

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6131760号  
(P6131760)

(45) 発行日 平成29年5月24日 (2017.5.24)

(24) 登録日 平成29年4月28日 (2017.4.28)

(51) Int. Cl. F I  
 HO 1 M 4/525 (2010.01) HO 1 M 4/525  
 HO 1 M 4/505 (2010.01) HO 1 M 4/505

請求項の数 4 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2013-160073 (P2013-160073)	(73) 特許権者	507151526 株式会社GS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
(22) 出願日	平成25年8月1日 (2013.8.1)	(74) 代理人	100127513 弁理士 松本 悟
(65) 公開番号	特開2014-44945 (P2014-44945A)	(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GSユアサ 内
(43) 公開日	平成26年3月13日 (2014.3.13)	(72) 発明者	村上 元信 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GSユアサ 内
審査請求日	平成27年11月9日 (2015.11.9)	(72) 発明者	村松 弘将 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GSユアサ 内
(31) 優先権主張番号	特願2012-172535 (P2012-172535)		最終頁に続く
(32) 優先日	平成24年8月3日 (2012.8.3)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法、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】

組成式  $Li_{1+x}Me_{1-y}O_2$  (MeはCo、Ni及びMnを含む遷移金属元素、 $1.2 < (1+x)/(1-y) < 1.4$ ) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物 (但し、ホウ素を0.110質量%含有するものを除く。) を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記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BJH法で求めた微分細孔容積が最大値を示す細孔径が30~40nmの範囲であり、ピーク微分細孔容積が  $0.85 \text{ mm}^3 / (\text{g} \cdot \text{nm})$  以上であり、前記Me中のCoのモル比  $Co/Me$  が0.20~0.36であり、エックス線回折パターンを元に空間群  $R\bar{3}m$  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  $0.262^\circ \sim 0.424^\circ$  の範囲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。

【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の製造方法であって、Co、Ni及びMnを含む遷移金属の炭酸塩前駆体にLi化合物を混合し、800~850℃で焼成して前記リチウム遷移金属複合酸化物を製造することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項3】

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4】

請求項3に記載のリチウム二次電池用電極を備えたりチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用正極活物質、その正極活物質の製造方法、その正極活物質を含有するリチウム二次電池用電極、その電極を備えたり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 $\text{LiCoO}_2$ が用いられている。しかし、 $\text{LiCoO}_2$ の放電容量は120～130mAh/g程度である。

10

【0003】

また、リチウム二次電池用正極活物質材料として、 $\text{LiCoO}_2$ 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、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 及び $\text{LiMnO}_2$ の3つの成分の固溶体である $\text{Li}[\text{Co}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x]\text{O}_2$  ( $0 < x < 1/2$ )」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、150～180mAh/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。

20

【0004】

上記のようないわゆる「 $\text{LiMeO}_2$ 型」活物質に対し、遷移金属(Me)の比率に対するリチウム(Li)の組成比率 $\text{Li}/\text{Me}$ が1より大きく、例えば $\text{Li}/\text{Me}$ 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1～4参照)。このような材料は、 $\text{Li}_{1+x}\text{Me}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x > 0$ )と表記することができる。ここで、遷移金属(Me)の比率に対するリチウム(Li)の組成比率 $\text{Li}/\text{Me}$ をとすると、 $\text{Li}/\text{Me} = (1+x)/(1-x)$ であるから、例えば、 $\text{Li}/\text{Me}$ が1.5のとき、 $x = 0.2$ である。

【0005】

特許文献1及び2には、一般式 $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MO}_3$  ( $0 < x < 1$ )のリチウム二次電池用活物質が記載され、MをMn、Co及びNiから選択された一種以上とすること、MをMnとすることも記載され、このLiを富化した活物質は、結晶構造が安定化し、これを使用することにより放電容量が大きいリチウム二次電池が得られることが示されている。

30

【0006】

特許文献3には、「 $\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物の固溶体を含むリチウム二次電池用活物質であって、前記固溶体が含有するLi, Co, Ni及びMnの組成比が、 $\text{Li}_{1+1/3x}\text{Co}_{1-x-y}\text{Ni}_{y/2}\text{Mn}_{2x/3+y/2}$  ( $x+y < 1$ ,  $0 < y$ ,  $1-x-y = z$ )を満たし、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2(x) - \text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2(y) - \text{LiCoO}_2(z)$ 系三角相図において、 $(x, y, z)$ が、点A(0.45, 0.55, 0)、点B(0.63, 0.37, 0)、点C(0.7, 0.25, 0.05)、点D(0.67, 0.18, 0.15)、点E(0.75, 0, 0.25)、点F(0.55, 0, 0.45)、及び点G(0.45, 0.2, 0.35)を頂点とする七角形ABCDEFGの線上又は内部に存在する範囲の値で表され、かつ、X線回折測定による(003)面と(104)面の回折ピークの強度比が、充放電前において $I_{(003)}/I_{(104)} = 1.56$ であり、放電末において $I_{(003)}/I_{(104)} > 1$ であることを特徴とするリチウム二次電池用活物質。」(請求項1)の発明が記載され、このLiを富化した活物質を使用することにより、放電容量が大きく、特に4.3V以下の電位領域における放電容量が大きいリチウム二次電池が得られることが示されている。

