

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6722454号
(P6722454)

(45) 発行日 令和2年7月15日(2020.7.15)

(24) 登録日 令和2年6月24日(2020.6.24)

(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
 HO 1 M 4/36 (2006.01) HO 1 M 4/36 C

請求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2015-552538 (P2015-552538)	(73) 特許権者	000176660 株式会社三徳 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号
(86) (22) 出願日	平成26年12月12日(2014.12.12)	(74) 代理人	110001564 フェリシテ特許業務法人
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/082996	(74) 代理人	100081514 弁理士 酒井 一
(87) 国際公開番号	W02015/088007	(74) 代理人	100082692 弁理士 蔵合 正博
(87) 国際公開日	平成27年6月18日(2015.6.18)	(72) 発明者	松田 基史 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号 株式会社三徳内
審査請求日	平成29年12月11日(2017.12.11)	審査官	青木 千歌子
(31) 優先権主張番号	特願2013-257908 (P2013-257908)		
(32) 優先日	平成25年12月13日(2013.12.13)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

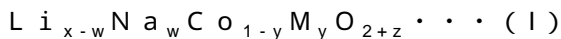
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質粉末、該粉末を有する正極及び二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)：



(式(1)中、x、y、z及びwは、それぞれ、 $0.950 < x < 1.100$ 、 $0 < y < 0.050$ 、 $-0.1 < z < 0.1$ 、 $0 < w < 0.020$ である。Mは、K、Mg、Ca、Y、希土類元素、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ni、Cu、Ag、Zn、B、Al、Ga、C、Si、Sn、N、P、S、Clからなる群より選択される1種以上の元素を示す。)

で表される組成を有し、コアとしてのリチウム含有複合酸化物領域と、シェルとしてのLiイオン伝導性酸化物領域とからなるコア/シェル構造の正極活物質粉末であって、

比表面積が $0.1 \sim 0.72 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、

上記コアがLi、Co及び酸素を含み、式(II)：

$((\text{シェルの外表面におけるCo濃度(at\%)}) / (\text{コア/シェル構造のシェル境界におけるCo濃度(at\%)}) \times 100) \cdots (II)$

により算出されるCo濃度比の割合が90%以下であり、かつ

上記シェルが上記コアの少なくとも一部を被覆した、La、Ti、Co及び酸素を含むアモルファス層である非水電解質二次電池用の正極活物質粉末。

【請求項2】

前記アモルファス層の厚みが $5 \sim 2000 \text{ nm}$ である請求項1記載の正極活物質粉末。

【請求項 3】

式 (III) :

(コア/シェル構造のシェル境界における La 濃度 (at %) / シェルの外表面における La 濃度 (at %)) × 100 …… (III)

により算出される La 濃度比の割合が 5 % 以下である請求項 1 又は 2 に記載の正極活物質粉末。

【請求項 4】

上記 La 濃度比の割合が 0 % である請求項 3 に記載の正極活物質粉末。

【請求項 5】

式 (IV) :

(コア/シェル構造のシェル境界における Ti 濃度 (at %) / シェルの外表面における Ti 濃度 (at %)) × 100 …… (IV)

により算出される Ti 濃度比の割合が 5 % 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の正極活物質粉末。

【請求項 6】

コアの Co 濃度 A (at %) とシェルの Co 濃度 B (at %) との比 (A / B) が 1 . 1 ~ 5 . 0 である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の正極活物質粉末。

【請求項 7】

前記シェルが、さらにアルカリ金属元素を含む請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の正極活物質粉末。

【請求項 8】

前記コアが、Na を含む請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の正極活物質粉末。

【請求項 9】

前記コアが、希土類元素を含まない請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の正極活物質粉末。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の正極活物質粉末、導電剤及び結着剤を含有する非水電解質二次電池用の正極。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の正極、負極、非水電解質及びセパレータを備えた二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高電圧充電においても優れた容量維持率を示す二次電池に有用な非水電解質二次電池用の正極活物質粉末、該粉末を用いた非水電解質二次電池用の正極及び非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池であるリチウムイオン電池は、小型化、軽量化、高性能化の進むビデオカメラ、携帯型オーディオプレイヤー、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子機器のバッテリーとして広く使用されている。これらの電子機器においては、さらに高容量、高寿命のリチウムイオン電池が常々要求されている。一方、近年これらの携帯機器の使用環境の変化に伴い、求められる特性も変化してきている。特に最近、より多くの電池容量を得るための条件の一つである 4 . 3 V 以上の高電圧充電を行っても、安定的に使用できる電池が求められている。

【0003】

このような高電圧条件下ではリチウムイオン電池の正極は通常よりも早く劣化してしまう。これは正極活物質と電解液とが反応して正極活物質の劣化が起り、電池の寿命つまりサイクル特性の低下を引き起こすためである。

上記問題の解決方法の一つとして、正極活物質と電解液とが直接接触することを回避することが考えられている。このような接触を回避する手段として、例えば正極活物質の表

10

20

30

40

50

面に酸化物などの被覆材を設けることで正極活物質と電解液との反応を抑制する方法が知られている。

例えば、特許文献1では、Zr、Al、Si、Ti、La、Y、Sn、Zn、Mg、Ca及びSrからなる群より選択される1種以上の金属の酸化物の1または2以上の層で被覆された正極活物質が提案されている。

特許文献2では、Li元素と、Ni、Co、およびMnから選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素とを含むリチウム含有複合酸化物粒子の表面に、Zr、Ti、Sn、Mg、Ba、Pb、Bi、Nb、Ta、Zn、Y、La、Sr、Ce、InおよびAlから選ばれる少なくとも1種の金属元素の酸化物の微粒子を付着させた正極活物質が提案されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2001-313034号公報

【特許文献2】特開2012-138197号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、これらに開示の技術では、充電上限電圧が4.5V以上、特に4.5Vを超える高電圧下でのサイクル特性が十分とは言えず、その電池容量維持率が大幅に低下するという問題がある。

20

【0006】

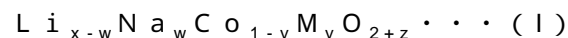
本発明の課題は、高電圧下における非水電解質二次電池のサイクル特性を向上させ、優れた容量維持率を発揮させることが可能な正極活物質粉末又は正極を提供することにある。

