく、6～12時間であるのがより好ましい。焼成時間が短すぎると、原料粒子間の拡散反応が進行しない。焼成時間が長すぎると、拡散反応がほぼ完了した後の焼成が無駄となり、また、焼結による粗大粒子が形成されてしまう場合がある。

【0125】

焼成は、複数の焼成工程に分けてもよい。例えば第一の焼成工程を350～550 で、1～24時間行い、第二の焼成工程を650～1000 で、1～24時間行うことができる。

【0126】

焼成の雰囲気は、例えば、大気、酸素ガス、これらと窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスとの混合ガス、酸素濃度(酸素分圧)を制御した雰囲気、弱酸化雰囲気が挙げられる。中でも、酸素濃度を制御した雰囲気が好ましい。

【0127】

焼成後、所望により、らいかい乳鉢、ボールミル、振動ミル、ピンミル、ジェットミル等を用いて粉砕し、目的とする粒度の粉体とすることもできる。

【0128】

上述した製造方法により、本発明の正極活物質を得ることができる。

【0129】

以下、本発明の正極活物質の具体的な製造方法について説明する。

所定の組成比のコバルトイオン、ニッケルイオンおよびジルコニウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している純水中に滴下する。ここに、 $pH = 9$ となるように水酸化ナトリ

10

20

30

40

50

ウム水溶液を滴下し、80、回転数650rpmでコバルト、ニッケルおよびジルコニウムを沈殿させ、コバルト、ニッケルおよびジルコニウムの沈殿物を得る。得られる沈殿物をろ過、水洗後、熱処理したのち、酸化アルミニウムおよび水酸化リチウム一水和物と混合し、大気雰囲気中にて約750で約10時間焼成する。これを粉砕して粉末本体を得る。

得られる粉末本体の組成比は、 $Li : Ni : Co : Al : Zr = 1.04 : 0.7 : 0.2 : 0.1 : 0.01$ である。

得られる粉末本体を純水中で攪拌させる。硫酸マンガンおよび硫酸マグネシウムから調製した、所定の組成比のマンガンイオンおよびマグネシウムイオンを含有する水溶液を、攪拌している溶液中に滴下する。

ついで、炭酸水素アンモニウム水溶液を滴下し、マンガンおよびマグネシウムを沈殿させ、マンガンおよびマグネシウムの塩を得て、粉末本体に被覆層を形成する。これをろ過、水洗後、熱処理したのち、炭酸リチウムと混合し、大気雰囲気中にて約700で約10時間焼成する。これを粉砕して本発明の正極活物質を得る。

X線回折法(XRD)により、被覆層がスピネル構造のマグネシウムが添加されたマンガン酸リチウムであることがわかる。

【0130】

<正極合剤>

つぎに、正極合剤について説明する。

正極合剤は、粉末本体と、粉末本体の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する粉末からなる正極活物質と導電剤を有する。

本発明の正極合剤に用いられる正極活物質は、上述した本発明の正極活物質である。

【0131】

本発明の正極合剤において、導電剤は、特に限定されないが、例えば、天延黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコースト等の無定形炭素などの炭素材料が挙げられる。

好ましくは、アセチレンブラックおよび/または人造黒鉛である。これらは伝導性に優れるため、さらにサイクル特性および負荷特性が向上する。

【0132】

本発明の正極合剤において、間とは、リチウム遷移金属複合酸化物と接触する導電剤との間をいう。

本発明において、正極合剤は、正極活物質、導電剤、結着剤および結着剤の溶媒からなるペースト状のものだけでなく、正極集電体に塗布した後、乾燥させて結着剤の溶媒をとばした後の状態も含む。

【0133】

本発明の正極合剤は、上述した本発明の正極活物質を用いることにより、それぞれの正極活物質の効果を損なうことなく、集電体への塗布特性が向上する。これにより、電池特性が向上し、さらに塗布特性の向上した正極合剤となる。

【0134】

本発明の正極合剤は、製造方法を特に限定されないが、例えば、以下のようにして製造することができる。

【0135】

(1) 正極活物質の作製

上述した本発明の正極活物質の製造方法により、正極活物質を得ることができる。

【0136】

(2) 正極合剤の調整

得られた正極活物質の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛等のカーボン系導電剤、結着剤および結着剤の溶媒または分散媒とを混合することにより正極合剤を調製する。

