

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-118892

(P2015-118892A)

(43) 公開日 平成27年6月25日(2015.6.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/505 (2010.01)	HO 1M 4/505	5H050
HO 1M 4/525 (2010.01)	HO 1M 4/525	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2013-263419 (P2013-263419)	(71) 出願人	507151526 株式会社GSユアサ 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地
(22) 出願日	平成25年12月20日(2013.12.20)	(74) 代理人	100127513 弁理士 松本 悟
		(72) 発明者	遠藤 大輔 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 株式会社GSユアサ 内
		Fターム(参考)	5H050 AA02 AA08 BA16 BA17 CA08 CA09 DA02 HA01 HA02

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質、その正極活物質の前駆体、リチウム二次電池用電極、リチウム二次電池及びバッテリーモジュール

(57) 【要約】

【課題】放電容量が大きく、且つ入出力特性が優れるリチウム二次電池用正極活物質、及びその正極活物質を用いたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 - NaFeO₂ 構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、遷移金属 (Me) が Co、Ni 及び Mn を含み、前記遷移金属に対するリチウム (Li) のモル比 Li/Me が 1 より大きく、Na 及び K が含まれることを特徴とする。Na 及び K の含有量が合計で 1000ppm 以上 20000ppm 以下であることが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- NaFeO_2 構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、遷移金属 (Me) が Co、Ni 及び Mn を含み、前記遷移金属に対するリチウム (Li) のモル比 Li/Me が 1 より大きく、Na 及び K が含まれることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記遷移金属に対するリチウム (Li) のモル比 Li/Me が 1.2 より大きく且つ 1.6 より小さいことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

Na 及び K の含有量が合計で 1000 ppm 以上 20000 ppm 以下で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用正極活物質。

【請求項 4】

MeCO_3 (Me は Co、Ni 及び Mn を含む遷移金属) で表され、Na 及び K が含まれることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の炭酸塩前駆体。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極活物質を含有するリチウム二次電池用電極。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のリチウム二次電池用電極を備えたリチウム二次電池。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のリチウム二次電池を複数個集合して構成したバッテリーモジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用正極活物質、その正極活物質の前駆体、その正極活物質を含有するリチウム二次電池用電極、その電極を備えたリチウム二次電池及びバッテリーモジュールに関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池、特にリチウム二次電池は、ノートパソコンや携帯電話などのモバイル機器の電源として用いられてきたが、近年、電気自動車 (EV)、ハイブリッド自動車 (HEV)、プラグインハイブリッド自動車 (PHEV) などの自動車用電源としても用いられている。

【0003】

従来の非水電解質二次電池には、正極活物質として主に LiCoO_2 が用いられていた。しかし、 LiCoO_2 の放電容量は 120 ~ 130 mAh/g 程度である。リチウム二次電池用正極活物質材料として、 LiCoO_2 と他の化合物との固溶体が知られている。

- NaFeO_2 型結晶構造を有し、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMnO_2 の 3 つの成分の固溶体である $\text{Li}[\text{Co}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 < x < 1/2$) が、2001 年に発表された。前記固溶体の一例である、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ や $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ は、150 ~ 180 mAh/g の放電容量を有しており、充放電サイクル性能の点でも優れる。

【0004】

上記のようないわゆる「 LiMeO_2 型」活物質に対し、遷移金属 (Me) の比率に対するリチウム (Li) の組成比率 Li/Me が 1 より大きく、例えば Li/Me が 1.25 ~ 1.6 であるいわゆる「リチウム過剰型」活物質が知られている (たとえば、特許文献 1 及び 2 参照)。このような材料は、 $\text{Li}_{1+x}\text{Me}_{1-x}\text{O}_2$ ($x > 0$) と表記することができる。ここで、遷移金属 (Me) の比率に対するリチウム (Li) の組成比率 Li/Me を α とすると、 $\alpha = (1+x)/(1-x)$ であるから、例えば、 Li/Me が

10

20

30

40

50

1.5 のとき、 $\alpha = 0.2$ である。

【0005】

特許文献1及び2には、上記のような活物質が記載されている。また、これらの特許文献には、前記活物質を用いた電池の製造方法として、 4.3 V ($v_{s, Li/Li^+}$) を超え 4.8 V 以下 ($v_{s, Li/Li^+}$) の正極電位範囲に出現する、電位変化が比較的平坦な領域に少なくとも至る充電を行う製造工程を設けることにより、使用時において、充電時の正極の最大到達電位が 4.3 V ($v_{s, Li/Li^+}$) 以下又は 4.4 V ($v_{s, Li/Li^+}$) 未満である充電方法が採用された場合であっても、 200 mAh/g 以上の放電容量が得られる電池を製造できることが記載されている。

【0006】

このように、いわゆる「 LiMeO_2 型」正極活物質の場合とは異なり、いわゆる「リチウム過剰型」正極活物質では、少なくとも最初の充電において 4.3 V を超える比較的高い電位、特に 4.4 V 以上の電位に至って行うことにより、高い放電容量が得られるという特徴がある。

【0007】

一方、 Li 及び遷移金属元素 (Co 、 Ni 、 Mn など) で構成されたりチウム遷移金属複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極活物質が、アルカリ成分を含有することも公知である (特許文献3~6参照)。

【0008】

特許文献3には、「下記一般式(1)：

$$\text{Li}_{(x)}\text{Ni}_{(1-a-b)}\text{Co}_{(a)}\text{Mn}_{(b)}\text{O}_2 \quad (1)$$
(式中、 x は $0.98 < x < 1.20$ 、 a は $0 < a < 0.5$ 、 b は $0 < b < 0.5$ である。)

で表わされるリチウム複合酸化物であり、一次粒子の表層部に存在している残存アルカリ量が 4000 ppm 以下であり、一次粒子の表層部に存在している硫酸根の量が $500 \sim 11000\text{ ppm}$ であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。」(請求項1)、

「リチウム化合物と、ニッケル化合物と、コバルト化合物と、マンガン化合物と、を含有する焼成原料混合物を、 950 以下で焼成し、下記一般式(1)：

$$\text{Li}_{(x)}\text{Ni}_{(1-a-b)}\text{Co}_{(a)}\text{Mn}_{(b)}\text{O}_2 \quad (1)$$
(式中、 x は $0.98 < x < 1.20$ 、 a は $0 < a < 0.5$ 、 b は $0 < b < 0.5$ である。)

で表わされるリチウム複合酸化物を得る第一焼成工程と、該第一焼成工程で得られる前記一般式(1)で表わされるリチウム複合酸化物の洗浄及び硫酸塩の水溶液との接触を行い、硫酸塩水溶液処理物を得る硫酸塩水溶液処理工程と、該硫酸塩水溶液処理物を、 $400 \sim 800$ で焼成して、リチウム二次電池用正極活物質を得る第二焼成工程と、

を行い得られることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。」(請求項4)の発明が記載されている。この発明は、「一次粒子の表層部に存在している残存アルカリ量が少なく、且つ、サイクル特性に優れたリチウムニッケルコバルトマンガン系複合酸化物を提供すること」(段落[0011])を目的とするものである。

【0009】

また、特許文献3には、「正極活物質の一次粒子の表層部に存在している残存アルカリ量については、試料 5 g 、超純水 100 g をビーカーに計り採りマグネチックスターラーを用いて 25 で5分間分散させた。次いで、この分散液をろ過し、そのろ液 30 ml を自動滴定装置(型式 COMTITE-2500)にて 0.1 N-HCl で滴定し、試料中に存在している残存アルカリ量(リチウム量を測定して炭酸リチウムに換算した値)を算出した。」(段落[0103])と記載されている。

【0010】

特許文献4には、「非水電解質二次電池に用いられる正極活物質において、

10

20

30

40

50

前記正極活物質は、リチウム - ニッケル - コバルト - マンガン複合酸化物であって、前記リチウム - ニッケル - コバルト - マンガン複合酸化物は、タンゲステンとニオブとを含有することを特徴とする正極活物質。」(請求項1)、「前記リチウム - ニッケル - コバルト - マンガン複合酸化物に含まれる水溶性アルカリ分は、0.2 wt %以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の正極活物質。」(請求項4)の発明が記載されている。この発明は、「優れた出力特性を有し、ガス発生が少ない正極活物質およびそれを用いた電池を提供することを目的とする」(段落[0009])ものである。

【0011】

また、特許文献4には、「正極活物質10gに純水50mlを添加し1時間攪拌後、濾過する。ろ液を適当な濃度に希釈後、指示薬としてフェノールフタレインを添加し、 H_2SO_4 溶液で滴定を行う。 H_2SO_4 溶液で中和されたアルカリ分は、全て水酸化リチウムであると仮定し、滴定結果から、正極活物質に対する水酸化リチウムの重量比を求める。この値を水溶性アルカリ分とする。」(段落[0056])と記載されている。

【0012】

特許文献5には、「 $-NaFeO_2$ 型結晶構造を有するナトリウム含有リチウム遷移金属複合酸化物の固溶体を含むリチウム二次電池用活物質であって、前記固溶体の化学組成式が、 $Li_{1+x-y}Na_yCo_aNi_bMn_cO_{2+d}$ ($0 < y \leq 0.1, 0.4$
 $c \leq 0.7, x+a+b+c=1, 0.1 \leq x \leq 0.25, -0.2 \leq d \leq 0.2$)を満たし、かつ、六方晶(空間群 $P3_112$)に帰属可能なX線回折パターンを有し、ミラー指数 hkl における(003)面の回折ピークの半値幅が 0.30° 以下であり、かつ、(114)面の回折ピークの半値幅が 0.50° 以下であることを特徴とするリチウム二次電池用活物質。」(請求項1)の発明が記載され、この発明によれば、「初期効率が高く、放電容量が大きい、なかでも低温における放電容量が大きいリチウム二次電池用活物質を提供できる」(段落[0038])ことが示されている。また、実施例として、共沈水酸化物前駆体を用いる方法により、Naの含有量(上記yの値)を、 $0.01 \sim 0.1$ モルとすることが示されている(表1参照)。