本発明の別の課題は、高電圧充電を繰り返した場合であっても、容量維持率が高く、優れたサイクル特性を示す非水電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によれば、式(1)：



(式(1)中、x、y、z及びwは、それぞれ、 $0.950 \leq x \leq 1.100$ 、 $0 < y \leq 0.050$ 、 $-0.1 \leq z \leq 0.1$ 、 $0 < w \leq 0.020$ である。Mは、K、Mg、Ca、Y、希土類元素、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ni、Cu、Ag、Zn、B、Al、Ga、C、Si、Sn、N、P、S、Clからなる群より選択される1種以上の元素を示す)

30

で表される組成を有し、コアとしてのリチウム含有複合酸化物領域と、シェルとしてのLiイオン伝導性酸化物領域とからなるコア/シェル構造の正極活物質粉末であって、

比表面積が $0.1 \sim 0.72 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、

上記コアがLi、Co及び酸素を含み、式(II)：

$((\text{シェルの外表面におけるCo濃度(at\%)}) / (\text{コア/シェル構造のシェル境界におけるCo濃度(at\%)}) \times 100) \cdots (II)$

40

により算出されるCo濃度比の割合が90%以下であり、かつ

上記シェルが上記コアの少なくとも一部を被覆した、La、Ti、Co及び酸素を含むアモルファス層である非水電解質二次電池用の正極活物質粉末(以下、本発明の正極活物質粉末又は本発明の粉末と略すことがある)が提供される。

また本発明によれば、本発明の正極活物質粉末、導電剤及び結着剤を含有する非水電解質二次電池用の正極(以下、本発明の正極と略すことがある)が提供される。

さらに本発明によれば、本発明の正極、負極、非水電解質及びセパレータを備えた二次電池が提供される。

50

【0008】

さらにまた本発明によれば、上記式(1)で表される組成を有し、コアとしてのリチウム含有複合酸化物領域と、シェルとしてのLiイオン伝導性酸化物領域とからなるコア/シェル構造であり、上記コアがLi、Co及び酸素を含み、上記式(11)により算出されるCo濃度比の割合が90%以下であり、かつ前記シェルが前記コアの少なくとも一部を被覆した、La、Ti、Co及び酸素を含むアモルファス層である正極活物質粉末の非水電解質二次電池を製造するための使用が提供される。

【発明の効果】

【0009】

本発明の正極活物質粉末及び本発明の正極は、上記構成、特に、本発明の粉末として、
10 特定の組成を有するコア/シェル構造を採用し、かつシェルの組織をアモルファスとして
いるので、構造安定性に優れ、非水電解質二次電池に採用した場合にも、電解液との反応
が低減される。従って、このような非水電解質二次電池は、高電圧充電においても正極活
物質の劣化が抑制され、高い容量維持率を確保し、サイクル特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施例1、2、5及び比較例2で調製した正極活物質粉末のX線回折パターンを示す。

【図2】実施例1で調製した正極活物質粉末のEPMAによる断面像(COMPPO像)の
20 写しである。

【図3】実施例4で調製した正極活物質粉末のシェル部における、La、Ti及びCoの
濃度勾配を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の正極活物質粉末は、上記式(1)で表される組成を有し、コアとしての特定の
リチウム含有複合酸化物領域と、シェルとしての特定のLiイオン伝導性酸化物領域と
からなるコア/シェル構造の粉末であり、非水電解質二次電池に有用である。

式(1)において、x、y、w及びzで表される値は、元素の含有割合をモル比で示す
30 値である。

xはLi元素とNa元素の合計量を表す。xの範囲は0.950 \leq x \leq 1.100、好
ましくは0.980 \leq x \leq 1.050である。xが0.950未満の場合、二次電池にお
いて、Liイオンの脱離状態に於ける安定性、特に連続充電特性が低下するおそれがあり
、1.100を超える場合は、充放電容量およびサイクル特性が低下するおそれがある。

【0012】

式(1)において、(x-w)はLi元素量を表す。該Li元素量は、二次電池に用い
て充放電した際、デインターカレーション又はインターカレーションにより変動する。Li
元素量が量論比より多い場合はLiイオン脱離状態に於ける安定性が向上し、量論比よ
りやや少ない場合は充放電容量およびサイクル特性が向上する傾向がある。安定性と容量
維持率を両立させてサイクル特性を向上させるため、(x-w)の範囲は0.930 \leq (x-w) \leq 1.080
40 (x-w) \leq 1.030が好ましく、0.960 \leq (x-w) \leq 1.030がより好ましい
。

【0013】

式(1)において、wはNa元素量を表す。該Naは、本発明の粉末におけるコアにお
いて、Liイオンが脱離した状態となる充電時に、該コアの結晶構造の崩壊を抑制するこ
とができる。これは、NaイオンがLiイオンに比べて移動度が小さく電圧印加による引き
抜きに時間を要し、結晶構造の崩壊を抑制して、充電時の耐久性を向上させるためと推
測される。従って、本発明の粉末においては、特に、コアにNa元素を含有することが好
ましい。

上記w量を最適化することで、特に連続充電時や4.3V以上の高電圧充電時における
50

Liイオンの脱離によるコアの結晶構造の崩壊を抑制することができ、二次電池の安全性や安定性に寄与する。

NaはLiと比べてイオン半径が大きいため、Liの一部をNaで置換すると層間が拡大する。これは粉末X線回折(XRD)で観察されるピークがNaを含まない材料と比べると低角側へシフトしていることで確認できる。wの範囲は、 $0 < w < 0.020$ 、好ましくは $0 < w < 0.020$ 、さらに好ましくは $0.002 < w < 0.018$ である。wが 0.020 を超えると、Na過多となり、コアの結晶構造の維持効果が低下し、二次電池において電池特性に悪影響を及ぼすおそれがある。

【0014】

式(1)において、yはM元素量を表し、Co元素とM元素との合計が1となる。該M元素は、K、Mg、Ca、Y、希土類元素、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ni、Cu、Ag、Zn、B、Al、Ga、C、Si、Sn、N、P、S、F、Clからなる群より選択される1種以上の元素を示す。M元素は含有しなくてもよいが、種々の電池特性を改善する目的で含有させることができ、又は不可避的不純物として含有させることもできる。yの範囲は $0 < y < 0.050$ 、好ましくは $0.005 < y < 0.030$ である。0を超える量のM元素が含まれることにより、コアの結晶構造の安定性が向上する。一方、Mが 0.050 を超えると、二次電池において充放電容量が低下する場合がある。