【0137】

本発明の正極活物質および正極合剤は、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンポリ

10

20

30

40

50

マー二次電池等の非水電解質二次電池に好適に用いられる。

【0138】

<非水電解質二次電池>

本発明の非水電解質二次電池は、上述した本発明の正極活物質を用いた非水電解質二次電池である。本発明の正極活物質は、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンポリマー二次電池等の非水電解質二次電池に好適に用いられる。

【0139】

非水電解質二次電池は、従来公知の非水電解質二次電池において、正極活物質の少なくとも一部として本発明の正極活物質を用いればよく、他の構成は特に限定されない。例えば、リチウムイオン二次電池には電解液が用いられ、リチウムイオンポリマー二次電池には固体電解質（ポリマー電解質）が用いられる。リチウムイオンポリマー二次電池に用いられる固体電解質としては、後述する固体電解質が挙げられる。

以下、リチウムイオン二次電池を例に挙げて説明する。

【0140】

負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物を使用することができる。リチウム合金としては、例えば、LiAl合金、LiSn合金、LiPb合金が挙げられる。リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料としては、例えば、グラファイト、黒鉛等の炭素材料が挙げられる。リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物としては、例えば、酸化スズ、酸化チタン等の酸化物が挙げられる。

【0141】

電解液としては、作動電圧で変質したり、分解したりしない化合物であれば特に限定されない。電解質には、電解液も含まれる。

電解液に用いられる溶媒としては、例えば、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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、メチルホルメート、 γ -ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の有機溶媒が挙げられる。これらは単独でまたは2種類以上を混合して用いることができる。

【0142】

電解液に用いられる電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタン酸リチウム等のリチウム塩が挙げられる。

上述した溶媒と電解質とを混合して電解液とする。ここで、ゲル化剤等を添加し、ゲル状として使用してもよい。また、吸湿性ポリマーに吸収させて使用してもよい。

更に、無機系または有機系のリチウムイオンの導電性を有する固体電解質を使用してもよい。

【0143】

セパレーターとしては、例えば、ポリエチレン製、ポリプロピレン製等の多孔性膜等が挙げられる。

【0144】

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミドアクリル樹脂等が挙げられる。

【0145】

本発明の正極活物質と、上述した負極活物質、電解質、セパレーターおよび結着剤を用いて、定法に従い、本発明の非水電解質二次電池を得ることができる。

【0146】

正極活物質として、本発明の正極活物質とともにマンガン酸リチウムを用いることにより、サイクル特性、負荷特性および熱安定性が向上するだけでなく、過充電特性および安全性にも優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

【0147】

10

20

30

40

50

一般式 $Li_a Mn_{3-a} O_{4+f}$ (a は0.8 a 1.2を満たす数を表し、 f は0.5 f 0.5を満たす数を表す。) で表されるマンガン酸リチウムが好ましい。前記マンガン酸リチウムは、その一部がマグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ストロンチウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ホウ素およびスズからなる群から選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよい。

【0148】

本発明の正極活物質とともに用いるマンガン酸リチウムは、少なくともスピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質である。このリチウム遷移金属複合酸化物の好適な態様として、以下の(1)~(7)が挙げられる。

10

【0149】

(1) 一般式 $Li_{1+a} Mg_b Ti_c Mn_{2-a-b-c} B_d O_{4+e}$ (a は-0.2 a 0.2を満たす数を表し、 b は0.005 b 0.10を満たす数を表し、 c は0.005 c 0.05を満たす数を表し、 d は0.002 d 0.02を満たす数を表し、 e は-0.5 e 0.5を満たす数を表す。) で表される態様。

【0150】

態様(1)は、サイクル特性、高温サイクル特性および負荷特性に優れる。

態様(1)において、 a は、0より大きいのが好ましい。リチウムでマンガンの一部を置換することにより、サイクル特性が向上すると考えられる。

態様(1)において、 b は、0.01以上であるのが好ましく、0.02以上であるのがより好ましく、また、0.08以下であるのが好ましく、0.07以下であるのがより好ましい。 b が大きすぎると、+3価のマンガンイオンが減少するため充放電容量は低下する。 b が小さすぎると、遷移金属のイオンの溶出が増大し、ガス発生を引き起こすため、高温特性が劣化する。

