

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5359140号
(P5359140)

(45) 発行日 平成25年12月4日(2013.12.4)

(24) 登録日 平成25年9月13日(2013.9.13)

(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 24 (全 64 頁)

(21) 出願番号	特願2008-235011 (P2008-235011)	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成20年9月12日(2008.9.12)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2009-289726 (P2009-289726A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43) 公開日	平成21年12月10日(2009.12.10)	(74) 代理人	100086911
審査請求日	平成23年3月8日(2011.3.8)		弁理士 重野 剛
(31) 優先権主張番号	特願2008-119939 (P2008-119939)	(72) 発明者	志塚 賢治
(32) 優先日	平成20年5月1日(2008.5.1)		茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	株式会社三菱化学科学技術研究センター内
			草野 智博
			茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
		(72) 発明者	株式会社三菱化学科学技術研究センター内
			岡原 賢二
			茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
			株式会社三菱化学科学技術研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム遷移金属系化合物粉体、その製造方法並びに、それを用いたリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成が下記式(I)で示され、かつ、Mo、W、Nb、Ta及びReから選ばれる少なくとも1種以上の元素が、式(I)におけるMn、Ni及びCoの合計モル量に対して、0.1モル%以上、5モル%以下の割合で含有されているリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体であって、

CuK 線を使用した粉末X線回折測定において、回折角 2θ が $64.5 \sim 65^\circ$ 付近に存在する(110)回折ピークの CuK 1線に由来する半価幅を $FWHM(110)$ とした時に、 $0.01 < FWHM(110) < 0.3$ で表されることを特徴とするリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。



(ただし、上記式(I)中、Lは少なくともLiを含む元素であり、Mは、少なくともNi、Mn及びCo、或いは、Li、Ni、Mn及びCoを含む元素であり、

$$0.4 < Ni / (Mn + Ni + Co) \text{モル比} < 0.7$$

$$0.1 < Mn / (Mn + Ni + Co) \text{モル比} < 0.4$$

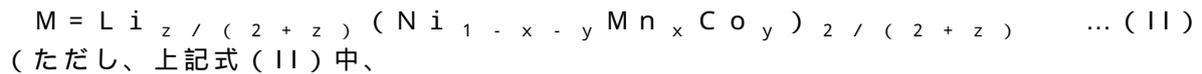
$$0.1 < Co / (Mn + Ni + Co) \text{モル比} < 0.3$$

であり、M中のLiモル比は0以上、0.05以下である。

また、[]の次の添え字は、結晶構造におけるサイトを表し、3aサイトはLiサイト、3bサイトは遷移金属サイト、6cサイトは酸素サイトとする。)

【請求項2】

前記式 (I) 中の M が、下記式 (II) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。



(ただし、上記式 (II) 中、

$$0.1 < x < 0.4$$

$$0.15 < y < 0.25$$

$$0.001 < z < 0.1$$

である。)

【請求項 3】

CuK 線を使用した粉末 X 線回折測定において、回折角 2θ が $64 \sim 64.5^\circ$ 付近に存在する (018) 回折ピーク、 $64.5 \sim 65^\circ$ 付近に存在する (110) 回折ピーク、及び $68 \sim 68.5^\circ$ 付近に存在する (113) 回折ピークにおいて、それぞれのピークトップよりも高角側に、異相由来の回折ピークを持たないか、あるいは異相由来の回折ピークを有する場合、本来の結晶相の回折ピークに対する異相ピークの積分強度比が、各々、以下の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。

$$0 < I_{018}^* / I_{018} < 0.10$$

$$0 < I_{110}^* / I_{110} < 0.15$$

$$0 < I_{113}^* / I_{113} < 0.30$$

(ここで、 I_{018} 、 I_{110} 、 I_{113} は、それぞれ (018)、(110)、(113) 回折ピークの積分強度を表し、 I_{018}^* 、 I_{110}^* 、 I_{113}^* は、それぞれ (018)、(110)、(113) 回折ピークのピークトップよりも高角側に現れる異相由来の回折ピークの積分強度を表す。)

【請求項 4】

リチウム遷移金属系化合物粉体の一次粒子が凝集して二次粒子を形成しており、二次粒子のメジアン径 A と平均径 (平均一次粒子径 B) との比 A/B が $8 \sim 100$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。

【請求項 5】

一次粒子の表面部分の Li 並びに Mo、W、Nb、Ta 及び Re 以外の金属元素の合計に対する Mo、W、Nb、Ta 及び Re の合計の原子比が、一次粒子全体の該原子比の 5 倍以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。

【請求項 6】

一次粒子最表面における Li 並びに Mo、W、Nb、Ta 及び Re 以外の金属元素の合計に対する Mo、W、Nb、Ta 及び Re の合計の原子比 R_0 と、一次粒子表面から深さ 10 nm における Li 及び前記金属元素以外の金属元素の合計に対する該金属元素の合計の原子比 R_{10} との割合 R_0 / R_{10} が、3 倍以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。

【請求項 7】

Mo、W、Nb、Ta 及び Re から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素が、一次粒子表面から深さ方向に非直線的な濃度勾配を持って存在する連続的組成傾斜構造を有することを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。

【請求項 8】

前記式 (I) において、3a サイトへの Li 以外の金属元素の混入率が 6% 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

赤外線吸収スペクトルにおいて、 $560 \sim 610 \text{ cm}^{-1}$ 付近に出現するピークと、 $515 \sim 540 \text{ cm}^{-1}$ 付近に出現するピークとの差が、 40 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下となる結合構造を有することを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。

【請求項10】

表面増強ラマン分光スペクトルにおいて、 530 cm^{-1} 以上、 630 cm^{-1} 以下にピークAを有することを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。

【請求項11】

40 MPa の圧力で圧密した時の体積抵抗率が $1 \times 10^1 \cdot \text{cm}$ 以上、 $5 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。

10

【請求項12】

含有炭素濃度をC値(重量%)とした時、C値が0.005%以上、0.25重量%以下であることを特徴とする請求項1ないし11のいずれか1項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。

【請求項13】

レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置によって、屈折率を1.24に設定し、粒子径基準を体積基準として、5分間の超音波分散(出力30W、周波数22.5kHz)後に測定されたメジアン径が $1 \mu\text{m}$ 以上、 $20 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1ないし12のいずれか1項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。

20

【請求項14】

一次粒子の平均径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1ないし13のいずれか1項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。

【請求項15】

BET比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1ないし14のいずれか1項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。

30

【請求項16】

水銀圧入法による水銀圧入曲線において、圧力 3.86 kPa から 413 MPa までの昇圧時における水銀圧入量が、 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、 $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項1ないし15のいずれか1項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。

【請求項17】

水銀圧入法による細孔分布曲線が、細孔半径 400 nm 以上、 1500 nm 以下にピークトップが存在するメインピークを少なくとも1つ以上有し、かつ、細孔半径 80 nm 以上、 400 nm 未満にピークトップが存在するサブピークを有することを特徴とする請求項1ないし16のいずれか1項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。

40

【請求項18】

水銀圧入法による細孔分布曲線において、細孔半径 400 nm 以上、 1500 nm 以下にピークトップが存在するメインピークに係る細孔容量が $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、かつ、細孔半径 80 nm 以上、 400 nm 未満にピークトップが存在するサブピークに係る細孔容量が $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項1ないし17のいずれか1項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。

【請求項19】

嵩密度が $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上、 $2.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項

50

1 ないし 1 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。

【請求項 2 0】

リチウム原料として炭酸リチウムを使用し、かつ、酸素含有ガス雰囲気下において、焼成温度 $1150 - 500(1 - x - y)$ (ただし、 x 、 y は、前記式 (II) における x 、 y と同義であり、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.15 \leq y \leq 0.25$ を表す。) 以上で焼成されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 1 9 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体。

【請求項 2 1】

炭酸リチウムと、Ni 化合物、Mn 化合物、Co 化合物と、Mo、W、Nb、Ta 及び Re から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素を含む金属化合物とを、液体媒体中で粉碎し、これらを均一に分散させたスラリーを噴霧乾燥する噴霧乾燥工程と、得られた噴霧乾燥体を焼成する焼成工程とを含むことを特徴とする請求項 1 ないし 2 0 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法。

10

【請求項 2 2】

スラリー調整工程において、液体媒体中で、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置によって、屈折率を 1.24 に設定し、粒子径基準を体積基準として、5 分間の超音波分散 (出力 30 W、周波数 22.5 kHz) 後に測定するメジアン径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下になるまで粉碎し、噴霧乾燥工程において、噴霧乾燥時のスラリー粘度を $V(\text{cP})$ 、スラリー供給量を $S(\text{L}/\text{min})$ 、ガス供給量を $G(\text{L}/\text{min})$ とした際、 $50 \text{cP} < V < 40000 \text{cP}$ 、 $500 < G/S < 10000$ となる条件で噴霧乾燥を行うことを特徴とする請求項 2 1 に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法。

20

【請求項 2 3】

請求項 1 ないし 2 0 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体と結着剤とを含有する正極活物質層を集電体上に有することを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項 2 4】

リチウムを吸蔵・放出可能な負極、リチウム塩を含有する非水電解質、及びリチウムを吸蔵・放出可能な正極を備えたりチウム二次電池であって、正極として請求項 2 3 に記載のリチウム二次電池用正極を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池正極材料として用いられるリチウム遷移金属系化合物粉体及びその製造方法と、このリチウム遷移金属系化合物粉体を用いたリチウム二次電池用正極、並びに、このリチウム二次電池用正極を備えるリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、エネルギー密度及び出力密度等に優れ、小型、軽量化に有効であるため、ノート型パソコン、携帯電話及びハンディビデオカメラ等の携帯機器の電源としてその需要は急激な伸びを示している。リチウム二次電池はまた、電気自動車や電力のロードレバリング等の電源としても注目されており、近年ではハイブリッド電気自動車用電源としての需要が急速に拡大しつつある。特に電気自動車用途においては、低コスト、安全性、寿命 (特に高温下)、負荷特性に優れることが必要であり、材料面での改良が望まれている。

40

【0003】

リチウム二次電池を構成する材料のうち、正極活物質材料としては、リチウムイオンを脱離・挿入可能な機能を有する物質が使用可能である。これら正極活物質材料は種々あり、それぞれ特徴を持っている。また、性能改善に向けた共通の課題として負荷特性向上が

50

挙げられ、材料面での改良が強く望まれている。

さらに、低コスト、安全性、寿命（特に高温下）にも優れた、性能バランスの良い材料が求められている。

【0004】

現在、リチウム二次電池用の正極活物質材料としては、スピネル構造を有するリチウムマンガン系複合酸化物、層状リチウムニッケル系複合酸化物、層状リチウムコバルト系複合酸化物などが実用化されている。これらのリチウム含有複合酸化物を用いたリチウム二次電池は、いずれも特性面で利点と欠点を有する。即ち、スピネル構造を有するリチウムマンガン系複合酸化物は、安価かつ合成が比較的容易であり、電池とした時の安全性に優れる一方、容量が低く、高温特性（サイクル、保存）が劣る。層状リチウムニッケル系複合酸化物は、容量が高く、高温特性に優れる反面、合成が難しく、電池とした時の安全性に劣り、保管にも注意を要する等の欠点を抱えている。層状リチウムコバルト系複合酸化物は、合成が容易かつ電池性能バランスが優れているため、携帯機器用の電源として広く用いられているが、安全性が不十分な点や高コストである点が大きな欠点となっている。

10

【0005】

こうした現状において、これらの正極活物質材料が抱えている欠点が克服乃至は極力低減され、かつ電池性能バランスに優れる活物質材料の有力候補として、層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物が提案されている。特に近年における低コスト化要求、高容量化要求、安全化要求、高出力化要求、高寿命化要求の高まりの中で、これらの要求に応え得る正極活物質材料として有望視されている。

20

【0006】

特に、その低コスト化、高容量化の要求に対する選択肢の一つとしては、高価なコバルトの比率を低減し、かつニッケル/マンガン比を概ね1以下として、より高い充電電圧を設定して使用方法がある。しかしながら、より高い充電電圧の設定は、電解液に対する負荷が大きく、ガス発生や保存特性低下をもたらすのが問題とされている。これに代わる選択肢としては、高価なコバルトの比率を低減しつつ、ニッケル/マンガン比を概ね1以上として、高い充電電圧を設定せずに使用方法がある。しかしながら、このような組成範囲のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物は、比較的低い焼成温度で焼結しやすくなるため、生産性が低下したり、高結晶が得られなくなったりする結果、これを正極材料として使用したリチウム二次電池は、容量も比較的低く、出力特性も低い。よって、実用化に際しては、更なる改良が必要であった。

30

【0007】

そこで、本発明者らは、コスト低減、高容量化、高寿命化を図りつつ、出力特性向上という課題をも解決するためには、限られた組成範囲を選択し、これを焼成する段階において十分に結晶性の高いものとしつつも焼結を抑えることに加え、電池とした時に活物質と電解液界面の抵抗が低くなる様な粒子表面に改質されることが重要と考え、鋭意検討した結果、特定の組成領域の層状リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物において、W等の元素を含有する化合物を添加後、一定以上の温度で焼成することにより、焼結が抑えられかつ、電池とした時に電解液との界面抵抗が大幅に低減された表面状態を有するリチウム遷移金属系化合物粉体が見出し、本発明を完成するに至った。本発明によれば、リチウム二次電池正極材料として、低コスト化、高容量化、高寿命化に加え、出力特性の向上が可能なものとする。

40

【0008】

したがって、本発明の特徴は、ニッケル/マンガン比を1以上かつコバルト比の低減された特定の組成領域の層状リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物において、Mo、W、Nb、Ta、Reから選択される少なくとも1種以上の特定元素を含有する化合物を高度に均一になるように添加した後、一定以上の温度で焼成処理することにある。

【0009】

これに対し、正極活物質の改良を目的として、リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物において、本発明が開示するところのW、Mo、Nb、Ta、Re含有化合物を

50

添加処理した公知の文献として以下の特許文献 1 ~ 13 及び非特許文献 1、2 が開示されている。

- 【特許文献 1】特許第 3088716 号公報
- 【特許文献 2】特許第 3362025 号公報
- 【特許文献 3】特開 2002 - 151071 号公報
- 【特許文献 4】WO 2002 - 41419 号公報
- 【特許文献 5】特開 2003 - 68298 号公報
- 【特許文献 6】特開 2004 - 303673 号公報
- 【特許文献 7】特開 2005 - 235628 号公報
- 【特許文献 8】特開 2005 - 251716 号公報
- 【特許文献 9】特開 2006 - 164934 号公報
- 【特許文献 10】特開 2006 - 202647 号公報
- 【特許文献 11】特開 2006 - 202702 号公報
- 【特許文献 12】特開 2007 - 18985 号公報
- 【特許文献 13】特開 2007 - 242581 号公報
- 【非特許文献 1】Microelectronics Journal, 36 (2005) 491.
- 【非特許文献 2】J. Power Sources, 162 (2006) 1367.

【0010】

特許文献 1、2 には、層状構造を有するリチウムニッケル系複合酸化物において、遷移金属サイトへの置換元素として W, Mo, Ta, Nb を用いることが開示されており、これにより、充電状態における熱安定性が向上すると記載されている。しかしながら、Li と Ni を主成分とした組成であるため依然として種々電池特性バランスに優れた活物質を得ることができないという問題があった。

【0011】

特許文献 3 には、リチウムニッケルマンガンコバルトニオブ系複合酸化物を用いることが開示されている。しかしながら、遷移金属サイト中の Mn モル比率が 0.1 以下と少なく、依然として種々電池特性バランスに優れた活物質を得ることができないという問題があった。

【0012】

特許文献 4 には、リチウムニッケルマンガンコバルト系酸化物において、W, Mo を含んだものを用いることが開示されており、これにより、LiCoO₂ より安価かつ高容量で充電状態での熱安定性に優れたものとなることが記載されている。しかしながら、実施例を見ると、平均粒子径が 10 μm もある Ni - Mn - Co 複合酸化物と水酸化リチウムと三酸化タングステン又は三酸化モリブデンとを混合して焼成しているため、反応が不均一となる結果、六方晶結晶構造に帰属する主回折ピークに加えて、Li と W の複合酸化物及び / または Li と Mo の複合酸化物の回折ピークを含むことになり、依然として種々電池特性バランスに優れた活物質を得るに至らないという問題があった。

【0013】

特許文献 5 には、層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト系酸化物において、遷移金属サイトへの置換元素として Ta, Nb を用いることが開示されており、これにより、使用可能な電圧範囲が広く、充放電サイクル耐久性が良好であるとともに、容量が高く安全性の高いものとなることが記載されている。しかしながら、実施例を見ると、平均粒子径が 8 μm もある Ni - Mn - Co 共沈酸化物粉末と酸化ニオブ粉末と水酸化リチウム粉末とを混合して焼成しているため、反応が不均一となる結果、依然として種々電池特性バランスに優れた活物質を得ることができないという問題があった。

【0014】

特許文献 6 には、リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物において、遷移金属サイトに W を置換した実施例が開示されている。しかしながら、遷移金属サイト中の Mn モル比率が 0.01 と極めて少なく、Ni モル比率が 0.8 と極めて多い組成であるため、依然として種々電池特性バランスに優れた活物質を得ることができないという問題があ

10

20

30

40

50

った。

【0015】

特許文献7には、単斜晶構造のリチウムマンガンニッケル系複合酸化物において、その遷移金属サイトにNb, Mo, Wが置換されたものを正極活物質とすることが開示されており、これにより、高エネルギー密度、高電圧で、信頼性の高いリチウム二次電池を提供することができる記載されている。しかしながら、遷移金属元素としてCoを含有しないため、結晶が十分に発達せず、さらにNb, Mo, Wのモル比率が5モル%と高すぎるため、依然として種々電池特性バランスに優れた活物質を得ることができないという問題があった。

【0016】

特許文献8には、層状構造のリチウム遷移金属酸化物粒子の少なくとも表面にモリブデン、タングステンを有する化合物を有することが開示されており、これにより、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ことが記載されている。しかしながら、実施例によれば、Co/(Ni+Co+Mn)モル比率が0.33と多すぎるため、依然として種々電池特性バランスに優れた活物質を得ることができないという問題があった。

【0017】

特許文献9には、リチウムニッケルマンガンコバルトモリブデン系複合酸化物を用いることが開示されている。しかしながら、実施例を見ると、LiOHとMn-Ni-Co共沈水酸化物と酸化モリブデンとをらいかい式乳鉢で混合、焼成しているため、反応が不均一となることに加え、Co/(Ni+Mn+Co)モル比が0.34とCo比率が高く、依然として種々電池特性バランスに優れた活物質を得ることができないという問題があった。

【0018】

特許文献10及び特許文献11には、Nb, Mo, Wを含有するリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物を用いることが開示されている。しかしながら、実施例を見ると、前記三元素のいずれも使用されておらず、さらにMn/Niモル比も1のものしか実施されていないため、依然として種々電池特性バランスに優れた活物質を得ることができないという問題があった。

【0019】

特許文献12には、リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物の表層部にW, Nb, Ta, Mo有することが開示されている。しかしながら、実施例の製造方法を見ると、正極活物質に対して前記元素を比較的低温で処理して表面に担持する製法であるため、活物質の表層部は添加元素のみが存在していると考えられ、一次粒子表面から深さ方向に非直線的な濃度勾配を持って存在する連続的組成傾斜構造を有しないと予想される。従って、依然として種々電池特性バランスに優れた活物質を得ることができないという問題があった。

【0020】

特許文献13には、遷移金属の含まれるサイト中にLiを含有する層状リチウムニッケルマンガン系複合酸化物において、さらにNb, W, Moを含むことが開示されている。しかしながら、Coを有さないことに加え、実施例には、Ni/Mnモル比が1以下の組成しかなく、依然として種々電池特性バランスに優れた活物質を得ることができないという問題があった。

【0021】

非特許文献1には、層状構造を有する $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Mo_{1/3}O_2$ 複合酸化物が開示されている。しかしながら、Moの含有量が高すぎることに加え、Coを含有しないため、依然として種々電池特性バランスに優れた活物質を得ることができないという問題があった。

【0022】

非特許文献2には、Moドーブされた $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 複合酸

10

20

30

40

50

化物が開示されている。しかしながら、 $Co / (Ni + Mn + Co)$ モル比が $1 / 3$ と大きいことに加え、 Ni / Mn モル比が1の組成しかなく、さらに、この組成にしては、最高焼成温度が 900 と低い。さらにMo原料として酸化物(MoO_3)を使用している以外は、他の原料はすべて酢酸塩(水溶性)である。非特許文献2のSEM像を見る限り、 800 という低い焼成温度でも、一次粒子サイズが2ミクロン程度に成長している。従って、依然として種々電池特性バランスに優れた活物質を得ることができないという問題があった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

即ち、本発明の目的は、リチウム二次電池正極材料としての使用において、高容量化を図りつつ出力特性の改善を図り、さらに好ましくは低コスト化及び長寿命化との両立が可能なりチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体、及び、その製造方法と、このリチウム遷移金属系化合物粉体を用いたリチウム二次電池用正極、並びに、このリチウム二次電池用正極を備えるリチウム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】

【0024】

本発明者らは、高容量化を図りつつ出力特性の改善を図るという課題を解決するためには、ニッケル/マンガン比を1以上かつコバルト比の低減された特定の組成領域の層状リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物において、W等の特定元素を含有する化合物を高度に均一になるように添加した後、一定以上の温度で焼成処理することにより、リチウム二次電池正極材料として、優れた容量特性と高い出力特性、長寿命特性を示し、低コスト化が可能なりチウム遷移金属系化合物粉体を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0025】

即ち、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、組成が下記式(I)で示され、かつ、Mo、W、Nb、Ta及びReから選ばれる少なくとも1種以上の元素が、式(I)におけるMn、Ni及びCoの合計モル量に対して、 0.1 モル%以上、 5 モル%以下の割合で含有されているリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体であって、CuK α 線を使用した粉末X線回折測定において、回折角 2θ が $64.5 \sim 65^\circ$ 付近に存在する(110)回折ピークのCuK α 1線に由来する半価幅をFWHM(110)とした時に、 $0.01 \leq FWHM(110) \leq 0.3$ で表されることを特徴とする(請求項1)。

$[L]_{3a}[M]_{3b}[O_2]_{6c} \dots$ (I)

(ただし、上記式(I)中、Lは少なくともLiを含む元素であり、Mは、少なくともNi、Mn及びCo、或いは、Li、Ni、Mn及びCoを含む元素であり、

$0.4 \leq Ni / (Mn + Ni + Co)$ モル比 < 0.7

$0.1 < Mn / (Mn + Ni + Co)$ モル比 ≤ 0.4

$0.1 \leq Co / (Mn + Ni + Co)$ モル比 ≤ 0.3

であり、M中のLiモル比は0以上、0.05以下である。

また、[]の次の添え字は、結晶構造におけるサイトを表し、3aサイトはLiサイト、3bサイトは遷移金属サイト、6cサイトは酸素サイトとする。)

【0026】

本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、前記式(I)中のMが、下記式(II)で表されることが好ましい(請求項2)。

$M = Li_z / (2 + z) (Ni_{1-x-y} Mn_x Co_y)_2 / (2 + z) \dots$ (II)

(ただし、上記式(II)中、

$0.1 < x \leq 0.4$

$0.15 \leq y \leq 0.25$

$0.001 \leq z \leq 0.1$

10

20

30

40

50

である。)

【0028】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、CuK線を使用した粉末X線回折測定において、回折角 2θ が $64 \sim 64.5^\circ$ 付近に存在する(018)回折ピーク、 $64.5 \sim 65^\circ$ 付近に存在する(110)回折ピーク、及び $68 \sim 68.5^\circ$ 付近に存在する(113)回折ピークにおいて、それぞれのピークトップよりも高角側に、異相由来の回折ピークを持たないか、あるいは異相由来の回折ピークを有する場合、本来の結晶相の回折ピークに対する異相ピークの積分強度比が、各々、以下の範囲内にあることが好ましい(請求項3)。

$$0 \leq I_{018}^* / I_{018} \leq 0.10$$

$$0 \leq I_{110}^* / I_{110} \leq 0.15$$

$$0 \leq I_{113}^* / I_{113} \leq 0.30$$

(ここで、 I_{018} 、 I_{110} 、 I_{113} は、それぞれ(018)、(110)、(113)回折ピークの積分強度を表し、 I_{018}^* 、 I_{110}^* 、 I_{113}^* は、それぞれ(018)、(110)、(113)回折ピークのピークトップよりも高角側に現れる異相由来の回折ピークの積分強度を表す。)

【0029】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、リチウム遷移金属系化合物粉体の一次粒子が凝集して二次粒子を形成しており、二次粒子のメジアン径Aと平均径(平均一次粒子径B)との比A/Bが $8 \sim 100$ の範囲にあることが好ましい(請求項4)。

【0030】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、一次粒子の表面部分のLi並びにMo、W、Nb、Ta及びRe以外の金属元素の合計に対するMo、W、Nb、Ta及びReの合計の原子比が、一次粒子全体の該原子比の5倍以上であることが好ましい(請求項5)。

【0031】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、一次粒子最表面におけるLi並びにMo、W、Nb、Ta及びRe以外の金属元素の合計に対するMo、W、Nb、Ta及びReの合計の原子比 R_0 と、一次粒子表面から深さ10nmにおけるLi及び前記金属元素以外の金属元素の合計に対する該金属元素の合計の原子比 R_{10} との割合 R_0 / R_{10} が、3倍以上であることが好ましい(請求項6)。

【0032】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、Mo、W、Nb、Ta及びReから選ばれる少なくとも1種以上の元素が、一次粒子表面から深さ方向に非直線的な濃度勾配を持って存在する連続的組成傾斜構造を有することが好ましい(請求項7)。