10

【0015】

式(1)において、 $(1 - y)$ はCo元素量を表す。 $(1 - y)$ の範囲は、 $0.95 < 1 - y < 1.00$ である。

20

また、 $(2 + z)$ は酸素元素量を表す。zの範囲は $-0.1 < z < 0.1$ であり、Li元素、Co元素及びM元素の含有量によりその範囲が決定される。

【0016】

コア/シェル構造である本発明の粉末において、コアとしてのリチウム含有複合酸化物領域は、Li、Co及び酸素を含む。本発明の粉末を二次電池に採用した場合、Liイオンの吸蔵及び放出作用を示すインターカレーション物質、即ち正極活物質としては、上記コアに含まれるLi、Co及び酸素により、結晶質で積層状の $LiCoO_2$ が通常形成される。

上記 $LiCoO_2$ において、Li元素はその一部がNa元素により置換されていても良い。要するに、コアは、Na元素を含んでいても良い。該Na元素の置換量は、通常、 0.020 モル以下が好ましい。

30

$LiCoO_2$ において、Co元素の一部は、K、Mg、Ca、Y、希土類元素、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ni、Cu、Ag、Zn、B、Al、Ga、C、Si、Sn、N、P、S、F、Clからなる群より選択される1以上の元素、特に、K、Mg、Ca、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ni、Cu、Ag、Zn、B、Al、Ga、C、Si、Sn、N、P、S、F、Clからなる群より選択される1以上の元素で置換されていても良い。要するに、コアは、これら置換元素の少なくとも1種を含んでいても良い。これら置換元素の合計置換量は、通常、 0.050 モル以下が好ましい。

40

【0017】

本発明の粉末においてコアは、Li、Co及び酸素の他に、上記Li元素の置換元素及び/又はCo元素の置換元素を含んでいても良い。

上記コアにおいて、Li元素のモル量又はLi元素とNa元素との合計モル量は、Co元素のモル量、もしくはCo元素と上記Co元素の置換元素との合計モル量1モルに対して $0.950 \sim 1.100$ モルが好ましい。

【0018】

本発明の粉末においてシェルは、上記コアの少なくとも一部を被覆した、La、Ti、Co及び酸素を含むアモルファス層である。ここで、「コアの少なくとも一部を被覆した」とは、通常コアの 50% 以上、好ましくは 70% 以上、より好ましくは $80 \sim 100\%$

50

被覆したことを意味する。シェルは、上記コアに含まれる LiCoO_2 等のインターカレーション物質において吸蔵・放出される Li イオン等が通過しうる Li イオン伝導性酸化物領域を形成する。該 Li イオン伝導性酸化物領域は、上述のとおりコアの少なくとも一部をアモルファス層として被覆しているので、本発明の粉末を二次電池の正極に採用した場合、コアと電解質溶液との直接的な接触を、より効果的に防止することができ、二次電池の充放電の繰り返しによる本発明の粉末の劣化を十分に抑制することができる。一般に、正極活物質粉末と電解質溶液との接触による劣化は、二次電池における充電電圧が高いほど生じ易いので、本発明の粉末はこのような高電圧充電による劣化も有効に抑制することができる。

【0019】

10

上記シェルを構成するアモルファス層の厚み（平均層厚）は、5 nm以上が好ましく、より好ましくは10 nm以上であり、また、2000 nm以下が好ましく、より好ましくは1000 nm以下である。5 nm未満では、コアと電解質溶液との直接的な接触防止が不十分で、正極活物質の劣化抑制が十分に得られないおそれがあり、2000 nmを超えると、シェル外表面におけるイオン電導抵抗が大きくなり、放電電圧が低下するおそれがある。

【0020】

ここで、アモルファス層の厚みとは、走査型X線光電子分光分析装置（PHI5000 VersaProbe II、アルバック・ファイ（株）製）を用いて、エッチングを行いながら深さ方向にLaまたはTiを定量分析した際、LaまたはTi検出値が、コアにおけるLaまたはTi組成値と同等となるエッチング深さである。深さの定量は SiO_2 試料を所定の深さまでエッチングした際の条件より換算して求めた。シェルが比較的厚く、常用の条件ではシェルとコアの境界までエッチングすることが困難な場合、LaまたはTiの検出値の減少傾向より近似式を求めて外挿することにより厚みを推定してもよい。ただし、外挿を用いて厚みを推定する場合は、例えばSEM観察など別手法による測定や観察を行い、推定値の妥当性を検証することが好ましい。

20

【0021】

上記アモルファスとは、X線回折装置（株式会社リガク製、Ultima IV）を用いた粉末X線回折（XRD）により、 $32.5 \pm 1.0^\circ$ に回折ピークが検出されない、又は、検出されたとしてもその回折強度が極めて小さいことを意味する。ここで、極めて小さいとは、バックグラウンド分を差し引いた回折ピーク強度を比較した場合、その回折ピーク強度が、 LiCoO_2 の(003)面におけるピークのピーク強度の3%以下であることをいうものとする。

30

シェルの組織がアモルファスであることで、二次電池における充放電に伴い膨張・収縮するコアとシェルとの差応力が緩和されて、コアに対するシェルの密着性および耐久性が向上し、サイクル特性が向上する。

【0022】

シェルであるアモルファス層は、La、Ti、Co及び酸素を含む Li イオン伝導性酸化物領域であるが、必要に応じて、Li、Na、K等のアルカリ金属元素を含有しても良い。シェルの組成は、上記式(1)で示される本発明の粉末組成等を勘案して適宜決定される。

40

【0023】

シェルにおいてCoは、上記式(II)により算出されるCo濃度(at%)比の割合が90%以下となるように分布しており、好ましくはコア/シェル構造のシェル境界からシェル外表面に向けてCo量が漸減する濃度勾配を有する。このような濃度勾配を有することで、コア/シェル構造の界面に於ける抵抗および膨張・収縮率の差による剥離が緩和される。