20

態様(1)において、 c は、0.01以上であるのが好ましく、0.02以上であるのがより好ましく、また、0.08以下であるのが好ましく、0.07以下であるのがより好ましい。 c が大きすぎると、充放電効率が低下する。 c が小さすぎると、十分な負荷特性、サイクル特性が得られない。

態様(1)において、 d は、0.003以上であるのが好ましく、また、0.008以下であるのが好ましい。 d が大きすぎると、初期容量が低下する。また、遷移金属のイオンの溶出が増大し、ガス発生を引き起こすため、高温特性が劣化する。 d が小さすぎると、一次粒子径が成長しないため、粒子の充填性が向上しない。

30

【0151】

(2) リチウム遷移金属複合酸化物が、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

【0152】

チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を有することで、リチウムマンガン複合酸化物粒子の単位格子の格子定数は上昇し、粒子内のリチウムイオンの易動度は上昇しインピーダンスを低減することができると考えられる。このためサイクル特性および高温サイクル特性の向上を損なわずに、出力特性が向上すると

40

【0153】

(3) リチウム遷移金属複合酸化物が、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種と、硫黄とを有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

【0154】

態様(3)においては、硫黄の存在により電子の通りやすさが向上するため、さらに、サイクル特性および負荷特性が向上すると考えられる。

硫黄の含有量は、リチウム遷移金属複合酸化物と硫黄の合計に対して、0.03~0.3重量%であるのが好ましい。0.03重量%より少ないと、電子の移動抵抗が低減し

50

くい場合がある。0.3重量%より多いと、水分吸着により電池の膨れが生じる場合がある。

【0155】

硫黄はどのような形で存在してもよい。例えば、硫酸根の形で存在していてもよい。

硫酸根は、硫酸イオン、硫酸イオンからその電荷を除いた原子の集団およびスルホ基を含む。アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、有機硫酸塩ならびに有機スルホン酸およびその塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましい。

中でも、アルカリ金属の硫酸塩およびアルカリ土類金属の硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましく、アルカリ金属の硫酸塩に基づくのがより好ましい。これらは、強酸強塩基の結合からなるため、化学的に安定だからである。

10

【0156】

態様(3)において、硫黄以外の元素を含有する理由は、態様(ii)と同様である。

態様(3)においては、上記各元素を含有することで、各元素の相乗効果により、高い充放電容量を有し、かつ、結着性および表面の平滑性に優れた正極板を得ることができる。

【0157】

リチウム遷移金属複合酸化物は、少なくとも粒子の表面に硫酸根を有していてもよい。

硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在することにより、粒子の周りの電子の移動抵抗が極めて小さくなり、その結果、電子の通りやすさが向上し、サイクル特性および負荷特性が向上すると考えられる。

20

また、本発明の正極活物質を用いて高電圧電池(例えば、リチウム遷移金属複合酸化物として $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ を用いた電池)とした場合、従来の高電圧電池において問題であった充電時における電解質の分解が抑制され、その結果、サイクル特性が向上する。電解質の分解反応は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子と電解質との界面において、リチウム遷移金属複合酸化物が触媒として起こると考えられているが、電解質を分解させる働きのない硫酸根でリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面の全部または一部が被覆されることにより、電解質と触媒との接触面積が減り、上記反応が抑制されると考えられる。

【0158】

本発明において、硫酸根はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にどのような形で存在していても本発明の効果を発揮する。例えば、硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の全体を被覆している場合であっても、硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の一部を被覆している場合であっても、サイクル特性および負荷特性が向上する。

30

【0159】

また、硫酸根は、少なくとも粒子の表面に存在していればよい。したがって、硫酸根の一部が粒子の内部に存在していてもよい。

硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在しているかどうかは、種々の方法によって解析することができる。例えば、オージェ電子分光法、X線光電子分光法で解析することができる。

40

また、硫酸根の定量としては、種々の方法を用いることができる。例えば、ICP発光分光分析法、滴定法で定量することができる。

【0160】

(4)リチウム遷移金属複合酸化物が、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種と、硫黄と、ナトリウムおよび/またはカルシウムとを有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