40

50

## 【 0 0 0 7 】

特許文献 4 には、「 $\text{Li}_{1+x}\text{Me}_{1-y}\text{O}_2$  型結晶構造を有し、組成式  $\text{Li}_{1+x}\text{Me}_{1-y}\text{O}_2$  (Me は Co、Ni 及び Mn を含む遷移金属元素、 $x > 0$ ) で表され、前記遷移金属元素 Me に対する Li のモル比  $\text{Li}/\text{Me}$  が  $1.2 \sim 1.6$  であるリチウム遷移金属複合酸化物を含有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、前記遷移金属元素 Me 中の Co のモル比  $\text{Co}/\text{Me}$  が  $0.02 \sim 0.23$  であり、前記遷移金属元素 Me 中の Mn のモル比  $\text{Mn}/\text{Me}$  が  $0.62 \sim 0.72$  であり、電位  $5.0 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  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ものであることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。」(請求項 1) の発明が記載され、この正極活物質を使用することにより、放電容量が大きく、充放電サイクル性能が優れた非水電解質二次電池、さらには、これらの効果に加えて、初期効率、高率放電性能が優れた非水電解質二次電池を提供できることが示されている。

10

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 6,677,082 号明細書

【 特許文献 2 】 米国特許第 7,135,252 号明細書

【 特許文献 3 】 特開 2010-86690 号公報

【 特許文献 4 】 WO 2012/091015

## 【 発明の開示 】

20

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 9 】

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「 $\text{LiMeO}_2$  型」活物質よりも大きい。しかしながら、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、電圧を高くして高出力を取り出せる(エネルギー密度が高い)こと、高率放電性能が優れていることが求められている。本発明は、上記課題に鑑みなされたものであって、エネルギー密度が高く、又は、それに加えて高率放電性能が優れたリチウム二次電池用正極活物質、その正極活物質の製造方法、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。

30

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 0 】

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) 組成式  $\text{Li}_{1+x}\text{Me}_{1-y}\text{O}_2$  (Me は Co、Ni 及び Mn を含む遷移金属元素、 $1.2 < (1+x)/(1-y) < 1.4$ ) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物(但し、ホウ素を  $0.110$  質量% 含有するものを除く。)を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記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 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  $30 \sim 40 \text{ nm}$  の範囲であり、ピーク微分細孔容積が  $0.85 \text{ mm}^3 / (\text{g} \cdot \text{nm})$  以上であり、前記 Me 中の Co のモル比  $\text{Co}/\text{Me}$  が  $0.20 \sim 0.36$  であり、エックス線回折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  $0.262^\circ \sim 0.424^\circ$  の範囲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。

40

(2) 前記(1)のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法であって、Co、Ni 及び Mn を含む遷移金属の炭酸塩前駆体に Li 化合物を混合し、 $800 \sim 850$  で焼成して前記リチウム遷移金属複合酸化物を製造することを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

(3) 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。

(4) 前記(3)のリチウム二次電池用電極を備えたリチウム二次電池。

50

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明(1)、(3)~(6)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エネルギー密度が高いリチウム二次電池を提供することができる。また、本発明(2)~(6)によれば、エネルギー密度が高いことに加えて、高率放電性能が優れ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、 $Li_{1+x}Me_1O_2$  ( $x > 0$ )と表記することができる、いわゆる「リチウム過剰型」のものである。

## 【0013】

本発明においては、組成式 $Li_{1+x}Me_1O_2$ 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、1.2以上及び1.4以下とすることで、放電容量が大きく、エネルギー密度が高いリチウム二次電池を得ることができるので、 $1.2 < (1+x)/(1-x) < 1.4$ とする。なかでも、放電容量が特に大きく、エネルギー密度が高く、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という観点から、前記 $Li/Me$ が1.25~1.4のものを選択することが好ましい。

## 【0014】

本発明においては、リチウム二次電池のエネルギー密度を向上させるために、遷移金属元素Meに対するCoのモル比 $Co/Me$ は、0.20~0.36とする。また、エネルギー密度を高くすると共に、高率放電性能を向上させるためには、モル比 $Co/Me$ を0.24~0.36とすることが好ましく、モル比 $Co/Me$ を0.24~0.30とすることがより好ましい。

## 【0015】

また、放電容量が大きく、エネルギー密度が高く、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という点で、遷移金属元素Meに対するMnのモル比 $Mn/Me$ は0.44~0.65が好ましく、0.48~0.59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、一般式 $Li_{1+x}(Co_aNi_bMn_c)_1O_2$ 、但し、 $1.2 < (1+x)/(1-x) < 1.4$ 、 $a+b+c=1$ 、 $0.20 < a < 0.36$ 、 $b > 0$ 、 $c > 0$ 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】

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、 $-NaFeO_2$ 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 $P3_112$ あるいは

10

20

30

40

50

は  $R\bar{3} - m$  に帰属される。このうち、空間群  $P\bar{3}_1 12$  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、 $2\theta = 21^\circ$  付近に超格子ピーク ( $Li [Li_{1/3} Mn_{2/3}] O_2$  型の単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  $R\bar{3} - m$  に帰属されるようになる。ここで、 $P\bar{3}_1 12$  は、 $R\bar{3} - m$  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、 $R\bar{3} - m$  における原子配置に秩序性が認められるときに該  $P\bar{3}_1 12$  モデルが採用される。なお、「 $R\bar{3} - m$ 」は本来「 $R\bar{3}m$ 」の「3」の上にバー「-」を施して表記すべきものである。