【0024】

シェルにおいてLaは、式(III)：

(コア/シェル構造のシェル境界におけるLa濃度(at%)/シェルの外表面におけ

50

る $L a$ 濃度 (a t %)) $\times 100$. . . (III)

により算出される $L a$ 濃度 (a t %) 比の割合が 5 % 以下、特に 0 % となるように分布していることが好ましく、シェル外表面からコア / シェル構造のシェル境界に向けて漸減する濃度勾配を有することが更に好ましい。ここで、式 (III) により算出される $L a$ 濃度 (a t %) 比の割合が上記 0 % となるように分布していることは、上述の走査型 X 線光電子分光分析装置を用いたアモルファス層の厚み測定において、コア / シェル構造の境界決定に利用することができる。

このような濃度勾配を有することで、コア / シェル構造の界面に於ける抵抗および膨張・収縮率の差による剥離が緩和される。

【 0 0 2 5 】

シェルにおいて $T i$ は、式 (IV) :

(コア / シェル構造のシェル境界における $T i$ 濃度 (a t %) / シェルの外表面における $T i$ 濃度 (a t %)) $\times 100$. . . (IV)

により算出される $T i$ 濃度 (a t %) 比の割合が 5 % 以下、特に 0 . 1 ~ 5 % となるように分布していることが好ましく、シェル外表面からコア / シェル構造の境界に向けて漸減する濃度勾配を有することが更に好ましい。

このような濃度勾配を有することで、コア / シェル構造の界面に於ける抵抗および膨張・収縮率の差による剥離が緩和される。

【 0 0 2 6 】

本発明の正極活物質粉末において、コアとしてのリチウム含有複合酸化物領域と、シェルとしての $L i$ イオン伝導性酸化物領域との割合は、該コアに対するシェルの被覆量から決定することができる。このようなシェルの被覆量は、例えば、本発明の粉末における後述する製造例に基づいて推測することができる。具体的には、該製造例において調製したコア前駆体粒子に、シェル用原材料をコートする際の主要元素の添加量から換算して推測することができる。

【 0 0 2 7 】

本発明の正極活物質粉末において、コア中の $C o$ 濃度 A (a t %) と、シェル外表面における $C o$ 濃度 B との比 (A / B) は、 1 . 1 ~ 5 . 0 が好ましく、 2 . 0 ~ 5 . 0 がより好ましく、 2 . 3 ~ 4 . 5 が特に好ましい。濃度比 (A / B) が 5 . 0 を超えると、二次電池における充放電に伴い膨張・収縮するコアとシェルとの差応力を緩和できずサイクル特性が低下するおそれがあり、 1 . 1 未満では、本発明の正極活物質粉末表面の $C o$ 量が多くなりすぎるため、二次電池における電解質溶液との反応抑制が十分で得られず、サイクル特性が低下するおそれがある。

【 0 0 2 8 】

本発明の正極活物質粉末の比表面積は、好ましくは $0 . 1 m^2 / g$ 以上、より好ましくは $0 . 2 m^2 / g$ 以上であり、また、好ましくは $1 . 0 m^2 / g$ 以下、より好ましくは $0 . 7 m^2 / g$ 以下である。当該範囲の比表面積を有することにより、正極活物質粉末と電解質溶液との十分な接触面積を確保でき、 $L i$ イオンの脱離及び挿入の効率を向上させることができ、平均電圧を向上させることができる。比表面積が $0 . 1 m^2 / g$ 未満では、 $L i$ イオンの移動抵抗が大きく電池特性が低下し、 $1 . 0 m^2 / g$ を超えると、電極密度が低下するおそれがある。

ここで、比表面積とは、窒素ガス吸着による $B E T$ 法に基づいて測定できる。、測定装置としては、例えば、 $M O U N T E C H$ 社製の「 $M a c s o r b H M - 1 2 1 0$ 」が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

本発明の正極活物質粉末の粒径は、平均粒径 ($D 5 0$) として通常 $1 \sim 40 \mu m$ 、好ましくは $2 \sim 25 \mu m$ である。

このような平均粒径は、レーザー回折法による粒度分布測定により求めることができる。

【 0 0 3 0 】

10

20

30

40

50

本発明の正極活物質粉末を製造する方法は、本発明の粉末が得られれば特に限定されない。例えば、コアとしてのリチウム含有複合酸化物領域を形成する際に用いるコア前駆体粒子を調製し、次にコア前駆体粒子の少なくとも一部を覆うように、シェル用原材料をコートした後、焼成する方法が挙げられる。

【0031】

上記コア前駆体粒子は、例えば、リチウム源となるリチウム化合物、コバルト源となるコバルト化合物、並びに必要により用いるナトリウム源となるナトリウム化合物及び/又はM源となるM化合物を混合し、焼成する方法により得ることができる。ここで、Mとは、上記式(1)中のM元素である。

【0032】

リチウム化合物としては、例えば水酸化リチウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、又は硫酸リチウム等の無機塩、蟻酸リチウム、酢酸リチウム、又は蓚酸リチウム等の有機塩が挙げられる。

コバルト化合物としては、例えばコバルトの、酸化物、水酸化物、炭酸塩、又はオキシ水酸化物が挙げられ、特にコバルトの酸化物が好ましい。なお、コアの形状は、コバルト化合物の形状をほぼ継承する。従って、コア前駆体粒子の形状、粒径、粒度分布等を所望のものとするためには、これらの粒子性状に対応する性状を有する原料コバルト化合物を選定することが好ましい。

【0033】

ナトリウム化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、又は硫酸ナトリウム等の無機塩、蟻酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、又は蓚酸ナトリウム等の有機塩が挙げられる。

M化合物としては、選択されるM元素により異なるが、例えば、Mを含有する酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、又はMを含有するガスが挙げられる。

【0034】

コア前駆体粒子の製造では、まず、リチウム化合物、コバルト化合物、及び所望によりナトリウム化合物、M化合物をそれぞれ所定量秤量して混合する。混合はボールミル等を用いる公知の方法により行うことができるが、分散性を高めるため、高速攪拌型ミキサーで行うことが好ましい。