【0033】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、前記式(I)において、3aサイトへのLi以外の金属元素の混入率が6%以下であることが好ましい(請求項8)。

【0034】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、赤外線吸収スペクトルにおいて、 $560 \sim 610 \text{ cm}^{-1}$ 付近に出現するピークと、 $515 \sim 540 \text{ cm}^{-1}$ 付近に出現するピークとの差が、 40 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下となる結合構造を有することが好ましい(請求項9)。

【0035】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、表面増強ラマン分光スペクトルにおいて、 530 cm^{-1} 以上、 630 cm^{-1} 以下にピークAを有することが好ましい(請求項10)。

10

20

30

40

50

【0036】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、40 MPaの圧力で圧密した時の体積抵抗率が $1 \times 10^1 \cdot \text{cm}$ 以上、 $5 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい(請求項11)。

【0037】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、含有炭素濃度をC値(重量%)とした時、C値が0.005%以上、0.25重量%以下であることが好ましい(請求項12)。

【0038】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置によって、屈折率を1.24に設定し、粒子径基準を体積基準として、5分間の超音波分散(出力30W、周波数22.5kHz)後に測定されたメジアン径が $1 \mu\text{m}$ 以上、 $20 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい(請求項13)。

【0039】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、一次粒子の平均径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい(請求項14)。

【0040】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、BET比表面積が $0.5 \text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $3 \text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい(請求項15)。

【0041】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、水銀圧入法による水銀圧入曲線において、圧力3.86kPaから413MPaまでの昇圧時における水銀圧入量が、 $0.4 \text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $1.2 \text{cm}^3/\text{g}$ 以下であることが好ましい(請求項16)。

【0042】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、水銀圧入法による細孔分布曲線が、細孔半径400nm以上、1500nm以下にピークトップが存在するメインピークを少なくとも1つ以上有し、かつ、細孔半径80nm以上、400nm未満にピークトップが存在するサブピークを有することが好ましい(請求項17)。

【0043】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、水銀圧入法による細孔分布曲線において、細孔半径400nm以上、1500nm以下にピークトップが存在するメインピークに係る細孔容量が $0.2 \text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.8 \text{cm}^3/\text{g}$ 以下であり、かつ、細孔半径80nm以上、400nm未満にピークトップが存在するサブピークに係る細孔容量が $0.01 \text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.2 \text{cm}^3/\text{g}$ 以下であることが好ましい(請求項18)。

【0044】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、嵩密度が $1.0 \text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $2.5 \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましい(請求項19)。

【0045】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、リチウム原料として炭酸リチウムを使用し、かつ、酸素含有ガス雰囲気下において、焼成温度 $1150 - 500(1 - x - y)$ (ただし、x、yは、前記式(II)におけるx、yと同義であり、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.15 \leq y \leq 0.25$ を表す。)以上で焼成されたものであることが好ましい(請求項20)。

【0046】

本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法は、炭酸リチウムと、Ni化合物、Mn化合物、Co化合物と、Mo、W、Nb、Ta及びReから選ばれる少なくとも1種以上の元素を含む金属化合物とを、液体媒体中で粉碎し、こ

10

20

30

40

50

れらを均一に分散させたスラリーを噴霧乾燥する噴霧乾燥工程と、得られた噴霧乾燥体を焼成する焼成工程とを含むことを特徴とする（請求項21）。

【0047】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法は、スラリー調整工程において、液体媒体中で、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置によって、屈折率を1.24に設定し、粒子径基準を体積基準として、5分間の超音波分散（出力30W、周波数22.5kHz）後に測定するメジアン径が0.5μm以下になるまで粉碎し、噴霧乾燥工程において、噴霧乾燥時のスラリー粘度をV（cp）、スラリー供給量をS（L/min）、ガス供給量をG（L/min）とした際、50cp V 4000cp、500 G/S 10000となる条件で噴霧乾燥を行うことが好ましい（請求項22）。

10

【0050】

本発明のリチウム二次電池用正極は、上述の本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体と結着剤とを含有する正極活物質層を集電体上に有することを特徴とする（請求項23）。

【0051】

本発明のリチウム二次電池は、リチウムを吸蔵・放出可能な負極、リチウム塩を含有する非水電解質、及びリチウムを吸蔵・放出可能な正極を備えたりチウム二次電池であって、正極としてこのような本発明のリチウム二次電池用正極を用いたことを特徴とする（請求項24）。

20

【発明の効果】

【0052】

本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体は、リチウム二次電池正極材料として用いた場合、高容量化を図りつつ出力特性の改善を図り、さらに好ましくは低コスト化及び長寿命化との両立を図ることができる。このため、本発明によれば、安価で取り扱い性に優れ、安全性が高く、性能の優れたリチウム二次電池が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0053】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、これらの内容に特定はされない。

30

【0054】

[リチウム遷移金属系化合物粉体]

以下に本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体について説明する。

【0055】

本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体（以下「正極活物質」と称す場合がある。）は、組成が下記式（I）で示され、かつ、Mo、W、Nb、Ta及びZrから選ばれる少なくとも1種以上の元素が、式（I）におけるMn、Ni及びCoの合計モル量に対して、0.1モル%以上、5モル%以下の割合で含有されていることを特徴とする。

40

【0056】



（ただし、上記式（I）中、Lは少なくともLiを含む元素であり、Mは、少なくともNi、Mn及びCo、或いは、Li、Ni、Mn及びCoを含む元素であり、

$$0.4 \leq Ni / (Mn + Ni + Co) \text{モル比} < 0.7$$

$$0.1 < Mn / (Mn + Ni + Co) \text{モル比} \leq 0.4$$

$$0.1 \leq Co / (Mn + Ni + Co) \text{モル比} \leq 0.3$$

であり、M中のLiモル比は0以上、0.05以下である。

また、[]の次の添え字は、結晶構造におけるサイトを表し、3aサイトはLiサイ

50

ト、3 b サイトは遷移金属サイト、6 c サイトは酸素サイトとする。))

【0057】

<組成>

本発明のリチウム含有遷移金属化合物粉体は、前記式(I)で示されるリチウム遷移金属系複合酸化物粉体である。

Lは少なくともLiを含む元素である。Li以外の元素としては、例えば、Ni、Mn、Coなどの金属元素が挙げられる。

Mは、少なくともNi、Mn及びCo、或いは、Li、Ni、Mn及びCoから構成される元素であり、Ni/(Mn+Ni+Co)モル比は0.4以上、好ましくは0.42以上、より好ましくは0.45以上、最も好ましくは0.48以上、通常0.7未満、好ましくは0.68以下、より好ましくは0.65以下、最も好ましくは0.62以下である。

10

【0058】

Mn/(Mn+Ni+Co)モル比は0.1より大きく、好ましくは0.12以上、より好ましくは0.15以上、最も好ましくは0.18以上、通常0.4以下、好ましくは0.38以下、より好ましくは0.35以下、最も好ましくは0.32以下である。

【0059】

Co/(Mn+Ni+Co)モル比は0.1以上、好ましくは0.12以上、より好ましくは0.15以上、最も好ましくは0.18以上、通常0.3以下、0.30が好ましく、更に好ましくは0.28以下、より好ましくは0.25以下、最も好ましくは0.22以下である。

20

【0060】

M中のLiモル比は0以上、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.005以上、さらに好ましくは0.01以上、最も好ましくは0.02以上、通常0.05以下、好ましくは0.045以下、より好ましくは0.04以下、さらに好ましくは0.035以下、最も好ましくは0.03以下である。

【0061】

組成が上記範囲外であると、本発明で目的とする効果が容易に得られない場合がある。

【0062】

なお、上記式(I)においては、酸素量の原子比は便宜上2と記載しているが、多少の不定比性があってもよい。不定比性がある場合、酸素の原子比は通常 2 ± 0.2 の範囲、好ましくは 2 ± 0.15 の範囲、より好ましくは 2 ± 0.12 の範囲、さらに好ましくは 2 ± 0.10 の範囲、特に好ましくは 2 ± 0.05 の範囲である。

30

【0063】

また、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、少なくともMo、W、Nb、Ta及びReから選ばれる少なくとも1種の元素が含まれているが、その他の異元素が導入されてもよい。その他の異元素としては、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Te、Ba、Os、Ir、Pt、Au、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、N、F、P、S、Cl、Br、Iの何れか1種以上の中から選択される。これらの異元素は、リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物の結晶構造内に取り込まれていてもよく、あるいは、リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物の結晶構造内に取り込まれず、その粒子表面や結晶粒界などに単体もしくは化合物として偏在していてもよい。なお、本願発明においては、Mo、W、Nb、Ta、Reを含む前記元素を、「添加元素」あるいは「添加剤」と称することもある。

40

【0064】

<好適組成>

本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系複合酸化物粉体は、前記式(I)におけるMサイト中の原子構成が下記式(II)で示されるものが特に好ましい。

50

【0065】

$$M = Li_z / (2 + z) (Ni_{1-x-y} Mn_x Co_y)_2 / (2 + z) \quad \dots (11)$$

(ただし、上記式(11)中、

$$\begin{aligned} 0.1 < x &< 0.4 \\ 0.15 < y &< 0.25 \\ 0.001 < z &< 0.1 \end{aligned}$$

である。)

【0066】

また、上記式(11)において、xの値は通常0.1より大きく、好ましくは0.15以上、より好ましくは0.2以上、更に好ましくは0.25以上、最も好ましくは0.28以上、通常0.4以下、好ましくは0.38以下、より好ましくは0.36以下、更に好ましくは0.34以下、最も好ましくは0.32以下である。

10

【0067】

yの値は通常0.15以上、好ましくは0.16以上、最も好ましくは0.18以上、通常0.25以下、好ましくは0.24以下、より好ましくは0.23以下、最も好ましくは0.22以下である。

【0068】

zの値は通常0.001以上、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、さらに好ましくは0.03以上、最も好ましくは0.04以上、通常0.1以下、好ましくは0.09以下、より好ましくは0.08以下、最も好ましくは0.075以下である。この下限を下回ると導電性が低下し、上限を超えると遷移金属サイトに置換する量が多くなり過ぎて電池容量が低くなる等、これを使用したりチウム二次電池の性能低下を招く可能性がある。また、zが大きすぎると、活物質粉体の炭酸ガス吸収性が増大し、大気中の炭酸ガスを吸収しやすくなる。その結果、含有炭素濃度が大きくなると推定される。

20

【0069】

上記式(11)の組成範囲において、z値が定比である下限に近い程、電池とした時のレート特性や出力特性が低くなる傾向が見られ、逆にz値が上限に近い程、電池とした時のレート特性や出力特性が高くなるが、一方で容量が低下するという傾向が見られる。また、x値が下限に近い程、高容量を発現するが、化学的安定性や安全性が低下する傾向が見られ、逆にx値が上限に近い程、化学的安定性や安全性が向上する一方で、容量が低下する傾向が見られる。また、y値が下限に近い程、レート特性や出力特性が低くなるという傾向が見られ、逆にy値が上限に近い程、レート特性や出力特性が高くなるが、この上限を超えると、サイクル特性や安全性が低下し、また原料コストが高くなる。前記組成パラメータx、y、zを規定範囲とすることは、本発明の重要な構成要素である。

30

【0070】

ここで本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の好適組成における過剰Li(z)の化学的な意味について、以下により詳細に説明する。

前述のように層状構造は必ずしも層状R(-3)m構造に限られるものではないが、層状R(-3)m構造に帰属しうるものであることが電気化学的な性能面から好ましい。

上記リチウム遷移金属系化合物の組成式のx、y、zを求めるには、各遷移金属とLiを誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICX-AES)で分析して、Li/Ni/Mn/Coの比を求める事で計算される。

40

【0071】

構造的視点では、zに係るLiは、同じ遷移金属サイト(3b)に置換されていると考えられる。ここで、zに係るLiによって、電荷中性の原理によりNiの平均価数が大きくなる(3価のNiが生成する)。つまり、zはNi平均価数を上昇させるため、Ni価数(Ni(III)の割合)の指標となる。

【0072】

なお、上記組成式から、zの変化に伴うNi価数(m)を計算すると、Co価数は3価、Mn価数は4価であるとの前提で、

50

【0073】

【数1】

$$m = \left[3 - \frac{(x-z)}{(1-x-y)} \right]$$

【0074】

となる。この計算結果は、Ni価数はzのみで決まるのではなく、x及びyの関数となっていることを意味している。x = z、つまりMn量と過剰Li量が等しい場合、y値(Co量)に関係なくNi価数は3価になることを示唆する。z値(過剰Li量)が0、かつx(Mn量) = 1 - x - y(Ni量)となる場合は、Ni価数は2価になることを示す。同じz値であっても、Niリッチ(1 - x - y値が大きい)及び/又はMnプア(x値が小さい)な組成ほどNi価数は高くなるということを示し、電池に用いた場合、レート特性や出力特性が高くなるが、反面、容量低下しやすくなる結果となる。

10

【0075】

また、y値が0.15 y 0.25と、Co量が適当な範囲にあると、充放電容量やレート特性が向上し、電池性能バランスの優れた電池となるため、コストパフォーマンス的に好ましい。

【0076】

本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体中において、Mo、W、Nb、Ta、Reのいずれか1種以上の元素が特定量含有される由来は、前記元素を含有する化合物を意図的に添加処理することによるものである。前記元素を含有する化合物をリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物の焼成前駆体に微細かつ均一になるように添加した後、高温下で熱処理を施すことにより、焼成時の粒成長や焼結を抑制する効果を発揮し、かつ、活物質粒子表面に濃化するとともに粒子表面から深さ方向に非直線的な濃度勾配をもって分布する連続的組成傾斜構造を有することによって、出力特性を大幅に向上させる効果をも発揮することを見出している。

20

【0077】

添加する際に使用される、前記元素を含有する化合物としては、その種類に格別の制限はないが、通常は酸化物が用いられる。例示化合物としては、MoO、MoO₂、MoO₃、MoO_x、Mo₂O₃、Mo₂O₅、Li₂MoO₄、WO、WO₂、WO₃、WO_x、W₂O₃、W₂O₅、W₁₈O₄₉、W₂₀O₅₈、W₂₄O₇₀、W₂₅O₇₃、W₄₀O₁₁₈、Li₂WO₄、NbO、NbO₂、Nb₂O、Nb₂O₅、Nb₄O、Nb₆O、LiNbO₃、TaO、TaO₂、Ta₂O₅、LiTaO₃、ReO₂、ReO₃、Re₂O₃などが挙げられ、好ましくはMoO₃、Li₂MoO₄、WO₃、Li₂WO₄、LiNbO₃、Ta₂O₅、LiTaO₃、ReO₃が挙げられ、特に好ましくはWO₃、Li₂WO₄、Ta₂O₅、ReO₃が挙げられる。

30

【0078】

本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体中における前記元素の含有量の合計は、(Mn, Ni, Co)の合計モル量に対して、通常0.1モル%以上、好ましくは0.2モル%以上、より好ましくは0.4モル%以上、更に好ましくは0.6モル%以上、最も好ましくは0.8モル%以上であり、通常、5モル%以下、好ましくは4モル%以下、より好ましくは3モル%以下、更に好ましくは2モル%以下、最も好ましくは1.5モル%以下である。この下限を下回ると、前記効果が得られなくなる可能性があり、上限を超えると電池性能の低下を招く可能性がある。

40

【0079】

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、その一次粒子の表面部分に、Mo、W、Nb、Ta及びReから選ばれる少なくとも1種以上の元素が濃化して存在していることが特徴である。具体的には、一次粒子の表面部分のLi及び前記元素以外の金属元素(即ち

50

、Liと前記元素、以外の金属元素)の合計に対する前記元素の合計のモル比が、通常、粒子全体の該原子比の5倍以上である。この比率の下限は6倍以上であることが好ましく、7倍以上であることがより好ましく、8倍以上であることが特に好ましい。上限は通常、特に制限されないが、100倍以下であることが好ましく、50倍以下であることがより好ましく、30倍以下であることが特に好ましく、20倍以下であることが最も好ましい。この比率が小さすぎると電池性能の改善効果が小さく、反対に大きすぎると電池性能の悪化を招く場合がある。

【0080】

リチウム遷移金属系化合物粉体の一次粒子の表面部分の組成の分析は、X線光電子分光法(XPS)により、X線源として単色光AlKを用い、分析面積0.8mm径、取り出し角65°の条件で行う。一次粒子の組成により、分析可能な範囲(深さ)は異なるが、通常0.1nm以上50nm以下、特に正極活物質においては通常1nm以上10nm以下となる。従って、本発明において、リチウム遷移金属系化合物粉体の一次粒子の表面部分とは、この条件において測定可能な範囲を示す。

10

【0081】

リチウム遷移金属系化合物粉体の粒子表面からの深さ方向に対する組成は、Arイオン銃スパッタリングと上記の同様のXPS測定とを交互に行うことで分析することができる。スパッタリングによって表面付近の原子が取り除かれるため、その後のXPS測定はスパッタリング前より粒子内部の組成を反映したものとなる。ここで、スパッタリングによって除去される表面層の厚さを正確に知ることは困難であるため、同条件でSiO₂薄膜のスパッタリングを行って除去されるSiO₂表面層の厚さをもって代用する。従って、本発明において、リチウム遷移金属系化合物の粒子表面からの深さとは、この方法によって推測された深さを示す。

20

【0082】

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の粒子最表面におけるLi及び前記元素以外の金属元素(即ち、LiとMo、W、Nb、Ta、Re以外の金属元素)の合計に対する該元素の合計の原子比R₀と、粒子表面から深さ10nmにおける原子比R₁₀との割合R₀/R₁₀は、通常3倍以上、好ましくは3.2倍以上であり、通常10倍以下、好ましくは8倍以下、より好ましくは7倍以下、さらに好ましくは6倍以下、最も好ましくは5倍以下である。

30

【0083】

<添加元素の存在形態>

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、前記添加元素が粒子表面から深さ方向に濃度勾配を持って存在する連続的組成傾斜構造を有していることが好ましい。

【0084】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系複合酸化物粉体は、精密X線回折のリートベルト解析から得られる3aサイトへのLi以外の金属元素の混入率が6%以下であるものが好ましく、5.5%以下であるものがより好ましく、5%以下であるものが特に好ましい。上記範囲を逸脱する場合、本発明の効果が十分に得られない可能性がある。

40

【0085】

また、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系複合酸化物粉体は、精密X線回折のリートベルト解析から得られた原子位置座標より、(Ni、Mn、Co)原子を中心とした酸素八面体の歪み(ODP=Octahedral Distortion Parameter)ODP=do-o, intra/do-o, interただし、do-o, intraはa軸とb軸で作られる面内の酸素原子間距離、do-o, interは(Ni、Mn、Co)原子層を挟んだ面外の酸素原子間距離を求めた場合、該ODP値の下限が1.050以上になるものが好ましく、1.055以上になるものがより好ましく、1.057以上になるものが特に好ましい。上限は1.075以下になるものが好ましく、1.070以下になるものがより好ましく、1.065以下になるもの

50

が特に好ましい。上記範囲を逸脱する場合、本発明の効果が十分に得られない可能性がある。

【0086】

本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系複合酸化物粉体は、赤外線吸収スペクトル（FT-IR）測定において、 $560 \sim 610 \text{ cm}^{-1}$ 付近にピークAが出現し、 $515 \sim 540 \text{ cm}^{-1}$ 付近にピークBが出現し、ピークAとピークB間の差が 40 cm^{-1} 以上、 80 cm^{-1} 以下であることが好ましい。この差値の下限は、 45 cm^{-1} 以上であることがより好ましく、 50 cm^{-1} 以上であることが更に好ましく、 55 cm^{-1} 以上であることが最も好ましい。上限は、 75 cm^{-1} 以下であることがより好ましく、 70 cm^{-1} 以下であることが更に好ましく、 65 cm^{-1} 以下であることが最も好ましい。値が規定値を逸脱した場合、本発明の効果が十分に得られない可能性がある。

10

【0087】

本発明においては、表面増強ラマン分光スペクトルにおいて、 530 cm^{-1} 以上、かつ、 630 cm^{-1} 以下にピークAを有する。ピークAの位置は、通常 530 cm^{-1} 以上、好ましくは 540 cm^{-1} 以上、より好ましくは 550 cm^{-1} 以上、さらに好ましくは 560 cm^{-1} 以上、最も好ましくは 570 cm^{-1} 以上であり、通常 630 cm^{-1} 以下、好ましくは 600 cm^{-1} 以下、より好ましくは 590 cm^{-1} 以下、最も好ましくは 580 cm^{-1} 以下である。この範囲を逸脱すると、本発明の効果が十分に得られない可能性がある。

20

【0088】

ここで、表面増強ラマン分光法（以下SERSと略す）は、試料表面に銀などの貴金属をごく薄く海島状に蒸着することにより、試料最表面の分子振動に由来するラマンスペクトルを選択的に増幅する方法である。通常のラマン分光法における検出深さはおよそ $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ とされているが、SERSでは貴金属粒子に接した表層部分の信号が大部分を占めることになる。

【0089】

また、本発明においては、SERSスペクトルにおいて、 800 cm^{-1} 以上、かつ、 900 cm^{-1} 以下にピークBを有するものが好ましい。ピークBの位置は、通常 800 cm^{-1} 以上、好ましくは 810 cm^{-1} 以上、より好ましくは 820 cm^{-1} 以上、さらに好ましくは 825 cm^{-1} 以上、最も好ましくは 830 cm^{-1} 以上であり、通常 900 cm^{-1} 以下、好ましくは 860 cm^{-1} 以下、より好ましくは 850 cm^{-1} 以下、最も好ましくは 840 cm^{-1} 以下である。この範囲を逸脱すると、本発明の効果が十分に得られない可能性がある。

30

【0090】

さらに、本発明の正極活物質は、上記に示したように、SERSにおいて $600 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ のピークBの強度に対するピークAの強度が 0.04 より大きいことが好ましく、 0.05 以上であることがさらに好ましい。ここで、 $600 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ のピークBは $M'O_6$ （M'は正極活物質中の金属元素である）の伸縮振動に由来するピークである。ピークBに対するピークAの強度が小さい場合、本発明の効果が十分に得られない可能性がある。

40

【0091】

<体積抵抗率>

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を 40 MPa の圧力で圧密した時の体積抵抗率の値は、下限としては、 $1 \times 10^1 \cdot \text{cm}$ 以上が好ましく、 $5 \times 10^1 \cdot \text{cm}$ 以上がより好ましく、 $1 \times 10^2 \cdot \text{cm}$ 以上がさらに好ましく、 $5 \times 10^2 \cdot \text{cm}$ 以上が最も好ましい。上限としては、 $5 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ 以下が好ましく、 $1 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ 以下がより好ましく、 $8 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ 以下がさらに好ましく、 $5 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ 以下が最も好ましい。この体積抵抗率がこの上限を超えると電池とした時の負荷特性が低下する可能性がある。一方、体積抵抗率がこの下限を下回ると、電池とした時の安全性などが

50

低下する可能性がある。

【0092】

なお、本発明において、リチウム遷移金属系化合物粉体の体積抵抗率は、四探針・リング電極、電極間隔5.0mm、電極半径1.0mm、試料半径12.5mmで、印加電圧リミッタを90Vとして、リチウム遷移金属系化合物粉体を40MPaの圧力で圧密した状態で測定した体積抵抗率である。体積抵抗率の測定は、例えば、粉体抵抗測定装置（例えば、ダイアインストルメンツ社製、ロレスターGP粉体抵抗測定システム）を用い、粉体用プローブユニットにより、所定の加圧下の粉体に対して行うことができる。

【0093】

<含有炭素濃度C>

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の含有炭素濃度C（重量％）値は、通常0.005重量％以上、好ましくは0.01重量％以上、更に好ましくは0.03重量％以上、最も好ましくは0.06重量％以上であり、通常0.25重量％以下、好ましくは0.2重量％以下、より好ましくは0.18重量％以下、更に好ましくは0.15重量％以下、最も好ましくは0.12重量％以下である。この下限を下回ると電池性能が低下する可能性があり、上限を超えると電池とした時のガス発生による膨れが増大したり電池性能が低下したりする可能性がある。

【0094】

本発明において、リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体の含有炭素濃度Cは、後述の実施例の項で示すように、酸素気流中燃焼（高周波加熱炉式）赤外吸収法による測定で求められる。

なお、後述の炭素分析により求めたリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体の含有炭素成分は、炭酸化合物、特に炭酸リチウムの付着量についての情報を示すものとみなすことができる。これは、炭素分析により求めた炭素量を、全て炭酸イオン由来と仮定した数値と、イオンクロマトグラフィーにより分析した炭酸イオン濃度が概ね一致することによる。

【0095】

一方、電子伝導性を高めるための手法として導電性カーボンと複合化処理をしたりする場合には、前記規定範囲を超えるC量が検出されることがあるが、そのような処理が施された場合におけるC値は、前記規定範囲に限定されるものではない。

【0096】

<二次粒子形状>

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、好ましくは一次粒子結晶が凝集して球状の二次粒子を形成してなるものであるが、特に一次粒子結晶がランダムに凝集して球状の二次粒子を形成してなるものが好ましい。一次粒子結晶がランダムに凝集しているか否かは、断面SEMにおいて観察することができる。こうした形態は、二次粒子が結晶異方性を実質的に有さないことを示す。このことにより、二次粒子内において、リチウムイオンの吸蔵・放出に伴う結晶の膨張収縮が緩和され、電池特性としてサイクル可逆性に優れ、第1発明の物質規定による効果との組み合わせにより、従来品に比べて更なる高密度化に加え、各種電池特性がバランス良く改善された性能を有するものとなる。

なお、本発明において、「球状」とは後述の実施例で得られたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体のSEM写真に示されるように、一次粒子結晶が凝集して形成される二次粒子の最大径[L a (μm)]に対する該最大径方向に直交する方向で、その中点における小径[L b (μm)]の比[L b / L a]の平均値が0.8以上であることをさす。