#### 【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  $R\bar{3} - m$  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  $0.262^\circ \sim 0.424^\circ$  の範囲である。こうすることにより、正極活物質の放電容量を大きくし、エネルギー密度を向上させることが可能となる。また、回折ピークの半値幅を  $0.278^\circ \sim 0.424^\circ$  の範囲とすることにより、エネルギー密度と共に高率放電性能を向上させることが可能となる。なお、 $2\theta = 44 \pm 1^\circ$  の回折ピークは、空間群  $P\bar{3}_1 12$  では (114) 面、空間群  $R\bar{3} - m$  では (104) 面にそれぞれ指数付けされる。

#### 【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  $R\bar{3} - m$  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  $R\bar{3} - m$  に帰属されるリチウム遷移金属複合酸化物の  $NaFeO_2$  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 (特許文献 4 参照)。

#### 【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 ( $D_{50}$ ) が  $5 \sim 18 \mu m$  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 ( $D_{50}$ ) が  $5 \sim 18 \mu m$  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。

#### 【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、 $1 m^2/g$  以上が好ましく、 $2 \sim 5 m^2/g$  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、 $1.25 g/cc$  以上が好ましく、 $1.7 g/cc$  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 BJH 法で求めた微分細孔容積が最大値を示す細孔径が  $30 \sim 40 nm$  の範囲であり、ピーク微分細孔容積が  $0.85 mm^3/(g \cdot nm)$  以上であることが好ましい。ピーク微分細孔容積が  $0.85 mm^3/(g \cdot nm)$  以上であることにより、初期効率が優れたリ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  $1.75 mm^3/(g$

10

20

30

40

50

・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リ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 $0.85 \sim 1.75 \text{ mm}^3 / (\text{g} \cdot \text{nm})$ であることが好ましい。

#### 【0026】

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。

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。

10

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<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>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。

#### 【0027】

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価の状態でも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ブ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(CO<sub>2</sub>)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。

20

30

#### 【0028】

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とすることができる。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1.25g/cc以上とすることができ、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。

#### 【0029】

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、より嵩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。

40

#### 【0030】

前記共沈前駆体の原料は、Mn化合物としては酸化マンガ、炭酸マンガ、硫酸マンガ、硝酸マンガ、酢酸マンガ等を、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ることができる。

50

## 【0031】

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1000ppm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、引き続き洗浄工程でNaが除去されすぎて1000ppm未満となってしまう虞を低減できる。

10

## 【0032】

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、30ml/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10ml/min以下がより好ましく、5ml/min以下が最も好ましい。

## 【0033】

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。

20

## 【0034】

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0.5h以上が好ましく、1h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によって電池の低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、30h以下が好ましく、25h以下がより好ましく、20h以下が最も好ましい。

30

## 【0035】

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5~18μm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。

## 【0036】

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する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。

40

## 【0037】

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50~100m<sup>2</sup>/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

50

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、その細孔に溶解したLiが入り込むことができ、これによって、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にて乾燥を行って得られた炭酸塩前駆体は黒茶色を呈するが、80にて乾燥を行っ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。

#### 【0038】

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。

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。

#### 【0039】

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。

#### 【0040】

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1000ppm以上とすることができる。Na化合物としては炭酸ナトリウムが好ましい。

#### 【0041】

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単斜晶のLi<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>O<sub>2</sub>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

10

20

30

40

50

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。

#### 【0042】

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。

10

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50nm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おこな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30nm以上を保っていることが得られる効果として好ましい。

20

#### 【0043】

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以上において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以上の合成温度を経て合成した活物質は1次粒子が0.5μm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<sup>+</sup>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0.5μm未満であることが好ましく、0.3μm以下であることがより好ましい。

30

したがって、エネルギー密度、又はエネルギー密度と共に高率放電性能を向上させるために、1.2モル比Li/Me 1.4、モル比Co/Me 0.20~0.36の本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とする場合、焼成温度は800~850とすることが好ましい。

#### 【0044】

負極材料としては、限定されるものではなく、リチウムイオンを析出あるいは吸蔵することの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<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>]O<sub>4</sub>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Sb, 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。

40

#### 【0045】

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は粉碎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

50

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碎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。

【0046】

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。

【0047】

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、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）粉、金属繊維、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。

10

【0048】

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0.1～0.5 $\mu$ mの超微粒子に粉碎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、掻き機、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。

20

【0049】

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-プロピレン-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。

【0050】

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。

30

【0051】

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、スピンコーティング、パ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。

40

【0052】

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、ピ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

50

、3-ジオキサソラン、1,4-ジオキサソラン、1,2-ジメトキシエタン、1,4-ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキサ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。

【0053】

非水電解質に用いる電解質塩としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{KClO}_4$ 、 $\text{KSCN}$ 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、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 、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。

【0054】

さらに、 $\text{LiPF}_6$ 又は $\text{LiBF}_4$ と、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のようなパーフ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。

【0055】

また、非水電解質として常温熔融塩やイオン液体を用いてもよい。

【0056】

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。

【0057】

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-パーフ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ることができる。

【0058】

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。

【0059】

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。



s . L i / L i <sup>+</sup> ) 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る。

【実施例 1】

【0066】

(実施例 1 - 1)