次いで、得られた混合物の焼成を行う。焼成は台車炉、キルン炉、メッシュベルト炉等を用いて公知の方法により行うことができる。焼成は通常950～1050で1～24時間の条件で行う。焼成温度は好ましくは1030～1050である。また、当該焼成温度より低温で仮焼成した後、本焼成の温度まで昇温したり、本焼成後、それより低い温度で焼鈍したりすることもできる。仮焼成または焼鈍する場合の条件は500～800で30分～6時間程度が好ましい。

【0035】

上述のようにLi、Na、Co、M元素を、それぞれ別々の化合物を用いて混合及び焼成する以外に、Co、M元素を共沈法等により複合化した複合化合物を用い、Li化合物及び所望によりNa化合物と混合し、焼成する方法も、コア前駆体粒子の作製として好ましく行われる。

【0036】

次に、例えば、上記コア前駆体粒子の少なくとも一部を、シェル用原材料で被覆し、焼成する方法により本発明の粉末を得ることができる。このような方法としては、概略以下の工程を例示することができるがこれに限定されない。

(工程1) 硝酸ランタン等のLaの硝酸塩及び硫酸チタニル等のTiの硫酸塩を純水に溶解させ、溶液(1)を調製する。

(工程2) pH調整用の炭酸ナトリウム水溶液(2)を調製する。

(工程3) 溶液(2)を攪拌しながら、コア前駆体粒子を加えて分散液(1)を調製する。

(工程3) 分散液(1)に溶液(1)を滴下により徐々に添加して分散液(2)を調製する。

10

20

30

40

50

このとき、滴下終了後、分散液(2)の3分間のpH変化量が ± 0.01 以内に安定することを確認する。

(工程4)分散液(2)をろ過し、得られたケーキを純水で洗浄する。

(工程5)洗浄後のケーキを、アモルファス層のシェルが形成される焼成条件で焼成することにより、本発明の正極活物質粉末を得る。

(工程5)における焼成条件は、好ましくは焼成温度550以上、700以下で、1~24時間焼成する条件である。

【0037】

上記工程3~5において、形成されるシェルにコア前駆体粒子のCoの一部が移動することにより、Coを含むシェルが形成される。なお、シェルには、溶液(1)にCo化合物を溶解させて導入されたCoが含まれていてもよい。

工程3~5において、形成されるシェルへ少量のLiがコア前駆体粒子から移動する場合もある。

【0038】

得られた正極活物質粉末は洗浄してもよい。特にNaを含有する正極活物質粉末の場合は、洗浄することで酸化物の層間に固溶しきれなかったNaを除去することができる。これにより二次電池に用いた場合に電解質溶液中に溶出するNaイオンを減らし、電解質溶液中で発生するリチウムイオンの移動を阻害する副反応を抑制することができ、Naによる充放電特性の低下を最小限にできる。

【0039】

次に、本発明の非水電解質二次電池用の正極について説明する。

本発明の正極は、本発明の正極活物質粉末、導電剤及び結着剤を含有する。本発明の正極活物質粉末を含有することで、二次電池とした際に、該本発明の粉末におけるコアと電解質溶液との接触が低減され、電解質溶液との反応を抑制することができる。

導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛、ケッチェンブラック、及びアセチレンブラック等の炭素質材が挙げられる。

結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン及びポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、エチレン-プロピレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、並びにカルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

【0040】

本発明の正極を製造する方法は、例えば、本発明の正極活物質粉末、導電剤及び結着剤を分散媒と混練、スラリー化して電極板に塗布、乾燥後、ローラで圧延、所定の寸法に裁断する公知の方法を採用することができる。前記スラリー化において、本発明の正極活物質粉末を用いることにより、正極活物質粉末、導電剤、及び結着剤が均一に分散し、適度な流動性及び経時変化が少ない電極スラリーが得られる。

本発明の正極の厚さは40~120 μm が好ましい。

【0041】

分散媒としては、例えば、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、エチレンオキシド、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、ジメチルホルムアミド、又はジメチルアセトアミドが挙げられる。

【0042】

電極板としては多孔性や無孔の導電性基板が用いられる。当該導電性基板としては、例えば、Al、Cu、Ti、又はステンレス製の金属箔が挙げられる。特に、10~30 μm 厚のアルミニウム金属箔が好ましい。

【0043】

本発明の二次電池は、本発明の正極、負極、非水電解質及びセパレータを備える非水電解質二次電池である。特に、本発明の正極を用いることで、充放電サイクル時の本発明の粉末における結晶構造や組織が安定するため、高サイクル特性が発揮される。

【0044】

10

20

30

40

50

本発明の二次電池は、例えば、電池ケース、本発明の正極、負極、非水電解質及びセパレータで構成することができる。非水電解質としては、有機溶媒と電解質とからなる電解質溶液、固体電解質、又は高分子に非水電解質溶液を保持させた、いわゆるゲルタイプの電解質を用いることができる。

【0045】

負極は、例えば、Cuなどの金属箔からなる集電体上に、負極活物質、結着剤、導電剤及び分散媒などを混合した負極合剤を塗布した後、圧延、乾燥することにより得られる。

負極活物質としては、例えば、リチウム金属、リチウム合金、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素人造黒鉛又は天然黒鉛等の炭素質材が用いられる。必要に応じ、結着剤及び分散媒などは正極と同様のものが使用される。

10

【0046】

電解質溶液に用いる有機溶媒は特に限定されず、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、又はエチルメチルカーボネート等のカーボネート類、1,2-又は1,3-ジメトキシプロパン、テトラヒドロフラン、又は2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸メチル又はγ-ブチロラクトン等のエステル類、アセトニトリル又はブチロニトリル等のニトリル類、N,N-ジメチルホルムアミド又はN,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0047】

有機溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、テトラクロロホウ素酸リチウム、テトラフェニルホウ素酸リチウム、又はイミド類が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

【0048】

固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキサイド系等の高分子電解質、結晶性無機固体電解質、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、又は $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 等の硫化物系電解質が挙げられる。

【0049】

セパレータとしては、例えば、大きなイオン透過度、所定の機械的強度、及び電子絶縁性を有する微多孔性薄膜の使用が好ましい。非水電解質に対する耐性と疎水性に優れていることから、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、又はポリイミド等の材質からなる微多孔性薄膜の使用が好ましく、これらの材質は、単独で用いても、複数を組み合わせて用いても良い。製造コストの観点からは、安価なポリプロピレン製の微多孔性薄膜を用いることが好ましい。