【0161】

態様(4)においては、ナトリウムおよび/またはカルシウムを含有することにより、ホウ素(好ましくは、ホウ素と硫黄)との相乗効果により、マンガンイオンの溶出をさらに抑制することができ、実用レベルの優れたサイクル特性を実現することができる。

50

態様(4)において、ナトリウムおよび/またはカルシウム以外の元素を含有する理由は、態様(2)および(3)と同様である。

【0162】

(5)リチウム遷移金属複合酸化物が、アルミニウムおよび/またはマグネシウムとを有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

【0163】

アルミニウムおよび/またはマグネシウムを含有すると、結晶構造が安定化するため、保存特性、負荷特性および出力特性を損なわずに、サイクル特性が優れたものになり、かつ、電池の膨れをさらに抑制することができる。

【0164】

(6)リチウム遷移金属複合酸化物が、アルミニウムおよび/またはマグネシウムと、ホウ素とを有するリチウムマンガン複合酸化物である態様。

【0165】

ホウ素はフラックスとして作用し、結晶成長を促進させ、さらに、サイクル特性および保存特性を向上させる。

【0166】

(7)リチウム遷移金属複合酸化物が、一般式 $Li_{1+a}M_bMn_{2-a-b}B_cO_{4+d}$ (Mはアルミニウムおよび/またはマグネシウムを表し、aは $-0.2 < a < 0.2$ を満たす数を表し、bは $0 < b < 0.2$ を満たす数を表し、cは $0 < c < 0.02$ を満たす数を表し、dは $-0.5 < d < 0.5$ を満たす数を表す。)で表される態様。

【0167】

態様(7)は、サイクル特性、負荷特性、保存特性および充放電容量に優れ、かつ、電池の膨れが少ない。

態様(7)において、aは、0より大きいのが好ましい。リチウムでマンガンの一部を置換することにより、サイクル特性が向上すると考えられる。

態様(7)において、bは、0より大きいのが好ましく、0.05以上であるのがより好ましい。アルミニウムおよび/またはマグネシウムを含有すると、結晶構造が安定化するため、保存特性、負荷特性および出力特性を損なわずに、サイクル特性が優れたものになり、かつ、電池の膨れを更に抑制することができる。bは0.15以下であるのが好ましい。bが大きすぎると、放電容量が低下する。

態様(7)において、cは、0より大きいのが好ましく、0.001以上であるのがより好ましい。ホウ素はフラックスとして作用し、結晶成長を促進させ、さらに、サイクル特性および保存特性を向上させる。cは0.01以下であるのが好ましい。cが大きすぎると、サイクル特性が低下する。

【0168】

本発明の正極活物質とともに用いるマンガン酸リチウムは、製造方法は特に限定されないが、例えば、次のようにして製造することができる。

【0169】

化合物を各構成元素が所定の組成比となるように混合して、原料混合物を得る。原料混合物に用いられる化合物は、目的とする組成を構成する元素に応じて選択される。

混合の方法は、特に限定されず、例えば、粉末状の化合物をそのまま混合して原料混合物とする方法；水および/または有機溶媒を用いてスラリー状として混合した後、乾燥させて原料混合物とする方法；上述した化合物の水溶液を混合して沈降させ、得られた沈殿物を乾燥させて原料混合物とする方法；これらを併用する方法が挙げられる。

ついで、原料混合物を焼成し、マンガン酸リチウムが得られる。焼成の温度、時間、雰囲気等は、特に限定されず、目的に応じて適宜決定することができる。

焼成後、所望により、らいかい乳鉢、ボールミル、振動ミル、ピンミル、ジェットミル等を用いて粉砕し、目的とする粒度の粉体とすることもできる。

【0170】

本発明の正極活物質を用いて正極を製造する好ましい方法を以下に説明する。

10

20

30

40

50

本発明の正極活物質の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛等のカーボン系導電剤、結着剤および結着剤の溶媒または分散媒とを混合することにより正極合剤を調製する。得られた正極合剤をスラリーまたは混練物とし、アルミニウム箔等の帯状の集電体に塗布し、または担持させ、プレス圧延して正極活物質層を帯状集電体に形成させる。