硫酸コバルト 7 水和物 14.64 g、硫酸ニッケル 6 水和物 11.06 g 及び硫酸マンガ 10  
ン 5 水和物 25.60 g を秤量し、これらの全量をイオン交換水 100 ml に溶解させ、Me (Co, Ni, Mn) に対するモル比が、Co / Me 比 : 0.26、Ni / Me 比 : 0.21、Mn / Me 比 : 0.53 となる 2.0 M の硫酸塩水溶液を作製した。一方、2 L の反応槽に 750 ml のイオン交換水を注ぎ、CO<sub>2</sub> ガスを 30 min バブリングさせることにより、イオン交換水中に CO<sub>2</sub> 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 700 rpm の回転速度で攪拌しながら、前記硫酸塩水溶液を 3 ml / 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、2.0 M の炭酸ナトリウム、および 0.4 M 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 3 h 継続した。攪拌の停止後、12 h 以上静置した。

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、さらにイオン交換水を用いて 200 ml 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 20 h 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。

【0067】

前記共沈炭酸塩前駆体 2.329 g に、炭酸リチウム 0.911 g 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 120 : 100 である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 25 mm 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 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 : AMF 20) に設置し、空気雰囲気中、常圧下、常温から 850 まで 10 時間かけて昇温し、850 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。このようにして、実施例 1 に係るリチウム遷移金属複合酸化物 Li<sub>1.09</sub>Co<sub>0.24</sub>Ni<sub>0.19</sub>Mn<sub>0.48</sub>O<sub>2</sub> を作製した。ICP 測定の結果より、含まれる Na 量は 2100 ppm であった。

【0068】

(実施例 1 - 2)

前記共沈炭酸塩前駆体 2.302 g に、炭酸リチウム 0.938 g 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 1 - 1 と同様にして、実施例 1 - 2 に係るリチウム遷移金属複合酸化物 Li<sub>1.11</sub>Co<sub>0.23</sub>Ni<sub>0.19</sub>Mn<sub>0.47</sub>O<sub>2</sub> を作製した。

【0069】

(実施例 1 - 3)

前記共沈炭酸塩前駆体 2.276 g に、炭酸リチウム 0.964 g を加え、Li : (Co, Ni, Mn) のモル比が 130 : 100 である混合粉体を調製した他は、実施例 1 - 1 と同様にして、実施例 1 - 3 に係るリチウム遷移金属複合酸化物 Li<sub>1.13</sub>Co<sub>0.23</sub>Ni<sub>0.18</sub>Mn<sub>0.46</sub>O<sub>2</sub> を作製した。

10

20

30

40

50

## 【0070】

(実施例1-4)

前記共沈炭酸塩前駆体 2.251 g に、炭酸リチウム 0.991 g を加え、Li : (Co, Ni, Mn) のモル比が 135 : 100 である混合粉体を調製した他は、実施例 1-1 と同様にして、実施例 1-4 に係るリチウム遷移金属複合酸化物  $\text{Li}_{1.15}\text{Co}_{2.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$  を作製した。

## 【0071】

(実施例1-5)

前記共沈炭酸塩前駆体 2.227 g に、炭酸リチウム 1.016 g を加え、Li : (Co, Ni, Mn) のモル比が 140 : 100 である混合粉体を調製した他は、実施例 1-1 と同様にして、実施例 1-5 に係るリチウム遷移金属複合酸化物  $\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{2.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$  を作製した。

10

## 【0072】

(実施例1-6~1-15)

前記共沈炭酸塩前駆体を作製する場合の Co / Me 比 : 0.26、Ni / Me 比 : 0.21、Mn / Me 比 : 0.53 を、表 1 の実施例 1-6 ~ 1-15 に記載されているように変更した他は、実施例 1-3 と同様にして、実施例 1-6 ~ 1-15 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

## 【0073】

(比較例1-1)

前記共沈炭酸塩前駆体 2.383 g に、炭酸リチウム 0.854 g を加え、Li : (Co, Ni, Mn) のモル比が 110 : 100 である混合粉体を調製した他は、実施例 1-1 と同様にして、比較例 1-1 に係るリチウム遷移金属複合酸化物  $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{2.5}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$  を作製した。

20

## 【0074】

(比較例1-2)

前記共沈炭酸塩前駆体 2.355 g に、炭酸リチウム 0.883 g を加え、Li : (Co, Ni, Mn) のモル比が 115 : 100 である混合粉体を調製した他は、実施例 1-1 と同様にして、比較例 1-2 に係るリチウム遷移金属複合酸化物  $\text{Li}_{1.07}\text{Co}_{2.4}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$  を作製した。

30

## 【0075】

(比較例1-3)

前記共沈炭酸塩前駆体 2.203 g に、炭酸リチウム 1.041 g を加え、Li : (Co, Ni, Mn) のモル比が 145 : 100 である混合粉体を調製した他は、実施例 1-1 と同様にして、比較例 1-3 に係るリチウム遷移金属複合酸化物  $\text{Li}_{1.18}\text{Co}_{2.1}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.44}\text{O}_2$  を作製した。

## 【0076】

(比較例1-4)

前記共沈炭酸塩前駆体 2.179 g に、炭酸リチウム 1.065 g 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 1-1 と同様にして、比較例 1-4 に係るリチウム遷移金属複合酸化物  $\text{Li}_{1.18}\text{Co}_{2.1}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.42}\text{O}_2$  を作製した。

40

## 【0077】

(比較例1-5~1-11)

前記共沈炭酸塩前駆体を作製する場合の Co / Me 比 : 0.26、Ni / Me 比 : 0.21、Mn / Me 比 : 0.53 を、表 1 の比較例 1-5 ~ 1-11 に記載されているように変更した他は、実施例 1-3 と同様にして、比較例 1-5 ~ 1-11 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

## 【0078】

(比較例1-12)