【0013】

特許文献6には、「リチウム化合物と、Ni金属またはその化合物と、Mn、Co、Ti、Cr及びFeからなる群から選ばれる1種以上の遷移金属元素からなる金属またはその化合物とを混合し、得られた原料混合物を二酸化炭素濃度1体積%以上15体積%以下の雰囲気下、 630° 以上で焼成することを特徴とするリチウム複合金属酸化物の製造方法。」(請求項1)、「前記原料混合物が、Na、K、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr及びBaからなる群から選ばれる1種以上の元素の炭酸塩、硫酸塩及び塩化物からなる群から選ばれる1種以上の化合物からなる反応促進剤を含有することを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載のリチウム複合金属酸化物の製造方法。」(請求項7)の発明が記載されている。

【0014】

また、特許文献6には、「前記焼成の際に、原料混合物は、反応促進剤を含有していてもよい。反応促進剤として、具体的には、 $NaCl$ 、 KCl 、 $RbCl$ 、 $CsCl$ 、 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $BaCl_2$ 及び NH_4Cl などの塩化物、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $SrCO_3$ 及び $BaCO_3$ などの炭酸塩、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 などの硫酸塩、 NaF 、 KF 、 NH_4F などのフッ化物、が挙げられる。この中でも、好ましくはNa、K、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr及びBaからなる群から選ばれる1種以上の元素の塩化物、炭酸塩または硫酸塩を挙げることができ、炭酸塩または硫酸塩であることがより好ましい。また、上記原料混合物に含まれるその他の遷移金属化合物の遷移金属元素が、MnおよびFeである場合には、特に反応促進剤が炭酸塩であることが好ましい。反応促進剤の好適例としては、 $NaCl$ 、 KCl 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 が挙げられ、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 がより好ましく、 K_2CO_3 が特に好ましい。また、反応促進剤を2種

10

20

30

40

50

以上併用することもできる。原料混合物が反応促進剤を含有することで、原料混合物の焼成時の反応性を向上させ、得られるリチウム複合金属酸化物のBET比表面積を調整することが可能な場合がある。反応促進剤の原料混合物への添加の方法は、特に制限はないが、原料混合物を製造する際に上述のように液相混合により複合遷移金属化合物を合成する場合には、乾燥物とリチウム化合物との混合時に、添加して混合すればよい。なお、液相混合時に生成した副生塩（例えば、 KCl 、 K_2SO_4 ）が複合遷移金属化合物中に残留する場合、これらの副生塩を反応促進剤として使用してもよく、この場合には、乾燥物とリチウム化合物との混合時に、反応促進剤の不足分を添加すればよい。また、反応促進剤は、リチウム複合金属酸化物に残留していてもよいし、洗浄、蒸発等により除去されていてもよい。なお、原料混合物と反応促進剤との混合割合は、原料混合物100重量部に対して0.1重量部以上100重量部以下が好ましく、1.0重量部以上40重量部以下がより好ましい。」（段落[0038]）と記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】WO2012/091015

【特許文献2】WO2013/084923

【特許文献3】特開2011-124086号公報

【特許文献4】特開2009-140787号公報

【特許文献5】国際公開WO2012/039413

【特許文献6】特開2012-126631号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

上記したいわゆる「リチウム過剰型」活物質の放電容量は、概して、いわゆる「 $LiMeO_2$ 型」活物質よりも大きい。しかしながら、近年、電気自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車といった自動車分野に使用されるリチウム二次電池には、放電容量が大きく、且つ入出力特性が優れる活物質が求められている。出力特性が優れることは自動車の加速性能が優れること、入力特性が優れることは自動車の減速時の回生電力を受け入れる能力が優れることに繋がる。上記の特許文献1～6には、放電容量が大きく、且つ入出力特性が優れる活物質は示されていない。本発明は、上記課題に鑑みなされたものであって、放電容量が大きく、且つ入出力特性が優れるリチウム二次電池用正極活物質、及びその正極活物質を用いたリチウム二次電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明の構成及び作用効果について、技術思想を交えて説明する。但し、作用機構については推定を含んでおり、その正否は、本発明を制限するものではない。なお、本発明は、その精神又は主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができる。そのため、後述の実施の形態若しくは実験例は、あらゆる点で単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。さらに、特許請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

【0018】

本発明においては、上記課題を解決するために、以下の手段を採用する。

(1) $-NaFeO_2$ 構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、遷移金属(Me)がCo、Ni及びMnを含み、前記遷移金属に対するリチウム(Li)のモル比Li/Meが1より大きく、Na及びKが含まれることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

(2) 前記遷移金属に対するリチウム(Li)のモル比Li/Meが1.2より大きく且つ1.6より小さいことを特徴とする前記(1)のリチウム二次電池用正極活物質。

(3) Na及びKの含有量が合計で1000ppm以上20000ppm以下であることを特徴とする前記(1)又は(2)のリチウム二次電池用正極活物質。

(4) $MeCO_3$ (MeはCo、Ni及びMnを含む遷移金属)で表され、Na及びKが含まれることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質の炭酸塩前駆体。

(5) 前記(1)~(3)のいずれかのリチウム二次電池用正極活物質を含有するリチウム二次電池用電極。

(6) 前記(5)のリチウム二次電池用電極を備えたリチウム二次電池。

(7) 前記(6)のリチウム二次電池を複数個集合して構成したバッテリーモジュール。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、新規なリチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活物質を備えた放電容量が大きく、且つ入出力特性が優れるリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明のリチウム二次電池を複数個集合して構成したバッテリーモジュールを示す概略図

【図2】バッテリーモジュールを搭載した自動車を示す概略図

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明に係るリチウム二次電池用活物質が含有するリチウム遷移金属複合酸化物の組成は、高い放電容量が得られる点から、遷移金属(Me)がCo、Ni及びMnを含み、前記遷移金属に対するリチウム(Li)のモル比 Li/Me が1より大きい、典型例として、 $Li_{1+x}Me_{1-y}O_2$ ($x > 0$)と表記することができる、いわゆる「リチウム過剰型」のものである。

【0022】

本発明においては、放電容量が大きいリチウム二次電池を得るために、遷移金属元素Meに対するLiのモル比 Li/Me は、1.2より大きく且つ1.6より小さくすること、すなわち、組成式 $Li_{1+x}Me_{1-y}O_2$ において $1.2 < (1+x)/(1-y) < 1.6$ とすることが好ましい。なかでも、放電容量が特に大きく、初期効率及び高率放電性能が優れたリチウム二次電池を得ることができるという観点から、前記 Li/Me が1.25~1.45のものを選択することがより好ましい。

【0023】

また、放電容量が大きく、初期充放電効率が優れたリチウム二次電池を得ることができるという点で、遷移金属元素Meに対するCoのモル比 Co/Me は、0.05~0.40が好ましく、0.10~0.30がより好ましい。

【0024】

また、リチウム二次電池の初期効率及び高率放電性能を向上させるために、遷移金属元素Meに対するMnのモル比 Mn/Me は0.5以上とすることが好ましい。いわゆる「 $LiMeO_2$ 型」活物質では、モル比 Mn/Me を0.5以上にした場合、充電をするとスピネル型へと構造変化が起こり、 $-NaFeO_2$ 構造に帰属される構造を有さないものとなり、リチウム二次電池用活物質として問題があったのに対し、「リチウム過剰型」活物質では、モル比 Mn/Me を0.5以上にして充電をした場合でも、 $-NaFeO_2$ 構造を維持できるものであるから、モル比 Mn/Me が0.5以上という構成は、いわゆる「リチウム過剰型」活物質を特徴付けるものである。モル比 Mn/Me は0.5~0.75とすることがより好ましい。

【0025】

本発明においては、遷移金属(Me)がCo、Ni及びMnを含み、前記遷移金属に対するリチウム(Li)のモル比 Li/Me が1より大きいリチウム遷移金属複合酸化物、すなわち、上記の組成式 $Li_{1+x}Me_{1-y}O_2$ (MeはCo、Ni及びMnを含む遷移金属、 $x > 0$)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物に、Na及びKが含まれること

10

20

30

40

50

を特徴とする。NaとKを併用することにより、充電深度が浅い(30%)状態での直流内部抵抗(SOC30%DCR)が顕著に低減されることを、本発明者は知見した。この性能値が小さいほど、入出力特性が優れることを意味する。これは、電気自動車用電池に求められる重要な特性である。Naのみ、Kのみが含まれる場合、後述する比較例のように、放電容量は向上するが、入出力特性の改善は小さい。

【0026】

上記リチウム遷移金属複合酸化物中のNa及びKの含有量は、合計で1000ppm以上20000ppm以下とすることが好ましく、2000ppm以上17000ppm以下とすることがより好ましい。Na及びKの含有量が1000ppmより少ない場合には、放電容量の増加、入出力特性の改善が十分ではなく、初期効率も低下する。20000ppmより多くなると、放電容量の増加、入出力特性の改善が飽和する。

10

【0027】

上記リチウム遷移金属複合酸化物にNa及びKを含有させるために、後述する炭酸塩前駆体を作製する工程において、炭酸ナトリウム等のナトリウム化合物及び/又は炭酸カリウム等のカリウム化合物を中和剤として使用し、洗浄工程でNa及び/又はKを残存させるか、及び、その後の焼成工程において炭酸ナトリウム等のナトリウム化合物及び/又は炭酸カリウム等のカリウム化合物を添加する方法を採用することができる。

【0028】

本発明においては、リチウム二次電池用正極活物質の炭酸塩前駆体が、 $MeCO_3$ (MeはCo、Ni及びMnを含む遷移金属)で表され、Na及びKが含まれるものを用いることができる。

20

前駆体作製時の中和・洗浄工程における残存Na及びKが、いわゆる「リチウム過剰型」のリチウム遷移金属複合酸化物の焼成工程において、1次粒子の成長抑制剤として作用することが推定され、このリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として含有するリチウム二次電池の電極特性が向上すると考えられる。