30

【0050】

本発明の二次電池の形状は、円筒型、積層型、又はコイン型等、種々のものとしてすることができる。いずれの形状であっても、上述の構成要素を電池ケースに収納し、正極及び負極から正極端子及び負極端子までの間を、集電用リード等を用いて接続し、電池ケースに密閉することができる。

40

【実施例】

【0051】

以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

<評価試験：非水電解質二次電池の評価>

(充放電試験1)

実施例及び比較例で作製したコインセル二次電池を用いて充放電試験を行った。

(1)測定温度を25とし、1サイクル目および2サイクル目は、充電上限電圧4.5V、放電下限電圧3.0V、0.3mA/cm²の条件で充放電を行った。

50

(2) 3サイクル目以降は、充電上限電圧4.5V、放電下限電圧3.0V、1.5mA/cm²で充放電を行った。

(3) 22サイクル後の容量維持率(%)を下記式にしたがって求めた。

$$\text{容量維持率}(\%) = (\text{22サイクル目の放電容量} / \text{3サイクル目の放電容量}) \times 100$$

上記より得られた初回放電容量及び22サイクル後の容量維持率の結果を表2に示す。

(充放電試験2)

充電上限電圧を4.6Vとした以外は充放電試験1と同様に初回放電容量及び22サイクル後の容量維持率(%)を測定した。結果を表2に示す。

【0052】

実施例1

(正極活物質粉末の製造)

炭酸リチウム100.3g、酸化コバルト210g、水酸化アルミニウム2.4g、水酸化マグネシウム1.2g、酸化チタン0.2g、及び酸化ジルコニウム0.3gをそれぞれ秤量した。各原料は凝集しないように粉体を用いた。次いで、各原料粉体を均一に混合するため、高速攪拌ミキサーを用いて常温、回転数1500rpmで15分間混合した。

次に、箱型の電気炉を用いて700℃で4時間仮焼を行った後、1030℃で5時間焼成を行い、コアを形成するためのコア前駆体粒子(以下、リチウム含有複合酸化物粒子と略すことがある)を得た。

【0053】

次に硝酸ランタン六水和物(和光純薬社製)3.0g及び硫酸チタニル(テイカ株式会社製TM結晶)2.5gをそれぞれ秤量し、20mL純水に溶解させて溶液(1)を調製した。純水100mLにpH調整剤としての炭酸ナトリウム3.0g(和光純薬社製)を加えて溶液(2)を調製し、さらに上記で作製したコア前駆体粒子100gを加えて分散液(1)を調製した。

この分散液(1)を攪拌しながら、上記溶液(1)を滴下して分散液(2)を調製した。分散液(2)のpHを測定し、pH=8.0付近で安定したことを確認し、ろ過した。ろ過して得られたケーキを純水200mLで洗浄した。

洗浄したケーキを600℃、3時間、昇温速度5℃/minで焼成し、正極活物質粉末を得た。得られた粉末の平均粒径(D50)をレーザー回折法で測定した結果、17.1μmであった。

【0054】

電子線マイクロアナライザ(EPMA)により、得られた正極活物質粉末の断面像を観察した。該断面像の写しを図2に示す。図2より、前記得られた粉末は、コア/シェル構造であることが分かった。

X線回折装置(Rigaku社製、Ultima IV)を用い、前記得られた粉末の粉末X線回折(XRD)を行って回折ピークを観察した。結果を図1に示す。図1より、32.5±1.0°にピークが観察されないこと、即ち、得られた粉末のシェル構造はアモルファスであることが分かった。

得られた正極活物質粉末の組成、並びに前記シェルの構成成分元素の種類をICP法により分析した。結果を表1に示す。

ここで、シェルに含まれるCo元素及びLi元素は、上記pH調整及び焼成時にコアを形成するための前記コア前駆体粒子からシェル側に移動したものである。また、シェルに含まれるNa元素はpH調整に用いた炭酸ナトリウムに由来する。

表1中のシェルの「コート時の添加量(重量%)」は、得られたコア/シェル構造である正極活物質粉末におけるシェルの割合を推定するための値である。該シェルの割合は、シェルを形成する際に使用した上記硝酸ランタン六水和物及び硝酸チタニル中のLa及びTiの全量が酸化物としてシェルを構成すると仮定した含有量を、上記コアを形成するための前駆体粒子の全元素の合計重量100に対する割合として計算により算出した値である。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

走査型 X 線光電子分光分析装置を用いて、上記シェル平均厚さ、並びに得られた正極活物質粉末の最外表面からコア/シェル境界までのシェルにおける La 元素、Ti 元素及び Co 元素の含有量を測定した。各含有量の測定は ICP 法を用いた。その結果、シェルにおける La、Ti 及び Co は濃度勾配を有していた。

表 2 中の「濃度勾配 (%)」は、La 及び Ti の場合、(コア/シェル構造のシェル境界の La 又は Ti 濃度 / シェルの外表面の La 又は Ti 濃度) × 100 により算出し、Co の場合、((シェルの外表面の Co 濃度) / (コア/シェル構造のシェル境界の Co 濃度)) × 100 により算出した。この結果から、実施例 1 で調製した正極活物質粉末において、コア/シェル構造の境界には La が存在しないことが分かる。

得られた正極活物質粉末の比表面積を BET 法で測定した。Co のコア/シェル濃度比 (A/B) は、ICP 法により測定したコアの Co 濃度 A 及びシェル外表面の Co 濃度 B から算出した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 6 】

(電池の製造)

次に、得られた正極活物質粉末、導電剤としてグラファイト及びアセチレンブラック、並びに結着剤としてポリフッ化ビニリデンを、質量比で 200 : 4 : 1 : 10 の割合で混合し、N-メチルピロリドンを用いて混練して電極スラリーを調製した。得られた電極スラリーを厚さ 20 μm のアルミニウム箔に塗布し、乾燥後、プレス機で加圧成型し、厚さ 40 μm とした。所定の寸法に裁断し、正極を製造した。

得られた正極を用いて、試験用コインセル二次電池を次のように作製した。対極(負極)として金属リチウム箔、試験極として上記正極を、セパレータを介して、電池ケース内に配置した。次いで、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの 1 : 2 (体積比) の混合溶媒中に、支持電解質の LiPF₆ を 1 M 濃度で溶解させた電解液を調製し、上記電池ケースに注入して、コインセル二次電池を作製した。