【0097】

<平均一次粒子径B>

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の一次粒子の平均径（平均一次粒子径B）は、特に限定されないが、下限としては、好ましくは0.1μm以上、より好ましくは0.2μm以上、更に好ましくは0.3μm以上、最も好ましくは0.4μm以上、また、上限

10

20

30

40

50

としては、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.9\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.7\ \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である。平均一次粒子径が、上記上限を超えると、粉体充填性に悪影響を及ぼしたり、比表面積が低下したりするために、レート特性や出力特性等の電池性能が低下する可能性が高くなる可能性がある。上記下限を下回ると結晶が未発達であるために充放電の可逆性が劣る等の問題を生ずる可能性がある。

【0098】

なお、本発明における平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した平均径であり、粒子のサイズに応じて、3,000倍、10,000倍、30,000倍のいずれかのSEM画像を用いて、10～30個程度の一次粒子の粒子径の平均値として求めることができる。

10

【0099】

<二次粒子のメジアン径Aと平均一次粒子径Bとの比A/B>

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の二次粒子のメジアン径Aと平均一次粒子径Bとの比A/Bは、正極活物質粉の二次粒子サイズと一次粒子サイズの傾向を表し、この比A/Bが8～100であることは、嵩密度等の粉体特性とレート等の電池特性がバランスよく良好な状態であることを意味する。この比A/Bが上記下限を下回ると球状二次粒子を形成し難くなるために粉体充填性が低下しやすく、上限を上回ると二次粒子を形成する一次粒子の充填性が高くなりすぎて電池特性が却って低下しやすくなる。このため、A/Bは8以上、好ましくは9以上、より好ましくは10以上で、100以下、好ましくは80以下、より好ましくは50以下である。

20

【0100】

<メジアン径A及び90%積算径(D_{90})>

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体のメジアン径（二次粒子のメジアン径A）は、通常 $1\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $1.5\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $2.5\ \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以上で、通常 $20\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $9\ \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $8\ \mu\text{m}$ 以下である。下限を下回ると、正極活物質層形成時の塗布性に問題を生ずる可能性があり、上限を超えると電池性能の低下を来す可能性がある。

【0101】

また、本発明のリチウムリチウム遷移金属系化合物粉体の二次粒子の90%積算径(D_{90})は通常 $30\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $25\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以下で、通常 $2\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $4\ \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $4.5\ \mu\text{m}$ 以上である。上記上限を超えると電池性能の低下を来す可能性があり、下限を下回ると正極活物質層形成時の塗布性に問題を生ずる可能性がある。

30

【0102】

なお、本発明において、平均粒子径としてのメジアン径及び90%積算径(D_{90})は、公知のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置によって、屈折率1.24を設定し、粒子径基準を体積基準として測定されたものである。本発明では、測定の際に用いる分散媒として、0.1重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散（出力30W、周波数22.5kHz）後に測定を行った。

40

【0103】

< BET比表面積 >

本発明のリチウムリチウム遷移金属系化合物粉体はまた、BET比表面積が、通常 $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.8\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $1.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $1.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上で、通常 $3\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $2.8\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $2.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $2.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積がこの範囲よりも小さいと電池性能が低下しやすく、大きいと嵩密度が上がりにくくなり、正極活物質形成時の塗布性に問題が発生しやすくなる可能性がある。

【0104】

50

なお、BET比表面積は、公知のBET式粉体比表面積測定装置によって測定できる。本発明では、大倉理研製：AMS8000型全自動粉体比表面積測定装置を用い、吸着ガスに窒素、キャリアガスにヘリウムを使用し、連続流動法によるBET1点式法測定を行った。具体的には粉体試料を混合ガスにより150の温度で加熱脱気し、次いで液体窒素温度まで冷却して混合ガスを吸着させた後、これを水により室温まで加温して吸着された窒素ガスを脱着させ、その量を熱伝導検出器によって検出し、これから試料の比表面積を算出した。

【0105】

<水銀圧入法>

本発明のリチウムリチウム遷移金属系化合物粉体は、水銀圧入法による測定において、特定の条件を満たすことを特徴としている。よって、本発明の粒子について説明する前に、まず水銀圧入法について簡単に説明する。

水銀圧入法は、多孔質粒子等の試料について、圧力を加えながらその細孔に水銀を浸入させ、圧力と圧入された水銀量との関係から、比表面積や細孔径分布などの情報を得る手法である。

【0106】

具体的には、まず、試料の入った容器内を真空排気した上で、容器内に水銀を満たす。水銀は表面張力が高く、そのままでは試料表面の細孔には水銀は浸入しないが、水銀に圧力をかけ、徐々に昇圧していくと、径の大きい細孔から順に径の小さい孔へと、徐々に細孔の中に水銀が浸入していく。圧力を連続的に増加させながら水銀液面の変化（つまり細孔への水銀圧入量）を検出していけば、水銀に加えた圧力と水銀圧入量との関係を表す水銀圧入曲線が得られる。

【0107】

ここで、細孔の形状を円筒状と仮定し、その半径を r 、水銀の表面張力を γ 、接触角を θ とすると、細孔から水銀を押し出す方向への大きさは $-2r\gamma\cos\theta$ で表される（ $\theta > 90^\circ$ なら、この値は正となる）。また、圧力 P 下で細孔へ水銀を押し込む方向への力の大きさは r^2P で表されることから、これらの力の釣り合いから以下の数式（1）、数式（2）が導かれることになる。

【0108】

$$-2r\gamma\cos\theta = r^2P \quad \dots (1)$$

$$Pr = -2\gamma\cos\theta \quad \dots (2)$$

【0109】

水銀の場合、表面張力 $\gamma = 480 \text{ dyne/cm}$ 程度、接触角 $\theta = 140^\circ$ 程度の値が一般的に良く用いられる。これらの値を用いた場合、圧力 P 下で水銀が圧入される細孔の半径は以下の数式（3）で表される。

【0110】

【数2】

$$r(\text{nm}) = \frac{7.5 \times 10^8}{P(\text{Pa})} \quad \dots (3)$$

【0111】

すなわち、水銀に加えた圧力 P と水銀が浸入する細孔の半径 r との間には相関があることから、得られた水銀圧入曲線に基づいて、試料の細孔半径の大きさとその体積との関係を表す細孔分布曲線を得ることができる。例えば、圧力 P を 0.1 MPa から 100 MPa まで変化させると、 7500 nm 程度から 7.5 nm 程度までの範囲の細孔について測定が行えることになる。

【0112】

なお、水銀圧入法による細孔半径のおおよその測定限界は、下限が約 2 nm 以上、上限

が約200 μm以下であり、後述する窒素吸着法に比べて、細孔半径が比較的大きな範囲における細孔分布の解析に向いていると言える。

水銀圧入法による測定は、水銀ポロシメータ等の装置を用いて行うことができる。水銀ポロシメータの具体例としては、Micromeritics社製オートポア、Quantachrome社製ポアマスター等が挙げられる。

【0113】

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、水銀圧入法による水銀圧入曲線において、圧力3.86 kPaから413 MPaまでの昇圧時における水銀圧入量が、 $0.4 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、 $1.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。

水銀圧入量は通常 $0.4 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、好ましくは $0.45 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、より好ましくは $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、更に好ましくは $0.55 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、最も好ましくは $0.6 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上であり、通常 $1.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下、好ましくは $1.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下、更に好ましくは $1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下、最も好ましくは $0.9 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下である。この範囲の上限を超えると空隙が過大となり、本発明の粒子を正極材として用いる際に、正極板への正極活物質の充填率が低くなってしまい、電池容量が制約されてしまう。一方、この範囲の下限を下回ると、粒子間の空隙が過小となってしまうため、本発明の粒子を正極材として電池を作製した場合に、粒子間のリチウム拡散が阻害され、負荷特性が低下する。

【0114】

本発明の粒子は、後述の水銀圧入法によって細孔分布曲線を測定した場合に、通常、以下に説明する特定のメインピークが現れる。

なお、本明細書において「細孔分布曲線」とは、細孔の半径を横軸に、その半径以上の半径を有する細孔の単位重量（通常は1 g）当たりの細孔体積の合計を、細孔半径の対数で微分した値を縦軸にプロットしたものであり、通常はプロットした点を結んだグラフとして表す。特本発明にの粒子を水銀圧入法により測定して得られた細孔分布曲線を、以下の記載では適宜「本発明にかかる細孔分布曲線」という。

【0115】

また、本明細書において「メインピーク」とは、細孔分布曲線が有するピークの中で最も大きいピークをいい、「サブピーク」とは、細孔分布曲線が有するメインピーク以外のピークを表す。

また、本明細書において「ピークトップ」とは、細孔分布曲線が有する各ピークにおいて縦軸の座標値が最も大きい値をとる点をいう。

【0116】

<メインピーク>

本発明に係る細孔分布曲線が有するメインピークは、そのピークトップが、細孔半径が通常400 nm以上、好ましくは600 nm以上、より好ましくは700 nm以上、さらに好ましくは800 nm以上、最も好ましくは900 nm以上、また、通常1500 nm以下、好ましくは1200 nm以下、より好ましくは1000 nm以下、更に好ましくは980 nm以下、最も好ましくは950 nm以下の範囲に存在する。この範囲の上限を超えると、本発明の多孔質粒子を正極材として電池を作成した場合に、正極材内でのリチウム拡散が阻害され、又は導電パスが不足して、負荷特性が低下する可能性がある。

【0117】

一方、この範囲の下限を下回ると、本発明の多孔質粒子を用いて正極を作製した場合に、導電材や結着剤の必要量が増加し、正極板（正極の集電体）への活物質の充填率が制約され、電池容量が制約される可能性がある。また、微粒子化に伴い、塗料化時の塗膜の機械的性質が硬く、又は脆くなり、電池組立て時の捲回工程で塗膜の剥離が生じ易くなる可能性がある。

【0118】

また、本発明に係る細孔分布曲線が有するメインピークの細孔容量は、好適には、通常 $0.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、好ましくは $0.25 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、より好ましくは $0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$

10

20

30

40

50

cm^3/g 以上、最も好ましくは $0.32\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、また、通常 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 以下、好ましくは $0.7\text{cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 以下である。この範囲の上限を超えると空隙が過大となり、本発明の粒子を正極材として用いる際に、正極板への正極活物質の充填率が低くなってしまい、電池容量が制約されてしまう可能性がある。一方、この範囲の下限を下回ると、粒子間の空隙が過小となってしまいうため、本発明の粒子を正極材として電池を作製した場合に、二次粒子間のリチウム拡散が阻害され、負荷特性が低下する可能性がある。

【0119】

<サブピーク>

本発明に係る細孔分布曲線は、上述のメインピークに加えて、複数のサブピークを有していてもよく、特に 80nm 以上、 400nm 未満の細孔半径の範囲内に存在することを特徴とする。

10

【0120】

また、本発明に係る細孔分布曲線が有する上述のサブピークの細孔容量は、好適には、通常 $0.01\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.03\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $0.04\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、また、通常 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 以下、好ましくは $0.18\text{cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.15\text{cm}^3/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 以下である。この範囲の上限を超えると二次粒子間の空隙が過大となり、本発明の粒子を正極材として用いる際に、正極板への正極活物質の充填率が低くなってしまい、電池容量が制約されてしまう可能性がある。一方、この範囲の

20

【0121】

<嵩密度>

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の嵩密度は通常 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、好ましくは $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、より好ましくは $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、最も好ましくは $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である。この下限を下回ると粉体充填性や電極調製に悪影響を及ぼす可能性があり、また、これを活物質とする正極は通常 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、好ましくは $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、より好ましくは $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、最も好ましくは $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である。嵩密度がこの上限を上回ると、粉体充填性や電極密度向上にとって好ましい一方、比表面積が低くなり過ぎる可能性があり、電池性能が低下する可能性がある。

30

なお、本発明では、嵩密度は、リチウム遷移金属系化合物粉体としてリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体 $5\sim 10\text{g}$ を 10ml のガラス製メスシリンダーに入れ、ストローク約 20mm で 200 回タップした時の粉体充填密度(タップ密度) g/cm^3 を求めた。

【0122】

<結晶構造>

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、層状構造に帰属する結晶構造を含んで構成されるリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物を主成分としたものが好ましい。

40

ここで、層状構造に関してさらに詳しく述べる。層状構造を有するものの代表的な結晶系としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 のような RNaFeO_2 型に属するものがあり、これらは六方晶系であり、その対称性から空間群

【0123】

【数3】

$\overline{\text{R3m}}$

【0124】

50

(以下「層状R(-3)m構造」と表記することがある。)に帰属される。

ただし、層状LiMnO₂とは、層状R(-3)m構造に限るものではない。これ以外にもいわゆる層状Mnと呼ばれるLiMnO₂は斜方晶系で空間群Pm2mの層状化合物であり、また、いわゆる213相と呼ばれるLi₂MnO₃は、Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂とも表記でき、単斜晶系の空間群C2/m構造であるが、やはりLi層と[Li_{1/3}Mn_{2/3}]層および酸素層が積層した層状化合物である。

【0125】

<粉末X線回折ピーク>

本発明において、前記組成式(I)及び(II)を満たす組成を有するリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体は、CuK α 線を使用した粉末X線回折パターンにおいて、回折角2 θ が64.5~65 $^{\circ}$ 付近に存在する(110)回折ピークのCuK α 1線に由来する半価幅をFWHM(110)とした時に、0.1FWHM(110)0.3の範囲にあることを特徴とする。一般に、結晶性の尺度としてX線回折ピークの半価幅が用いられることから、結晶性と電池性能の相関について鋭意検討を行った。その結果、FWHM(110)が、規定した範囲内にあるものが良好な電池性能を発現することを見出した。

10

【0126】

本発明において、FWHM(110)は通常0.01以上、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.10以上、更に好ましくは0.12以上、最も好ましくは0.14以上、通常0.3以下、好ましくは0.28以下、より好ましくは0.25以下、更に好ましくは0.23以下、最も好ましくは0.2以下である。

20

【0127】

また、本発明において、前記組成式(I)及び(II)を満たす組成を有するリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体は、CuK α 線を使用した粉末X線回折測定において、回折角2 θ が64~64.5 $^{\circ}$ 付近に存在する(018)回折ピーク、64.5~65 $^{\circ}$ 付近に存在する(110)回折ピーク、及び68~68.5 $^{\circ}$ 付近に存在する(113)回折ピークにおいて、それぞれのピークトップよりも高角側に、異相由来の回折ピークを持たないか、あるいは異相由来の回折ピークを有する場合、本来の結晶相の回折ピークに対する異相ピークの積分強度比が、各々、以下の範囲内にあることが好ましい。

【0128】

$$0 \leq I_{018}^* / I_{018} \leq 0.10$$

$$0 \leq I_{110}^* / I_{110} \leq 0.15$$

$$0 \leq I_{113}^* / I_{113} \leq 0.30$$

(ここで、I₀₁₈、I₁₁₀、I₁₁₃は、それぞれ(018)、(110)、(113)回折ピークの積分強度を表し、I₀₁₈^{*}、I₁₁₀^{*}、I₁₁₃^{*}は、それぞれ(018)、(110)、(113)回折ピークのピークトップよりも高角側に現れる異相由来の回折ピークの積分強度を表す。)

30

【0129】

ところで、この異相由来の回折ピークの原因物質の詳細は明らかではないが、異相が含まれると、電池とした時の容量やレート特性、サイクル特性等が低下する。このため、回折ピークは本願発明の電池性能に悪影響を与えない程度の回折ピークを有していてもよいが、前記範囲の割合であることが好ましく、それぞれの回折ピークに対する異相由来の回折ピークの積分強度比は、通常I₀₁₈^{*}/I₀₁₈0.10、I₁₁₀^{*}/I₁₁₀0.15、I₁₁₃^{*}/I₁₁₃0.30、好ましくはI₀₁₈^{*}/I₀₁₈0.08、I₁₁₀^{*}/I₁₁₀0.13、I₁₁₃^{*}/I₁₁₃0.25、より好ましくはI₀₁₈^{*}/I₀₁₈0.06、I₁₁₀^{*}/I₁₁₀0.10、I₁₁₃^{*}/I₁₁₃0.23、更に好ましくはI₀₁₈^{*}/I₀₁₈0.04、I₁₁₀^{*}/I₁₁₀0.08、I₁₁₃^{*}/I₁₁₃0.20であり、最も好ましくは異相由来の回折ピークが無いことが特に好ましい。

40

【0130】

50

< 格子定数 >

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、結晶構造が層状 R (- 3) m 構造を含んで構成され、その格子定数が $2.860 \leq a \leq 2.890$ 、 $14.200 \leq c \leq 14.280$ の範囲にあることが好ましい。結晶構造及び格子定数は、本発明では CuK 線を使用した粉末 X 線回折測定によって得ることができる。

【 0 1 3 1 】

本発明において、格子定数 a () は、通常 $2.860 \leq a \leq 2.890$ 、好ましくは $2.863 \leq a \leq 2.885$ 、より好ましくは $2.865 \leq a \leq 2.880$ 、特に好ましくは、 $2.870 \leq a \leq 2.878$ であり、格子定数 c () は通常 $14.200 \leq c \leq 14.280$ 、好ましくは $14.205 \leq c \leq 14.278$ 、より好ましくは $14.210 \leq c \leq 14.275$ 、特に好ましくは、 $14.212 \leq c \leq 14.272$ である。

10

【 0 1 3 2 】

また、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、正極活物質の結晶性を高めるために酸素含有ガス雰囲気下で高温焼成、特に焼成温度 $1150 - 500 (1 - x - y)$ (ただし、x、y は、前記式 (II) における x、y と同義であり、 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.25$ を表す。) 以上で焼成されたものであることが好ましい。具体的な焼成温度の下限は特に、上記組成式 (I) で示される組成を持つリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物においては、通常 800 以上、好ましくは 850 以上、より好ましくは 900 度以上、更に好ましくは 950 以上、最も好ましくは 975 以上であり、上限は 1200 以下、好ましくは 1175 以下、更に好ましくは 1150 以下、最も好ましくは 1125 以下である。焼成温度が低すぎると異相が混在し、また結晶構造が発達せずに格子歪が増大する。また比表面積が大きくなりすぎる。逆に焼成温度が高すぎると一次粒子が過度に成長し、粒子間の焼結が進行し過ぎ、比表面積が小さくなり過ぎる。

20

【 0 1 3 3 】

< 本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体が上述の効果をもたらす理由 >

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体が上述の効果をもたらす理由としては次のように考えられる。

即ち、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体は、特定の組成領域の層状リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物において、W 等の元素を含有する化合物を添加後、一定以上の温度で焼成することにより、焼結が抑えられかつ、電池とした時に電解液との界面抵抗が大幅に低減された表面状態を有するために、これを用いて電池を作製した場合に、優れた特性バランスを達成できたものと推定される。

30

【 0 1 3 4 】

[リチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法]

以下に、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法について説明する。

【 0 1 3 5 】

本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を製造する方法は、特定の製法に限定されるものではないが、炭酸リチウムと、Ni 化合物、Mn 化合物、Co 化合物と、Mo, W, Nb, Ta, Re から選ばれる少なくとも 1 種類以上の元素を含む金属化合物とを、液体媒体中で粉碎し、これらを均一に分散させたスラリーを得るスラリー調製工程と、得られたスラリーを噴霧乾燥する噴霧乾燥工程と、得られた噴霧乾燥体を焼成する焼成工程を含む本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法により、好適に製造される。

40

【 0 1 3 6 】

< スラリー調製工程 >

本発明の方法により、リチウム遷移金属系化合物粉体を製造するに当たり、スラリーの調製に用いる原料化合物のうち、リチウム化合物としては、主として Li_2CO_3 を使用

50

するが、これを単独で使用する以外に、異なる1種以上のリチウム化合物と併用しても良い。異なるリチウム化合物としては、例えば、 LiNO_3 、 LiNO_2 、 LiOH 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiH 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 CH_3OOLi 、 Li_2O 、 Li_2SO_4 、ジカルボン酸 Li 、クエン酸 Li 、脂肪酸 Li 、アルキルリチウム等が挙げられる。

【0137】

また、ニッケル化合物としては、 Ni(OH)_2 、 NiO 、 NiOOH 、 NiCO_3 、 $2\text{NiCO}_3\cdot 3\text{Ni(OH)}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiSO_4 、 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、脂肪酸ニッケル、ニッケルハロゲン化物等が挙げられる。この中でも、焼成処理の際に SO_x 、 NO_x 等の有害物質を発生させない点で、 Ni(OH)_2 、 NiO 、 NiOOH 、 NiCO_3 、 $2\text{NiCO}_3\cdot 3\text{Ni(OH)}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のようなニッケル化合物が好ましい。また、更に工業原料として安価に入手できる観点、及び反応性が高い、という観点から Ni(OH)_2 、 NiO 、 NiOOH 、 NiCO_3 、さらに焼成時に分解ガスを発生する等して、噴霧乾燥粉体の二次粒子内に空隙を形成しやすい、という観点から、特に好ましいのは Ni(OH)_2 、 NiOOH 、 NiCO_3 である。これらのニッケル化合物は1種を単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。

10

【0138】

また、マンガン化合物としては Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 等のマンガ酸化物、 MnCO_3 、 $\text{Mn(NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、酢酸マンガン、ジカルボン酸マンガン、クエン酸マンガン、脂肪酸マンガン等のマンガ塩、オキシ水酸化物、塩化マンガン等のハロゲン化物等が挙げられる。これらのマンガ化合物の中でも、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnCO_3 は、焼成処理の際に SO_x 、 NO_x 等のガスを発生せず、更に工業原料として安価に入手できるため好ましい。さらにこれらのマンガ化合物は1種を単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。

20

【0139】

また、コバルト化合物としては、 Co(OH)_2 、 CoOOH 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 $\text{Co(OCOCH}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 CoCl_2 、 $\text{Co(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co(SO}_4)_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CoCO_3 等が挙げられる。中でも、焼成工程の際に SO_x 、 NO_x 等の有害物質を発生させない点で、 Co(OH)_2 、 CoOOH 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 CoCO_3 が好ましく、更に好ましくは、工業的に安価に入手できる点及び反応性が高い点で Co(OH)_2 、 CoOOH である。加えて焼成時に分解ガスを発生する等して、噴霧乾燥粉体の二次粒子内に空隙を形成しやすい、という観点から、特に好ましいのは Co(OH)_2 、 CoOOH 、 CoCO_3 である。これらのコバルト化合物は1種を単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。

30

【0140】

また、 Mo 、 W 、 Nb 、 Ta 、 Re の化合物としては、その種類に格別の制限はないが、通常は酸化物が用いられる。例示化合物としては、 MoO 、 MoO_2 、 MoO_3 、 MoO_x 、 Mo_2O_3 、 Mo_2O_5 、 Li_2MoO_4 、 WO 、 WO_2 、 WO_3 、 WO_x 、 W_2O_3 、 W_2O_5 、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 、 $\text{W}_{24}\text{O}_{70}$ 、 $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$ 、 $\text{W}_{40}\text{O}_{118}$ 、 Li_2WO_4 、 NbO 、 NbO_2 、 Nb_2O 、 Nb_2O_5 、 Nb_4O 、 Nb_6O 、 LiNbO_3 、 TaO 、 TaO_2 、 Ta_2O_5 、 LiTaO_3 、 ReO_2 、 ReO_3 、 Re_2O_3 などが挙げられ、好ましくは MoO_3 、 Li_2MoO_4 、 WO_3 、 Li_2WO_4 、 LiNbO_3 、 Ta_2O_5 、 LiTaO_3 、 ReO_3 が挙げられ、特に好ましくは WO_3 、 Li_2WO_4 、 Ta_2O_5 、 ReO_3 が挙げられる。これらの化合物は1種を単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。

40

【0141】

また、上記の Li 、 Ni 、 Mn 、 Co 原料化合物以外にも他元素置換を行って前述の異なる元素を導入することを目的とした化合物群を使用することが可能である。

【0142】

50

原料の混合方法は、高度に均一な混合ができる方法であれば特に限定されるものではなく、乾式でも湿式でもよい。例えば、ボールミル、振動ミル、ビーズミル等の装置を使用する方法が挙げられる。原料化合物を水、アルコール等の液体媒体中で混合する湿式混合は、より均一な混合が可能であり、かつ焼成工程において混合物の反応性を高めることができるので好ましい。さらに、本発明においては、原料化合物とMo、W、Nb、Ta、Re等の異元素とを一緒に湿式粉碎混合することにより、微細かつ高度に均一混合することが重要である。

混合の時間は、混合方法により異なるが、原料が粒子レベルで均一に混合されていれば良く、例えばボールミル（湿式又は乾式）では通常1時間から2日間程度、ビーズミル（湿式連続法）では滞留時間が通常0.1時間から6時間程度である。

10

【0143】

なお、原料の混合段階においてはそれと並行して原料の粉碎が為されていることが好ましい。粉碎の程度としては、粉碎後の原料粒子の粒径が指標となるが、平均粒子径（メジアン径）として通常0.5 μm以下、好ましくは0.4 μm以下、さらに好ましくは0.35 μm以下、最も好ましくは0.3 μm以下とする。粉碎後の原料粒子の平均粒子径が大きすぎると、焼成工程における反応性が低下するのに加え、組成が均一化し難くなる。ただし、必要以上に小粒子化することは、粉碎のコストアップに繋がるので、平均粒子径が通常0.01 μm以上、好ましくは0.1 μm以上、さらに好ましくは0.2 μm以上となるように粉碎すれば良い。このような粉碎程度を実現するための手段としては特に限定されるものではないが、湿式粉碎法が好ましい。具体的にはダイノームル等を挙げること