【0029】

Na及びKの含有量を3000ppm以上に調製するためには、炭酸塩前駆体に、上記のようにNa及びKを残存させると共に、その後の焼成工程において炭酸ナトリウム等のナトリウム化合物及び/又は炭酸カリウム等のカリウム化合物を添加する方法を採用することが好ましい。炭酸塩前駆体に、Na及びKを残存させないで、その後の焼成工程において炭酸ナトリウム等のナトリウム化合物及び炭酸カリウム等のカリウム化合物を添加する方法を採用することもできる。

30

【0030】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、上記のような一般式で表され、本質的に、Li、Co、Ni及びMnからなる複合酸化物であり、少量のNa及びKを含有するものであるが、本発明の効果を損なわない範囲で、Na及びK以外のアルカリ金属、Mg, Ca等のアルカリ土類金属、Fe, Zn等の3d遷移金属に代表される遷移金属など少量の他の金属を含有することを排除するものではない。

【0031】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、 $-NaFeO_2$ 構造を有している。合成後(充放電を行う前)の上記リチウム遷移金属複合酸化物は、空間群 $P3_112$ あるいは $R3-m$ に帰属される。このうち、空間群 $P3_112$ に帰属されるものには、CuK管球を用いたエックス線回折図上、 $2\theta = 21^\circ$ 付近に超格子ピーク(Li $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]O_2$ 型の単斜晶に見られるピーク)が確認される。ところが、一度でも充電を行い、結晶中のLiが脱離すると結晶の対称性が変化することにより、上記超格子ピークが消滅して、上記リチウム遷移金属複合酸化物は空間群 $R3-m$ に帰属されるようになる。ここで、 $P3_112$ は、 $R3-m$ における3a、3b、6cサイトの原子位置を細分化した結晶構造モデルであり、 $R3-m$ における原子配置に秩序性が認められるときに該 $P3_112$ モデルが採用される。なお、「 $R3-m$ 」は本来「 $R3m$ 」の「3」の上にバー「-」を施して表記すべきものである。

40

50

【0032】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、六方晶の空間群 $P3_112$ あるいは $R3-m$ のいずれかに帰属され、 CuK 管球を用いたエックス線回折図上、 $2\theta = 18.6^\circ \pm 1^\circ$ の回折ピークの半値幅が $0.20^\circ \sim 0.27^\circ$ 又は λ 及び、 $2\theta = 44.1^\circ \pm 1^\circ$ の回折ピークの半値幅が $0.26^\circ \sim 0.39^\circ$ であることが好ましい。こうすることにより、正極活物質の放電容量を大きくすることが可能となる。なお、 $2\theta = 18.6^\circ \pm 1^\circ$ の回折ピークは、空間群 $P3_112$ 及び $R3-m$ ではミラー指数 hkl における (003) 面に、 $2\theta = 44.1^\circ \pm 1^\circ$ の回折ピークは、空間群 $P3_112$ では (114) 面、空間群 $R3-m$ では (104) 面にそれぞれ指数付けされる。

【0033】

また、リチウム遷移金属複合酸化物は、過充電中に構造変化しないことが好ましい。これは、電位 $5.0V$ ($vs. Li/Li^+$) まで電気化学的に酸化したとき、エックス線回折図上空間群 $R3-m$ に帰属される単一相として観察されることにより確認できる。これにより、充放電サイクル性能が優れたリチウム二次電池を得ることができる。

【0034】

さらに、リチウム遷移金属複合酸化物は、エックス線回折パターンを基にリートベルト法による結晶構造解析から求められる酸素位置パラメータが、 $2V$ ($vs. Li/Li^+$) の放電末において 0.262 以下、過充電化成後の $4.3V$ ($vs. Li/Li^+$) の充電末において 0.267 以上であることが好ましい。これにより、高率放電性能が優れたリチウム二次電池を得ることができる。なお、酸素位置パラメータとは、空間群 $R3-m$ に帰属されるリチウム遷移金属複合酸化物の $NaFeO_2$ 型結晶構造について、 Me (遷移金属) の空間座標を $(0, 0, 0)$ 、 Li (リチウム) の空間座標を $(0, 0, 1/2)$ 、 O (酸素) の空間座標を $(0, 0, z)$ と定義したときの、 z の値をいう。即ち、酸素位置パラメータは、 O (酸素) 位置が Me (遷移金属) 位置からどれだけ離れているかを示す相対的な指標となる (特許文献 1 及び 2 参照)。

【0035】

本発明において、リチウム二次電池用正極活物質及びその炭酸塩前駆体は、粒度分布測定における 50% 粒子径 ($D50$) が $8 \sim 10 \mu m$ であることが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物を水酸化物前駆体から作製する場合はもっと小粒径に制御しないと優れた性能が得られないが、炭酸塩前駆体から作製することにより、粒度分布測定における 50% 粒子径 ($D50$) が $8 \sim 10 \mu m$ であっても、放電容量 ($0.1C$ $capa$) が $200mAh/g$ 以上である活物質が得られる。

【0036】

本発明に係る正極活物質の BET 比表面積は、初期効率、高率放電性能が優れたリチウム二次電池を得るために、 $1m^2/g$ 以上が好ましく、 $2 \sim 7m^2/g$ がより好ましい。

また、タップ密度は、高率放電性能が優れたリチウム二次電池を得るために、 $1.25g/cc$ 以上が好ましく、 $1.7g/cc$ 以上がより好ましい。

【0037】

また、炭酸塩前駆体を経由した活物質は、 $30 \sim 50nm$ の細孔領域において $0.85mm^3/(g \cdot nm)$ 以上のピーク微分細孔容積を有するのに対して、水酸化物前駆体を経由した活物質は、 $30 \sim 50nm$ の細孔領域において $0.50mm^3/(g \cdot nm)$ 程度のピーク微分細孔容積にとどまり、微分ピークは $60nm$ 程度の細孔領域となる。

【0038】

本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、窒素ガス吸着法を用いた吸着等温線から BJH 法で求めた微分細孔容積が最大値を示す細孔径が $30 \sim 40nm$ の範囲であり、ピーク微分細孔容積が $0.85mm^3/(g \cdot nm)$ 以上である。ピーク微分細孔容積が $0.85mm^3/(g \cdot nm)$ 以上であることにより、初期効率が優れたリチウム二次電池を得ることができる。また、ピーク微分細孔容積を $1.76mm^3/(g \cdot nm)$ 以下とすることにより、初期効率に加え、放電容量が特に優れたリチウム二次電池を得ることができるから、ピーク微分細孔容積は $0.85 \sim 1.76mm^3/(g \cdot nm)$ であること

10

20

30

40

50

が好ましい。

【0039】

次に、本発明のリチウム二次電池用活物質を製造する方法について説明する。

本発明のリチウム二次電池用活物質は、基本的に、活物質を構成する金属元素(Li, Mn, Co, Ni)を目的とする活物質(酸化物)の組成通りに含有する原料を調整し、これを焼成することによって得ることができる。但し、Li原料の量については、焼成中にLi原料の一部が消失することを見込んで、1~5%程度過剰に仕込むことが好ましい。

目的とする組成の酸化物を作製するにあたり、Li, Co, Ni, Mnのそれぞれの塩を混合・焼成するいわゆる「固相法」や、あらかじめCo, Ni, Mnを一粒子中に存在させた共沈前駆体を作製しておき、これにLi塩を混合・焼成する「共沈法」が知られている。「固相法」による合成過程では、特にMnはCo, Niに対して均一に固溶しにくいため、各元素が一粒子中に均一に分布した試料を得ることは困難である。これまで文献などにおいては固相法によってNiやCoの一部にMnを固溶(LiNi_{1-x}Mn_xO₂など)しようという試みが多数なされているが、「共沈法」を選択する方が原子レベルで均一相を得ることが容易である。そこで、後述する実施例においては、「共沈法」を採用した。

【0040】

共沈前駆体を作製するにあたって、Co, Ni, MnのうちMnは酸化されやすく、Co, Ni, Mnが2価の状態でも均一に分布した共沈前駆体を作製することが容易ではないため、Co, Ni, Mnの原子レベルでの均一な混合は不十分なものとなりやすい。特に本発明の組成範囲においては、Mn比率がCo, Ni比率に比べて高いので、水溶液中の溶存酸素を除去することが特に重要である。溶存酸素を除去する方法としては、酸素を含まないガスをバブリングする方法が挙げられる。酸素を含まないガスとしては、限定されるものではないが、窒素ガス、アルゴンガス、二酸化炭素(CO₂)等を用いることができる。なかでも、後述する実施例のように、共沈炭酸塩前駆体を作製する場合には、酸素を含まないガスとして二酸化炭素を採用すると、炭酸塩がより生成しやすい環境が与えられるため、好ましい。

【0041】

溶液中でCo, Ni及びMnを含有する化合物を共沈させて前駆体を製造する工程におけるpHは限定されるものではないが、前記共沈前駆体を共沈炭酸塩前駆体として作製しようとする場合には、7.5~11とすることができる。タップ密度を大きくするためには、pHを制御することが好ましい。pHを9.4以下とすることにより、タップ密度を1.25g/cm³以上とすることができ、高率放電性能を向上させることができる。さらに、pHを8.0以下とすることにより、粒子成長速度を促進できるので、原料水溶液滴下終了後の攪拌継続時間を短縮できる。

【0042】

前記共沈前駆体は、MnとNiとCoとが均一に混合された化合物であることが好ましい。本発明においては、放電容量が大きいリチウム二次電池用活物質を得るために、共沈前駆体を炭酸塩とすることが好ましい。また、錯化剤を用いた晶析反応等を用いることにより、より嵩密度の大きな前駆体を作製することもできる。その際、Li源と混合・焼成することでより高密度の活物質を得ることができるので電極面積あたりのエネルギー密度を向上させることができる。

【0043】

前記共沈前駆体の原料は、Mn化合物としては酸化マンガン、炭酸マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン、酢酸マンガン等を、Ni化合物としては、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル等を、Co化合物としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト、酢酸コバルト等を一例として挙げることができる。