【 0 0 5 7 】

実施例 2

原料粉体として、実施例 1 と同様な条件で、コア前駆体粒子としてのリチウム含有複合酸化物粒子を得た。

次に硝酸ランタン六水和物(和光純薬社製) 1.5 g 及び硫酸チタニル(テイカ株式会社製 TM 結晶) 1.25 g をそれぞれ秤量し、10 mL 純水に溶解させて溶液(1)を調製した以外は、実施例 1 と同様に、正極活物質粉末を得た。得られた粉末の平均粒径(D50)をレーザー回折法で測定した結果、17.0 μm であった。

得られた正極活物質粉末を用いて実施例 1 と同様にコインセル二次電池を作製して充放電試験 1 及び 2 を行った。正極活物質粉末の組成及び性状、並びに電池性能等を表 1 及び 2 に示す。また、実施例 1 と同様に得られた正極活物質粉末の XRD による回折ピークを観察した。結果を図 1 に示す。

【 0 0 5 8 】

実施例 3

原料粉体として、実施例 1 と同様な条件で、コア前駆体粒子としてのリチウム含有複合酸化物粒子を得た。

次に硝酸ランタン六水和物(和光純薬社製) 0.6 g 及び硫酸チタニル(テイカ株式会社製 TM 結晶) 0.5 g をそれぞれ秤量し、4 mL 純水に溶解させて溶液(1)を調製した以外は、実施例 1 と同様に、正極活物質粉末を得た。得られた粉末の平均粒径(D50)をレーザー回折法で測定した結果、16.9 μm であった。

得られた正極活物質粉末を用い、実施例 1 と同様にコインセル二次電池を作製して充放電試験 1 及び 2 を行った。正極活物質粉末の組成及び性状、並びに電池性能等を表 1 及び 2 に示す。

【 0 0 5 9 】

実施例 4

原料粉体として、実施例 1 と同様な条件で、コア前駆体粒子としてのリチウム含有複合酸化物粒子を得た。

次に硝酸ランタン六水和物（和光純薬社製）0.3 g 及び硫酸チタニル（テイカ株式会社製 T M 結晶）0.25 g をそれぞれ秤量し、2 mL 純水に溶解させて溶液(1)を調製した以外は、実施例 1 と同様に、正極活物質粉末を得た。得られた粉末の平均粒径（D50）をレーザー回折法で測定した結果、17.0 μm であった。

得られた正極活物質粉末を用いて実施例 1 と同様にコインセル二次電池を作製して充放電試験 1 及び 2 を行った。正極活物質粉末の組成及び性状、並びに電池性能等を表 1 及び 2 に示す。

得られた正極活物質粉末のシェル中の La、Ti 及び Co の濃度勾配を示すグラフを図 3 に示す。図 3 において、x 軸のスパッタ深さ（nm）は、シェル外表面からコア/シェル構造のシェル境界へ向かっての深度（nm）を表す。該図 3 より、シェルの外表面からコア/シェル構造のシェル境界に向かって、La 及び Ti は濃度が漸減し、Co は漸増していることが判る。

【0060】

実施例 5

原料粉体として、実施例 1 と同様な条件で、コア前駆体粒子としてのリチウム含有複合酸化物粒子を得た。

次に実施例 1 と同様にケーキを得た。該ケーキの焼成温度を 550 に変更した以外は実施例 1 と同様に正極活物質粉末及びコインセル二次電池を作製して充放電試験 1 及び 2 を行った。得られた正極活物質粉末の組成及び性状、並びに電池性能等を表 1 及び 2 に示す。また、実施例 1 と同様に XRD により回折ピークを観察した。結果を図 1 に示す。

【0061】

実施例 6

原料粉体として、炭酸リチウム 97.0 g、酸化コバルト 210 g、水酸化アルミニウム 2.4 g、水酸化マグネシウム 1.2 g、酸化チタン 0.2 g、及び酸化ジルコニウム 0.3 g、炭酸ナトリウム 6.8 g を用いた以外は、実施例 1 と同様に、コアを形成するためのコア前駆体粒子を得た。

次に、実施例 1 と同様に、正極活物質粉末を得た。得られた粉末の平均粒径（D50）をレーザー回折法で測定した結果、17.4 μm であった。

得られた正極活物質粉末を用いて実施例 1 と同様にコインセル二次電池を作製して充放電試験 1 及び 2 を行った。正極活物質粉末の組成及び性状、並びに電池性能等を表 1 及び 2 に示す。

【0062】

比較例 1

実施例 1 と同様な条件で、リチウム含有複合酸化物粒子を得た。

実施例 1 の正極活物質粉末に代えて、上記得られたリチウム含有複合酸化物粒子を用いて実施例 1 と同様にコインセル二次電池を作製して充放電試験 1 及び 2 を行った。正極活物質粉末の組成及び性状、並びに電池性能等を表 1 及び 2 に示す。

【0063】

比較例 2

実施例 1 と同様な条件で、コア前駆体粒子としてのリチウム含有複合酸化物粒子を得た。

次に実施例 1 と同様に得たケーキの焼成温度を 900 に変更した以外は実施例 1 と同様に正極活物質粉末を製造した。得られた正極活物質粉末を用い、実施例 1 と同様にコインセル二次電池を作製し、充放電試験 1 及び 2 を行った。正極活物質粉末の組成及び性状等、並びに電池性能等を表 1 及び 2 に示す。また、実施例 1 と同様に XRD により回折ピークを観察した。結果を図 1 に示す。

【0064】

比較例 3

実施例 1 と同様な条件で、コア前駆体粒子としてのリチウム含有複合酸化物粒子を得た。

次に硝酸ランタン六水和物（和光純薬社製）0.03 g 及び硫酸チタニル（テイカ株式会社製 TM 結晶）0.025 g をそれぞれ秤量し、0.2 mL 純水に溶解させて溶液（1）を調製した。純水 100 mL に上記で作製したコア前駆体粒子 100 g を加えて分散液（1）を調製した。