図1は、正極の模式的な断面図である。図1に示されているように、正極13は、正極活物質5を結着剤4により帯状集電体12上に保持させてなる。

【0171】

本発明の正極活物質は、導電剤粉末との混合性に優れ、電池の内部抵抗が小さいと考えられる。したがって、充放電特性、特に放電容量に優れる。

また、本発明の正極合剤は、結着剤と混練するとき、流動性に優れ、また、結着剤の高分子と絡まりやすく、優れた結着性を有する。 10

【0172】

本発明の非水電解質二次電池の好適な態様として、本発明の正極活物質を用いた正極活物質層を、帯状正極集電体の両面に形成させることにより構成した帯状正極と、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物から選択される1種を負極活物質として用いた負極活物質層を、帯状負極集電体の両面に形成させることにより構成した帯状負極と、帯状セパレータとを具備し、前記帯状正極と前記帯状負極との間に前記帯状セパレータが介在している非水電解質二次電池が挙げられる。

本発明の正極活物質を用いた正極活物質層を、帯状正極集電体の両面に形成させ、上記負極活物質を用いた負極活物質層を、帯状負極集電体の両面に形成させることにより、本発明の電池特性を損なわずに、より高い充放電容量を有する非水電解質二次電池を得ることができる。 20

【0173】

また、本発明の非水電解質二次電池の別の好適な態様として、正極、負極、セパレータおよび非水電解質を有する非水電解質二次電池であって、下記Iを正極の正極活物質として、下記IIを負極の負極活物質として用いる非水電解質二次電池が挙げられる。この非水電解質二次電池は、負荷特性、低温特性、出力特性および熱安定性だけでなく、過充電特性および安全性にも優れている。

【0174】

I：一般式が $Li_a Mn_{3-a} O_{4+f}$ (aは0.8 < a < 1.2を満たす数を表し、fは-0.5 < f < 0.5を満たす数を表す。) で表されるマンガン酸リチウムと、本発明の正極活物質に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物とを、前記マンガン酸リチウムの重量をAとし、前記リチウム遷移金属複合酸化物の重量をBとした場合に $0.2 < B / (A + B) < 0.8$ の範囲になるように混合する非水電解質二次電池用正極活物質。

II：金属リチウム、リチウム合金およびリチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料およびリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる負極活物質。

【0175】

上記Iの正極活物質においては、 $0.4 < B / (A + B) < 0.6$ の範囲になるように混合することが好ましい。 $0.4 < B / (A + B) < 0.6$ の範囲であれば、負荷特性、低温特性、出力特性および熱安定性だけでなく、過充電特性および安全性の向上が著しいからである。 40

なお、上記Iの正極活物質においては、マンガン酸リチウムの一部が、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ストロンチウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ホウ素およびスズからなる群から選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよい。

上記IIの負極活物質に用いられるリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物としては、アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属を含むスピネル構造からなる一般式が $Li_a Ti_b O_{4+c}$ (aは0.8 < a < 1.5を満たす数を表し、bは1.5 < b < 2.2 50

を満たす数を表し、 c は $-0.5 < c < 0.5$ を満たす数を表す。) で表される非水電解質二次電池用負極活物質が好ましい。このとき負荷特性、低温特性、出力特性および熱安定性だけでなく、サイクル特性が非常に向上した非水電解質二次電池を得ることができる。

【0176】

本発明の非水電解質二次電池の形状は、特に限定されず、円筒型、コイン型、角型、ラミネート型等とすることができる。

図2は、円筒型電池の模式的な断面図である。図2に示されるように、円筒型電池20においては、集電体12上に正極活物質層を形成させた正極13と、集電体12上に負極活物質層を形成させた負極11とがセパレーター14を介して、繰り返し積層されている。

10

図3は、コイン型電池の模式的な部分断面図である。図3に示されるように、コイン型電池30においては、集電体12上に正極活物質層を形成させた正極13と、負極11とが、セパレーター14を介して、積層されている。

図4は、角型電池の模式的な斜視図である。図4に示されるように、角型電池40においては、集電体12上に正極活物質層を形成させた正極13と、集電体12上に負極活物質層を形成させた負極11とが、セパレーター14を介して、繰り返し積層されている。