【0044】

本発明においては、アルカリ性を保った反応槽に前記共沈前駆体の原料水溶液を滴下供

10

20

30

40

50

給して共沈炭酸塩前駆体を得る反応晶析法を採用する。ここで、Naを含む共沈炭酸塩前駆体を製造するためには、中和剤として、炭酸ナトリウム等のナトリウム化合物を使用するが、炭酸ナトリウム、又は炭酸ナトリウムと炭酸リチウムの混合物を使用することが好ましい。また、Kを含む共沈炭酸塩前駆体を製造するためには、中和剤として、炭酸カリウム等のカリウム化合物を使用する。Na及びKを含む共沈炭酸塩前駆体を製造するためには、中和剤として、炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムの混合物、又は炭酸ナトリウム、炭酸カリウム及び炭酸リチウムの混合物を使用することが好ましい。Na及びKを含まない共沈炭酸塩前駆体を製造するためには、中和剤として、炭酸リチウムを使用することができる。

【0045】

前記原料水溶液の滴下速度は、生成する共沈前駆体の1粒子内における元素分布の均一性に大きく影響を与える。特にMnは、CoやNiと均一な元素分布を形成しにくいので注意が必要である。好ましい滴下速度については、反応槽の大きさ、攪拌条件、pH、反応温度等にも影響されるが、30ml/min以下が好ましい。放電容量を向上させるためには、滴下速度は10ml/min以下がより好ましく、5ml/min以下が最も好ましい。

【0046】

また、反応槽内に錯化剤が存在し、かつ一定の対流条件を適用した場合、前記原料水溶液の滴下終了後、さらに攪拌を続けることにより、粒子の自転および攪拌槽内における公転が促進され、この過程で、粒子同士が衝突しつつ、粒子が段階的に同心円球状に成長する。即ち、共沈前駆体は、反応槽内に原料水溶液が滴下された際の金属錯体形成反応、及び、前記金属錯体が反応槽内の滞留中に生じる沈殿形成反応という2段階での反応を経て形成される。従って、前記原料水溶液の滴下終了後、さらに攪拌を続ける時間を適切に選択することにより、目的とする粒子径を備えた共沈前駆体を得ることができる。

【0047】

原料水溶液滴下終了後の好ましい攪拌継続時間については、反応槽の大きさ、攪拌条件、pH、反応温度等にも影響されるが、粒子を均一な球状粒子として成長させるために0.5h以上が好ましく、1h以上がより好ましい。また、粒子径が大きくなりすぎることによって電池の低SOC領域における出力性能が充分でないものとなる虞を低減させるため、15h以下が好ましく、10h以下がより好ましく、5h以下が最も好ましい。

【0048】

また、炭酸塩前駆体及びリチウム遷移金属複合酸化物の2次粒子の粒度分布における累積体積が50%となる粒子径であるD50を8~10 μ mとするための好ましい攪拌継続時間は、制御するpHによって異なる。例えば、pHを8.3~8.9に制御した場合には、攪拌継続時間は5~7hが好ましく、pHを7.5~8.0に制御した場合には、攪拌継続時間は3~5hが好ましい。

【0049】

炭酸塩前駆体の粒子を、中和剤として炭酸ナトリウム等のナトリウム化合物及び/又は炭酸カリウム等のカリウム化合物を使用して作製した場合、その後の洗浄工程において粒子に付着しているナトリウムイオン及び/又はカリウムイオンを洗浄除去するが、本発明においては、Naが1000ppm以上及び/又はKが1000ppm以上残存するような条件で洗浄除去することが好ましい。例えば、作製した炭酸塩前駆体を吸引る過して取り出す際に、イオン交換水200mlによる洗浄回数を5回とするような条件を採用することができる。

【0050】

炭酸塩前駆体は、80~100未満で、空気雰囲気中、常圧下で乾燥させることが好ましい。100以上にて乾燥を行うことで短時間でより多くの水分を除去できるが、80にて長時間かけて乾燥させることで、より優れた電極特性を示す活物質とすることができる。その理由は必ずしも明らかではないが、炭酸塩前駆体は比表面積が50~100m²/gの多孔体であるため、水分を吸着しやすい構造となっている。そこで、低い温

10

20

30

40

50

度で乾燥させることによって、前駆体の状態において細孔にある程度の吸着水が残っている状態とした方が、Li塩と混合して焼成する焼成工程において、細孔から除去される吸着水と入れ替わるように、その細孔に溶融したLiが入り込むことができ、これによって、100で乾燥を行った場合と比べて、より均一な組成の活物質が得られるためではないかと発明者は推察している。なお、100にて乾燥を行って得られた炭酸塩前駆体は黒茶色を呈するが、80にて乾燥を行って得られた炭酸塩前駆体は後品は肌色を呈するので、前駆体の色によって区別ができる。

【0051】

そこで、上記知見された前駆体の差異を定量的に評価するため、それぞれの前駆体の色相を測定し、JIS Z 8721に準拠した日本塗料工業会が発行する塗料用標準色 (J P M A S t a n d a r d P a i n t C o l o r s) 2011年度F版と比較した。色相の測定には、コニカミノルタ社製カラーリーダーCR10を用いた。この測定方法によれば、明度を表す dL^* の値は、白い方が大きくなり、黒い方が小さくなる。また、色相を表す da^* の値は、赤色が強い方が大きくなり、緑色が強い方(赤色が弱い方)が小さくなる。また、色相を表す db^* の値は、黄色が強い方が大きくなり、青色が強い方(黄色が弱い方)が大きくなる。

100乾燥品(比較例)の色相は、標準色F05-20Bと比べて、赤色方向に標準色F05-40Dに至る範囲内にあり、また、標準色FN-10と比べて、白色方向に標準色FN-25に至る範囲内にあることがわかった。中でも、標準色F05-20Bが呈する色相との色差が最も小さいものと認められた。

一方、80乾燥品(実施例)の色相は、標準色F19-50Fと比べて、白色方向に標準色F19-70Fに至る範囲内にあり、また、標準色F09-80Dと比べて、黒色方向に標準色F09-60Hに至る範囲内にあることがわかった。中でも、標準色F19-50Fが呈する色相との色差が最も小さいものと認められた。

以上の知見から、炭酸塩前駆体の色相は、標準色F05-20Bに比べて、 dL 、 da 及び db の全てにおいて+方向であるものが好ましく、 dL が+5以上、 da が+2以上、 db が+5以上であることがより好ましいといえる。

【0052】

本発明のリチウム二次電池用活物質は、前記炭酸塩前駆体とLi化合物とを混合した後、熱処理することで好適に作製することができる。Li化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム等を用いることで好適に製造することができる。但し、Li化合物の量については、焼成中にLi化合物の一部が消失することを見込んで、1~5%程度過剰に仕込むことが好ましい。

【0053】

本発明においては、リチウム遷移金属複合酸化物中にNa及びKを含有させるために、焼成工程においてLi化合物と共にNa化合物及び/又はK化合物を、前記炭酸塩前駆体と混合することが好ましい。Na化合物としては炭酸ナトリウムが好ましい。K化合物としては炭酸カリウムが好ましい。前記炭酸塩前駆体中のNa及びKの含有量は3000ppm以下であるが、Na化合物及び/又はK化合物を混合することにより、Na及びKの含有量を3000ppm以上とすることができる。

【0054】

焼成温度は、活物質の可逆容量に影響を与える。

焼成温度が高すぎると、得られた活物質が酸素放出反応を伴って崩壊すると共に、主相の六方晶に加えて単斜晶の $Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ 型に規定される相が、固溶相としてではなく、分相して観察される傾向がある。このような分相が多く含まれすぎると、活物質の可逆容量の減少を導くので好ましくない。このような材料では、X線回折図上 35° 付近及び 45° 付近に不純物ピークが観察される。従って、焼成温度は、活物質の酸素放出反応の影響する温度未満とすることが好ましい。活物質の酸素放出温度は、本発明に係る組成範囲においては、概ね1000以上であるが、活物質の組成によって酸素放出温度に若干の差があるので、あらかじめ活物質の酸素放出温度を確認しておくこと

10

20

30

40

50

が好ましい。特に試料に含まれるC o量が多いほど前駆体の酸素放出温度は低温側にシフトすることが確認されているので注意が必要である。活物質の酸素放出温度を確認する方法としては、焼成反応過程をシミュレートするために、共沈前駆体とリチウム化合物を混合したものを熱重量分析(D T A - T G測定)に供してもよいが、この方法では測定機器の試料室に用いている白金が揮発したL i成分により腐食されて機器を痛めるおそれがあるので、あらかじめ5 0 0 程度の焼成温度を採用してある程度結晶化を進行させた組成物を熱重量分析に供するのが良い。

【0055】

一方、焼成温度が低すぎると、結晶化が十分に進まず、電極特性が低下する傾向がある。本発明においては、焼成温度は少なくとも7 0 0 以上とすることが好ましい。十分に結晶化させることにより、結晶粒界の抵抗を軽減し、円滑なリチウムイオン輸送を促すことができる。

また、発明者らは、本発明活物質の回折ピークの半値幅を詳細に解析することで7 5 0 までの温度で合成した試料においては格子内にひずみが残存しており、それ以上の温度で合成することでほとんどひずみを除去することができることを確認した。また、結晶子のサイズは合成温度が上昇するに比例して大きくなるものであった。よって、本発明活物質の組成においても、系内に格子のひずみがほとんどなく、かつ結晶子サイズが十分成長した粒子を志向することで良好な放電容量を得られるものであった。具体的には、格子定数に及ぼすひずみ量が2 %以下、かつ結晶子サイズが5 0 n m以上に成長しているような合成温度(焼成温度)及びL i / M e比組成を採用することが好ましいことがわかった。これらを電極として成型して充放電をおこなうことで膨張収縮による変化も見られるが、充放電過程においても結晶子サイズは3 0 n m以上を保っていることが得られる効果として好ましい。即ち、焼成温度を上記した活物質の酸素放出温度にできるだけ近付けるように選択することにより、はじめて、可逆容量が顕著に大きい活物質を得ることができる。