20

【0144】

なお、本発明においてスラリー中の粉碎粒子のメジアン径は、公知のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置によって、屈折率1.24を設定し、粒子径基準を体積基準に設定して測定されたものである。本発明では、測定の際に用いる分散媒として、0.1重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散（出力30W、周波数22.5kHz）後に測定を行った。後述の噴霧乾燥体のメジアン径については、それぞれ0、1、3、5分間の超音波分散後に測定を行った他は同様の条件である。

【0145】

<噴霧乾燥工程>

湿式混合後は、次いで通常乾燥工程に供される。乾燥方法は特に限定されないが、生成する粒子状物の均一性や粉体流動性、粉体ハンドリング性能、乾燥粒子を効率よく製造できる等の観点から噴霧乾燥が好ましい。

30

【0146】

<噴霧乾燥粉体>

本発明のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体等のリチウム遷移金属系化合物粉体の製造方法においては、原料化合物と添加剤とを湿式粉碎して得られたスラリーを噴霧乾燥することにより、一次粒子が凝集して二次粒子を形成してなる粉体を得る。一次粒子が凝集して二次粒子を形成してなる噴霧乾燥粉体は、本発明品の噴霧乾燥粉体の形状的特徴である。形状の確認方法としては、例えば、SEM観察、断面SEM観察が挙げられる。

40

【0147】

本発明のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体の焼成前駆体でもある噴霧乾燥により得られる粉体のメジアン径（ここでは超音波分散をかけずに測定した値）は通常22 μm以下、より好ましくは17 μm以下、更に好ましくは12 μm以下、一層好ましくは11 μm以下、最も好ましくは10 μm以下となるようにする。ただし、あまりに小さな粒径は得にくい傾向にあるので、通常は3 μm以上、好ましくは4 μm以上、より好ましくは5 μm以上である。噴霧乾燥法で粒子状物を製造する場合、その粒子径は、噴霧形式、加圧気体流供給速度、スラリー供給速度、乾燥温度等を適宜選定することによって制御することができる。

50

【0148】

即ち、炭酸リチウム、ニッケル化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、及び、W, Nb, Ta, Re から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含む金属化合物を、メジアン径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下となるまで粉碎混合し、液体媒体中に均一分散させたスラリーを噴霧乾燥後、得られた粉体を焼成してリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体を製造するに当たり、噴霧乾燥時のスラリー粘度を $V(\text{c p})$ 、スラリー供給量を $S(\text{L}/\text{min})$ 、ガス供給量を $G(\text{L}/\text{min})$ とした際、スラリー粘度 V が、 $50 \text{ c p} < V < 4000 \text{ c p}$ であって、かつ、気液比 G/S が、 $500 < G/S < 10000$ となる条件で噴霧乾燥を行う。

【0149】

スラリー粘度 $V(\text{c p})$ が低すぎると一次粒子が凝集して二次粒子を形成してなる粉体を得にくくなる虞があり、高過ぎると供給ポンプが故障したり、ノズルが閉塞する虞がある。従って、スラリー粘度 $V(\text{c p})$ は、下限値として通常 50 c p 以上、好ましくは 100 c p 以上、更に好ましくは 300 c p 以上、最も好ましくは 500 c p であり、上限値としては通常 4000 c p 以下、好ましくは 3500 c p 以下、更に好ましくは 3000 c p 以下、最も好ましくは 2500 c p 以下である。

【0150】

また、気液比 G/S が上記下限を下回ると、乾燥性が低下しやすくなる虞があり、上限を超えると生産効率が低下する虞がある。従って、気液比 G/S は、下限値として通常 500 以上、好ましくは 800 以上、更に好ましくは 1000 以上、最も好ましくは 1500 以上であり、上限値としては通常 10000 以下、好ましくは 9000 以下、更に好ましくは 8000 以下、最も好ましくは 7500 以下である。

【0151】

スラリー供給量 S やガス供給量 G は、噴霧乾燥に供するスラリーの粘度や用いる噴霧乾燥装置の仕様等によって適宜設定される。

【0152】

本発明の方法においては、前述のスラリー粘度 $V(\text{c p})$ を満たし、かつ用いる噴霧乾燥装置の仕様に適したスラリー供給量とガス供給量を制御して、前述の気液比 G/S を満たす範囲で噴霧乾燥を行えばよく、その他の条件については、用いる装置の種類等に応じて適宜設定されるが、更に次のような条件を選択することが好ましい。

【0153】

即ち、スラリーの噴霧乾燥は、通常、 50 以上、好ましくは 70 以上、更に好ましくは 120 以上、最も好ましくは 140 以上で、通常 300 以下、好ましくは 250 以下、更に好ましくは 230 以下、最も好ましくは 200 以下の温度で行うことが好ましい。この温度が高すぎると得られた造粒粒子が中空構造の多いものとなる可能性があり、粉体の充填密度が低下する虞がある。一方、低すぎると粉体出口部分での水分結露による粉体固着・閉塞等の問題が生じる可能性がある。

【0154】

また、本発明に係るリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体等のリチウム遷移金属系化合物粉体の噴霧乾燥粉体は、一次粒子間の凝集力が弱いのが特徴であり、超音波分散に伴うメジアン径の変化の程度を調べることによって確認できる。たとえば、超音波分散せずに測定されたメジアン径 $D_{50}[\text{US}0\text{分}] (\mu\text{m})$ に対する5分間の超音波分散後に測定されたメジアン径 $D_{50}[\text{US}5\text{分}] (\mu\text{m})$ の比： $D_{50}[\text{US}5]/D_{50}[\text{US}0]$ として表した場合、その下限は通常 0.03 以上、好ましくは 0.05 以上、更に好ましくは 0.07 以上であり、上限は 0.7 以下、好ましくは 0.6 以下、更に好ましくは 0.5 以下である。 $D_{50}[\text{US}5]/D_{50}[\text{US}0]$ が上記の値より大きい噴霧乾燥粒子を用いて焼成されたリチウム遷移金属系化合物粒子は、二次粒子内の空隙が少なくなる結果、出力特性が低下する虞がある。一方、 $D_{50}[\text{US}5]/D_{50}[\text{US}0]$ が上記の値より小さい噴霧乾燥粒子を用いて焼成されたリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粒子は、粒子間の空隙が多くなりすぎ、嵩密度が低下したり、

10

20

30

40

50

塗布特性が悪くなったりするなどの問題が生じやすくなる虞がある。

【0155】

また、噴霧乾燥により得られる粉体は、比表面積が小さいと、焼成反応に際して、反応性が低下してしまうため、前記の如く、噴霧乾燥前に出発原料を粉砕するなどの手段により、できるだけ高比表面積化されていることが好ましい。一方で、過度に高比表面積化しようとする、工業的に不利となるだけでなく、本発明のリチウム遷移金属系化合物が得られなくなる可能性がある。従って、これによって得られた噴霧乾燥粒子は、BET比表面積にして通常 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、通常 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $75\text{ m}^2/\text{g}$ 以下

10

【0156】

<焼成工程>

このようにして得られた焼成前駆体は、次いで焼成処理される。

ここで、本発明において「焼成前駆体」とは、噴霧乾燥粉体を処理して得られる焼成前のリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物等のリチウム遷移金属系化合物の前駆体を意味する。例えば、前述の焼成時に分解ガスを発生又は昇華して、二次粒子内に空隙を形成させる化合物を、上述の噴霧乾燥粉体に含有させて焼成前駆体としてもよい。

【0157】

この焼成条件は、組成や使用する原料化合物種にも依存するが、傾向として、焼成温度が高すぎると一次粒子が過度に成長し、粒子間の焼結が進行し過ぎ、比表面積が小さくなり過ぎる。逆に低すぎると異相が混在し、また結晶構造が発達せずに格子歪が増大する。また比表面積が大きくなり過ぎる。焼成温度としては、前記式(I)で示される組成においては通常 800 以上であり、好ましくは 850 以上、より好ましくは 900 以上、さらに好ましくは 950 以上、最も好ましくは 975 以上であり、通常 1200 以下、好ましくは 1175 以下、更に好ましくは 1150 以下、最も好ましくは 1125 以下である。

20

【0158】

焼成には、例えば、箱形炉、管状炉、トンネル炉、ローラーハース炉、ロータリーキルン等を使用することができる。焼成工程は、通常、昇温・最高温度保持・降温の三部分に分けられる。二番目の最高温度保持部分は必ずしも一回とは限らず、目的に応じて二段階又はそれ以上の段階をふませてもよく、二次粒子を破壊しない程度に凝集を解消することを意味する解砕工程または、一次粒子或いはさらに微小粉末まで砕くことを意味する粉砕工程を挟んで、昇温・最高温度保持・降温の工程を二回又はそれ以上繰り返しても良い。

30

【0159】

昇温工程は通常 0.1 /分以上 10 /分以下の昇温速度で炉内を昇温させる。この昇温速度があまり遅すぎても時間がかかって工業的に不利であるが、あまり速すぎても炉によっては炉内温度が設定温度に追従しなくなる。昇温速度は、好ましくは 0.5 /分以上、より好ましくは 1 /分以上、さらに好ましくは 1.5 /分以上で、好ましくは 8 /分以下、より好ましくは 6 /分以下、さらに好ましくは 4 /分以下である。

40

【0160】

最高温度保持工程での保持時間は、温度によっても異なるが、通常前述の温度範囲であれば 30 分以上、好ましくは 1 時間以上、より好ましくは 2 時間以上、更に好ましくは 3 時間以上、最も好ましくは 5 時間以上で、 50 時間以下、好ましくは 25 時間以下、より好ましくは 20 時間以下、更に好ましくは 15 時間以下、一層好ましくは 10 時間以下、最も好ましくは 8 時間以下である。焼成時間が短すぎると結晶性の良いリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体が得られ難くなり、長すぎるのは実用的ではない。焼成時間が長すぎると、その後解砕が必要になったり、解砕が困難になったりするので、不利である。

【0161】

50

降温工程では、通常0.1 /分以上10 /分以下の降温速度で炉内を降温させる。あまり遅すぎても時間がかかって工業的に不利であるが、あまり速すぎても目的物の均一性に欠けたり、容器の劣化を早めたりする傾向にある。降温速度は、好ましくは1 /分以上、より好ましくは3 /分以上で、好ましくは7 /分以下、より好ましくは5 /分以下である。

【0162】

焼成時の雰囲気は酸素含有ガス雰囲気であるが、得ようとするリチウム遷移金属系化合物粉体の組成に応じた適切な酸素分圧領域があるため、それを満足するための適切な種々ガス雰囲気が用いられる。ガス雰囲気としては、例えば、酸素、空気、又は酸素や空気と、窒素やアルゴン等の不活性ガスとの任意の割合の混合ガスを挙げることができる。通常は酸素濃度が1体積%以上、好ましくは10体積%以上、より好ましくは15体積%以上で、100体積%以下、好ましくは50体積%以下、より好ましくは25体積%以下の雰囲気とする。

10

【0163】

このような製造方法において、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体を製造するには、製造条件を一定とした場合には、炭酸リチウム、ニッケル化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、及びMo, W, Nb, Ta, Reから選ばれる少なくとも一種以上の金属化合物とを、液体媒体中に分散させたスラリーを調製する際、各化合物の混合比を調整することで、目的とするモル比を制御することができる。

【0164】

<分級工程>

焼成により得られた焼成粉体は次いで、解砕したり、電極調製にとって好ましい粒度分布状態に調整したり、粗大異物等を除去したりするために分級を行う。分級法としては、その目的を達成できるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、篩分級（振動篩、遠心篩）、気力分級などが挙げられる。具体的な装置としては、例えばダルトン社の「超音波式振動篩」、ツカサ工業社の「パウシフター」、ターボ工業社の「ターボスクリーナー」、ホソカワミクロン社の「ターボプレックス」等を挙げることができるが、これらに限定されない。

20

【0165】

このようにして得られた本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体によれば、容量が高く、出力特性、寿命特性に優れた、性能バランスの良いリチウム二次電池用正極材料が提供される。

30

【0166】

[リチウム二次電池用正極]

本発明のリチウム二次電池用正極は、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウム遷移金属系化合物粉体及び結着剤を含有する正極活物質層を集電体上に形成してなるものである。ここで、正極材料としては、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の1種のみを用いても良く、2種以上を混合して用いても良く、また、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の1種以上と、それ以外の正極活物質粉体の1種以上とを混合して用いても良い。本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体と、それ以外の正極活物質とを併用する場合、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体による十分な効果を得るために、本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体とそれ以外の正極活物質との合計に対する本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の割合が15重量%以上となるようにすることが好ましく、30重量%以上となるようにすることがより好ましく、50重量%以上となるようにすることが最も好ましい。

40

【0167】

正極活物質層は、通常、正極材料と結着剤と更に必要に応じて用いられる導電材及び増粘剤等を、乾式で混合してシート状にしたものを正極集電体に圧着するか、或いはこれらの材料を液体媒体中に溶解又は分散させてスラリー状にして、正極集電体に塗布、乾燥することにより作成される。

50

【0168】

正極集電体の材質としては、通常、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ、チタン、タンタル等の金属材料や、カーボクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が用いられる。中でも金属材料が好ましく、アルミニウムが特に好ましい。また、形状としては、金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル等が、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。中でも、金属薄膜が、現在工業化製品に使用されているため好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成しても良い。

【0169】

正極集電体として薄膜を使用する場合、その厚さは任意であるが、通常1 μm以上、好ましくは3 μm以上、より好ましくは5 μm以上、また通常100 μm以下、好ましくは1 mm以下、より好ましくは50 μm以下の範囲が好適である。上記範囲よりも薄いと、集電体として必要な強度が不足する可能性がある一方で、上記範囲よりも厚いと、取り扱い性が損なわれる可能性がある。

10

【0170】

正極活物質層の製造に用いる結着剤としては、特に限定されず、塗布法の場合は、電極製造時に用いる液体媒体に対して安定な材料であれば良いが、具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース等の樹脂系高分子、SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリル・ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体及びその水素添加物、EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソプレンスチレンブロック共重合体及びその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック-1,2-ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。なお、これらの物質は、1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

20

30

【0171】

正極活物質層中の結着剤の割合は、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、更に好ましくは5重量%以上であり、通常80重量%以下、好ましくは60重量%以下、更に好ましくは40重量%以下、最も好ましくは10重量%以下である。結着剤の割合が低すぎると、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまう可能性がある一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながる可能性がある。

【0172】

正極活物質層には、通常、導電性を高めるために導電材を含有させる。その種類に特に制限はないが、具体例としては、銅、ニッケル等の金属材料や、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素材料などを挙げることができる。なお、これらの物質は、1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。正極活物質層中の導電材の割合は、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、更に好ましくは1重量%以上であり、また、通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、更に好ましくは20重量%以下である。導電材の割合が低すぎると導電性が不十分になることがあり、逆に高すぎると電池容量が低下することがある。

40

【0173】

スラリーを形成するための液体媒体としては、正極材料であるリチウム遷移金属系化合

50

物粉体、結着剤、並びに必要に応じて使用される導電材及び増粘剤を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いても良い。水系溶媒の例としては水、アルコールなどが挙げられ、有機系溶媒の例としてはN-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン(THF)、トルエン、アセトン、ジメチルエーテル、ジメチルアセタミド、ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、キシレン、キノリン、ピリジン、メチルナフタレン、ヘキサン等を挙げることができる。特に水系溶媒を用いる場合、増粘剤に併せて分散剤を加え、SBR等のラテックスを用いてスラリー化する。なお、これらの溶媒は、1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

10

【0174】

正極活物質層中の正極材料としての本発明のリチウム遷移金属系化合物粉体の含有割合は、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、更に好ましくは50重量%以上であり、通常99.9重量%以下、好ましくは99重量%以下である。正極活物質層中のリチウム遷移金属系化合物粉体の割合が多すぎると正極の強度が不足する傾向にあり、少なすぎると容量の面で不十分となることがある。

【0175】

また、正極活物質層の厚さは、通常10~200 μ m程度である。

20

【0176】

なお、塗布、乾燥によって得られた正極活物質層は、正極活物質の充填密度を上げるために、ローラープレス等により圧密化することが好ましい。

かくして、本発明のリチウム二次電池用正極が調整できる。

【0177】

[リチウム二次電池]

本発明のリチウム二次電池は、リチウムを吸蔵・放出可能な上記の本発明のリチウム二次電池用正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、リチウム塩を電解塩とする非水電解質を備える。更に、正極と負極との間に、非水電解質を保持するセパレータを備えていても良い。正極と負極との接触による短絡を効果的に防止するには、このようにセパレータを介在させるのが望ましい。

30

【0178】

負極

負極は通常、正極と同様に、負極集電体上に負極活物質層を形成して構成される。

負極集電体の材質としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属材料や、カーボクロス、カーボンペーパー等の炭素材料が用いられる。中でも金属材料の場合、金属箔、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜等が、炭素材料の場合、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱等が挙げられる。中でも、金属薄膜が、現在工業化製品に使用されていることから好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状に形成しても良い。負極集電体として金属薄膜を使用する場合、その好適な厚さの範囲は、正極集電体について上述した範囲と同様である。

40

【0179】

負極活物質層は、負極活物質を含んで構成される。負極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば、その種類に他に制限はないが、通常は安全性の高さの面から、リチウムを吸蔵、放出できる炭素材料が用いられる。

【0180】

炭素材料としては、その種類に特に制限はないが、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛(グラファイト)や、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物が挙げられる。有機物の熱分解物としては、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチの炭化物、石油系ピッチの炭化物、或いはこれらピッチを酸化処理したものの炭化物、ニードルコークス、ピッチコー

50

クス、フェノール樹脂、結晶セルロース等の炭化物等及びこれらの一部黒鉛化した炭素材、ファーンブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等が挙げられる。中でも黒鉛が好ましく、特に好適には、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチに高温熱処理を施すことによって製造された、人造黒鉛、精製天然黒鉛、又はこれらの黒鉛にピッチを含む黒鉛材料等であって、種々の表面処理を施したものが主として使用される。これらの炭素材は、それぞれ1種を単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

【0181】

負極活物質として黒鉛材料を用いる場合、学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離： d_{002})が、通常0.335nm以上、また、通常0.34nm以下、好ましくは0.337nm以下であるものが好ましい。

10

【0182】

また、黒鉛材料の灰分が、黒鉛材料の重量に対して通常1重量%以下、中でも0.5重量%以下、特に0.1重量%以下であることが好ましい。

【0183】

更に、学振法によるX線回折で求めた黒鉛材料の結晶子サイズ(L_c)が、通常30nm以上、中でも50nm以上、特に100nm以上であることが好ましい。

【0184】

また、レーザー回折・散乱法により求めた黒鉛材料のメジアン径が、通常1 μ m以上、中でも3 μ m以上、更には5 μ m以上、特に7 μ m以上、また、通常100 μ m以下、中でも50 μ m以下、更には40 μ m以下、特に30 μ m以下であることが好ましい。

20

【0185】

また、黒鉛材料のBET法比表面積は、通常0.5m²/g以上、好ましくは0.7m²/g以上、より好ましくは1.0m²/g以上、更に好ましくは1.5m²/g以上、また、通常25.0m²/g以下、好ましくは20.0m²/g以下、より好ましくは15.0m²/g以下、更に好ましくは10.0m²/g以下である。

【0186】

更に、黒鉛材料についてアルゴンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析を行った場合に、1580~1620cm⁻¹の範囲で検出されるピークP_Aの強度I_Aと、1350~1370cm⁻¹の範囲で検出されるピークP_Bの強度I_Bとの強度比I_A/I_Bが、0以上0.5以下であるものが好ましい。また、ピークP_Aの半価幅は26cm⁻¹以下が好ましく、25cm⁻¹以下がより好ましい。

30

【0187】

なお、上述の各種の炭素材材料の他に、リチウムの吸蔵及び放出が可能なその他の材料の負極活物質として用いることもできる。炭素材材料以外の負極活物質の具体例としては、酸化錫や酸化ケイ素などの金属酸化物、Li_{2.6}Co_{0.4}Nなどの窒化物、リチウム単体やリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金などが挙げられる。これらの炭素材材料以外の材料は、それぞれ1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いても良い。また、上述の炭素材材料と組み合わせて用いても良い。

【0188】

負極活物質層は、通常は正極活物質層の場合と同様に、上述の負極活物質と、結着剤と、必要に応じて導電材及び増粘剤とを液体媒体でスラリー化したものを負極集電体に塗布し、乾燥することにより製造することができる。スラリーを形成する液体媒体や結着剤、増粘剤、導電材等としては、正極活物質層について上述したものと同様のものを使用することができる。

40

【0189】

非水電解質

非水電解質としては、例えば公知の有機電解液、高分子固体電解質、ゲル状電解質、無機固体電解質等を用いることができるが、中でも有機電解液が好ましい。有機電解液は、有機溶媒に溶質(電解質)を溶解させて構成される。

【0190】

50

ここで、有機溶媒の種類は特に限定されないが、例えばカーボネート類、エーテル類、ケトン類、スルホラン系化合物、ラクトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、エーテル類、アミン類、エステル類、アミド類、リン酸エステル化合物等を使用することができる。代表的なものを列挙すると、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、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、4-メチル-2-ペンタノン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、1,2-ジクロロエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等が挙げられ、これら化合物は、水素原子が一部ハロゲン原子で置換されていてもよい。また、これらの単独若しくは2種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0191】

上述の有機溶媒には、電解塩を解離させるために、高誘電率溶媒を含めることが好ましい。ここで、高誘電率溶媒とは、25における比誘電率が20以上の化合物を意味する。高誘電率溶媒の中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及び、それらの水素原子をハロゲン等の他の元素又はアルキル基等で置換した化合物が、電解液中に含まれることが好ましい。高誘電率溶媒の電解液に占める割合は、好ましくは20重量%以上、更に好ましくは25重量%以上、最も好ましくは30重量%以上である。高誘電率溶媒の含有量が上記範囲よりも少ないと、所望の電池特性が得られない場合がある。

【0192】

また、有機電解液中には、 CO_2 、 N_2O 、 CO 、 SO_2 等のガスやビニレンカーボネート、ポリサルファイド S_x^{2-} など、負極表面にリチウムイオンの効率良い充放電を可能にする良好な被膜を形成する添加剤を、任意の割合で添加しても良い。このような添加剤としてはなかでもとりわけビニレンカーボネートが好ましい。

【0193】

さらに、有機電解液中には、ジフルオロリン酸リチウムなど、サイクル寿命や出力特性の向上に効果を発揮する添加剤を任意の割合で添加しても良い。

【0194】

電解塩の種類も特に限定されず、従来公知の任意の溶質を使用することができる。具体例としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiBOB 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等が挙げられる。これらの電解塩は任意の1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【0195】

電解塩のリチウム塩は電解液中に、通常0.5mol/L以上1.5mol/L以下となるように含有させる。電解液中のリチウム塩濃度が0.5mol/L未満でも1.5mol/Lを超えても、電気伝導度が低下し、電池特性に悪影響を与えることがある。この濃度の下限としては0.75mol/L以上、上限として1.25mol/L以下が好ましい。

【0196】

高分子固体電解質を使用する場合にも、その種類は特に限定されず、固体電解質として公知の任意の結晶質・非晶質の無機物を用いることができる。結晶質の無機固体電解質としては、例えば、 LiI 、 Li_3N 、 $\text{Li}_{1+x}\text{J}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{J}=\text{Al}$ 、 Sc 、 Y 、 La)、 $\text{Li}_{0.5-3x}\text{RE}_{0.5+x}\text{TiO}_3$ ($\text{RE}=\text{La}$ 、 Pr 、 Nd 、 Sm)等が挙げられる。また、非晶質の無機固体電解質としては、例えば、 $4.9\text{LiI}-34.1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $33.3\text{Li}_2\text{O}-66.7\text{SiO}_2$ 等の酸化物ガラス等が挙げられる。これらは任意の1種を単独で用いても良く、2種以上を任意の

10

20

30

40

50

組み合わせ及び比率で用いても良い。

【0197】

セパレータ

電解質として前述の有機電解液を用いる場合には、電極同士の短絡を防止するために、正極と負極との間にセパレータが介装される。セパレータの材質や形状は特に制限されないが、使用する有機電解液に対して安定で、保液性に優れ、且つ、電極同士の短絡を確実に防止できるものが好ましい。好ましい例としては、各種の高分子材料からなる微多孔性のフィルム、シート、不織布等が挙げられる。高分子材料の具体例としては、ナイロン、セルロースアセテート、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等のポリオレフィン高分子が用いられる。特に、セパレータの重要な因子である化学的及び電気化学的な安定性の観点からは、ポリオレフィン系高分子が好ましく、電池におけるセパレータの使用目的の一つである自己閉塞温度の点からは、ポリエチレンが特に望ましい。

10

【0198】

ポリエチレンからなるセパレータを用いる場合、高温形状維持性の点から、超高分子ポリエチレンを用いることが好ましく、その分子量の下限は好ましくは50万、更に好ましくは100万、最も好ましくは150万である。他方、分子量の上限は、好ましくは500万、更に好ましくは400万、最も好ましくは300万である。分子量が大きすぎると流動性が低くなりすぎてしまい、加熱された時にセパレータの孔が閉塞しない場合があるからである。

20

【0199】

電池形状

本発明のリチウム二次電池は、上述した本発明のリチウム二次電池用正極と、負極と、電解質と、必要に応じて用いられるセパレータとを、適切な形状に組み立てることにより製造される。更に、必要に応じて外装ケース等の他の構成要素を用いることも可能である。

【0200】

本発明のリチウム二次電池の形状は特に制限されず、一般的に採用されている各種形状の中から、その用途に応じて適宜選択することができる。一般的に採用されている形状の例としては、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプなどが挙げられる。また、電池を組み立てる方法も特に制限されず、目的とする電池の形状に合わせて、通常用いられている各種方法の中から適宜選択することができる。