【0177】

< 非水電解質二次電池の用途 >

本発明の正極活物質を用いた非水電解質二次電池の用途は特に限定されない。例えばノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、携帯プリンタ、トランシーバ、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、音声入力機器、メモリカード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、ハンディクリーナ、ポータブルコンパクトディスク(CD)プレーヤ、ビデオムービ、ナビゲーションシステム等の機器の電源として用いることができる。

20

また、照明機器、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、冷蔵庫、オープン電子レンジ、食器洗浄器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システム等の電源として用いることができる。

30

さらに、用途は、民生用に限定されず、軍需用または宇宙用とすることもできる。

【実施例】

【0178】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

【0179】

1. 正極活物質の作製

〔実施例1〕

攪拌している純水中に所定の組成比となるように硫酸コバルト水溶液とオキシ塩化ジルコニウム水溶液を滴下した。オキシ塩化ジルコニウム水溶液は、ジルコニウムがコバルトに対して0.2mol%となるように滴下した。更にpH7~7.5となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、60、回転数650rpmで反応させた。硫酸コバルト水溶液およびオキシ塩化ジルコニウム水溶液の滴下を終了させた後、水酸化ナトリウム水溶液のみをpH9.4~9.6になるまで滴下しつづけ、コバルトとジルコニウムを沈殿させ、沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過、水洗後、熱処理したのち、炭酸リチウムと混合し、大気中にて995で7時間焼成した。このようにして粉末本体を得た。

40

得られた粉末本体は、0.2mol%のジルコニウムが存在するLiCoO₂であった。

得られた粉末本体を純水中で攪拌させた。硫酸マンガンから調製した、所定の組成比の

50

マンガンイオンを含有する水溶液を、攪拌している溶液中に滴下した。この水溶液は、マンガンが粉末本体に対して50mol%となるように滴下した。

ついで、水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、マンガンを沈殿させ、マンガンの塩を得て、粉末本体に被覆層を形成した。これをろ過、水洗後、熱処理したのち、炭酸リチウムと混合し、大気雰囲気中にて約500で約10時間焼成した。これを粉砕して本発明の正極活物質を得た。

X線回折法(XRD)により、被覆層が酸化マンガンを含むスピネル構造のマンガン酸リチウムであることがわかった。

【0180】

〔実施例2〕

被覆層の形成において、約700で焼成する以外は、実施例1と同様の方法で本発明の正極活物質を得た。

X線回折法(XRD)により、被覆層が酸化マンガンを含むスピネル構造のマンガン酸リチウムであることがわかった。

【0181】

〔実施例3〕

被覆層の形成において、硫酸マンガンから調製した、所定の組成比のマンガンイオンを含有する水溶液を、マンガンが粉末本体に対して200mol%となるように滴下する以外は、実施例1と同様の方法で本発明の正極活物質を得た。

X線回折法(XRD)により、被覆層が酸化マンガンを含むスピネル構造のマンガン酸リチウムであることがわかった。

【0182】

〔実施例4〕

被覆層の形成において、約700で焼成する以外は、実施例3と同様の方法で本発明の正極活物質を得た。

X線回折法(XRD)により、被覆層が酸化マンガンを含むスピネル構造のマンガン酸リチウムであることがわかった。

【0183】

〔実施例5〕

粉末本体の形成は実施例1と同様の方法で行った。

得られた粉末本体を純水中で攪拌させた。硫酸マンガンから調製した、所定の組成比のマンガンイオンを含有する水溶液を、攪拌している溶液中に滴下した。この水溶液は、マンガンが粉末本体に対して20mol%となるように滴下した。

ついで、水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、マンガンを沈殿させ、マンガンの塩を得て、粉末本体に被覆層を形成した。これをろ過、水洗後、熱処理したのち、約600で約10時間焼成した。これを粉砕して本発明の正極活物質を得た。

X線回折法(XRD)により、被覆層が酸化マンガンを含むスピネル構造のマンガン酸リチウムであることがわかった。

【0184】

〔実施例6〕

被覆層の形成において、約950で焼成する以外は、実施例5と同様の方法で本発明の正極活物質を得た。

X線回折法(XRD)により、被覆層が酸化マンガンを含むスピネル構造のマンガン酸リチウムであることがわかった。

【0185】

〔比較例1〕

攪拌している純水中に所定の組成比となるように硫酸コバルト水溶液とオキシ塩化ジルコニウム水溶液を滴下した。オキシ塩化ジルコニウム水溶液は、ジルコニウムがコバルトに対して0.2mol%となるように滴下した。更にpH7~7.5となるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、60、回転数650rpmで反応させた。硫酸コバルト水