50

前記ペレットの焼成温度を850 から750 に変更した他は、実施例1-3と同様にして、比較例1-12に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0079】

(比較例1-13)

前記ペレットの焼成温度を850 から900 に変更した他は、実施例1-3と同様にして、比較例1-13に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0080】

(比較例1-14)

硫酸コバルト7水和物12.08g、硫酸ニッケル6水和物26.33g及び硫酸マンガ5水和物14.08g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25: 50: 25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、Arガスを30minバブ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、0.5Mのアンモニア、0.25Mのヒドラジン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、プフナー漏斗(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、さらにプフナー漏斗にイオン交換水を100ml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5回行った。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。このようにして共沈水酸化物前駆体を作製したこと、共沈水酸化物前駆体に水酸化リチウムを加え、Li: (Co, Ni, Mn)のモル比が1: 1である混合粉体を調製し、800で焼成した他は、実施例1-1と同様にして、比較例1-14に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $Li(Co_{1/4}Ni_{1/2}Mn_{1/4})O_2$ を作製した。

【0081】

(比較例1-15)

Co/Me比: 0.33、Ni/Me比: 0.33、Mn/Me比: 0.33に変更し、焼成温度を900に変更し、組成を $Li(Co_{1/4}Ni_{1/2}Mn_{1/4})O_2$ の代わりに、 $Li(Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ とした他は、比較例1-14と同様にして、比較例1-15に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0082】

(半値幅の測定)

実施例1-1~1-15及び比較例1-1~1-15に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、次の条件及び手順に沿って半値幅の測定を行った。

エックス線回折装置(Rigaku社製、型名: MiniFlex II)を用いて粉末エックス線回折測定を行った。線源はCuK $\alpha$ 、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、空間群R3-mでは(104)面に指数付けされる、エックス線回折図上 $2\theta = 44 \pm 1^\circ$ に存在する回折ピークについて半値幅を決定した。

【0083】

(リチウム二次電池の作製及び評価)

実施例1-1~1-15及び比較例1-1~1-15に係るリチウム遷移金属複合酸化物をそれぞれリチウム二次電池用正極活物質として用いて、以下の手順でリチウム二次電池を作製し、電池特性を評価した。

【0084】

10

20

30

40

50

N - メチルピロリドンを分散媒とし、活物質、アセチレンブラック ( A B ) 及びポリフッ化ビニリデン ( P V d F ) が質量比 9 0 : 5 : 5 の割合で混練分散されている塗布用ペーストを作製した。該塗布ペーストを厚さ 2 0 μ m のアルミニウム箔集電体の片方の面に塗布し、正極板を作製した。なお、全ての実施例及び比較例に係るリチウム二次電池同士で試験条件が同一になるように、一定面積当たり塗布されている活物質の質量及び塗布厚みを統一した。

【 0 0 8 5 】

正極の単独挙動を正確に観察する目的のため、対極、即ち負極には金属リチウムをニッケル箔集電体に密着させて用いた。ここで、リチウム二次電池の容量が負極によって制限されないよう、負極には十分な量の金属リチウムを配置した。

10

【 0 0 8 6 】

電解液として、エチレンカーボネート ( E C ) / エチルメチルカーボネート ( E M C ) / ジメチルカーボネート ( D M C ) が体積比 6 : 7 : 7 である混合溶媒に濃度が 1 m o l / l となるように L i P F <sub>6</sub> を溶解させた溶液を用いた。セパレータとして、ポリアクリレートで表面改質したポリプロピレン製の微孔膜を用いた。外装体には、ポリエチレンテレフタレート ( 1 5 μ m ) / アルミニウム箔 ( 5 0 μ m ) / 金属接着性ポリプロピレンフィルム ( 5 0 μ m ) からなる金属樹脂複合フィルムを用い、正極端子及び負極端子の開放端部が外部露出するように電極を収納し、前記金属樹脂複合フィルムの内面同士が向かい合った融着代を注液孔となる部分を除いて気密封止し、前記電解液を注液後、注液孔を封止した。

20

【 0 0 8 7 】

以上の手順にて作製されたりチウム二次電池は、25 °C の下、初期充放電工程に供した。充電は、電流 0 . 1 C m A 、電圧 4 . 6 V の定電流定電圧充電とし、充電終止条件は電流値が 1 / 6 に減衰した時点とした。放電は、電流 0 . 1 C m A 、終止電圧 2 . 0 V の定電流放電とした。この充放電を 2 サイクル行った。ここで、充電後及び放電後にそれぞれ 3 0 分の休止過程を設けた。

【 0 0 8 8 】

( エネルギー密度の測定 )

続いて、充電電圧を 4 . 3 V として電流 0 . 1 C m A での充電を行い、30 分の休止後、1 C m A での放電を終止電圧 2 . 0 V として行った。このときに得られた放電カーブにおいて、縦軸 ( 電位 ) と横軸 ( 容量 ) で囲まれる部分の面積をエネルギー密度として算出した。

30

【 0 0 8 9 】

実施例 1 ~ 1 5 及び比較例 1 ~ 1 5 に係るリチウム遷移金属複合酸化物をそれぞれリチウム二次電池用正極活物質として用いたりチウム二次電池の試験結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 0 】