【0056】

上記のように、好ましい焼成温度は、活物質の酸素放出温度により異なるから、一概に焼成温度の好ましい範囲を設定することは難しいが、モル比L i / M eが1 . 2 ~ 1 . 6 である場合に放電容量を十分なものとするために、焼成温度を7 0 0 超 ~ 9 5 0 とすることが好ましく、特にL i / M eが1 . 2 5 ~ 1 . 4 5 においては8 0 0 ~ 9 0 0 付近がより好ましい。

以上のようにして、本発明に係るリチウム二次電池用正極活物質を作製する。

【0057】

負極材料としては、限定されるものではなく、リチウムイオンを析出あるいは吸蔵することのできる形態のものであればどれを選択してもよい。例えば、L i [L i ₁ / ₃ T i ₅ / ₃] O ₄ に代表されるスピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウム等のチタン系材料、S i やS b , S n系などの合金系材料リチウム金属、リチウム合金(リチウム-シリコン、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金)、リチウム複合酸化物(リチウム-チタン)、酸化珪素の他、リチウムを吸蔵・放出可能な合金、炭素材料(例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等)等が挙げられる。

【0058】

正極活物質の粉体および負極材料の粉体は、平均粒子サイズ1 0 0 μ m以下であることが望ましい。特に、正極活物質の粉体は、非水電解質電池の高出力特性を向上する目的で1 0 μ m以下であることが望ましい。粉体を所定の形状で得るためには粉碎機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉碎時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉碎を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

10

20

30

40

50

【0059】

以上、正極及び負極の主要構成成分である正極活物質及び負極材料について詳述したが、前記正極及び負極には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。

【0060】

導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛，鱗片状黒鉛，土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属（銅，ニッケル，アルミニウム，銀，金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種またはそれらの混合物として含ませることができる。

10

【0061】

これらの中で、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して0.1重量%～50重量%が好ましく、特に0.5重量%～30重量%が好ましい。特にアセチレンブラックを0.1～0.5 μm の超微粒子に粉碎して用いると必要炭素量を削減できるため望ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

【0062】

前記結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE），ポリフッ化ビニリデン（PVDF），ポリエチレン，ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM），スルホン化EPDM，スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを1種または2種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。

20

【0063】

フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン，ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極または負極の総重量に対して添加量は30重量%以下が好ましい。

30

【0064】

正極及び負極は、前記主要構成成分（正極においては正極活物質、負極においては負極材料）、およびその他の材料を混練し合剤とし、N-メチルピロリドン，トルエン等の有機溶媒又は水に混合させた後、得られた混合液をアルミニウム箔、銅箔等の集電体の上に塗布し、または圧着して50～250程度の温度で、2時間程度加熱処理することにより好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリケーションローラー、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、パーコート等の手段を用いて任意の厚さ及び任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

【0065】

本発明に係るリチウム二次電池に用いる非水電解質は、限定されるものではなく、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。非水電解質に用いる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類；
-ブチロラクトン、
-バレロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフランまたはその誘導体；1,3-ジオキサソラン、1,4-ジオキサソラン、1,2-ジメトキシエタン、1,4-ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキサソランまたはその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトンま

40

50

たはその誘導体等の単独またはそれら 2 種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0066】

非水電解質に用いる電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 KClO_4 、 KSCN 等のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)またはカリウム(K)の1種を含む無機イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。

10

【0067】

さらに、 LiPF_6 又は LiBF_4 と、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のようなパーフルオロアルキル基を有するリチウム塩とを混合して用いることにより、さらに電解質の粘度を下げるので、低温特性をさらに高めることができ、また、自己放電を抑制することができ、より望ましい。

20

【0068】

また、非水電解質として常温溶融塩やイオン液体を用いてもよい。

【0069】

非水電解質における電解質塩の濃度としては、高い電池特性を有する非水電解質電池を確実に得るために、 $0.1\text{mol/l} \sim 5\text{mol/l}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $0.5\text{mol/l} \sim 2.5\text{mol/l}$ である。

【0070】

セパレータとしては、優れた高率放電性能を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

30

【0071】

セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。

40

【0072】

また、セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。非水電解質を上記のようにゲル状態で用いると、漏液を防止する効果がある点で好ましい。

【0073】

さらに、セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、電解質の保液性が向上するため望ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び

50

微孔壁面に厚さ数 μm 以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に電解質を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

【0074】

前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。該モノマーは、ラジカル開始剤を併用して加熱や紫外線 (UV) を用いたり、電子線 (EB) 等の活性光線等を用いて架橋反応を行わせることが可能である。

【0075】

本発明のリチウム二次電池の構成については特に限定されるものではなく、正極、負極及びロール状のセパレータを有する円筒型電池、角型電池、扁平型電池等が一例として挙げられる。本発明のリチウム二次電池を電気自動車 (EV)、ハイブリッド自動車 (HEV)、プラグインハイブリッド自動車 (PHEV) などの自動車用電源として用いる場合には、複数のリチウム二次電池を有するバッテリーモジュール (組電池) として搭載することができる。

10

【0076】

図1に示すように、バッテリーモジュール10は、複数 (同図では4つ) の矩形の蓄電ユニット200を備えている。バッテリーモジュール10は、充放電制御装置100をさらに備えてもよい。なお、同図は、蓄電ユニット200の収容ケース220を透視して、収容ケース220の内方を示している。また、バッテリーモジュール10は、放電制御装置100及び複数の蓄電ユニット200を収容するケースなども備えているが、同図では省略して図示している。複数の蓄電ユニット200は、互いの長側面が対向するように並行して並べられており、それぞれの蓄電ユニット200は並列に接続されている。なお、ここでは、蓄電ユニット200は4つ備えられているが、蓄電ユニット200はいくつ備えられていてもかまわない。また、蓄電ユニット200の形状も特に限定されない。

20

【0077】

また、それぞれの蓄電ユニット200は、複数 (同図では6個) の矩形のリチウム二次電池210と、当該複数のリチウム二次電池210を収容する収容ケース220とを備えている。複数のリチウム二次電池210は、互いの長側面が対向するように並行して並べられており、それぞれのリチウム二次電池210は直列に接続されている。なお、リチウム二次電池210の個数は6個に限定されず、他の複数個数または1個であってもよい。また、リチウム二次電池210の形状も特に限定されない。

30

【0078】

図2は、前記バッテリーモジュール10を搭載した自動車1000の概念図である。ここで、自動車1000は、バッテリーモジュール10と、バッテリーモジュール10を収容した車体本体20とを備えている。つまり、自動車1000は、バッテリーモジュール10を電源として走行する電気自動車 (EV)、ハイブリッド自動車 (HEV)、プラグインハイブリッド自動車 (PHEV) などの自動車であり、車体本体20の底部中央部分にバッテリーモジュール10を備えている。

40

【0079】

従来の正極活物質も、本発明の活物質も、正極電位が 4.5V (vs. Li/Li^+) 付近に至って充放電が可能である。しかしながら、使用する非水電解質の種類によっては、充電時の正極電位が高すぎると、非水電解質が酸化分解され電池性能の低下を引き起こす虞がある。したがって、使用時において、充電時の正極の最大到達電位が 4.3V (vs. Li/Li^+) 以下となるような充電方法を採用しても、十分な放電容量が得られるリチウム二次電池が求められる場合がある。本発明の活物質を用いると、使用時において、充電時の正極の最大到達電位が 4.5V (vs. Li/Li^+) より低くなるような、例えば、 4.4V (vs. Li/Li^+) 以下や 4.3V (vs. Li/Li^+) 以下となるような充電方法を採用しても、約 200mAh/g 以上という従来の正極活物質の容量を超える放電電気量を取り出すことが可能である。

50

【0080】

本発明に係る正極活物質が、高い放電容量を備えたものとするためには、リチウム遷移金属複合酸化物を構成する遷移金属元素が層状岩塩型結晶構造の遷移金属サイト以外の部分に存在する割合が小さいものであることが好ましい。これは、焼成工程に供する前駆体において、前駆体コア粒子のCo, Ni, Mnといった遷移金属元素が十分に均一に分布していること、及び、活物質試料の結晶化を促すための適切な焼成工程の条件を選択することによって達成できる。焼成工程に供する前駆体コア粒子中の遷移金属の分布が均一でない場合、十分な放電容量が得られないものとなる。この理由については必ずしも明らかではないが、焼成工程に供する前駆体コア粒子中の遷移金属の分布が均一でない場合、得られるリチウム遷移金属複合酸化物は、層状岩塩型結晶構造の遷移金属サイト以外の部分、即ちリチウムサイトに遷移金属元素の一部が存在するものとなる、いわゆるカチオンミキシングが起こることに由来するものと本発明者らは推察している。同様の推察は焼成工程における結晶化過程においても適用でき、活物質試料の結晶化が不十分であると層状岩塩型結晶構造におけるカチオンミキシングが起こりやすくなる。前記遷移金属元素の分布の均一性が高いものは、X線回折測定結果を空間群R3-mに帰属した場合の(003)面と(104)面の回折ピークの強度比が大きいものとなる傾向がある。本発明において、X線回折測定による前記(003)面と(104)面の回折ピークの強度比は、 $I_{(003)} / I_{(104)} = 1.0$ であることが好ましい。また、充放電を経た放電末の状態において $I_{(003)} / I_{(104)} > 1$ であることが好ましい。前駆体の合成条件や合成手順が不適切である場合、前記ピーク強度比はより小さい値となり、しばしば1未満の値となる。

10

20

【0081】

本願明細書に記載した合成条件及び合成手順を採用することにより、上記のような高性能の正極活物質を得ることができる。とりわけ、充電上限電位を4.5V (vs. Li/Li⁺)より低く設定した場合、例えば4.4V (vs. Li/Li⁺)や4.3V (vs. Li/Li⁺)より低く設定した場合でも高い放電容量を得ることができるリチウム二次電池用正極活物質とすることができる。

【実施例】

【0082】

(実施例1)