10

20

30

40

50

溶液およびオキシ塩化ジルコニウム水溶液の滴下を終了させた後、水酸化ナトリウム水溶液のみをpH 9.4～9.6になるまで滴下しつづけ、コバルトとジルコニウムを沈殿させ、沈殿物を得た。得られた沈殿物をろ過、水洗後、熱処理したのち、炭酸リチウムと混合し、大気中にて995℃で7時間焼成した。このようにして正極活物質を得た。

得られた正極活物質は、0.2mol%のジルコニウムが存在するLiCoO₂であった。

【0186】

2. 正極活物質の性状

(1) 正極活物質のCo溶出量

得られた正極活物質を110℃で15時間乾燥させた後、エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート=3/7の混合溶媒にLiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解した電解液と、正極活物質と電解液の比率を重量比で1:5にして混合させ、85℃で48時間保存した。これをフィルターろ過により正極活物質を取り除いた後、ICP分光分析法によりMnの溶出量(電解液の重量に対するMn元素の重量)を測定した。Coの溶出量が少ないほど高温特性に優れると言える。

【0187】

結果を第1表に示す。

【0188】

【表1】

第1表

	Co溶出量 (ppm)
実施例1	<1
実施例2	<1
実施例3	<1
実施例4	<1
実施例5	1
実施例6	2
比較例1	16

【0189】

第1表から、本発明の正極活物質は、Coの溶出量が少なく、高温特性に優れていることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0190】

本発明の非水電解質二次電池用正極活物質は、非水電解質二次電池用正極合剤および非水電解質二次電池に利用することができる。

本発明の非水電解質二次電池は、携帯電話、ノート型パソコン、デジタルカメラ等のモバイル機器および電気自動車用バッテリー等の電源等に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0191】

【図1】図1は、正極の模式的な断面図である。

【図2】図2は、円筒型電池の模式的な断面図である。

【図3】図3は、コイン型電池の模式的な部分断面図である。

【図4】図4は、角型電池の模式的な斜視断面図である。

【符号の説明】

【0192】

- 4 結着剤
- 5 活物質
- 6 ジルコニウム
- 11 負極
- 12 集電体

10

20

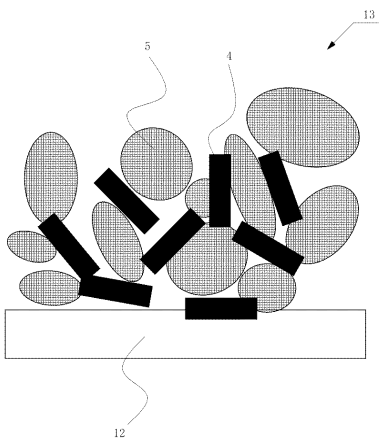
30

40

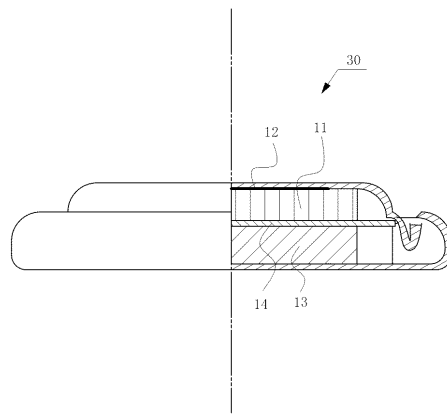
50

- 1 3 正極
- 1 4 セパレーター
- 2 0 円筒型電池
- 3 0 コイン型電池
- 4 0 角型電池

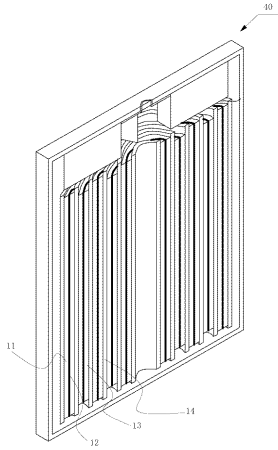
【図 1】



【図 3】



【 図 4 】



【 図 2 】