【表 1】

	Li/Me比	Co/Me比	Ni/Me比	Mn/Me比	焼成温度 [°C]	半値幅 [°]	1C放電時 エネルギー 密度[mWh/g]
実施例1-1	1.2	0.26	0.21	0.53	850	0.312	632
実施例1-2	1.25	0.26	0.21	0.53	850	0.301	638
実施例1-3	1.3	0.26	0.21	0.53	850	0.289	647
実施例1-4	1.35	0.26	0.21	0.53	850	0.277	639
実施例1-5	1.4	0.26	0.21	0.53	850	0.262	630
実施例1-6	1.3	0.2	0.27	0.53	850	0.278	628
実施例1-7	1.3	0.22	0.25	0.53	850	0.291	634
実施例1-8	1.3	0.24	0.23	0.53	850	0.308	639
実施例1-9	1.3	0.28	0.19	0.53	850	0.326	643
実施例1-10	1.3	0.3	0.17	0.53	850	0.356	636
実施例1-11	1.3	0.32	0.15	0.53	850	0.392	631
実施例1-12	1.3	0.34	0.13	0.53	850	0.413	627
実施例1-13	1.3	0.36	0.11	0.53	850	0.424	624
実施例1-14	1.3	0.28	0.21	0.51	850	0.322	641
実施例1-15	1.3	0.32	0.21	0.47	850	0.388	635
比較例1-1	1.1	0.26	0.21	0.53	850	0.343	584
比較例1-2	1.15	0.26	0.21	0.53	850	0.337	603
比較例1-3	1.45	0.26	0.21	0.53	800	0.309	600
比較例1-4	1.5	0.26	0.21	0.53	800	0.288	577
比較例1-5	1.3	0.1	0.37	0.53	850	0.337	587
比較例1-6	1.3	0.12	0.35	0.53	850	0.325	590
比較例1-7	1.3	0.14	0.33	0.53	850	0.309	595
比較例1-8	1.3	0.16	0.31	0.53	850	0.295	599
比較例1-9	1.3	0.18	0.29	0.53	850	0.28	605
比較例1-10	1.3	0.38	0.09	0.53	850	0.435	602
比較例1-11	1.3	0.4	0.07	0.53	850	0.445	593
比較例1-12	1.3	0.26	0.21	0.53	750	0.439	566
比較例1-13	1.3	0.26	0.21	0.53	900	0.253	541
比較例1-14	1	0.25	0.5	0.25	800	0.298	585
比較例1-15	1	0.33	0.33	0.33	900	0.263	574

## 【0091】

表1より、Li/Me比が1.2~1.4、Co/Me比が0.20~0.36であり、(104)面に帰属される回折ピークの半値幅が0.262°~0.424°の範囲であるリチウム遷移金属複合酸化物を含有する正極活物質を用いた場合には、実施例1-1~1-15に示されるように、エネルギー密度が高いリチウム二次電池が得られることが

10

20

30

40

50

わかる。

これに対して、 $Li/Me$ 比が1.2より小さくなるか、又は1.4より大きくなると、比較例1-1~1-4に示されるように、リチウム二次電池のエネルギー密度は低下し、また、 $Co/Me$ 比が0.20より小さくなるか、又は0.36より大きくなる〔(104)面に帰属される回折ピークの半値幅も $0.424^\circ$ より大きくなる〕と、比較例1-5~1-11に示されるように、同様にエネルギー密度は低下する。

【0092】

$Li/Me$ 比が1.2~1.4、 $Co/Me$ 比が0.20~0.36の範囲であっても、比較例1-12のように、正極活物質の焼成温度が800未満(750)の場合には、(104)面に帰属される回折ピークの半値幅が $0.424^\circ$ より大きくなり、エネルギー密度が低下し、また、比較例1-13のように、正極活物質の焼成温度が850超(900)の場合には、(104)面に帰属される回折ピークの半値幅が $0.262^\circ$ より小さくなり、エネルギー密度が低下する。

【0093】

また、いわゆる「リチウム過剰型」ではない、いわゆる「 $LiMeO_2$ 型」の正極活物質を用いたリチウム二次電池では、比較例1-14及び1-15に示されるように、 $Co/Me$ 比が0.20~0.36であり、(104)面に帰属される回折ピークの半値幅が $0.262^\circ \sim 0.424^\circ$ の範囲内であるリチウム遷移金属複合酸化物を含有する場合であっても、エネルギー密度は低い。

【実施例2】

【0094】

(実施例2-1)

硫酸コバルト7水和物13.49g、硫酸ニッケル6水和物10.51g及び硫酸マンガ5水和物27.00gを秤量し、これらの全量をイオン交換水100mlに溶解させ、 $Me(Co, Ni, Mn)$ に対するモル比が、 $Co/Me$ 比:0.24、 $Ni/Me$ 比:0.20、 $Mn/Me$ 比:0.56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、 $CO_2$ ガスを30minバブリングさせることにより、イオン交換水中に $CO_2$ 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、および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。

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。

【0095】

前記共沈炭酸塩前駆体2.277gに、炭酸リチウム0.966g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130:100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。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2g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850まで10時間かけて昇温し、850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。このようにして、実施例1に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{Li}_{1.13}\text{Co}_{0.21}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_2$ を作製した。ICP測定の結果より、含まれるNa量は2100ppmであった。

#### 【0096】

(実施例2-2~2-8)

共沈炭酸塩前駆体を作製する場合のCo/Me比:0.24、Ni/Me比:0.20、Mn/Me比:0.56を、表2の実施例2-2~2-8に記載されているように変更した他は、実施例2-1と同様にして、実施例2-2~2-8に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

実施例2-2~2-8に係るリチウム遷移金属複合酸化物において、ICP測定の結果より、含まれるNa量は2100ppmであった。

#### 【0097】

(実施例2-9)