この分散液（1）を攪拌しながら、上記溶液（1）を滴下して分散液（2）を調製し、ろ過した以外は、実施例 1 と同様に、正極活物質粉末を得た。

得られた正極活物質粉末を用いて実施例 1 と同様にコインセル二次電池を作製して充放電試験 1 及び 2 を行った。正極活物質粉末の組成及び性状等、並びに電池性能等を表 1 及び 2 に示す。

【 0 0 6 5 】

【表 1】

	正極活物質粉末組成 ($\text{Li}_{x-w}\text{Na}_w\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2+z}$)										シエル		
	x-w	w	1-y	y(M)						計	成分	コート時の添加量(重量%)	焼成温度(°C)
				(Al)	(Mg)	(Ti)	(Zr)	(La)					
実施例1	0.996	0.000062	0.964	0.0108	0.0078	0.0099	0.0010	0.0063	0.036	$\text{Li}_x\text{Na}_w\text{La}_y\text{Ti}_z\text{Co}_2\text{O}$	2.0	600	
実施例2	1.004	0.000037	0.972	0.0109	0.0078	0.0053	0.0010	0.0082	0.028	$\text{Li}_x\text{Na}_w\text{La}_y\text{Ti}_z\text{Co}_2\text{O}$	1.0	600	
実施例3	1.007	0.000032	0.977	0.0107	0.0078	0.0027	0.0010	0.0012	0.023	$\text{Li}_x\text{Na}_w\text{La}_y\text{Ti}_z\text{Co}_2\text{O}$	0.4	600	
実施例4	1.018	0.000032	0.978	0.0108	0.0078	0.0018	0.0010	0.0006	0.022	$\text{Li}_x\text{Na}_w\text{La}_y\text{Ti}_z\text{Co}_2\text{O}$	0.2	600	
実施例5	0.996	0.000050	0.965	0.0108	0.0078	0.0098	0.0010	0.0061	0.036	$\text{Li}_x\text{Na}_w\text{La}_y\text{Ti}_z\text{Co}_2\text{O}$	2.0	550	
実施例6	1.020	0.010000	0.963	0.0108	0.0078	0.0110	0.0010	0.0084	0.037	$\text{Li}_x\text{Na}_w\text{La}_y\text{Ti}_z\text{Co}_2\text{O}$	2.0	600	
比較例1	1.006	0	0.980	0.0107	0.0078	0.0010	0.0010	0	0.021	--	--	--	
比較例2	1.004	0.000062	0.963	0.0107	0.0078	0.0105	0.0010	0.0068	0.037	$\text{Li}_x\text{Na}_w\text{La}_y\text{Ti}_z\text{Co}_2\text{O}$	2.0	900	
比較例3	1.016	0.000073	0.979	0.0107	0.0078	0.0010	0.0010	0.0001	0.021	$\text{Li}_x\text{La}_y\text{Ti}_z\text{Co}_2\text{O}$	0.02	600	

【 0 0 6 6 】

10

20

30

40

【表 2】

	シエル						Coの コア/シエル 濃度比: A/B	比表面積 (m ² /g) (BET法)	充電上限電圧4.6V		充電上限電圧4.5V	
	XRD: 32.5±1.0° 付近の ピークの半値幅	組織構造	平均厚み (nm)	濃度勾配(%) *1					初回 放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)	初回 放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
				La	Ti	Co						
実施例1	ピークなし	アモルファス	928	0.0	0.4	28	0.67	205.6	76.1	178.8	93.1	
実施例2	ピークなし	アモルファス	410	0.0	0.8	32	0.42	210.8	64.9	183.6	92.3	
実施例3	ピークなし	アモルファス	176	0.0	1.1	36	0.28	211.0	55.5	184.5	92.4	
実施例4	ピークなし	アモルファス	35	0.0	0.9	40	0.23	211.4	54.6	185.2	91.4	
実施例5	ピークなし	アモルファス	1008	0.0	1.6	22	0.72	197.8	60.0	177.1	91.4	
実施例6	ピークなし	アモルファス	910	0.0	0.3	25	0.64	203.6	77.0	177.3	92.6	
比較例1	ピークなし	—	—	—	—	—	0.18	214.4	20.5	183.8	88.3	
比較例2	0.18	結晶質	1100	0.0	0.9	45	0.65	211.2	21.2	182.1	81.4	
比較例3	ピークなし	アモルファス	3	0.0	0.2	92	0.2	211.1	32	185.3	85.5	

*1 La、Ti: ((コア/シエル構造のシエル境界のLa又はTi濃度) / (シエル外表面のLa又はTi濃度)) × 100
 Co: ((シエル外表面のCo濃度) / (コア/シエル構造のシエル境界のCo濃度)) × 100

【0067】

表 2 から明らかなように、実施例 1 ~ 6 の正極活物質粉末を使用した二次電池は、比較例のものと比較して、特に充電上限電圧 4 . 6 V 時のサイクル特性が顕著に優れる結果が得られた。

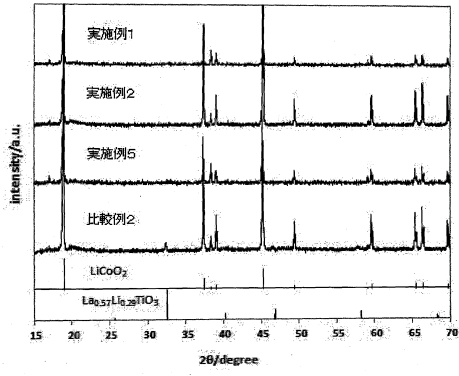
10

20

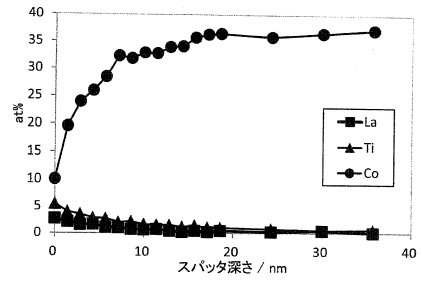
30

40

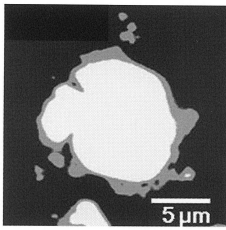
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2009/157524(WO, A1)
国際公開第2012/165207(WO, A1)
国際公開第2007/004590(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62