30

【0201】

以上、本発明のリチウム二次電池の一般的な実施形態について説明したが、本発明のリチウム二次電池は上記実施形態に制限されるものではなく、その要旨を超えない限りにおいて、各種の変形を加えて実施することが可能である。

【実施例】

【0202】

以下に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例によってなんら制限されるものではない。

40

【0203】

[物性の測定方法]

後述の各実施例及び比較例において製造されたりチウム遷移金属系化合物粉体の物性等は、各々次のようにして測定した。

【0204】

<平均一次粒子径>

比較例2については3,000倍、比較例5については10,000倍、その他は30,000倍のSEM画像により求めた。

50

【0205】

<二次粒子径>

二次粒子のメジアン径は超音波分散5分後に測定した。

【0206】

<嵩密度>

試料粉体4~10gを10mlのガラス製メスシリンダーに入れ、ストローク約20mmで200回タップした時の粉体充填密度として求めた。

【0207】

<水銀圧入法による各種物性の測定>

水銀圧入法による測定装置としては、Micromeritics社製オートポアII I9420型を用いた。また、水銀圧入法の測定条件としては、室温で3.86kPaから413MPaまで昇圧しながら測定を行った。なお、水銀の表面張力の値としては480dyn/cm、接触角の値としては141.3°を用いた。

10

【0208】

<比表面積>

BET法により求めた。

【0209】

<体積抵抗率>

粉体抵抗率測定装置(ダイインスツルメンツ社製:ロレスターGP粉体低効率測定システムPD-41)を用い、試料重量2gとし、粉体用プローブユニット(四探針・リング電極、電極間隔5.0mm、電極半径1.0mm、試料半径12.5mm)により、印加電圧リミッタを90Vとして、種々加圧下の粉体の体積抵抗率[$\Omega \cdot \text{cm}$]を測定し、40MPaの圧力下における体積抵抗率の値について比較した。

20

【0210】

<組成(Li/Ni/Mn/Co)>

ICP-AES分析により求めた。

【0211】

<添加元素(W, Ta)及び異元素(B)の定量>

ICP-AES分析により求めた。

30

【0212】

<SEIRS測定>

装置:Thermo Fisher Scientific製Nicoret
Almega XR

前処理:銀蒸着(10nm)

励起波長:532nm

励起出力:試料位置で0.5mW以下

解析方法:各ピークから直線バックグラウンドを除いた高さ及び半値幅を測定

スペクトル分解能: 10 cm^{-1}

【0213】

<IRスペクトル測定>

装置:Nicoret Magna560

測定法:透過法(KBr)

分解能: 4 cm^{-1}

積算回数:100回

試料調整方法:試料0.5mgとKBr0.2gを計り取り、乳鉢で手早く混合し、この混合粉全量を10mmのプレス治具に入れ、8tonのプレス圧で成型した。

40

【0214】

<X線光電子分光法(XPS)による一次粒子表面の組成分析>

(XPS測定)

50

Physical Electronics社製 X線光電子分光装置「ESCA-5700」を用い、下記条件で行った。

X線源：単色化AlK

分析面積：0.8mm径

取り出し角：65°

定量方法：B1s、Mn2p_{1/2}、Co2p_{3/2}、Ni2p_{3/2}、W4f、
Ta4f

各ピークの面積を感度係数で補正。

(表面スパッタリング)

イオン種：Ar

加速電圧：3kV

イオン電流：4.7nA(実施例1~5、比較例3)

6.9nA(実施例6,7)

6.6nA(比較例1)

スパッタリングレート：

2.91nm/min(SiO₂換算)(実施例1~5、比較例3)

2.31nm/min(SiO₂換算)(実施例6,7)

2.29nm/min(SiO₂換算)(比較例1)

【0215】

<含有炭素濃度C>

(株)堀場製作所製E M I A - 5 2 0炭素硫黄分析計を使用した。数十から100mgの試料を、空焼きした磁性るつばに秤り取り、助燃剤を加えて、酸素気流中、高周波加熱炉で炭素を燃焼抽出した。燃焼ガス中のCO₂を、非分散赤外吸光度法により定量した。感度較正には社団法人日本鉄鋼連盟製150-15低合金鋼1号(C保障値：0.469重量%)を使用した。

【0216】

<結晶相(層状構造)の確認、半価幅FWHM(110)の測定、(018)、(110)、(113)回折ピーク中の異相ピークの有無確認並びに異相ピーク/本来の結晶相ピークの積分強度及び積分強度比の算出>

以下に記載のCuK_α線を使用した粉末X線回折測定により求めた。測定は可変スリットモードで行い、強度(固定) = 強度(可変) / sin² の計算式により固定スリットを使用した場合の強度に変換した。各試料で観測された六方晶系R-3m(No.166)由来の(018)、(110)、(113)回折ピークについてプロファイルフィッティングを実施し、CuK_α由来のピーク半価幅FWHM(110)、積分強度、積分強度比を算出した。

(粉末X線回折測定装置仕様)

装置名：オランダ P A N a l y t i c a l社製

X'Pert Pro MPD

光学系：集中法光学系

(測定条件)

X線出力(CuK_α)：40kV、30mA、走査軸：θ/2

走査範囲(2θ)：10.0-155.0°

【0217】

<格子定数、原子座標、ODP、サイト占有率の算出>

X線回折図形をリートベルト解析プログラムRIETAN-FPにより解析した。結晶構造モデルの空間群をR(-3)m[166]、遷移金属元素を(Ni、Mn、Co)を組成比で足し合わせた電子密度を有する仮想原子M = (1-x-y)Ni + xMn + yCo、3a(Li)サイトの占有率および3b(M)サイトの占有率の和をそれぞれ1(Li_{3a} + M_{3a} = 1、M_{3b} + Li_{3b} = 1)とした。(Ni、Mn、Co)原子を中心とした酸素八面体の歪みODPは次式により求めた。

10

20

30

40

50

【化1】

ODP = d_{o-o}、intra / d_{o-o}、inter

ただし、

d_{o-o}、intra = a

$$d_{o-o}、inter = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left[\left(\frac{c}{6} \right) - 2c | 0.25 - z_0 \right]^2}$$

10

【0218】

ここで z_0 は、リートベルト解析により求めた酸素原子の z 軸座標を示し、0.25からのずれが酸素原子の変位量となる。3aサイトのLi以外の金属元素混入率(%)、格子定数、酸素原子座標 z_0 及びODP値をまとめて表3に示した。

【0219】

<スラリー中の粉碎粒子のメジアン径>

公知のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置を用い、屈折率を1.24に設定し、粒子径基準を体積基準として測定した。また、分散媒としては0.1重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、5分間の超音波分散(出力30W、周波数22.5kHz)後に測定を行った。

20

【0220】

<原料Li₂CO₃粉末の平均粒子径としてのメジアン径>

公知のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(堀場製作所製、LA-920)を用い、屈折率を1.24に設定し、粒子径基準を体積基準として測定した。また、分散媒としてエチルアルコールを用い、5分間の超音波分散(出力30W、周波数22.5kHz)後に測定を行った。

【0221】

<噴霧乾燥により得られた粒子状粉体の物性>

形態はSEM観察及び断面SEM観察により確認した。平均粒子径としてのメジアン径及び90%積算径(D_{90})は、公知のレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(堀場製作所製、LA-920)によって、屈折率を1.24に設定し、粒子径基準を体積基準として測定した。また、分散媒としては0.1重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、0分、1分、3分、5分間の超音波分散(出力30W、周波数22.5kHz)後に測定を行った。比表面積は、BET法により求めた。嵩密度は、試料粉体4~10gを10mlのガラス製メスシリンダーに入れ、ストローク約20mmで200回タップした時の粉体充填密度として求めた。

30

【0222】

[電池の作製及び評価]

以下の実施例及び比較例で製造したリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体をそれぞれ正極材料(正極活物質)として用いて、以下の方法によりリチウム二次電池を作製し、評価を行った。

40

【0223】

(1)レート試験:

得られたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体75重量%と、アセチレンブラック20重量%、ポリテトラフルオロエチレンパウダー5重量%の割合で秤量したものを乳鉢で十分混合し、薄くシート状にしたものを9mmのポンチを用いて打ち抜いた。この際、全体重量は約8mgになるように調整した。これをアルミニウムエキスパンドメタルに圧着して、9mmの正極とした。

【0224】

50

この9 mm の正極を試験極とし、リチウム金属板を対極とし、EC (エチレンカーボネート) : DMC (ジメチルカーボネート) : EMC (エチルメチルカーボネート) = 3 : 3 : 4 (容量比) の溶媒にLiPF₆を1 mol/Lで溶解した電解液を用い、厚さ25 μmの多孔性ポリエチレンフィルムをセパレータとしてコイン型セルを組み立てた。

【0225】

得られたコイン型セルについて、1サイクル目に、上限電圧4.2 Vで0.2 mA/cm²の定電流定電圧充電、下限電圧3.0 Vで0.2 mA/cm²の定電流放電試験を行い、2サイクル目に、上限電圧4.2 Vで0.5 mA/cm²の定電流定電圧充電、下限電圧3.0 Vで0.2 mA/cm²の定電流放電試験を行い、引き続いて、3サイクル目に、0.5 mA/cm²の定電流充電、11 mA/cm²の定電流放電試験を行った。

10

この時の1サイクル目の0.1 C放電容量(mAh/g) (初回放電容量) と3サイクル目の0.1 C放電容量(mAh/g) (3サイクル目放電容量) を調べた。

【0226】

(2) 低温負荷特性試験及び高温サイクル試験：

得られたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体75重量%、アセチレンブラック20重量%、ポリテトラフルオロエチレンパウダー5重量%の割合で秤量したものを乳鉢で十分混合し、薄くシート状にしたものを12 mm のポンチを用いて打ち抜いた。この際、全体重量は約18 mgになるように調整した。これをアルミニウムエキスパンドメタルに圧着して、12 mm の正極とした。

【0227】

20

(1) のレート試験における1サイクル目の充放電の結果を用い、正極活物質単位重量当たりの初期充電容量をQ_s(C) [mAh/g]、初期放電容量をQ_s(D) [mAh/g]とした。

【0228】

負極活物質として平均粒子径8~10 μmの黒鉛粉末(d₀₀₂ = 3.35)、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンをそれぞれ用い、これらを重量比で92.5 : 7.5の割合で秤量し、これをN-メチルピロリドン溶液中で混合し、負極合剤スラリーとした。このスラリーを20 μmの厚さの銅箔の片面に塗布し、乾燥して溶媒を蒸発させた後、12 mm に打ち抜き、0.5 ton/cm² (49 MPa) でプレス処理をしたものを負極とした。この時、電極上の負極活物質の量は約7~8 mgになるように調節した。

30

【0229】

なお、この負極を試験極とし、リチウム金属を対極として電池セルを組み、0.2 mA/cm² - 3 mVの定電流 - 定電圧法(カット電流0.05 mA)で負極にリチウムイオンを吸蔵させる試験を下限0 Vで行った際の、負極活物質単位重量当たりの初期吸蔵容量をQ_f [mAh/g]とした。

【0230】

上記正極と負極を組み合わせ、コインセルを使用して試験用電池を組み立て、その電池性能を評価した。即ち、コインセルの正極缶の上に、作製した上述の正極を置き、その上にセパレータとして厚さ25 μmの多孔性ポリエチレンフィルムを置き、ポリプロピレン製ガasketで押さえた後、非水電解液として、EC (エチレンカーボネート) : DMC (ジメチルカーボネート) : EMC (エチルメチルカーボネート) = 3 : 3 : 4 (容量比) の溶媒にLiPF₆を1 mol/Lで溶解した電解液を用い、これを缶内に加えてセパレータに十分染み込ませた後、上述の負極を置き、負極缶を載せて封口し、コイン型のリチウム二次電池を作製した。なお、この時、正極活物質の重量と負極活物質重量のバランスは、ほぼ以下の式を満たすように設定した。

40

$$\begin{aligned} \text{正極活物質重量 [g]} / \text{負極活物質重量 [g]} \\ = (Q_f \text{ [mAh/g]} / 1.2) Q_s(C) \text{ [mAh/g]} \end{aligned}$$

【0231】

こうして得られた電池の低温負荷特性を測定するため、電池の1時間率電流値、即ち1 Cを下式の様に設定し、以下の試験を行った。

50

$$1C [mA] = Qs(D) \times \text{正極活物質重量} [g] / \text{時間} [h]$$

【0232】

まず、室温で定電流0.2C充放電2サイクル及び定電流1C充放電1サイクルを行った。なお、充電上限は4.1V、下限電圧は3.0Vとした。次に、1/3C定電流充電により、充電深度40%に調整したコインセルを-30の低温雰囲気中に1時間以上保持した後、定電流0.5C[mA]で10秒間放電させた時の10秒後の電圧をV[mV]、放電前の電圧をV₀[mV]とした時、 $V = V - V_0$ として下式より低温抵抗値R[]を算出した。

$$R [] = V [mV] / 0.5C [mA]$$

【0233】

次に、60の高温で定電流0.2C充放電1サイクル、ついで定電流1C充放電100サイクルの試験を行った。なお、充電上限は4.1V、下限電圧は3.0Vとした。

この時、60での1C充放電100サイクル目の放電容量Q_h(100)の割合を、下記の式で高温サイクル容量維持率Pとして算出し、この値で電池の高温特性を比較した。

$$P [\%] = \{ Q_h(100) / Q_h(1) \} \times 100$$

次に上記と同様にして、この高温サイクル試験後の抵抗値R[]を算出した。

【0234】

電池の低温抵抗値が小さい程、低温負荷特性が良好であり、高温サイクル容量維持率が高い程、高温サイクル特性が良好であることを表す。

【0235】

[リチウム遷移金属複合酸化物粉体の製造(実施例及び比較例)]

<実施例1>

Li₂CO₃、Ni(OH)₂、Mn₃O₄、CoOOH、WO₃を、Li:Ni:Mn:Co:W=1.05:0.50:0.30:0.20:0.010のモル比となるように秤量し、混合した後、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機を用いて、スラリー中の固形分をメジアン径0.30μmに粉碎した。

次に、このスラリー(固形分含有量15重量%、粘度1290cp)を、二流体ノズル型スプレードライヤー(大川原化工機(株)製:LT-8型)を用いて噴霧乾燥した。この時の乾燥ガスとして空気を用い、乾燥ガス導入量Gは45L/min、スラリー導入量Sは7×10⁻³mL/minとした(気液比G/S=6429)。また、乾燥入り口温度は150とした。スプレードライヤーにより噴霧乾燥して得られた粒子状粉末、約15gをアルミナ製のつばに仕込み、空気雰囲気下、1000で6時間焼成(昇降温速度3.33/min)した後、分級(45μm)を行い、体積抵抗率が6.7×10³・cm、含有炭素濃度は0.042重量%、組成がLi(Li_{0.030}Ni_{0.485}Mn_{0.293}Co_{0.192})O₂のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物(x=0.302、y=0.198、z=0.061)を得た。また、(Ni、Mn、Co)トータルのモル比を1とした時、Wの含有モル比率は0.96モル%であった。この平均一次粒径は0.4μmで、メジアン径は6.0μm、90%積算径(D₉₀)は9.4μm、嵩密度は1.5g/cm³、BET比表面積は1.7m²/gであった。さらに、粒子全体のW(タングステン)の原子比(W/(Ni+Mn+Co))に対して、一次粒子表面のWの原子比は17.0倍となっていた。また、粒子最表面における(Ni、Mn、Co)の合計に対するWの原子比R₀と、粒子表面から深さ10nmにおける(Ni、Mn、Co)の合計に対するWの合計の原子比R₁₀との割合R₀/R₁₀は4.5であった。

【0236】

<実施例2>

Li₂CO₃、Ni(OH)₂、Mn₃O₄、CoOOH、WO₃を、Li:Ni:Mn:Co:W=1.05:0.50:0.30:0.20:0.010のモル比となるよ

10

20

30

40

50

うに秤量し、混合した後、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機（DM45型）を用いて、スラリー中の固形分をメジアン径 $0.32\ \mu\text{m}$ に粉碎した。

次に、このスラリー（固形分含有量18重量%、粘度1330cp）を、四流体ノズル型スプレードライヤー（藤崎電機（株）製：MDP-050型）を用いて噴霧乾燥した。この時の乾燥ガスとして空気を用い、乾燥ガス導入量Gは $1600\ \text{L}/\text{min}$ 、スラリー導入量Sは $780\ \text{mL}/\text{min}$ とした（気液比 $G/S = 2051$ ）。また、乾燥入り口温度は 200 とした。スプレードライヤーにより噴霧乾燥して得られた粒子状粉末、約 $500\ \text{g}$ をアルミナ製角鉢に仕込み、空気雰囲気下、 1000 で 4.75 時間焼成（昇温速度 $1.85\ / \text{min}$ 、降温速度：約 $3.33\ / \text{min}$ ）した後、分級（ $45\ \mu\text{m}$ ）を行い、体積抵抗率が $8.8 \times 10^3\ \cdot \text{cm}$ 、含有炭素濃度は 0.054 重量%、組成が $\text{Li}(\text{Li}_{0.022}\text{Ni}_{0.493}\text{Mn}_{0.292}\text{Co}_{0.193})\text{O}_2$ のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（ $x = 0.299$ 、 $y = 0.197$ 、 $z = 0.045$ ）を得た。また、（Ni, Mn, Co）トータルのモル比を1とした時、Wの含有モル比率は 0.96 モル%であった。この平均一次粒径は $0.3\ \mu\text{m}$ で、メジアン径は $7.1\ \mu\text{m}$ 、 90% 積算径（ D_{90} ）は $11.4\ \mu\text{m}$ 、嵩密度は $1.6\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、BET比表面積は $1.7\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。さらに、粒子全体のW（タングステン）の原子比（ $W/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ ）に対して、一次粒子表面のWの原子比は 16.3 倍となっていた。また、粒子最表面における（Ni, Mn, Co）の合計に対するWの原子比 R_0 と、粒子表面から深さ $10\ \text{nm}$ における（Ni, Mn, Co）の合計に対するWの合計の原子比 R_{10} との割合 R_0/R_{10} は 4.4 であった。

【0237】

<実施例3>

Li_2CO_3 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 Mn_3O_4 、 CoOOH 、 H_3BO_3 、 WO_3 を、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{B}:\text{W} = 1.05:0.50:0.30:0.20:0.0025:0.010$ のモル比となるように秤量し、混合した後、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機を用いて、スラリー中の固形分をメジアン径 $0.28\ \mu\text{m}$ に粉碎した。

次に、このスラリー（固形分含有量15重量%、粘度1160cp）を、二流体ノズル型スプレードライヤー（大川原化工機（株）製：LT-8型）を用いて噴霧乾燥した。この時の乾燥ガスとして空気を用い、乾燥ガス導入量Gは $45\ \text{L}/\text{min}$ 、スラリー導入量Sは $6 \times 10^{-3}\ \text{mL}/\text{min}$ とした（気液比 $G/S = 7500$ ）。また、乾燥入り口温度は 150 とした。スプレードライヤーにより噴霧乾燥して得られた粒子状粉末、約 $15\ \text{g}$ をアルミナ製るつぼに仕込み、空気雰囲気下、 975 で 6 時間焼成（昇降温速度 $3.33\ / \text{min}$ ）した後、解砕して、体積抵抗率が $4.9 \times 10^4\ \cdot \text{cm}$ 、含有炭素濃度は 0.055 重量%、組成が $\text{Li}(\text{Li}_{0.024}\text{Ni}_{0.489}\text{Mn}_{0.293}\text{Co}_{0.194})\text{O}_2$ のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（ $x = 0.301$ 、 $y = 0.199$ 、 $z = 0.049$ ）を得た。また、（Ni, Mn, Co）トータルのモル比を1とした時、B及びWの含有モル比率はそれぞれ 0.96 モル%、 0.24 モル%であった。この平均一次粒径は $0.4\ \mu\text{m}$ で、メジアン径 $4.6\ \mu\text{m}$ 、 90% 積算径（ D_{90} ）は $6.9\ \mu\text{m}$ 、嵩密度は $1.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、BET比表面積は $1.7\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。さらに、粒子全体のB（ホウ素）の原子比（ $B/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ ）に対して、一次粒子表面のBの原子比は 32.0 倍、粒子全体のW（タングステン）の原子比（ $W/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ ）に対して、一次粒子表面のWの原子比は 13.5 倍となっていた。また、粒子最表面における（Ni, Mn, Co）の合計に対するBまたはWの原子比 R_0 と、粒子表面から深さ $10\ \text{nm}$ における（Ni, Mn, Co）の合計に対するBまたはWの合計の原子比 R_{10} との割合 R_0/R_{10} は、Bが 3.3 、Wが 4.0 であった。

【0238】

<実施例4>

Li_2CO_3 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 Mn_3O_4 、 CoOOH 、 WO_3 を、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{M}$

10

20

30

40

50

$n : Co : W = 1.05 : 0.40 : 0.40 : 0.20 : 0.010$ のモル比となるように秤量し、混合した後、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機を用いて、スラリー中の固形分をメジアン径 $0.25 \mu\text{m}$ に粉碎した。

次に、このスラリー（固形分含有量 15 重量%、粘度 980 cP ）を、二流体ノズル型スプレードライヤー（大川原化工機（株）製：LT-8 型）を用いて噴霧乾燥した。この時の乾燥ガスとして空気を用い、乾燥ガス導入量 G は 45 L/min 、スラリー導入量 S は $6 \times 10^{-3} \text{ mL/min}$ とした（気液比 $G/S = 7500$ ）。また、乾燥入り口温度は 150 とした。スプレードライヤーにより噴霧乾燥して得られた粒子状粉末、約 15 g をアルミナ製のつばに仕込み、空気雰囲気下、 1000 で 6 時間焼成（昇降温速度 $3.33 / \text{min}$ ）した後、分級（ $45 \mu\text{m}$ ）を行い、体積抵抗率が $4.8 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ 、含有炭素濃度は 0.025 重量%、組成が $\text{Li} (\text{Li}_{0.035} \text{Ni}_{0.386} \text{Mn}_{0.389} \text{Co}_{0.190}) \text{O}_2$ のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（ $x = 0.404$ 、 $y = 0.197$ 、 $z = 0.073$ ）を得た。また、 $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})$ トータルのモル比を 1 とした時、 W の含有モル比率は 0.95 モル%であった。この平均一次粒径は $0.3 \mu\text{m}$ で、メジアン径は $2.5 \mu\text{m}$ 、 90% 積算径（ D_{90} ）は $4.6 \mu\text{m}$ 、嵩密度は 1.1 g/cm^3 、BET 比表面積は $2.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。さらに、粒子全体の W （タンゲステン）の原子比（ $W / (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ ）に対して、一次粒子表面の W の原子比は 10.1 倍となっていた。また、粒子最表面における $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})$ の合計に対する W の原子比 R_0 と、粒子表面から深さ 10 nm における $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})$ の合計に対する W の合計の原子比 R_{10} との割合 R_0 / R_{10} は 4.0 であった。

【0239】

<実施例 5>

Li_2CO_3 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 Mn_3O_4 、 CoOOH 、 WO_3 を、 $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co} : \text{W} = 1.05 : 0.60 : 0.20 : 0.20 : 0.010$ のモル比となるように秤量し、混合した後、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機を用いて、スラリー中の固形分をメジアン径 $0.30 \mu\text{m}$ に粉碎した。

次に、このスラリー（固形分含有量 15 重量%、粘度 1480 cP ）を、二流体ノズル型スプレードライヤー（大川原化工機（株）製：LT-8 型）を用いて噴霧乾燥した。この時の乾燥ガスとして空気を用い、乾燥ガス導入量 G は 45 L/min 、スラリー導入量 S は $6.7 \times 10^{-3} \text{ mL/min}$ とした（気液比 $G/S = 6716$ ）。また、乾燥入り口温度は 150 とした。スプレードライヤーにより噴霧乾燥して得られた粒子状粉末、約 15 g をアルミナ製のつばに仕込み、空気雰囲気下、 850 で 6 時間焼成（昇降温速度 $3.33 / \text{min}$ ）した後、分級（ $45 \mu\text{m}$ ）を行い、体積抵抗率が $5.3 \times 10^2 \cdot \text{cm}$ 、含有炭素濃度は 0.119 重量%、組成が $\text{Li} (\text{Li}_{0.028} \text{Ni}_{0.587} \text{Mn}_{0.193} \text{Co}_{0.192}) \text{O}_2$ のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（ $x = 0.199$ 、 $y = 0.197$ 、 $z = 0.058$ ）を得た。また、 $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})$ トータルのモル比を 1 とした時、 W の含有モル比率は 0.95 モル%であった。この平均一次粒径は $0.2 \mu\text{m}$ で、メジアン径は $5.0 \mu\text{m}$ 、 90% 積算径（ D_{90} ）は $7.5 \mu\text{m}$ 、嵩密度は 1.9 g/cm^3 、BET 比表面積は $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。さらに、粒子全体の W （タンゲステン）の原子比（ $W / (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ ）に対して、一次粒子表面の W の原子比は 8.6 倍となっていた。また、粒子最表面における $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})$ の合計に対する W の原子比 R_0 と、粒子表面から深さ 10 nm における $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})$ の合計に対する W の合計の原子比 R_{10} との割合 R_0 / R_{10} は 3.4 であった。

【0240】

<実施例 6>

Li_2CO_3 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 Mn_3O_4 、 CoOOH 、 Ta_2O_5 を、 $\text{Li} : \text{Ni}$

: Mn : Co : Ta = 1.05 : 0.50 : 0.30 : 0.20 : 0.010 のモル比となるように秤量し、混合した後、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機を用いて、スラリー中の固形分をメジアン径 $0.29 \mu\text{m}$ に粉碎した。