焼成温度を850から800に変更した他は、実施例2-2と同様にして、実施例2-9に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

#### 【0098】

(実施例2-10及び2-11)

共沈炭酸塩前駆体を作製する場合のCo/Me比:0.24、Ni/Me比:0.20、Mn/Me比:0.56を、表2の実施例2-10及び2-11に記載されているように変更した他は、実施例2-1と同様にして、実施例2-10及び2-11に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

#### 【0099】

(半値幅の測定)

実施例2-1~2-11に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、実施例と同様の条件及び手順に沿って半値幅の測定を行った。

#### 【0100】

(比表面積測定)

実施例2-2に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、ユアサイオニクス社製比表面積測定装置(商品名:MONOSORB)を用いて、一点法により、活物質に対する窒素吸着量 $[\text{m}^2]$ を求めた。得られた吸着量 $(\text{m}^2)$ を活物質質量 $(\text{g})$ で除した値をBET比表面積とした。測定に当たって、液体窒素を用いた冷却によるガス吸着を行った。また、冷却前に12015minの予備加熱を行った。また、測定試料の投入量は、 $0.5\text{g} \pm 0.01\text{g}$ とした。実施例2-2に係るリチウム遷移金属複合酸化物において、BET比表面積は $3.0\text{m}^2/\text{g}$ であった。

#### 【0101】

(タップ密度測定)

実施例2-2に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、REIELECTRICCO.LTD.社製のタッピング装置(1968年製)を用いて、300回カウント後の活物質の体積を質量で除した値をタップ密度とした。測定においては、 $10^{-2}\text{dm}^3$ のメスシリンダーに活物質を $2\text{g} \pm 0.2\text{g}$ 投入することで行った。実施例2-2に係るリチウム遷移金属複合酸化物において、タップ密度は $1.7\text{g}/\text{cc}$ であった。

#### 【0102】

(細孔容積分布測定)

実施例2-2に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、次の条件及び手順に沿って細孔容積分布測定を行った。細孔容積分布の測定には、Quantachrome社製の「autosorb iQ」及び制御・解析ソフト「ASiQwin」を用いた。測定対象の試料であるリチウム遷移金属複合酸化物1.00gを測定用のサンプル管に入れ、120にて12h真空乾燥することで、測定試料中の水分を十分に除去した。次に、液体窒素を用いた窒素ガス吸着法により、

10

20

30

40

50

相対圧力  $P / P_0$  ( $P_0 = \text{約 } 770 \text{ mmHg}$ ) が 0 から 1 の範囲内で吸着側および脱離側の等温線を測定した。そして、脱離側の等温線を用いて B J H 法により計算することにより細孔分布を評価した。実施例 2 - 2 に係るリチウム遷移金属複合酸化物において、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は  $1.35 \text{ mm}^3 / (\text{g} \cdot \text{nm})$  であった。

#### 【0103】

(粒子径の測定)

実施例 2 - 1 ~ 2 - 11 に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、次の条件及び手順に沿って粒度分布の測定を行った。測定装置には日機装社製 Microtrac (型番: MT3000) を用いた。前記測定装置は、光学台、試料供給部及び制御ソフトを搭載したコンピューターを備えており、光学台にはレーザー光透過窓を有する湿式セルが設置される。測定原理は、測定対象試料が分散溶媒中に分散している分散液が循環している湿式セルにレーザー光を照射し、測定試料からの散乱光分布を粒度分布に変換する方式である。前記分散液は試料供給部に蓄えられ、ポンプによって湿式セルに循環供給される。前記試料供給部は、常に超音波振動が加えられている。今回の測定では、分散溶媒として水を用いた。又、測定制御ソフトには Microtrac DHS for Win98 (MT3000) を使用した。前記測定装置に設定入力する「物質情報」については、溶媒の「屈折率」として 1.33 を設定し、「透明度」として「透過 (TRANSPARENT)」を選択し、「球形粒子」として「非球形」を選択した。試料の測定に先立ち、「Set Zero」操作を行う。「Set zero」操作は、粒子からの散乱光以外の外乱要素 (ガラス、ガラス壁面の汚れ、ガラス凹凸など) が後の測定に与える影響を差し引くための操作であり、試料供給部に分散溶媒である水のみを入れ、湿式セルに分散溶媒である水のみが循環している状態でバックグラウンド操作を行い、バックグラウンドデータをコンピューターに記憶させる。続いて「Sample LD (Sample Loading)」操作を行う。Sample LD 操作は、測定時に湿式セルに循環供給される分散液中の試料濃度を最適化するための操作であり、測定制御ソフトの指示に従って試料供給部に測定対象試料を手動で最適に達するまで投入する操作である。続いて、「測定」ボタンを押すことで測定操作が行われる。前記測定操作を 2 回繰り返し、その平均値として測定結果がコンピューターから出力される。測定結果は、粒度分布ヒストグラム、並びに、D10、D50 及び D90 の各値 (D10、D50 及び D90 は、二次粒子の粒度分布における累積体積がそれぞれ 10%、50% 及び 90% となる粒度) として取得される。リチウム遷移金属複合酸化物の測定された D50 の値は  $8 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0104】