硫酸コバルト7水和物14.08g、硫酸ニッケル6水和物21.00g及び硫酸マンガ5水和物65.27gを秤量し、これらの全量をイオン交換水200mlに溶解させ、Co: Ni: Mnのモル比が12.50: 19.94: 67.56となる2.0Mの硫酸塩水溶液を作製した。一方、2Lの反応槽に750mlのイオン交換水を注ぎ、CO₂ガスを30minバブリングさせることにより、イオン交換水中にCO₂を溶解させた。反応槽の温度を50 (±2)に設定し、攪拌モーターを備えたパドル翼を用いて反応槽内を700rpmの回転速度で攪拌しながら、前記硫酸塩水溶液を3ml/minの速度で滴下した。ここで、滴下の開始から終了までの間、1.0Mの炭酸ナトリウム、1.0Mの炭酸カリウム及び0.4Mのアンモニアを含有する水溶液を適宜滴下することにより、反応槽中のpHが常に7.9 (±0.05)を保つように制御した。滴下終了後、反応槽内の攪拌をさらに3h継続した。攪拌の停止後、12h以上静置した。

30

40

次に、吸引ろ過装置を用いて、反応槽内に生成した共沈炭酸塩の粒子を分離し、さらにイオン交換水を用いて200mlによる洗浄を1回としたときに、5回の洗浄を行う条件で粒子に付着しているナトリウムイオン及びカリウムイオンを洗浄除去し、電気炉を用いて、空気雰囲気中、常圧下、80にて20h乾燥させた。その後、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして、共沈炭酸塩前駆体を作製した。

【0083】

続いて、共沈炭酸塩前駆体の焼成の工程を行った。前記共沈炭酸塩前駆体2.278gに、炭酸リチウム0.970gを加え、瑪瑙製自動乳鉢を用いてよく混合し、Li: (Co, Ni, Mn)のモル比が130: 100である合粉体を調製した。ペレット成型機を

50

用いて、6 MPaの圧力で成型し、直径25 mmのペレットとした。ペレット成型に供した混合粉体の量は、想定する最終生成物の質量が2 gとなるように換算して決定した。前記ペレット1個を全長約100 mmのアルミナ製ポートに載置し、箱型電気炉（型番：AMF20）に設置し、空気雰囲気中、常圧下、常温から900 °Cまで10時間かけて昇温し、900 °Cで4 h焼成した。前記箱型電気炉の内部寸法は、縦10 cm、幅20 cm、奥行き30 cmであり、幅方向20 cm間隔に電熱線が入っている。焼成後、ヒーターのスイッチを切り、アルミナ製ポートを炉内に置いたまま自然放冷した。この結果、炉の温度は5時間後には約200 °C程度にまで低下するが、その後の降温速度はやや緩やかである。一昼夜経過後、炉の温度が100 °C以下となっていることを確認してから、ペレットを取り出し、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして、実施例1に係るNa及びKを含むリチウム遷移金属複合酸化物 $Li_{1.13}Co_{0.11}Ni_{0.17}Mn_{0.59}O_2$ を作製した。このリチウム遷移金属複合酸化物が $-NaFeO_2$ 構造を有することをエックス線回折測定により確認した。

10

【0084】

(実施例2)

実施例1の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体2.278 gに、炭酸リチウム0.970 gに加えて炭酸ナトリウム0.005 gおよび炭酸カリウム0.007 gを加えることで実施例2に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0085】

(実施例3)

実施例1の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体2.278 gに、炭酸リチウム0.970 gに加えて炭酸ナトリウム0.009 gおよび炭酸カリウム0.014 gを加えることで実施例3に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

20

【0086】

(実施例4)

実施例1の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体2.228 gに加える炭酸リチウム1.021 gに変更して、瑪瑙製自動乳鉢を用いてよく混合し、Li:(Co, Ni, Mn)のモル比が140:100である合粉体を調製した。これによって実施例4に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $Li_{1.17}Co_{0.10}Ni_{0.17}Mn_{0.56}O_2$ を作製した。

30

【0087】

(実施例5)

実施例4の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体2.228 gに、炭酸リチウム1.021 gに加えて炭酸ナトリウム0.005 gおよび炭酸カリウム0.007 gを加えることで実施例5に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0088】

(実施例6)

実施例4の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体2.228 gに、炭酸リチウム1.021 gに加えて炭酸ナトリウム0.009 gおよび炭酸カリウム0.014 gを加えることで実施例6に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

40

【0089】

(実施例7)

実施例1の前駆体作製の工程において、中和剤として1.0 Mの炭酸ナトリウムと1.0 Mの炭酸カリウム及び0.4 Mのアンモニアを含有する水溶液の代わりに、1.0 Mの炭酸リチウム及び0.4 Mのアンモニアを含有する水溶液を用いることで共沈炭酸塩前駆体を作製した。また、焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体2.278 gに、炭酸リチウム0.970 gに加えて炭酸ナトリウム0.002 gおよび炭酸カリウム0.004 gを加えることで実施例7に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0090】

(実施例8)

50

実施例 7 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.278 g に、炭酸リチウム 0.970 g に加えて炭酸ナトリウム 0.005 g および炭酸カリウム 0.004 g を加えることで実施例 8 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0091】

(実施例 9)

実施例 7 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.278 g に、炭酸リチウム 0.970 g に加えて炭酸ナトリウム 0.002 g および炭酸カリウム 0.007 g を加えることで実施例 9 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0092】

(実施例 10)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.278 g に、炭酸リチウム 0.970 g に加えて炭酸ナトリウム 0.005 g を加えることで実施例 10 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0093】

(実施例 11)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.278 g に、炭酸リチウム 0.970 g に加えて炭酸ナトリウム 0.009 g を加えることで実施例 11 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0094】

(実施例 12)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.278 g に、炭酸リチウム 0.970 g に加えて炭酸ナトリウム 0.014 g を加えることで実施例 12 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0095】

(実施例 13)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.278 g に、炭酸リチウム 0.970 g に加えて炭酸カリウム 0.007 g を加えることで実施例 13 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0096】

(実施例 14)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.278 g に、炭酸リチウム 0.970 g に加えて炭酸カリウム 0.014 g を加えることで実施例 14 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0097】

(実施例 15)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.278 g に、炭酸リチウム 0.970 g に加えて炭酸カリウム 0.021 g を加えることで実施例 15 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0098】

(実施例 16)

実施例 1 の前駆体作製の工程において、中和剤として 1.0 M の炭酸ナトリウムと 1.0 M の炭酸カリウム及び 0.4 M のアンモニアを含有する水溶液の代わりに、1.0 M の炭酸リチウム及び 0.4 M のアンモニアを含有する水溶液を用いることで共沈炭酸塩前駆体を作製した。また、焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.228 g に、炭酸リチウム 1.021 g に加えて炭酸ナトリウム 0.002 g および炭酸カリウム 0.004 g を加えることで実施例 16 に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ を作製した。

【0099】

(実施例 17)

実施例 16 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.228 g に、炭酸リチウ

10

20

30

40

50

ム 1.021 g に加えて炭酸ナトリウム 0.005 g および炭酸カリウム 0.004 g を加えることで実施例 17 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0100】

(実施例 18)

実施例 16 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.228 g に、炭酸リチウム 1.021 g に加えて炭酸ナトリウム 0.002 g および炭酸カリウム 0.007 g を加えることで実施例 18 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0101】

(実施例 19)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.228 g に、炭酸リチウム 1.021 g に加えて炭酸ナトリウム 0.005 g を加えることで実施例 19 に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ を作製した。

10

【0102】

(実施例 20)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.228 g に、炭酸リチウム 1.021 g に加えて炭酸ナトリウム 0.009 g を加えることで実施例 20 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0103】

(実施例 21)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.228 g に、炭酸リチウム 1.021 g に加えて炭酸ナトリウム 0.014 g を加えることで実施例 21 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

20

【0104】

(実施例 22)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.228 g に、炭酸リチウム 1.021 g に加えて炭酸カリウム 0.007 g を加えることで実施例 22 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0105】

(実施例 23)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.228 g に、炭酸リチウム 1.021 g に加えて炭酸カリウム 0.014 g を加えることで実施例 23 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

30

【0106】

(実施例 24)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.228 g に、炭酸リチウム 1.021 g に加えて炭酸カリウム 0.021 g を加えることで実施例 24 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0107】

(実施例 25)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.278 g に、炭酸リチウム 0.970 g に加えて炭酸ナトリウム 0.032 g を加えることで実施例 25 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

40

【0108】

(実施例 26)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.278 g に、炭酸リチウム 0.970 g に加えて炭酸ナトリウム 0.050 g を加えることで実施例 26 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0109】

(実施例 27)

50

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.278 g に、炭酸リチウム 0.970 g に加えて炭酸ナトリウム 0.068 g を加えることで実施例 27 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0110】

(実施例 28)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.278 g に、炭酸リチウム 0.970 g に加えて炭酸カリウム 0.049 g を加えることで実施例 28 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0111】

(実施例 29)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.278 g に、炭酸リチウム 0.970 g に加えて炭酸カリウム 0.077 g を加えることで実施例 29 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0112】

(実施例 30)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.278 g に、炭酸リチウム 0.970 g に加えて炭酸カリウム 0.105 g を加えることで実施例 30 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0113】

(実施例 31)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.228 g に、炭酸リチウム 1.021 g に加えて炭酸ナトリウム 0.032 g を加えることで実施例 31 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0114】

(実施例 32)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.228 g に、炭酸リチウム 1.021 g に加えて炭酸ナトリウム 0.050 g を加えることで実施例 32 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0115】

(実施例 33)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.228 g に、炭酸リチウム 1.021 g に加えて炭酸ナトリウム 0.068 g を加えることで実施例 33 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0116】

(実施例 34)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.228 g に、炭酸リチウム 1.021 g に加えて炭酸カリウム 0.049 g を加えることで実施例 34 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0117】

(実施例 35)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.228 g に、炭酸リチウム 1.021 g に加えて炭酸カリウム 0.077 g を加えることで実施例 35 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0118】

(実施例 36)