次に、このスラリー（固形分含有量 15 重量%、粘度 1670 c p）を、二流体ノズル型スプレードライヤー（大川原化工機（株）製：LT-8 型）を用いて噴霧乾燥した。この時の乾燥ガスとして空気を用い、乾燥ガス導入量 G は 45 L/min 、スラリー導入量 S は $7 \times 10^{-3} \text{ mL/min}$ とした（気液比 $G/S = 6429$ ）。また、乾燥入り口温度は 150 とした。スプレードライヤーにより噴霧乾燥して得られた粒子状粉末、約 15 g をアルミナ製のつばに仕込み、空気雰囲気下、 900 で 6 時間焼成（昇降温速度 $3.33 / \text{min}$ ）した後、分級（ $45 \mu\text{m}$ ）を行い、体積抵抗率が $2.5 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 、含有炭素濃度は 0.054 重量%、組成が $\text{Li}(\text{Li}_{0.044} \text{Ni}_{0.472} \text{Mn}_{0.295} \text{Co}_{0.189}) \text{O}_2$ のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（ $x = 0.308$ 、 $y = 0.198$ 、 $z = 0.091$ ）を得た。また、（Ni, Mn, Co）トータルのモル比を 1 とした時、Ta の含有モル比率は 0.92 モル%であった。この平均一次粒径は $0.3 \mu\text{m}$ で、メジアン径は $3.7 \mu\text{m}$ 、 90% 積算径（ D_{90} ）は $6.1 \mu\text{m}$ 、嵩密度は 1.3 g/cm^3 、BET 比表面積は $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。さらに、粒子全体の Ta（タンタル）の原子比（ $\text{Ta}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ ）に対して、一次粒子表面の Ta の原子比は 7.6 倍となっていた。また、粒子最表面における（Ni, Mn, Co）の合計に対する Ta の原子比 R_0 と、粒子表面から深さ 10 nm における（Ni, Mn, Co）の合計に対する Ta の合計の原子比 R_{10} との割合 R_0/R_{10} は 4.3 であった。

比表面積は $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0241】

<実施例 7>

焼成温度を 950 とした以外は実施例 6 と同様に作製し、体積抵抗率が $6.1 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 、含有炭素濃度は 0.033 重量%、組成が $\text{Li}(\text{Li}_{0.046} \text{Ni}_{0.473} \text{Mn}_{0.293} \text{Co}_{0.188}) \text{O}_2$ のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（ $x = 0.307$ 、 $y = 0.197$ 、 $z = 0.097$ ）を得た。また、（Ni, Mn, Co）トータルのモル比を 1 とした時、Ta の含有モル比率は 0.98 モル%であった。この平均一次粒径は $0.6 \mu\text{m}$ で、メジアン径は $5.0 \mu\text{m}$ 、 90% 積算径（ D_{90} ）は $7.3 \mu\text{m}$ 、嵩密度は 1.4 g/cm^3 、BET 比表面積は $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。さらに、粒子全体の Ta（タンタル）の原子比（ $\text{Ta}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ ）に対して、一次粒子表面の Ta の原子比は 8.7 倍となっていた。また、粒子最表面における（Ni, Mn, Co）の合計に対する Ta の原子比 R_0 と、粒子表面から深さ 10 nm における（Ni, Mn, Co）の合計に対する Ta の合計の原子比 R_{10} との割合 R_0/R_{10} は 5.1 であった。

【0242】

<比較例 1>

Li_2CO_3 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 Mn_3O_4 、 CoOOH 、 WO_3 を、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}:\text{W} = 1.12:0.45:0.45:0.10:0.010$ のモル比となるように秤量し、混合した後、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機（DM45 型）を用いて、スラリー中の固形分をメジアン径 $0.23 \mu\text{m}$ に粉碎した。

次に、このスラリー（固形分含有量 16.5 重量%、粘度 1650 c p）を、四流体ノズル型スプレードライヤー（藤崎電機（株）製：MDP-050 型）を用いて噴霧乾燥した。この時の乾燥ガスとして空気を用い、乾燥ガス導入量 G は 1600 L/min 、スラリー導入量 S は 780 mL/min とした（気液比 $G/S = 2051$ ）。また、乾燥入り口温度は 200 とした。スプレードライヤーにより噴霧乾燥して得られた粒子状粉末、約 370 g をアルミナ製角鉢に仕込み、空気雰囲気下、 1000 で 2 時間焼成（昇温速

10

20

30

40

50

度 1.7 /min 、降温速度：約 3.3 /min ）した後、目通し $45 \mu\text{m}$ のパウシフター（ツカサ工業（株）製）を用いて分級し、体積抵抗率が $6.3 \times 10^4 \cdot \text{cm}$ 、含有炭素濃度は 0.031 重量%、組成が $\text{Li}(\text{Li}_{0.053}\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.427}\text{Co}_{0.095})\text{O}_2$ のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（ $x = 0.451$ 、 $y = 0.100$ 、 $z = 0.111$ ）を得た。また、 $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})$ トータルのモル比を 1 とした時、W の含有モル比率は 1.01 モル% であった。この平均一次粒径は $0.2 \mu\text{m}$ で、メジアン径は $2.7 \mu\text{m}$ 、 90% 積算径 (D_{90}) は $4.9 \mu\text{m}$ 、嵩密度は 1.0 g/cm^3 、BET 比表面積は $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。さらに、粒子全体の W（タングステン）の原子比 ($W/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$) に対して、一次粒子表面の W の原子比は 7.8 倍となっていた。また、粒子最表面における $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})$ の合計に対する W の原子比 R_0 と、粒子表面から深さ 10 nm における $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})$ の合計に対する W の合計の原子比 R_{10} との割合 R_0/R_{10} は 4.5 であった。

10

【0243】

< 比較例 2 >

Li_2CO_3 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 Mn_3O_4 、 CoOOH を、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co} = 1.05:0.50:0.30:0.20$ のモル比となるように秤量し、混合した後、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機を用いて、スラリー中の固形分をメジアン径 $0.26 \mu\text{m}$ に粉碎した。

次に、このスラリー（固形分含有量 15 重量%、粘度 1690 cp ）を、二流体ノズル型スプレードライヤー（大川原化工機（株）製：LT-8 型）を用いて噴霧乾燥した。この時の乾燥ガスとして空気を用い、乾燥ガス導入量 G は 45 L/min 、スラリー導入量 S は $7.0 \times 10^{-3} \text{ mL/min}$ とした（気液比 $G/S = 6429$ ）。また、乾燥入り口温度は 150 とした。スプレードライヤーにより噴霧乾燥して得られた粒子状粉末、約 15 g をアルミナ製のつばに仕込み、空気雰囲気下、 1000 で 6 時間焼成（昇降温速度 3.33 /min ）した後、分級（ $45 \mu\text{m}$ ）を行い、体積抵抗率が $1.0 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 、含有炭素濃度は 0.024 重量%、組成が $\text{Li}(\text{Li}_{0.033}\text{Ni}_{0.483}\text{Mn}_{0.293}\text{Co}_{0.191})\text{O}_2$ のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（ $x = 0.303$ 、 $y = 0.198$ 、 $z = 0.068$ ）を得た。この平均一次粒径は $5.1 \mu\text{m}$ で、メジアン径は $8.9 \mu\text{m}$ 、 90% 積算径 (D_{90}) は $13.5 \mu\text{m}$ 、嵩密度は 2.7 g/cm^3 、BET 比表面積は $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

20

30

【0244】

< 比較例 3 >

焼成温度を 850 とした以外は実施例 1 と同様に作製し、体積抵抗率が $1.3 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 、含有炭素濃度は 0.088 重量%、組成が $\text{Li}(\text{Li}_{0.043}\text{Ni}_{0.472}\text{Mn}_{0.294}\text{Co}_{0.191})\text{O}_2$ のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（ $x = 0.307$ 、 $y = 0.199$ 、 $z = 0.091$ ）を得た。また、 $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})$ トータルのモル比を 1 とした時、W の含有モル比率は 0.94 モル% であった。この平均一次粒径は $0.2 \mu\text{m}$ で、メジアン径は $3.9 \mu\text{m}$ 、 90% 積算径 (D_{90}) は $6.4 \mu\text{m}$ 、嵩密度は 1.4 g/cm^3 、BET 比表面積は $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。さらに、粒子全体の W（タングステン）の原子比 ($W/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$) に対して、一次粒子表面の W の原子比は 6.1 倍となっていた。また、粒子最表面における $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})$ の合計に対する W の原子比 R_0 と、粒子表面から深さ 10 nm における $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})$ の合計に対する W の合計の原子比 R_{10} との割合 R_0/R_{10} は 3.2 であった。

40

【0245】

< 比較例 4 >

Li_2CO_3 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 Mn_3O_4 、 CoOOH を、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co} = 1.05:0.40:0.40:0.20$ のモル比となるように秤量し、混合した後、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機を用いて、スラリー中の固形分をメジアン径 $0.27 \mu\text{m}$ に粉碎した。

50

次に、このスラリー（固形分含有量15重量%、粘度1260cp）を、二流体ノズル型スプレードライヤー（大川原化工機（株）製：LT-8型）を用いて噴霧乾燥した。この時の乾燥ガスとして空気を用い、乾燥ガス導入量Gは45L/min、スラリー導入量Sは 6.7×10^{-3} mL/minとした（気液比G/S=6716）。また、乾燥入り口温度は150とした。スプレードライヤーにより噴霧乾燥して得られた粒子状粉末、約15gをアルミナ製るつぼに仕込み、空気雰囲気下、1000で6時間焼成（昇降温速度3.33/min.）した後、分級（45 μ m）を行い、体積抵抗率が 5.1×10^4 ・cm、含有炭素濃度は0.027重量%、組成がLi(Li_{0.037}Ni_{0.384}Mn_{0.389}Co_{0.190})O₂のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（x=0.404、y=0.197、z=0.076）を得た。この平均一次粒径は0.6 μ mで、メジアン径は4.2 μ m、90%積算径（D₉₀）は6.5 μ m、嵩密度は1.3g/cm³、BET比表面積は2.7m²/gであった。

10

【0246】

<比較例5>

Li₂CO₃、Ni(OH)₂、Mn₃O₄、CoOOHを、Li:Ni:Mn:Co=1.05:0.60:0.20:0.20のモル比となるように秤量し、混合した後、これに純水を加えてスラリーを調製した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機を用いて、スラリー中の固形分をメジアン径0.29 μ mに粉碎した。

次に、このスラリー（固形分含有量14重量%、粘度1610cp）を、二流体ノズル型スプレードライヤー（大川原化工機（株）製：LT-8型）を用いて噴霧乾燥した。この時の乾燥ガスとして空気を用い、乾燥ガス導入量Gは45L/min、スラリー導入量Sは 6.7×10^{-3} mL/minとした（気液比G/S=6716）。また、乾燥入り口温度は150とした。スプレードライヤーにより噴霧乾燥して得られた粒子状粉末、約15gをアルミナ製るつぼに仕込み、空気雰囲気下、900で6時間焼成（昇降温速度3.33/min.）した後、分級（45 μ m）を行い、体積抵抗率が 2.7×10^3 ・cm、含有炭素濃度は0.270重量%、組成がLi(Li_{0.038}Ni_{0.577}Mn_{0.194}Co_{0.191})O₂のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（x=0.202、y=0.198、z=0.078）を得た。この平均一次粒径は1.5 μ mで、メジアン径は4.0 μ m、90%積算径（D₉₀）は12.9 μ m、嵩密度は2.6g/cm³、BET比表面積は1.4m²/gであった。

20

30

【0247】

上記実施例1~7及び比較例1~5で製造したリチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体の組成及び物性値を、表1~7に示す。また、焼成前駆体である噴霧乾燥体の粉体性状を表8に示す。

【0248】

また、実施例1~7及び比較例1,3で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物における添加元素の表面からの深さ方向の濃度分布曲線（XPS分析）を、図1~9にそれぞれ示し、実施例1~7及び比較例1~5で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体のSERPパターンを、図10~21にそれぞれ示し、細孔分布曲線を、図22~33にそれぞれ示し、SEM画像（写真）（倍率 $\times 10,000$ ）を図34~45にそれぞれ示し、粉末X線回折パターンを図46~57にそれぞれ示す。

40

【0249】

【表 1】

表1

正極材料	組成			含有炭素濃度C (重量%)	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	
	x	y	z			
実施例	1	0.302	0.198	0.061	0.042	6.7×10^3
	2	0.299	0.197	0.045	0.054	8.8×10^3
	3	0.301	0.199	0.049	0.055	4.9×10^4
	4	0.404	0.197	0.073	0.025	4.8×10^5
	5	0.199	0.197	0.058	0.119	5.3×10^2
	6	0.308	0.198	0.091	0.054	2.5×10^3
	7	0.307	0.197	0.097	0.033	6.1×10^3
比較例	1	0.451	0.100	0.111	0.031	6.3×10^4
	2	0.303	0.198	0.068	0.024	1.0×10^3
	3	0.307	0.199	0.091	0.088	1.3×10^3
	4	0.404	0.197	0.076	0.027	5.1×10^4
	5	0.202	0.198	0.078	0.270	2.7×10^3

10

20

【 0 2 5 0 】

【表 2】

正極材料	添加元素	添加元素モル分率 (mol%)		*1	R ₀ /R ₁₀	異元素	異元素モル分率 (mol%)		*1	R ₀ /R ₁₀
		仕込み値	分析値				仕込み値	分析値		
実施例	1	W	1.0	0.96	17.0	4.5	B	-	0.02	-
	2	W	1.0	0.96	16.3	4.4	B	-	<0.01	-
	3	W	1.0	0.96	13.5	4.0	B	0.25	0.24	3.3
	4	W	1.0	0.95	10.1	4.0	B	-	<0.01	-
	5	W	1.0	0.95	8.6	3.4	B	-	0.01	-
比較例	6	Ta	1.0	0.92	7.6	4.3	B	-	<0.1	-
	7	Ta	1.0	0.98	8.7	5.1	B	-	<0.1	-
	1	W	1.0	1.01	7.8	4.5	B	-	-	-
	2	W	-	<0.01	-	-	B	-	<0.01	-
	3	W	1.0	0.94	6.1	3.2	B	-	<0.01	-
4	W	-	<0.01	-	-	B	-	<0.01	-	
5	W	-	<0.01	-	-	B	-	<0.01	-	

*1) 一次粒子全体のリチウム、添加金属元素以外の金属元素の合計に対する添加金属元素の合計の原子比に対する、粒子の表面部分の該原子比の比率

【表3】

表3

正極材料	3aサイトのLi以外の金属元素混入率 (%)	格子定数(Å)		酸素原子座標z	do-o, inter (Å)	ODP	
		a	c				
実施例	1	2.9	2.872	14.247	0.2584	2.703	1.063
	2	3.5	2.873	14.249	0.2578	2.719	1.057
	3	3.6	2.873	14.250	0.2583	2.707	1.061
	4	4.9	2.876	14.271	0.2583	2.709	1.061
	5	3.9	2.870	14.211	0.2587	2.692	1.066
	6	4.1	2.873	14.248	0.2588	2.695	1.066
	7	2.7	2.872	14.251	0.2587	2.698	1.064
比較例	1	6.6	2.883	14.290	0.2578	2.726	1.058
	2	2.2	2.870	14.240	0.2581	2.709	1.060
	3	5.9	2.874	14.236	0.2584	2.703	1.063
	4	3.4	2.873	14.263	0.2584	2.705	1.062
	5	0.8	2.869	14.219	0.2598	2.668	1.075

10

20

30

【 0 2 5 2 】

【表4】

表4 赤外線吸収スペクトル測定値

	ピーク1	ピーク2	ピーク間距離 (cm^{-1})
	位置 (cm^{-1})	位置 (cm^{-1})	
実施例1	585.4	528.3	57.1
実施例2	584.3	525.0	59.3
実施例3	584.3	525.6	58.7
実施例4	602.7	531.0	71.7
実施例5	574.3	526.6	47.7
実施例6	585.9	529.1	56.8
実施例7	586.2	526.3	59.9
比較例1	600.3	534.5	65.8
比較例2	584.3	526.3	58.0
比較例3	584.3	525.6	58.7
比較例4	598.2	525.8	72.4
比較例5	566.4	535.5	30.9

10

20

【0253】

【表5】

表5 表面増強ラマン分光スペクトル測定値

	ピークA	ピークB
	位置 (cm^{-1})	位置 (cm^{-1})
実施例1	576	835
実施例2	577	833
実施例3	570	-
実施例4	561	-
実施例5	542	-
実施例6	577	-
実施例7	582	-
比較例1	572	-
比較例2	582	-
比較例3	548	-
比較例4	580	-
比較例5	570	-

30

40

【0254】

【表6】

正極材料	水銀圧入量 ²⁾ (ml/g)	細孔半径(nm)		部分細孔容量(ml/g)		平均一次粒子 径B(μm)	メジアン径 A(μm)	A/B	90%積算径 (D ₉₀)(μm)	嵩密度 (g/cm ³)	BET比表面 積(m ² /g)	
		ピークトップ1 ³⁾	ピークトップ2 ⁴⁾	ピークトップ1	ピークトップ2							
実施例	1	0.90	329	945	0.08	0.43	0.4	6.0	15.9	9.4	1.5	1.7
	2	0.78	208	1202	0.08	0.38	0.3	7.1	22.4	11.4	1.6	1.7
	3	0.68	202	942	0.05	0.32	0.4	4.6	13.0	6.9	1.8	1.7
	4	1.13	329	493	0.19	0.36	0.3	2.5	9.3	4.6	1.1	2.7
	5	0.70	136	943	0.04	0.33	0.2	5.0	27.3	7.5	1.9	1.6
	6	0.98	330	778	0.12	0.45	0.3	3.7	12.7	6.1	1.3	2.2
	7	0.85	401	1212	0.03	0.44	0.6	5.0	7.9	7.3	1.4	1.0
比較例	1	1.23	-	403	-	0.55	0.2	2.7	13.5	4.9	1.0	2.8
	2	0.39	-	1822	-	0.24	5.1	8.9	1.7	13.5	2.7	0.7
	3	1.12	259	621	0.22	0.41	0.2	3.9	23.1	6.4	1.4	4.0
	4	0.98	-	943	-	0.57	0.6	4.2	7.3	6.5	1.3	1.6
	5	0.38	399	1440	0.18	0.02	1.5	4.0	2.8	12.9	2.6	1.4

2)水銀圧入法における測定において、圧力3.86kPaから4.13MPaまでの昇圧時における水銀圧入量

3)細孔分布曲線において、80nm以上400nm未満(細孔半径)に現れたサブピークに関する

4)細孔分布曲線において、400nm以上(細孔半径)に現れたメインピークに関する

【表7】

表7

正極材料	FWHM (110)	積分強度			積分強度比			
		I_{018} (I_{018}^*)	I_{110} (I_{110}^*)	I_{113} (I_{113}^*)	I_{018}^*/I_{018}	I_{110}^*/I_{110}	I_{113}^*/I_{113}	
実施例	1	0.164	2341 (異相検出せず)	2325 (異相検出せず)	1373 (異相検出せず)	0	0	0
	2	0.164	2493 (異相検出せず)	2356 (異相検出せず)	1321 (異相検出せず)	0	0	0
	3	0.169	2455 (異相検出せず)	2401 (異相検出せず)	1332 (異相検出せず)	0	0	0
	4	0.199	2057 (72)	1946 (138)	992 (195)	0.035	0.071	0.197
	5	0.277	3035 (異相検出せず)	2836 (異相検出せず)	1519 (異相検出せず)	0	0	0
	6	0.230	2262 (異相検出せず)	2265 (異相検出せず)	1280 (異相検出せず)	0	0	0
	7	0.122	2377 (異相検出せず)	2277 (異相検出せず)	1368 (異相検出せず)	0	0	0
比較例	1	0.213	1899 (505)	1871 (339)	967 (191)	0.266	0.181	0.198
	2	0.086	2298 (異相検出せず)	2159 (異相検出せず)	1330 (異相検出せず)	0	0	0
	3	0.431	2362 (異相検出せず)	2661 (79)	1226 (69)	0	0.030	0.056
	4	0.131	2083 (異相検出せず)	2087 (異相検出せず)	1151 (異相検出せず)	0	0	0
	5	0.121	2190 (異相検出せず)	2026 (異相検出せず)	1290 (異相検出せず)	0	0	0

【 0 2 5 6 】

10

20

30

【表 8】

表8 噴霧乾燥体の粉体性状

正極材料	メジアン径 (μm)				嵩密度 (g/cm^3)	BET比表面積 (m^2/g)	
	US0分	US1分	US3分	US5分			
実施例	1	5.6	4.1	0.8	0.5	0.9	67.8
	2	8.0	7.0	5.5	3.5	1.0	73.1
	3	5.4	4.0	0.7	0.4	0.9	70.0
	4	5.6	3.7	0.6	0.5	1.0	60.7
	5	6.4	5.3	3.2	0.7	1.0	74.3
	6	6.0	4.8	3.0	1.1	0.9	69.4
	7	6.0	4.8	3.0	1.1	0.9	69.4
比較例	1	6.9	6.1	4.6	3.2	1.0	53.2
	2	6.4	5.1	3.1	1.0	0.9	69.4
	3	5.6	4.1	0.8	0.5	0.9	67.8
	4	6.2	5.0	2.7	0.9	0.9	62.8
	5	6.7	5.9	5.1	4.3	1.0	58.6

5)USは超音波分散“Ultra Sonic dispersion”を表す。

【0257】

<電池の作製及び評価>

実施例1～7及び比較例1～5で製造したリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体をそれぞれ正極材料（正極活物質）として用いて、前述の方法によりリチウム二次電池を作製して評価を行い、結果を表9に示した。

【0258】

なお、(1)レート試験における実施例の合格判定基準として、前記1サイクル目の初期放電容量が150mAh/g以上、3サイクル目の11mA/cm²でのハイレート放電容量が115mAh/g以上を設定した。また、(2)低温負荷特性試験及び高温サイクル試験実施例の合格判定基準として、サイクル前の低温抵抗値が350以下、サイクル後の低温抵抗値が550以下、60サイクル維持率が85%以上であることを設定した。

【0259】

10

20

30

【表 9】

表9 正極材料	初回放電容量 (mAh/g) /3.0-4.2V, 0.2mA/cm ²	3サイクル目放電容量 (mAh/g) /3.0-4.2V, 11mA/cm ²	低温抵抗値 (Ω)		サイクル容量維持率 (%)	判定結果
			サイクル前	サイクル後		
1	161	132	218	332	87	○
2	163	131	232	364	88	○
3	155	122	256	356	85	○
4	151	118	221	336	87	○
5	163	124	264	549	88	○
6	155	123	332	434	86	○
7	158	125	318	388	86	○
1	145	107	380	454	86	×
2	147	98	648	751	72	×
3	141	111	267	476	88	×
4	153	112	476	491	84	×
5	163	128	501	622	82	×

10

20

30

40

【0260】

表9より、本発明のリチウム二次電池正極材料用リチウムニッケルマンガンコバルト系複合酸化物粉体によれば、負荷特性に優れたリチウム二次電池を実現することができることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0261】

50

本発明のリチウム二次電池の用途は特に限定されず、公知の各種の用途に用いることが可能である。具体例としては、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ、自動車用動力源等を挙げることができる。

【図面の簡単な説明】

【0262】

【図1】実施例1において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の粒子表面から深さ方向へのW濃度分布を示すグラフである。 10

【図2】実施例2において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の粒子表面から深さ方向へのW濃度分布を示すグラフである。

【図3】実施例3において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の粒子表面から深さ方向へのB及びW濃度分布を示すグラフである。

【図4】実施例4において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の粒子表面から深さ方向へのW濃度分布を示すグラフである。

【図5】実施例5において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の粒子表面から深さ方向へのW濃度分布を示すグラフである。

【図6】実施例6において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の粒子表面から深さ方向へのT a濃度分布を示すグラフである。 20

【図7】実施例7において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の粒子表面から深さ方向へのT a濃度分布を示すグラフである。

【図8】比較例1において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の粒子表面から深さ方向へのW濃度分布を示すグラフである。

【図9】比較例3において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の粒子表面から深さ方向へのW濃度分布を示すグラフである。

【図10】実施例1において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のSER Sパターンを示すグラフである。

【図11】実施例2において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のSER Sパターンを示すグラフである。 30

【図12】実施例3において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のSER Sパターンを示すグラフである。

【図13】実施例4において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のSER Sパターンを示すグラフである。

【図14】実施例5において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のSER Sパターンを示すグラフである。

【図15】実施例6において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のSER Sパターンを示すグラフである。

【図16】実施例7において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のSER Sパターンを示すグラフである。 40

【図17】比較例1において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のSER Sパターンを示すグラフである。

【図18】比較例2において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のSER Sパターンを示すグラフである。

【図19】比較例3において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のSER Sパターンを示すグラフである。

【図20】比較例4において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のSER Sパターンを示すグラフである。

【図21】比較例5において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 50

の S E R S パターンを示すグラフである。

【図 2 2】実施例 1 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体の細孔分布曲線を示すグラフである。

【図 2 3】実施例 2 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体の細孔分布曲線を示すグラフである。

【図 2 4】実施例 3 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体の細孔分布曲線を示すグラフである。

【図 2 5】実施例 4 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体の細孔分布曲線を示すグラフである。

【図 2 6】実施例 5 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体の細孔分布曲線を示すグラフである。

10

【図 2 7】実施例 6 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体の細孔分布曲線を示すグラフである。

【図 2 8】実施例 7 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体の細孔分布曲線を示すグラフである。

【図 2 9】比較例 1 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体の細孔分布曲線を示すグラフである。

【図 3 0】比較例 2 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体の細孔分布曲線を示すグラフである。

【図 3 1】比較例 3 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体の細孔分布曲線を示すグラフである。