また、上記実施例の原料水溶液滴下終了後の攪拌継続時間を 3 h から 1 h に変更することにより、D50 の値が  $5 \mu\text{m}$  のリチウム遷移金属複合酸化物が得られた。また、原料水溶液滴下終了後の攪拌継続時間を 3 h から 10 h に変更することにより、D50 の値が  $13 \mu\text{m}$  のリチウム遷移金属複合酸化物が得られた。さらに、原料水溶液滴下終了後の攪拌継続時間を 3 h から 15 h に変更することにより、D50 の値が  $18 \mu\text{m}$  のリチウム遷移金属複合酸化物が得られた。

#### 【0105】

(走査型電子顕微鏡観察)

実施例 2 - 1 ~ 2 - 11 に係るリチウム遷移金属複合酸化物について、その一部をカーボンテープに付着させ、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察に供するため、Pt スパッタリング処理を行った。

SEM 観察により 2 次粒子を十分拡大させた状態で、2 次粒子を構成する 1 次粒子の大きさについて表示スケールから判断した。測定結果は、実施例 2 - 1 ~ 2 - 11 に係るリチウム遷移金属複合酸化物において、すべて  $0.3 \mu\text{m}$  以下であった。

#### 【0106】

(リチウム二次電池の作製及び評価)

実施例 2 - 1 ~ 2 - 11 に係るリチウム遷移金属複合酸化物をそれぞれリチウム二次電池用正極活物質として用いて、実施例 1 と同様の手順でリチウム二次電池を作製し、電池

10

20

30

40

50

特性を評価した。

【0107】

(充放電試験)

実施例1と同様に、初期充放電工程を行った後、充電電圧を変更して、1サイクルの充放電試験を行った。電圧制御は全て正極電位に対して行った。この充放電試験の条件は、充電電圧を4.3Vとしたことを除いては、前記初期充放電工程の条件と同一である。このときの放電電気を「放電容量(0.1C)mAh/g」として記録した。

【0108】

(高率放電試験)

続いて、充電電圧を4.3Vとして電流0.1CmAでの充電を行い、30分の休止後、1CmAでの放電を終止電圧2.0Vとしておこなった。このときに得られた放電容量の、前記0.1CmA時に得られた「放電容量(mAh/g)」に対する百分率を「高率放電性能(1C/0.1C)」として記録した。

10

【0109】

実施例2-1~2-11に係るリチウム遷移金属複合酸化物をそれぞれリチウム二次電池用正極活物質として用いたリチウム二次電池の試験結果を表2に示す。

【0110】

【表2】

	Li/Me比	Co/Me比	Ni/Me比	Mn/Me比	焼成温度 [°C]	半値幅 [°]	放電容量 (0.1C) [mAh/g]	1C放電時 エネルギー 密度 [mWh/g]	高率放電 性能 (1C/0.1C) %
実施例2-1	1.3	0.24	0.20	0.56	850	0.308	220	640	88
実施例2-2	1.3	0.26	0.20	0.54	850	0.289	217	649	90
実施例2-3	1.3	0.28	0.20	0.52	850	0.328	209	645	89
実施例2-4	1.3	0.30	0.20	0.50	850	0.356	199	635	88
実施例2-5	1.3	0.32	0.20	0.48	850	0.392	197	631	87
実施例2-6	1.3	0.36	0.20	0.44	850	0.424	193	627	85
実施例2-7	1.3	0.26	0.15	0.59	850	0.297	217	639	90
実施例2-8	1.3	0.26	0.25	0.49	850	0.278	210	632	90
実施例2-9	1.3	0.26	0.20	0.54	800	0.370	208	644	88
実施例2-10	1.3	0.20	0.20	0.60	850	0.291	222	620	75
実施例2-11	1.3	0.22	0.20	0.58	850	0.278	222	626	78

20

30

【0111】

表2より、Co/Me比が0.24~0.36であり、(104)面に帰属される回折ピークの半値幅が0.278°~0.424°の範囲であるリチウム遷移金属複合酸化物(Li/Me比は1.3)を含有する正極活物質を用いた場合には、実施例2-1~2-9に示されるように、エネルギー密度が高いことに加えて、高率放電性能が優れるリチウム二次電池が得られることがわかる。

40

これに対して、Co/Me比が0.20以上であっても、0.24より小さい場合には、エネルギー密度は高いが、高率放電性能の向上は十分とはいえない。

【0112】

以上のとおり、本発明においては、組成式Li<sub>1+</sub>Me<sub>1-</sub>O<sub>2</sub>(MeはCo、Ni及びMnを含む遷移金属元素、1.2(1+ )/(1- )1.4)で表され、前記Me中のCoのモル比Co/Meが0.20~0.36であり、エックス線回折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°の範囲であるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いることにより、エネルギー密度が向上するという効果を奏し、

50

また、前記 Me 中の Co のモル比  $Co / Me$  が  $0.24 \sim 0.36$  であり、エックス線回折パターンを元に空間群  $R\bar{3}m$  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  $0.278^\circ \sim 0.424^\circ$  の範囲であるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いることにより、エネルギー密度が向上することに加えて、高率放電性能が顕著に向上するという効果を奏するものである。

【産業上の利用可能性】

【0113】

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、エネルギー密度が高く、又は、それに加えて高率放電性能が優れ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。

---

フロントページの続き

審査官 松嶋 秀忠

(56)参考文献 特開2011-096650(JP,A)  
国際公開第2012/039413(WO,A1)  
特開2014-044928(JP,A)  
特開2007-103141(JP,A)  
特表2013-531602(JP,A)  
国際公開第2011/071094(WO,A1)  
国際公開第2011/125722(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 4/13-62  
H01M10/05-0587