実施例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.228 g に、炭酸リチウム 1.021 g に加えて炭酸カリウム 0.105 g を加えることで実施例 36 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0119】

(比較例 1)

10

20

30

40

50

実施例 1 の前駆体作製の工程において、中和剤として 1.0 M の炭酸ナトリウムと 1.0 M の炭酸カリウム及び 0.4 M のアンモニアを含有する水溶液の代わりに、2.0 M の炭酸ナトリウム及び 0.4 M のアンモニアを含有する水溶液を用いることで共沈炭酸塩前駆体を作製した。また、焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.228 g に、炭酸リチウム 1.021 g に加えて炭酸ナトリウム 0.018 g を加えることで比較例 1 に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{Li}_{1.17}\text{Co}_{0.10}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ を作製した。

【0120】

(比較例 2)

比較例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.228 g に、炭酸リチウム 1.021 g に加えて炭酸ナトリウム 0.005 g を加えることで比較例 2 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

10

【0121】

(比較例 3)

比較例 1 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.228 g に、炭酸リチウム 1.021 g を加えることで比較例 3 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0122】

(比較例 4)

比較例 3 の前駆体作製の工程において、中和剤として 2.0 M の炭酸ナトリウム及び 0.4 M のアンモニアを含有する水溶液の代わりに、1.0 M の炭酸ナトリウム、1.0 M の炭酸リチウム及び 0.4 M のアンモニアを含有する水溶液を用いることで比較例 4 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

20

【0123】

(比較例 5 ~ 8)

比較例 4 の前駆体作製の工程において、中和剤の炭酸ナトリウムと炭酸リチウムの比 (Na/Li のモル比) を 1/1 [M] とする代わりに、表 1 の比較例 5 ~ 8 に記載されているように変更した他は、比較例 4 と同様にして、比較例 5 ~ 8 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0124】

(比較例 9)

実施例 1 の前駆体作製の工程において、中和剤として 1.0 M の炭酸ナトリウムと 1.0 M の炭酸カリウム及び 0.4 M のアンモニアを含有する水溶液の代わりに、2.0 M の炭酸カリウム及び 0.4 M のアンモニアを含有する水溶液を用いることで共沈炭酸塩前駆体を作製した。また、焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.278 g に、炭酸リチウム 0.970 g に加えて炭酸カリウム 0.018 g を加えることで比較例 9 に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $\text{Li}_{1.13}\text{Co}_{0.11}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.59}\text{O}_2$ を作製した。

30

【0125】

(比較例 10)

比較例 9 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.278 g に、炭酸リチウム 0.970 g に加えて炭酸カリウム 0.011 g を加えることで比較例 10 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

40

【0126】

(比較例 11)

比較例 9 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.278 g に、炭酸リチウム 0.970 g に加えて炭酸カリウム 0.004 g を加えることで比較例 11 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0127】

(比較例 12)

比較例 9 の焼成の工程において、前記共沈炭酸塩前駆体 2.278 g に、炭酸リチウム

50

0.970 gを加えることで比較例12に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0128】

(比較例13)

比較例12の前駆体作製の工程において、中和剤として2.0 Mの炭酸カリウム及び0.4 Mのアンモニアを含有する水溶液の代わりに、1.0 Mの炭酸カリウム、1.0 Mの炭酸リチウム及び0.4 Mのアンモニアを含有する水溶液を用いることで比較例13に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0129】

(比較例14)

比較例12の前駆体作製の工程において、中和剤として2.0 Mの炭酸カリウム及び0.4 Mのアンモニアを含有する水溶液の代わりに、0.5 Mの炭酸カリウム、1.5 Mの炭酸リチウム及び0.4 Mのアンモニアを含有する水溶液を用いることで比較例14に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0130】

(リチウム遷移金属複合酸化物に含まれるNa量及び/又はK量の測定)

得られたリチウム遷移金属複合酸化物に含まれるNa及び/又はKの量は以下のようにして求めた。

活物質を50 mg秤取し、これを10 wt %の塩酸水溶液10 mlに投入した。この水溶液を、150 のホットプレート上において加熱することにより、活物質を十分溶解させた。その後、吸引濾過装置を用いて濾過を行い、水溶液中に含まれる微粒子を除去した。濾過後の水溶液に90 mlのイオン交換水を加えて攪拌し、100 mlの試料溶液を作製した。また、Na及び/又はKの含有量を求める検量線を作成するために、3種類のNa及びK濃度既知の参照溶液を調製した。この参照溶液は、Na及びK標準液(ナカライテスク製、1000 ppm)を、イオン交換水を用いて目的の濃度に希釈して調製した。

上記の試料溶液及び参照溶液それぞれ20~40 ml程度を用いて、ICP発光分光分析装置(SHIMADZU, ICPS-8100)により分析を行うことにより、Na及び/又はKの含有量を測定した。

また、リチウム遷移金属複合酸化物に含まれるNa及び/又はKの量は、上記したICP発光分光分析の他に、原子吸光分析法によって測定することも可能である。

【0131】

(粒子径の測定)

実施例1~36及び比較例1~14に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、次の条件及び手順に沿って粒度分布測定を行った。測定装置には日機装社製Microtrac(型番:MT3000)を用いた。前記測定装置は、光学台、試料供給部及び制御ソフトを搭載したコンピューターを備えており、光学台にはレーザー光透過窓を有する湿式セルが設置される。測定原理は、測定対象試料が分散溶媒中に分散している分散液が循環している湿式セルにレーザー光を照射し、測定試料からの散乱光分布を粒度分布に変換する方式である。前記分散液は試料供給部に蓄えられ、ポンプによって湿式セルに循環供給される。前記試料供給部は、常に超音波振動が加えられている。今回の測定では、分散溶媒として水を用いた。又、測定制御ソフトにはMicrotrac DHS for Win98(MT3000)を使用した。前記測定装置に設定入力する「物質情報」については、溶媒の「屈折率」として1.33を設定し、「透明度」として「透過(TRANSPARENT)」を選択し、「球形粒子」として「非球形」を選択した。試料の測定に先立ち、「Set Zero」操作を行う。「Set zero」操作は、粒子からの散乱光以外の外乱要素(ガラス、ガラス壁面の汚れ、ガラス凹凸など)が後の測定に与える影響を差し引くための操作であり、試料供給部に分散溶媒である水のみを入れ、湿式セルに分散溶媒である水のみが循環している状態でバックグラウンド操作を行い、バックグラウンドデータをコンピューターに記憶させる。続いて「Sample LD (Sample Loading)」操作を行う。Sample LD操作は、測定時に湿式セルに循環供給される分散液中の試料濃度を最適化するための操作であり、測定制御ソフトの指示に従って試料供給部に測定対象試料を手動で最適に達するまで投入する操作である。続いて、「測定」ボタンを押すことで

10

20

30

40

50

測定操作が行われる。前記測定操作を2回繰り返し、その平均値として測定結果がコンピュータから出力される。測定結果は、粒度分布ヒストグラム、並びに、D10、D50及びD90の各値（D10、D50及びD90は、二次粒子の粒度分布における累積体積がそれぞれ10%、50%及び90%となる粒度）として取得される。測定されたD50の値は8 μ mであった。また、共沈炭酸塩前駆体を作製する工程において、滴下終了後、反応槽内の攪拌をさらに継続する時間を3hから4hに変更した場合、D50の値は10 μ mになった。

なお、炭酸塩前駆体の二次粒子の粒度分布における累積体積は、リチウム遷移金属複合酸化物と同程度であった。

【0132】

（リチウム二次電池の作製及び評価）

実施例1～36及び比較例1～14に係るリチウム遷移金属複合酸化物をそれぞれリチウム二次電池用正極活物質として用いて、以下の手順でリチウム二次電池を作製し、電池特性を評価した。

【0133】

N-メチルピロリドンを分散媒とし、活物質、アセチレンブラック（AB）及びポリフッ化ビニリデン（PVdF）が質量比90：5：5の割合で混練分散されている塗布用ペーストを作製した。該塗布ペーストを厚さ20 μ mのアルミニウム箔集電体の片方の面に塗布し、正極板を作製した。なお、全ての実施例及び比較例に係るリチウム二次電池同士で試験条件が同一になるように、一定面積当たり塗布されている活物質の質量及び塗布厚みを統一した。

【0134】

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

【0135】

電解液として、エチレンカーボネート（EC）/エチルメチルカーボネート（EMC）/ジメチルカーボネート（DMC）が体積比6：7：7である混合溶媒に濃度が1mol/lとなるようにLiPF₆を溶解させた溶液を用いた。セパレータとして、ポリアクリレートで表面改質したポリプロピレン製の微孔膜を用いた。外装体には、ポリエチレンテレフタレート（15 μ m）/アルミニウム箔（50 μ m）/金属接着性ポリプロピレンフィルム（50 μ m）からなる金属樹脂複合フィルムを用い、正極端子及び負極端子の開放端部が外部露出するように電極を収納し、前記金属樹脂複合フィルムの内面同士が向かい合った融着代を注液孔となる部分を除いて気密封止し、前記電解液を注液後、注液孔を封止した。

【0136】

以上の手順にて作製されたリチウム二次電池は、25 $^{\circ}$ Cの下、初期充放電工程に供した。充電は、電流0.1CA、電圧4.6Vの定電流定電圧充電とし、充電終止条件は電流値が1/6に減衰した時点とした。放電は、電流0.1CA、終止電圧2.0Vの定電流放電とした。この充放電を2サイクル行った。ここで、充電後及び放電後にそれぞれ30分の休止過程を設けた。前記初期充放電工程における1サイクル目の「（放電電気量）/（充電電気量） \times 100」で示される百分率を「初期効率（%）」として記録した。