20

【図 3 2】比較例 4 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体の細孔分布曲線を示すグラフである。

【図 3 3】比較例 5 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体の細孔分布曲線を示すグラフである。

【図 3 4】実施例 1 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の S E M 画像（写真）（加速電圧 3 k V、倍率 × 1 0 , 0 0 0 ）である。

【図 3 5】実施例 2 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の S E M 画像（写真）（加速電圧 3 k V、倍率 × 1 0 , 0 0 0 ）である。

【図 3 6】実施例 3 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の S E M 画像（写真）（加速電圧 1 5 k V、倍率 × 1 0 , 0 0 0 ）である。

30

【図 3 7】実施例 4 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の S E M 画像（写真）（加速電圧 3 k V、倍率 × 1 0 , 0 0 0 ）である。

【図 3 8】実施例 5 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の S E M 画像（写真）（加速電圧 3 k V、倍率 × 1 0 , 0 0 0 ）である。

【図 3 9】実施例 6 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の S E M 画像（写真）（加速電圧 3 k V、倍率 × 1 0 , 0 0 0 ）である。

【図 4 0】実施例 7 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の S E M 画像（写真）（加速電圧 3 k V、倍率 × 1 0 , 0 0 0 ）である。

【図 4 1】比較例 1 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の S E M 画像（写真）（加速電圧 1 5 k V、倍率 × 1 0 , 0 0 0 ）である。

40

【図 4 2】比較例 2 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の S E M 画像（写真）（加速電圧 3 k V、倍率 × 1 0 , 0 0 0 ）である。

【図 4 3】比較例 3 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の S E M 画像（写真）（加速電圧 3 k V、倍率 × 1 0 , 0 0 0 ）である。

【図 4 4】比較例 4 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の S E M 画像（写真）（加速電圧 3 k V、倍率 × 1 0 , 0 0 0 ）である。

【図 4 5】比較例 5 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の S E M 画像（写真）（加速電圧 1 5 k V、倍率 × 1 0 , 0 0 0 ）である。

【図 4 6】実施例 1 において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物

50

のXRDパターンを示すグラフである。

【図47】実施例2において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のXRDパターンを示すグラフである。

【図48】実施例3において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のXRDパターンを示すグラフである。

【図49】実施例4において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のXRDパターンを示すグラフである。

【図50】実施例5において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のXRDパターンを示すグラフである。

【図51】実施例6において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のXRDパターンを示すグラフである。

【図52】実施例7において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のXRDパターンを示すグラフである。

【図53】比較例1において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のXRDパターンを示すグラフである。

【図54】比較例2において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のXRDパターンを示すグラフである。

【図55】比較例3において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のXRDパターンを示すグラフである。

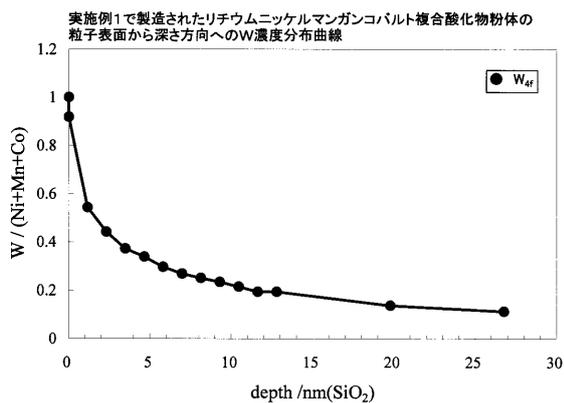
【図56】比較例4において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のXRDパターンを示すグラフである。

【図57】比較例5において、製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のXRDパターンを示すグラフである。

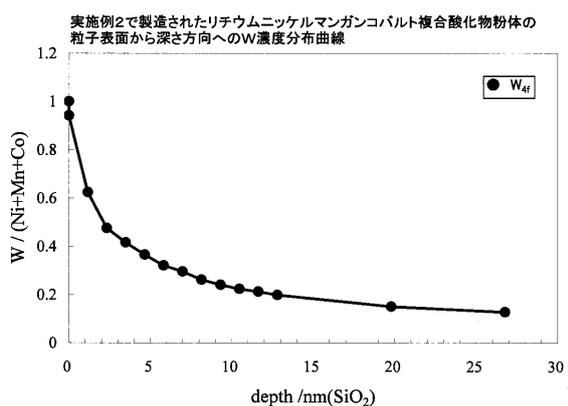
10

20

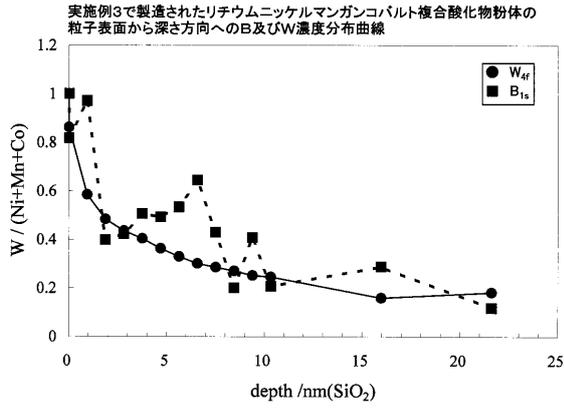
【図1】



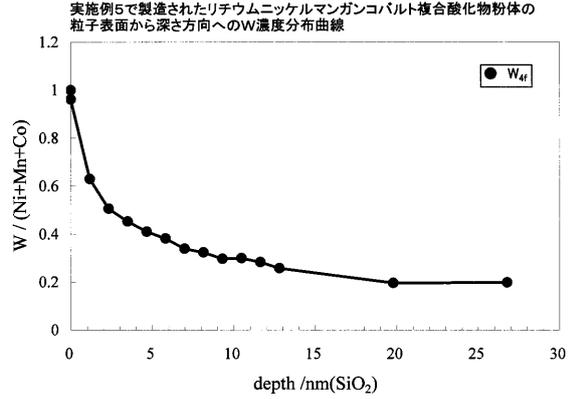
【図2】



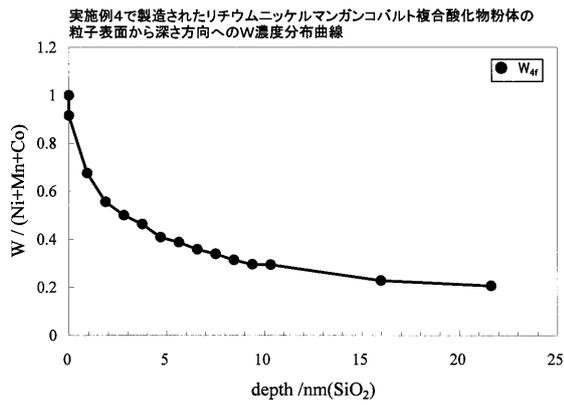
【 図 3 】



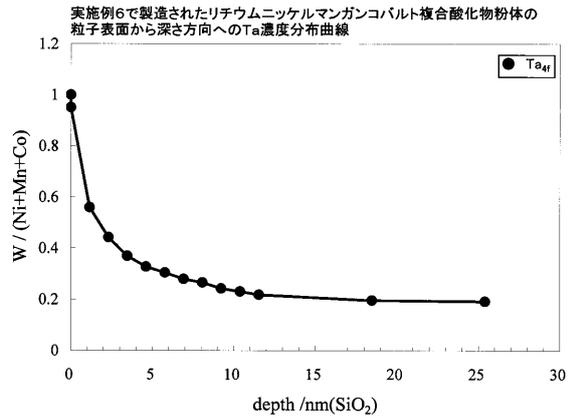
【 図 5 】



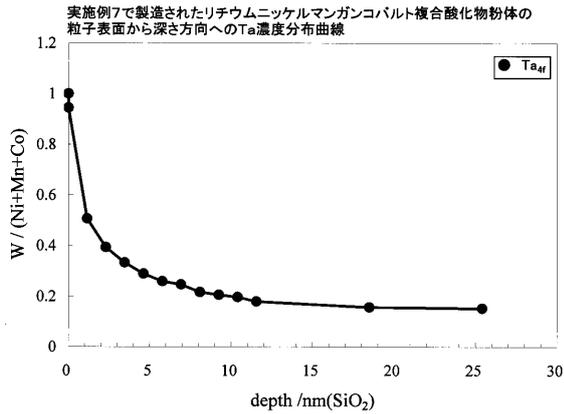
【 図 4 】



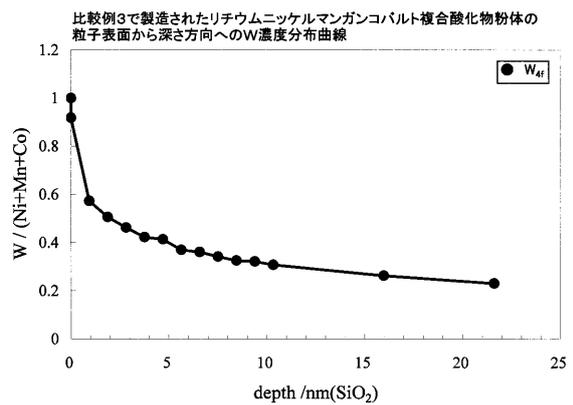
【 図 6 】



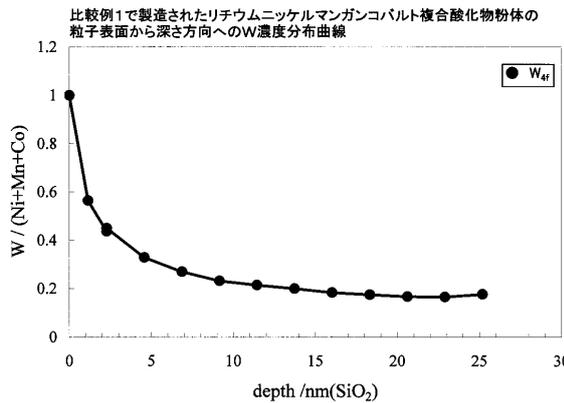
【 図 7 】



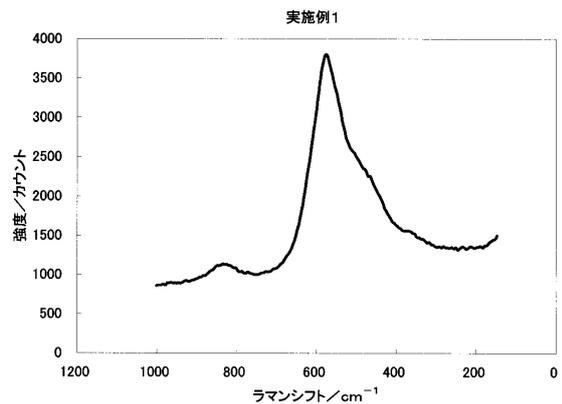
【 図 9 】



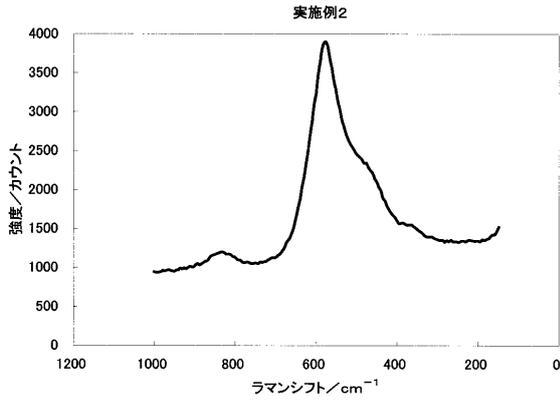
【 図 8 】



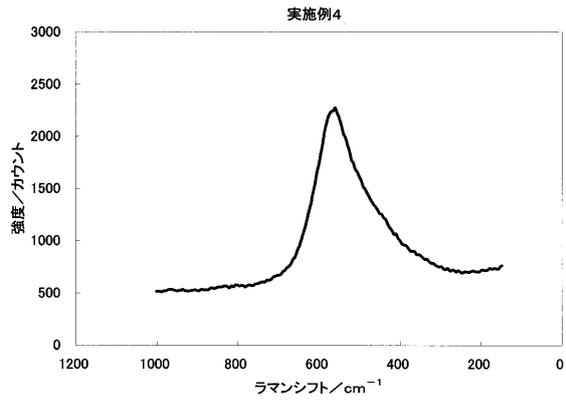
【 図 10 】



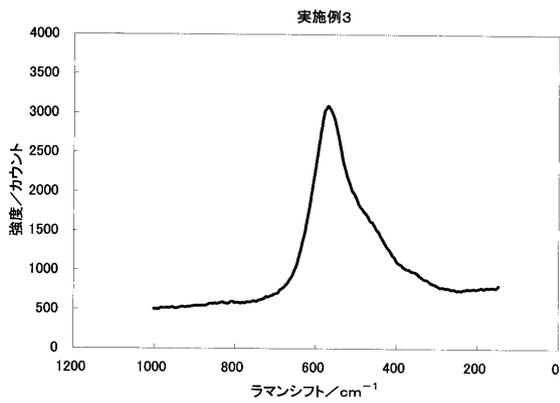
【 図 1 1 】



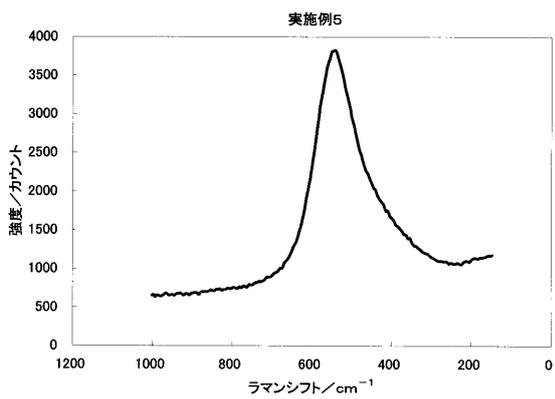
【 図 1 3 】



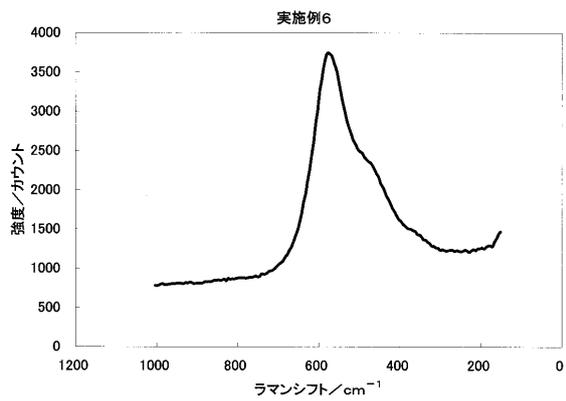
【 図 1 2 】



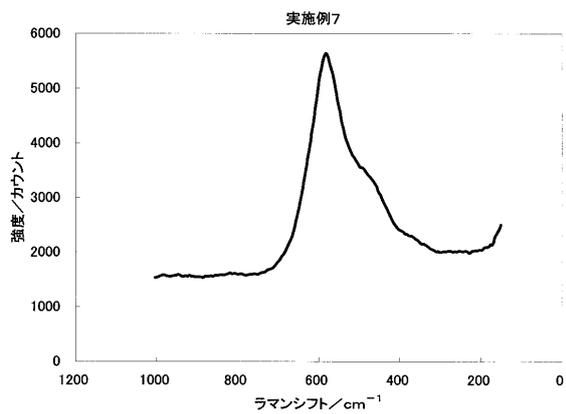
【 図 1 4 】



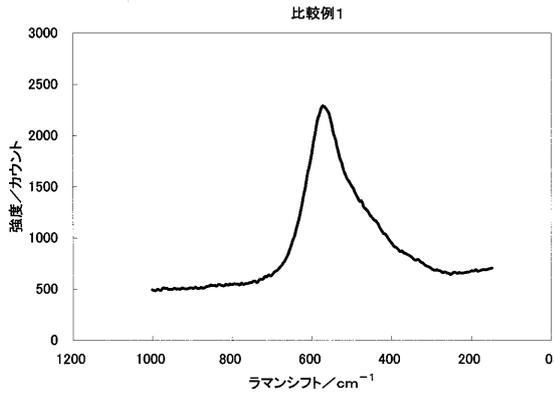
【 図 1 5 】



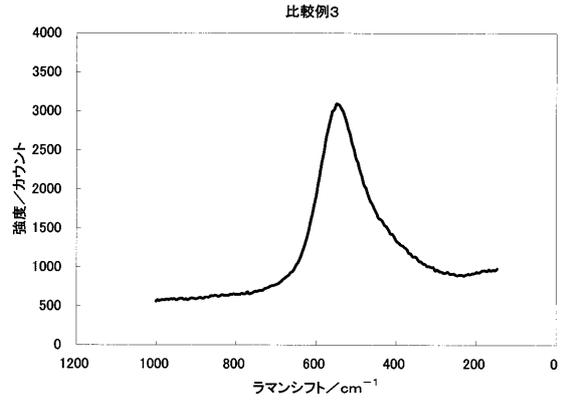
【 図 1 6 】



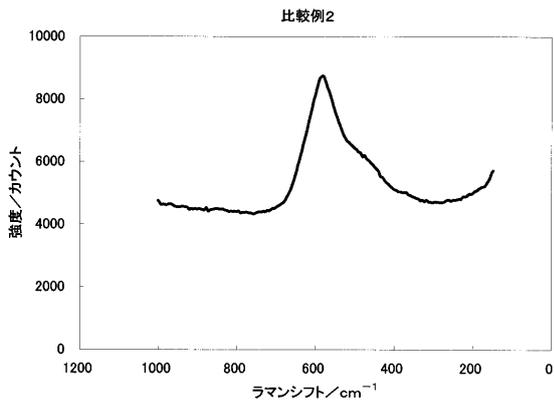
【 図 17 】



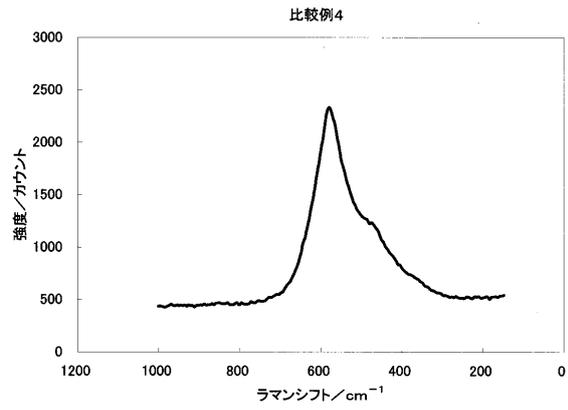
【 図 19 】



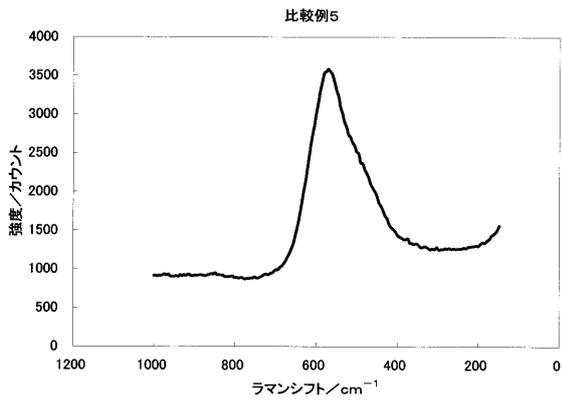
【 図 18 】



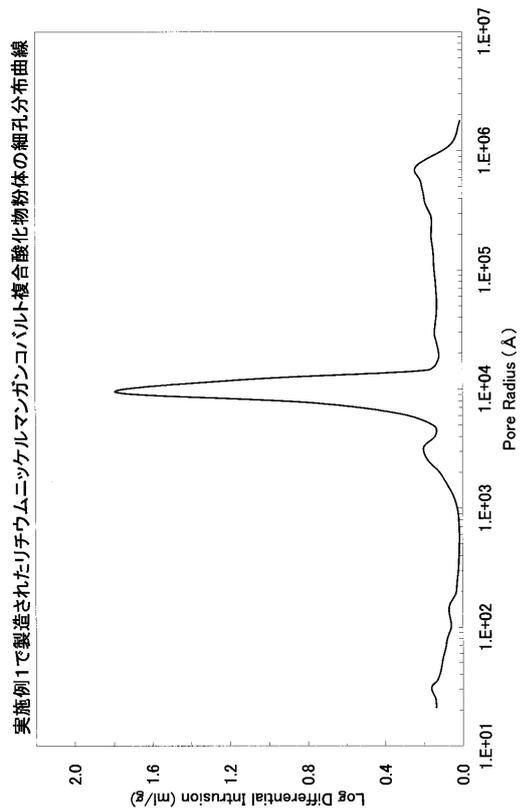
【 図 20 】



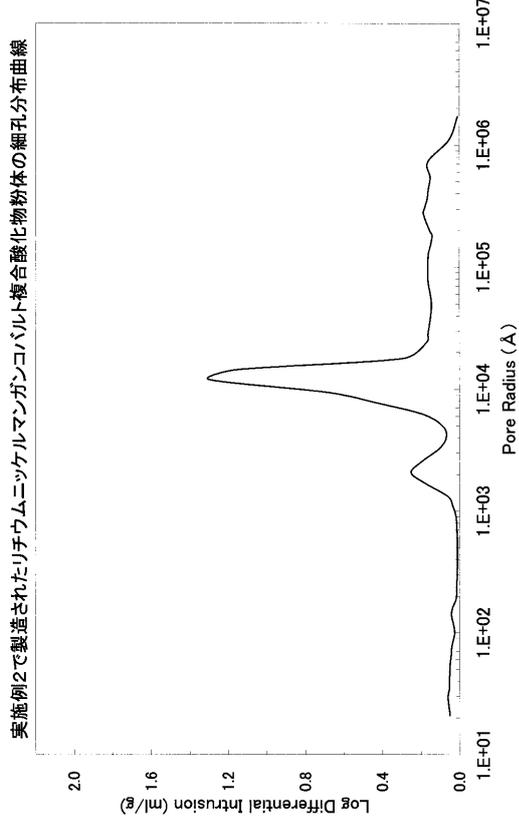
【 図 21 】



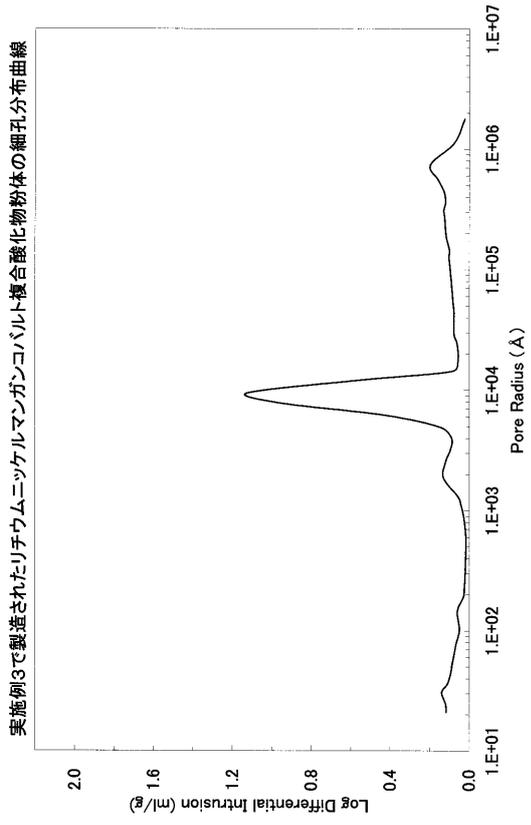
【 図 22 】



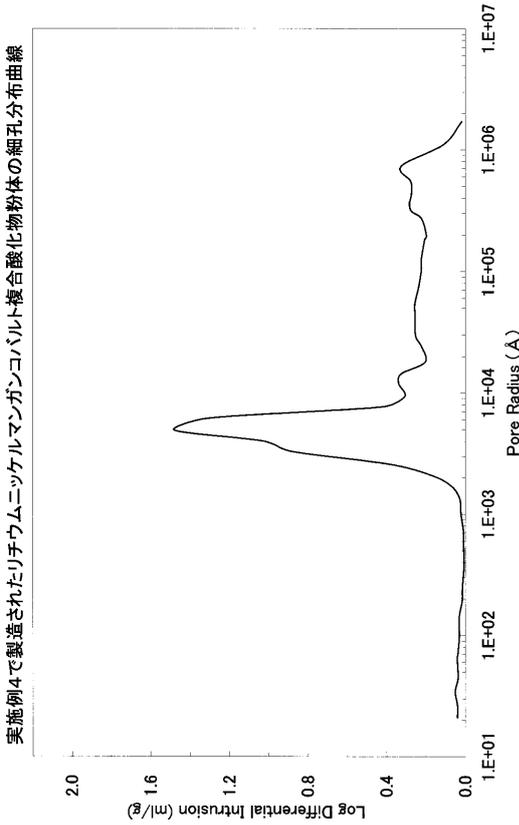
【 図 2 3 】



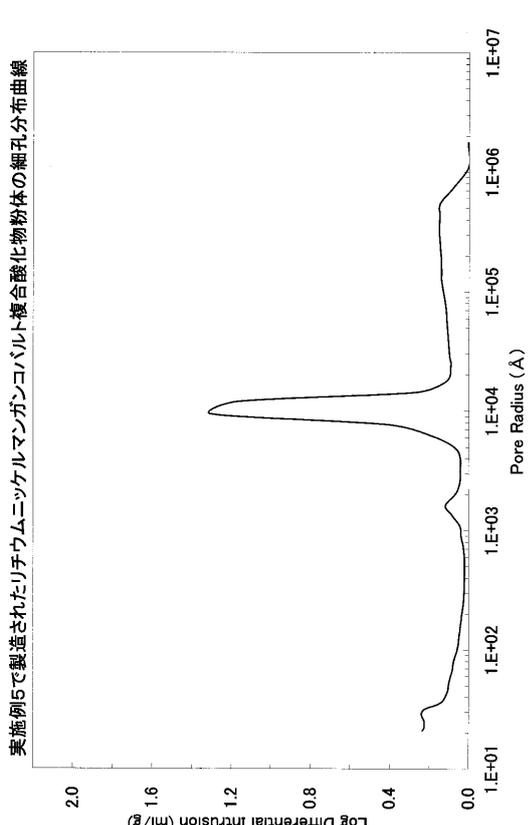
【 図 2 4 】



【 図 2 5 】

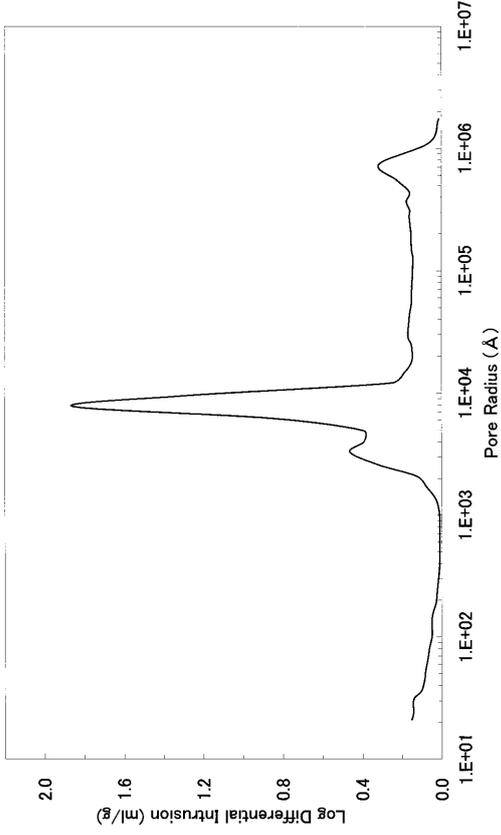


【 図 2 6 】



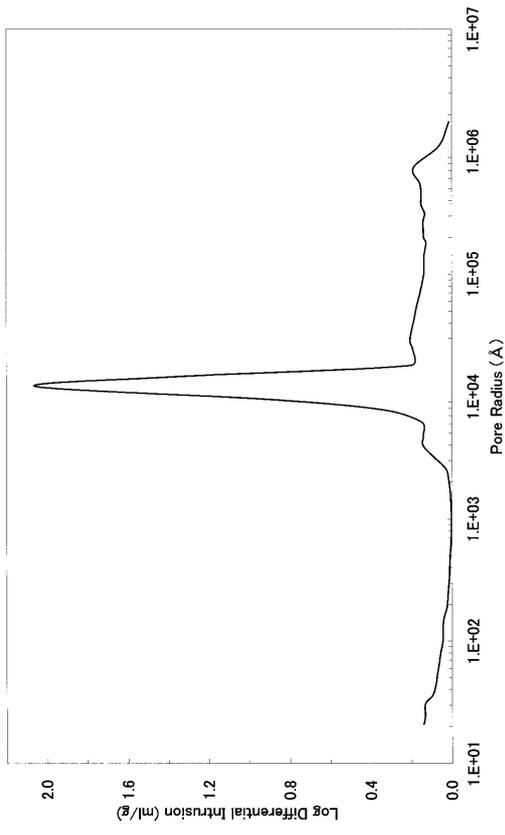
【 図 2 7 】

実施例6で製造されたリチウムニッケルマンガノコバルト複合酸化物粉体の細孔分布曲線



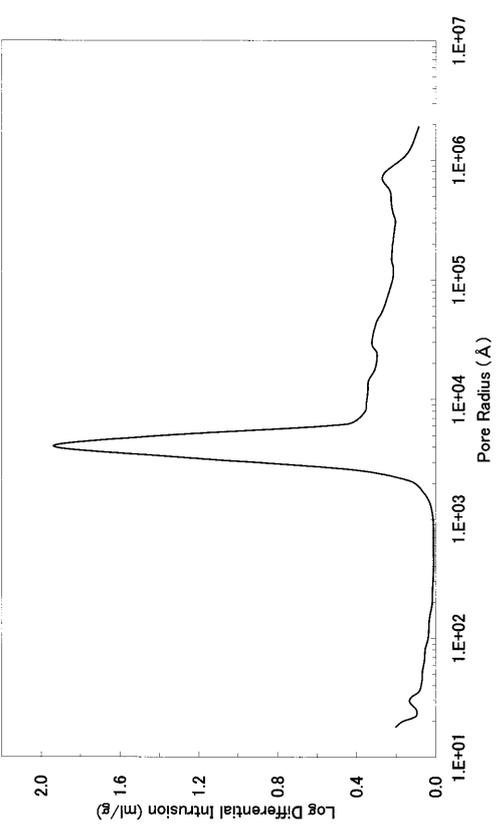
【 図 2 8 】

実施例7で製造されたリチウムニッケルマンガノコバルト複合酸化物粉体の細孔分布曲線



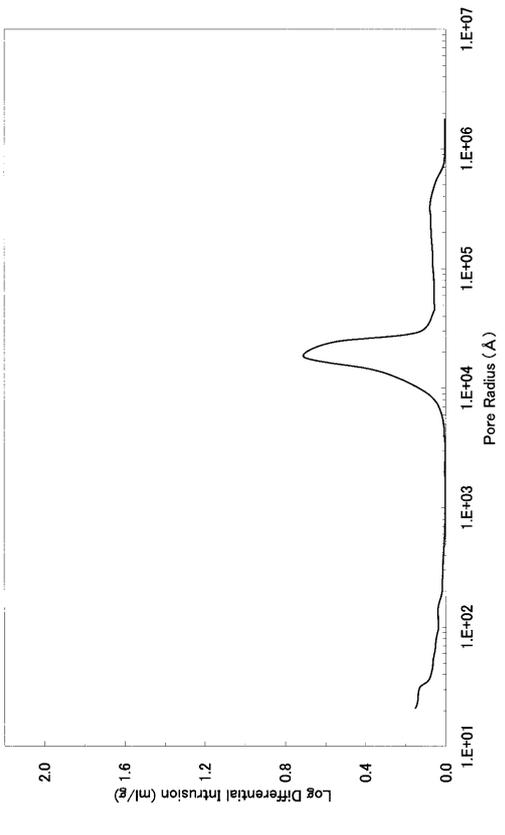
【 図 2 9 】

比較例1で製造されたリチウムニッケルマンガノコバルト複合酸化物粉体の細孔分布曲線

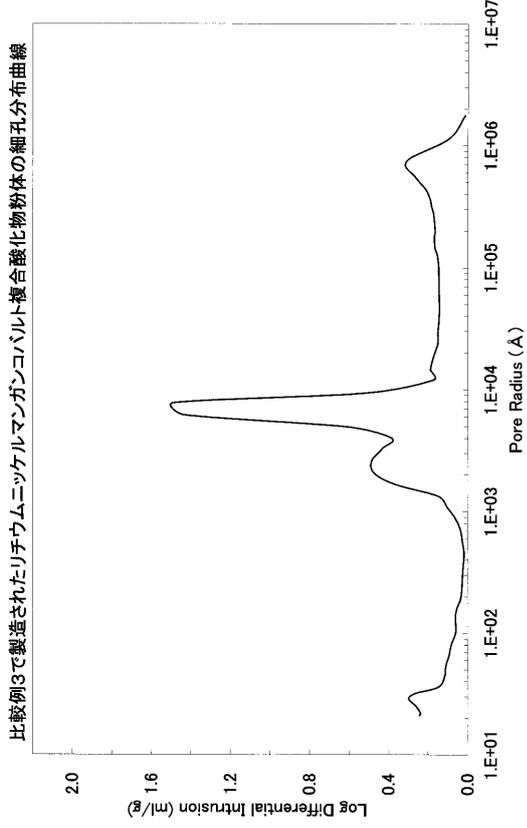


【 図 3 0 】

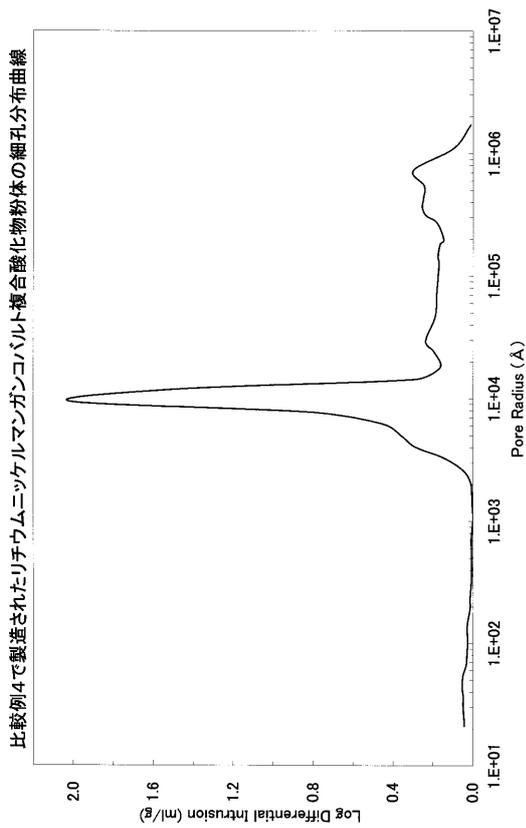
比較例2で製造されたリチウムニッケルマンガノコバルト複合酸化物粉体の細孔分布曲線



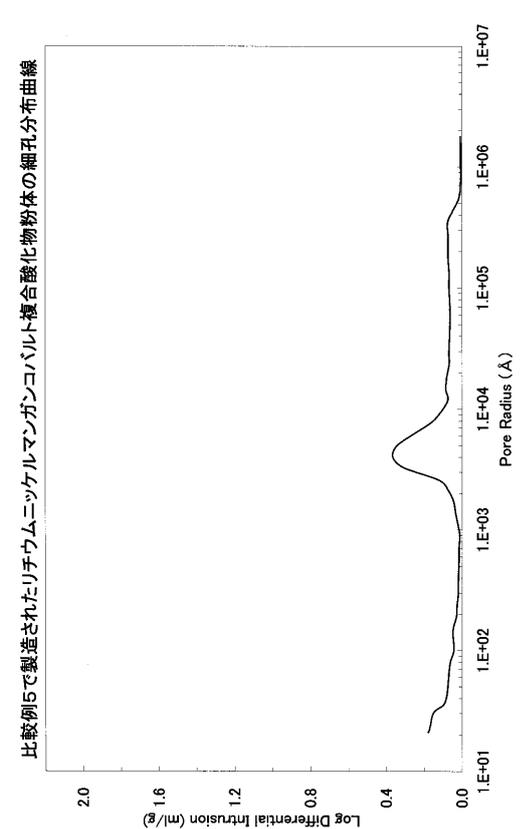
【 図 3 1 】



【 図 3 2 】

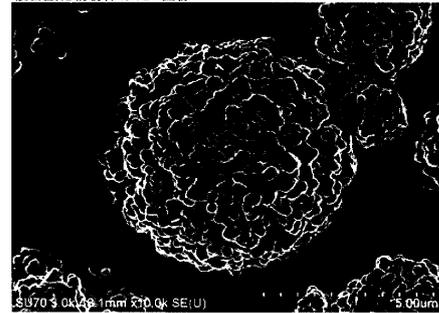


【 図 3 3 】



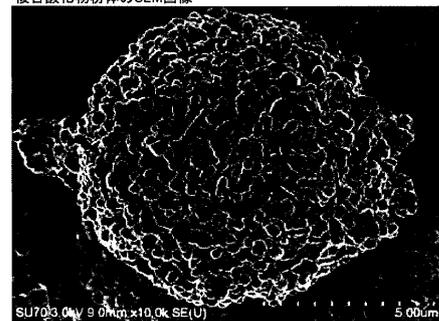
【 図 3 4 】

実施例1で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体のSEM画像



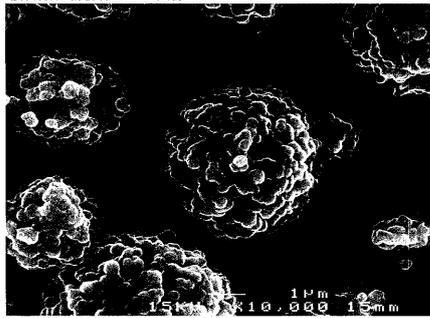
【 図 3 5 】

実施例2で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉体のSEM画像



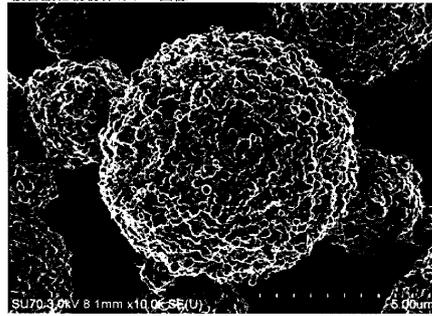
【図36】

実施例3で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト
複合酸化物粉体のSEM画像



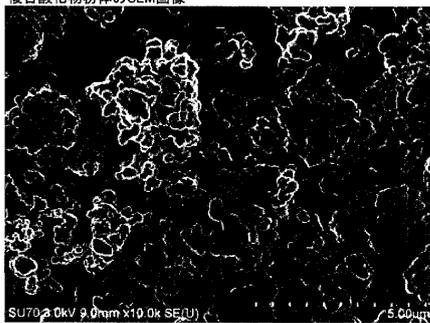
【図38】

実施例5で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト
複合酸化物粉体のSEM画像



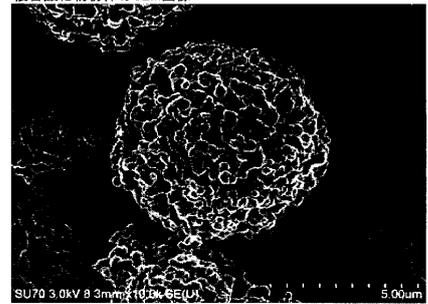
【図37】

実施例4で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト
複合酸化物粉体のSEM画像



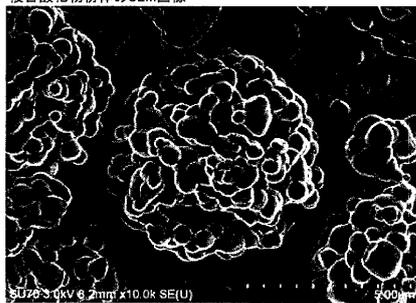
【図39】

実施例6で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト
複合酸化物粉体のSEM画像



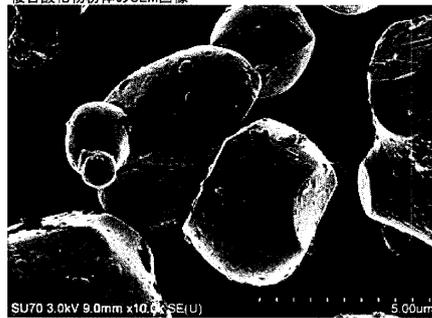
【図40】

実施例7で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト
複合酸化物粉体のSEM画像



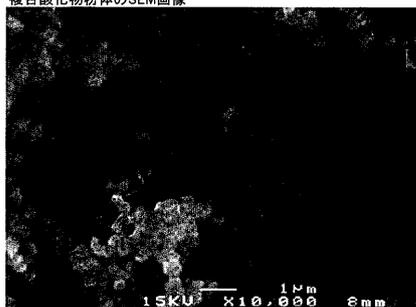
【図42】

比較例2で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト
複合酸化物粉体のSEM画像



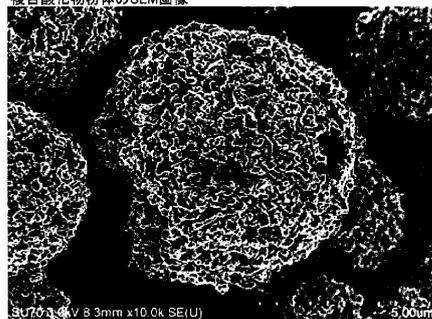
【図41】

比較例1で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト
複合酸化物粉体のSEM画像



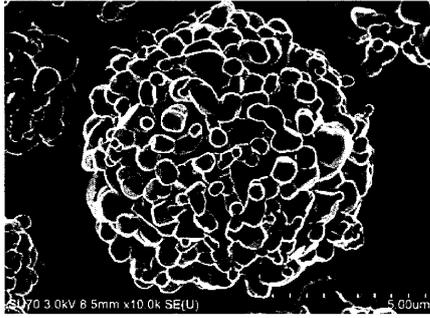
【図43】

比較例3で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト
複合酸化物粉体のSEM画像



【図44】

比較例4で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉末のSEM画像



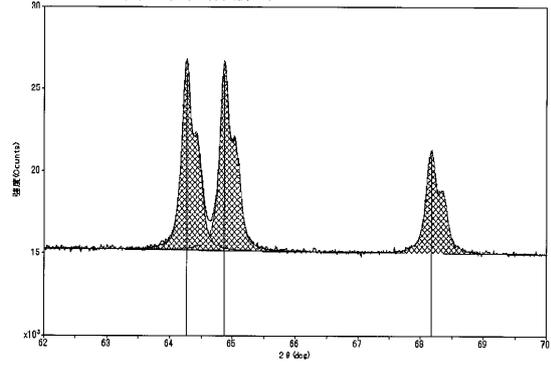
【図45】

比較例5で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉末のSEM画像



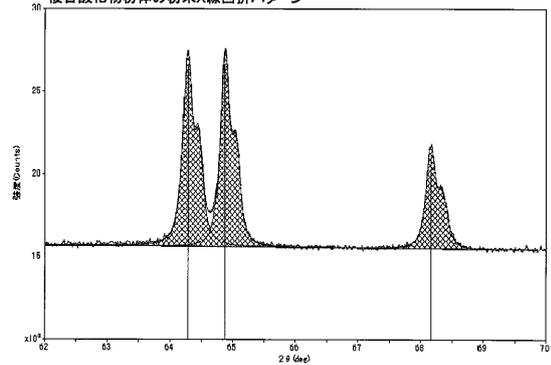
【図46】

実施例1で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉末の粉末X線回折パターン



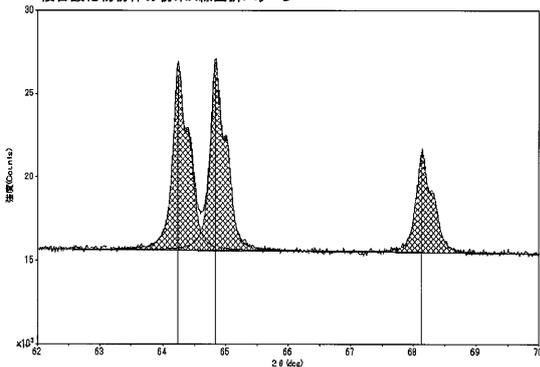
【図47】

実施例2で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉末の粉末X線回折パターン



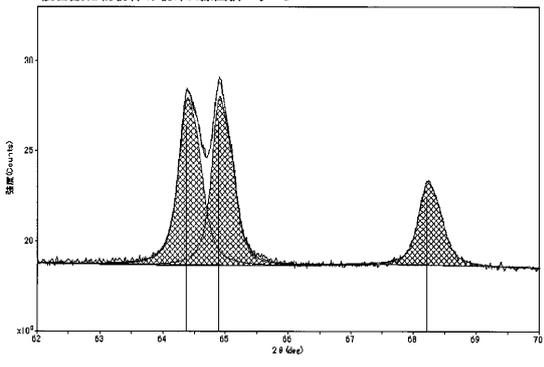
【図48】

実施例3で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉末の粉末X線回折パターン



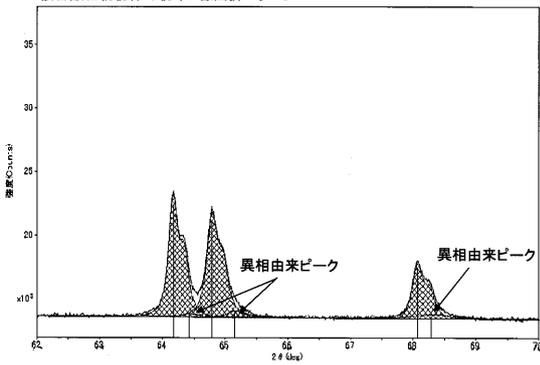
【図50】

実施例5で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉末の粉末X線回折パターン



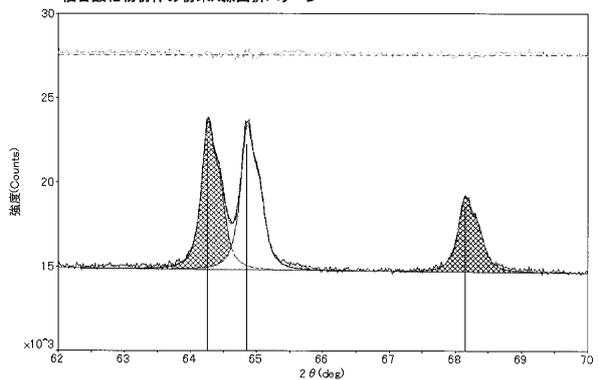
【図49】

実施例4で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉末の粉末X線回折パターン

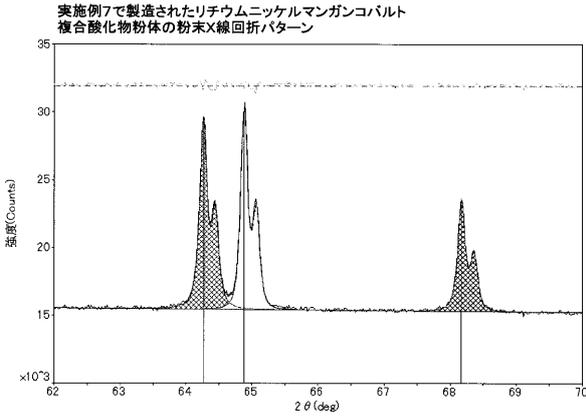


【図51】

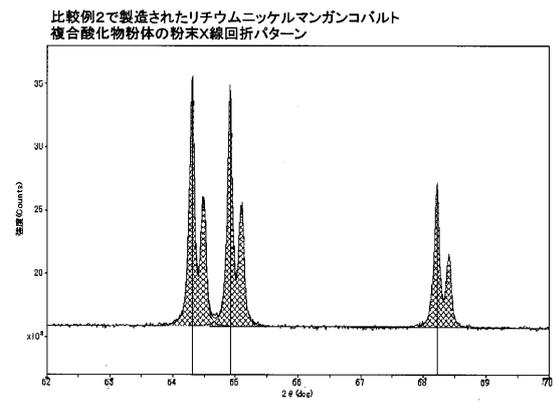
実施例6で製造されたリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物粉末の粉末X線回折パターン



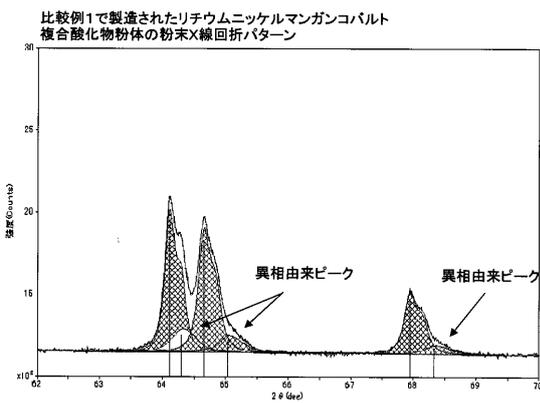
【図52】



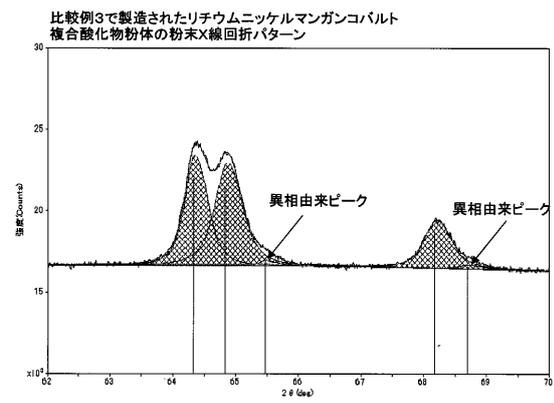
【図54】



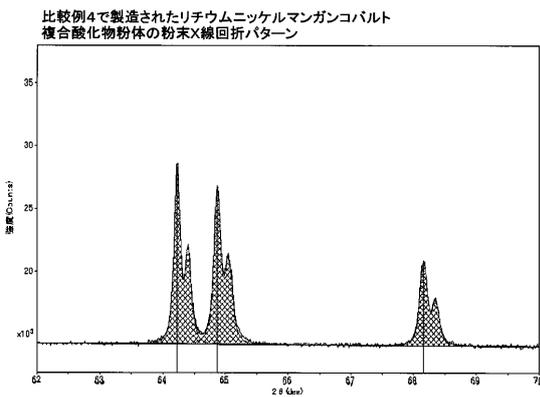
【図53】



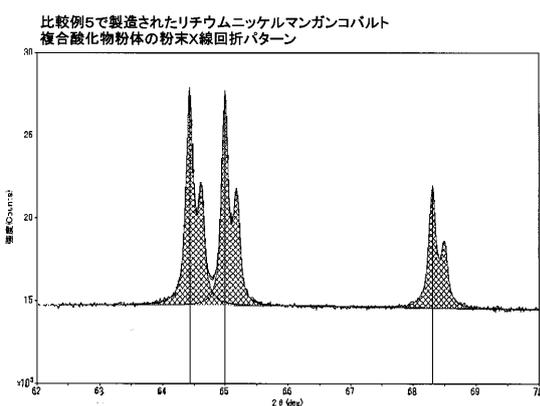
【図55】



【図56】



【図57】



フロントページの続き

(72)発明者 寺田 薫

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特開2006-107845(JP,A)

特開2008-257992(JP,A)

国際公開第2007/116971(WO,A1)

(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