【0137】

（充放電試験）

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

【0138】

（直流内部抵抗の測定）

10

20

30

40

50

充電深度が浅い(30%)状態での直流内部抵抗(SOC30%DCR)を、以下のようにして求めた。電流0.1CmA、電圧4.3Vの定電流定電圧充電を行い、このときの充電電気を計測した。30分の休止後、電流0.1CmAの定電流放電を行い、前記充電電気量に対して70%の電気量を通電した時点で放電を休止した。放電休止後から30分後、各率放電電流でそれぞれ1秒放電する試験を行った。具体的には、まず、電流0.1CmAにて1秒放電し、2分の休止後、電流0.1CmAにて1秒の補充電を行った。さらに2分の休止後、電流1CmAにて1秒放電し、2分の休止後、電流0.1CmAにて10秒の補充電を行った。さらに2分の休止後、電流2CmAにて1秒放電し、2分の休止後、電流0.1CmAにて20秒の補充電を行った。以上の結果を各率放電の1秒後の電圧をその電流値に対してプロットし、最小二乗法によるフィッティングを行ったグラフの傾きを算出し「SOC30%DCR()」として記録した。

10

【0139】

実施例1~36及び比較例1~14に係るリチウム遷移金属複合酸化物をそれぞれ正極活物質として用いたリチウム二次電池の試験結果を表1に示す。

【0140】

【表 1】

	Li/Me	中和剂	烧成温度 [°C]	Na [ppm]	K [ppm]	初期効率[%]	0.1C [mAh/g]	SOC30%DCR [Ω]
実施例1	1.3	Na/K=1/1[M]	900	1000	1000	92	220	4.4
実施例2	1.3	Na/K=1/1[M]	900	2000	2000	92	222	4.2
実施例3	1.3	Na/K=1/1[M]	900	3000	3000	92	223	4.1
実施例4	1.4	Na/K=1/1[M]	900	1000	1000	91	218	4.6
実施例5	1.4	Na/K=1/1[M]	900	2000	2000	92	220	4.5
実施例6	1.4	Na/K=1/1[M]	900	3000	3000	92	221	4.2
実施例7	1.3	Li=1/1[M]	900	500	500	90	218	4.5
実施例8	1.3	Li=1/1[M]	900	1000	500	90	220	4.5
実施例9	1.3	Li=1/1[M]	900	500	1000	90	219	4.4
実施例10	1.3	Na/K=1/1[M]	900	2000	1000	91	222	4.3
実施例11	1.3	Na/K=1/1[M]	900	3000	1000	91	223	4.2
実施例12	1.3	Na/K=1/1[M]	900	4000	1000	91	223	4.1
実施例13	1.3	Na/K=1/1[M]	900	1000	2000	92	221	4.2
実施例14	1.3	Na/K=1/1[M]	900	1000	3000	92	222	4.1
実施例15	1.3	Na/K=1/1[M]	900	1000	4000	92	222	4.0
実施例16	1.4	Li=1/1[M]	900	500	500	90	216	4.8
実施例17	1.4	Li=1/1[M]	900	1000	500	90	218	4.8
実施例18	1.4	Na/K=1/1[M]	900	500	1000	91	217	4.7
実施例19	1.4	Na/K=1/1[M]	900	2000	1000	91	219	4.6
実施例20	1.4	Na/K=1/1[M]	900	3000	1000	91	220	4.5
実施例21	1.4	Na/K=1/1[M]	900	4000	1000	91	221	4.4
実施例22	1.4	Na/K=1/1[M]	900	1000	2000	91	218	4.5
実施例23	1.4	Na/K=1/1[M]	900	1000	3000	92	219	4.4
実施例24	1.4	Na/K=1/1[M]	900	1000	4000	92	219	4.3
実施例25	1.3	Na/K=1/1[M]	900	8000	1000	91	223	4.2
実施例26	1.3	Na/K=1/1[M]	900	12000	1000	91	222	4.3
実施例27	1.3	Na/K=1/1[M]	900	16000	1000	91	220	4.3
実施例28	1.3	Na/K=1/1[M]	900	1000	8000	92	221	4.2
実施例29	1.3	Na/K=1/1[M]	900	1000	12000	93	218	4.3
実施例30	1.3	Na/K=1/1[M]	900	1000	16000	93	215	4.3
実施例31	1.4	Na/K=1/1[M]	900	8000	1000	91	221	4.4
実施例32	1.4	Na/K=1/1[M]	900	12000	1000	91	220	4.4
実施例33	1.4	Na/K=1/1[M]	900	16000	1000	91	218	4.5
実施例34	1.4	Na/K=1/1[M]	900	1000	8000	92	220	4.3
実施例35	1.4	Na/K=1/1[M]	900	1000	12000	93	218	4.3
実施例36	1.4	Na/K=1/1[M]	900	1000	16000	93	216	4.4
比較例1	1.4	Na=2[M] + Na添加	900	6000	0	89	222	5.9
比較例2	1.4	Na=2[M] + Na添加	900	3000	0	89	220	5.9
比較例3	1.4	Na=2[M]	900	2100	0	88	220	6.0
比較例4	1.4	Na/Li=1/1[M]	900	1000	0	87	212	6.0
比較例5	1.4	Na/Li=0.7/1.3[M]	900	800	0	85	179	6.7
比較例6	1.4	Na/Li=0.5/1.5[M]	900	600	0	83	175	6.9
比較例7	1.4	Na/Li=0.3/1.7[M]	900	400	0	80	168	7.2
比較例8	1.4	Na/Li=0.1/1.9[M]	900	200	0	78	163	7.5
比較例9	1.3	K=2[M] + K添加	900	0	6000	94	231	6.2
比較例10	1.3	K=2[M] + K添加	900	0	4000	95	236	6.2
比較例11	1.3	K=2[M] + K添加	900	0	2000	95	221	6.2
比較例12	1.3	K=2[M]	900	0	1000	94	165	6.8
比較例13	1.3	K/Li=1/1[M]	900	0	600	91	163	7.1
比較例14	1.3	K/Li=0.5/1.5[M]	900	0	300	86	165	7.4

表 1 より、リチウム遷移金属複合酸化物の Li/Me が 1 より大きく、 Na 及び K が含まれる実施例 1 ~ 36 の正極活物質を用いたリチウム二次電池は、放電容量 ($0.1Ccapa$) が $200mAh/g$ 以上と大きく、 $SOC30\%DCR$ が 5 以下であり入出力特性が優れ、初期効率も 90% 以上であり高いことがわかる。

これに対して、 Na のみ、 K のみが含まれる比較例 1 ~ 14 の正極活物質を用いたリチウム二次電池では、 Na 又は K の含有量が一定以上の場合、放電容量が向上し、初期効率も高くなるが、 $SOC30\%DCR$ は大きく入出力特性の改善は十分とはいえない。

放電容量 ($0.1Ccapa$) が特に大きく ($210mAh/g$ 以上) と大きく、 $SOC30\%DCR$ が特に小さい (4.8 以下) 正極活物質を得るためには、リチウム遷移金属複合酸化物中の Na 及び K の含有量は、 $1000ppm \sim 20000ppm$ とすることが好ましい。

【0142】

上記の実施例では、本発明のリチウム遷移金属複合酸化物の Na 及び K の含有量は、電極を作製する前のリチウム遷移金属複合酸化物 (正極活物質) について測定を行った結果に基づいて記載した。しかしながら、充放電の履歴を有するリチウム二次電池については、次に述べる手順に沿って処理を行うことにより、上記の Na 及び K の含有量を求めることができる。

【0143】

まず、充放電の履歴を有するリチウム二次電池 (本発明の場合は、実施例で「放電容量 (mAh/g)」を測定したリチウム二次電池) を、 $0.1CmA$ 程度の低率放電により十分に放電を行い、露点 -20 以下の雰囲気中でリチウム二次電池を解体して正極を取り出す。取り出した正極を 80 の恒温槽に入れ、付着した電解液 (溶媒) が十分に揮発するまで乾燥を行う。この正極から正極活物質が含まれる合剤層から合剤を $55mg$ 採取し、実施例に記載の手順により ICP 発光分光分析を行う。得られた値を正極活物質の質量当たりの濃度に換算する。

【0144】

実施例の正極活物質を用いた正極では、充放電後においても、 Na 及び K の含有量に大きな変化は見られなかった。よって、上記の測定方法によれば、充放電後のリチウム二次電池であっても、正極活物質中の Na 及び K の含有量を測定することが可能であるといえる。

なお、本発明の正極活物質を含有する正極を用いたリチウム二次電池では、使用条件により正極活物質中の Na 及び K が正極から漏出することも考えられる。この場合、 Na 及び K は電解液中や負極中にも含まれているので、上記正極中の Na 及び K の含有量だけではなく、電解液及び / 又は負極に含まれる Na 及び K の量を測定することにより、より正確に正極活物質に含有されている Na 及び K の量を知ることが可能となる。

【0145】

(符号の説明)

- 10 バッテリーモジュール
- 20 車体本体
- 100 充放電制御装置
- 200 蓄電ユニット
- 210 矩形形状のリチウム二次電池
- 220 収容ケース
- 1000 自動車

【産業上の利用可能性】

【0146】

本発明の新規なリチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活物質を用いることにより、放電容量が大きく、且つ入出力特性が優れるリチウム二次電池を提供することができるので、このリチウム二次電池は、電気自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車用などのリチウム二次電池として有用である。

10

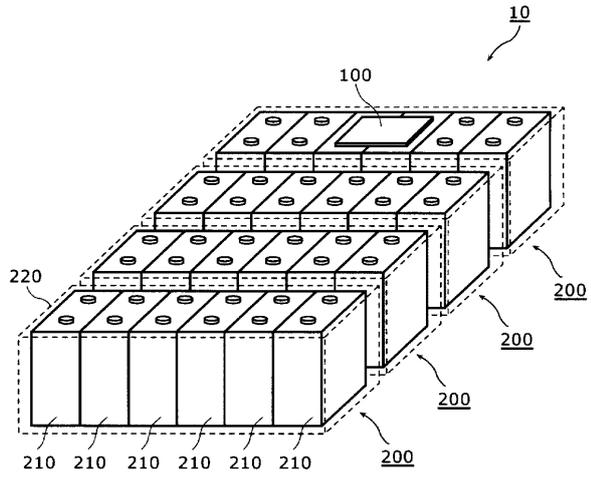
20

30

40

50

【 図 1 】



【 図 2 】

