

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6825559号
(P6825559)

(45) 発行日 令和3年2月3日(2021.2.3)

(24) 登録日 令和3年1月18日(2021.1.18)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M 4/505 (2010.01)		HO 1 M 4/505	
HO 1 M 4/525 (2010.01)		HO 1 M 4/525	
CO 1 G 53/00 (2006.01)		CO 1 G 53/00	A

請求項の数 5 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2017-520813 (P2017-520813)	(73) 特許権者	507151526 株式会社GSユアサ 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地
(86) (22) 出願日	平成28年5月27日 (2016.5.27)	(74) 代理人	100127513 弁理士 松本 悟
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/065763	(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
(87) 国際公開番号	W02016/190419	(72) 発明者	村松 弘将 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 株式会社GSユアサ内
(87) 国際公開日	平成28年12月1日 (2016.12.1)	審査官	結城 佐織
審査請求日	平成31年3月11日 (2019.3.11)		
(31) 優先権主張番号	特願2015-109002 (P2015-109002)		
(32) 優先日	平成27年5月28日 (2015.5.28)		
(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】 非水電解質二次電池用正極活物質、その製造方法、非水電解質二次電池用電極及び非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム遷移金属複合酸化物を含む非水電解質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を構成するLiと遷移金属(Me)のモル比(Li/Me)が1より大きく、

前記遷移金属(Me)がMn、Ni、及びCoを含み、前記遷移金属元素Meに対するMnのモル比Mn/Meが0.42~0.66であり、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、 $-NaFeO_2$ 型結晶構造を有し、空間群R3-mに帰属可能なX線回折パターンを有し、CuK線を用いたX線回折測定によるミラー指数hklにおける(104)面の回折ピークの半値幅(FWHM(104))が0.21°以上0.55°以下であり、

前記(104)面の回折ピークの半値幅に対する(003)面の回折ピークの半値幅の比(FWHM(003)/FWHM(104))が0.72以下であり、

前記リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の窒素ガス吸着法を用いた吸着等温線からBJH法で求めたピーク微分細孔容積が0.33mm³/(g・nm)以下である、非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】

リチウム遷移金属複合酸化物を含む非水電解質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を構成するLiと遷移金属(Me)のモル比(Li/Me)が1より大きく、

前記遷移金属 (Me) が Mn、Ni、及び Co を含み、前記遷移金属元素 Me に対する Mn のモル比 Mn / Me が 0.42 ~ 0.66 であり、

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、 $-NaFeO_2$ 型結晶構造を有し、空間群 $P3_112$ に帰属可能な X 線回折パターンを有し、CuK 線を用いた X 線回折測定によるミラー指数 hkl における (114) 面の回折ピークの半値幅 (FWHM (114)) が 0.21° 以上 0.55° 以下であり、

前記 (114) 面の回折ピークの半値幅に対する (003) 面の回折ピークの半値幅の比 (FWHM (003) / FWHM (114)) が 0.72 以下であり、

前記リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の窒素ガス吸着法を用いた吸着等温線から BJH 法で求めたピーク微分細孔容積が $0.33 \text{ mm}^3 / (\text{g} \cdot \text{nm})$ 以下である、非水電解質二次電池用正極活物質。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、前記遷移金属の水酸化物前駆体とリチウム化合物とを 800 以上 940 以下の温度で焼成する、非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載の正極活物質を含有する、非水電解質二次電池用電極。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の非水電解質二次電池用電極を備えた、非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池用正極活物質、その正極活物質の製造方法、その正極活物質を含有する非水電解質二次電池用電極、及びその電極を備えた非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、リチウム二次電池に代表される非水電解質二次電池用の正極活物質として、 $-NaFeO_2$ 型結晶構造を有する「 $LiMeO_2$ 型」活物質 (Me は遷移金属) が検討され、 $LiCoO_2$ を用いた非水電解質二次電池が広く実用化されていた。しかし、 $LiCoO_2$ の放電容量は $120 \sim 130 \text{ mAh/g}$ 程度であった。前記 Me として、地球資源として豊富な Mn を用いることが望まれてきた。しかし、Me として Mn を含有させた「 $LiMeO_2$ 型」活物質は、Me に対する Mn のモル比 Mn / Me が 0.5 を超える場合には、充電をするとスピネル型へと構造変化が起こり、結晶構造が維持できないため、充放電サイクル性能が著しく劣るといった問題があった。

30

【0003】

そこで、Me に対する Mn のモル比 Mn / Me が 0.5 以下であり、充放電サイクル性能の点でも優れる「 $LiMeO_2$ 型」活物質が種々提案され、一部実用化されている。例えば、リチウム遷移金属複合酸化物である $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ や $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ を含有する正極活物質は $150 \sim 180 \text{ mAh/g}$ の放電容量を有する。

40

【0004】

一方、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 $1.2 \sim 1.6$ であるいわゆる「リチウム過剰型」活物質も知られている。

【0005】

特許文献 1 には、「 $-NaFeO_2$ 型結晶構造を有し、組成式 $Li_{1+x}Me_{1-x}O_2$ (Me は Co、Ni 及び Mn を含む遷移金属元素、 $x > 0$) で表され、前記遷移金属元素 Me に対する Li のモル比 Li / Me が $1.2 \sim 1.6$ であるリチウム遷移金属複合酸化物を含有する非水電解質二次電池用正極活物質であって、前記遷移金属元素 Me 中の

50

Coのモル比Co/Meが0.02~0.23であり、前記遷移金属元素Me中のMnのモル比Mn/Meが0.62~0.72であり、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ものであることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。」(請求項1)と記載されている。

そして、実施例においては、Co、Ni及びMnを含む遷移金属元素の共沈炭酸塩前駆体と炭酸リチウムを混合して焼成することにより、リチウム遷移金属複合酸化物を合成することが示されている(段落[0083]~[0086]、[0109]、[0119]表2、[0120]表3参照)。

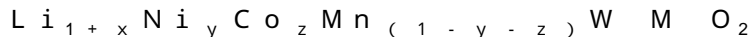
【0006】

また、X線回折測定による(003)面と(104)面の回折ピークの半値幅を規定したリチウム遷移金属複合酸化物を含有する非水電解質二次電池用正極活物質が公知である(例えば、特許文献2~5参照)。

【0007】

特許文献2には、「集電体と、前記集電体に保持された活物質粒子を含む活物質層とを備え、前記活物質粒子は、リチウム遷移金属酸化物の一次粒子が複数集合した二次粒子であって、該二次粒子の内側に形成された中空部と、該中空部を囲む殻部とを有する中空構造を構成しており、前記二次粒子には、外部から前記中空部まで貫通する貫通孔が形成されており、ここで前記活物質粒子の粉末X線回折パターンにおいて、(003)面により得られる回折ピークの半値幅Aと、(104)面により得られる回折ピークの半値幅Bとの比(A/B)が次式： $(A/B) < 0.7$ を満たす、リチウム二次電池。」(請求項1)

、「前記リチウム遷移金属酸化物は、以下の一般式：



(式(1)中のx, y, z, およびMは、 $0 < x < 0.2$ 、 $0.1 < y < 0.9$ 、 $0.1 < z < 0.4$ 、 $0.0005 < M < 0.01$ 、 $0 < M < 0.01$ を全て満足する実数であり、Mは、存在しないか或いはZr、Mg、Ca、Na、Fe、Cr、Zn、Si、Sn、Al、BおよびFから成る群から選択される1種又は2種以上の元素である。)

で示される層状結晶構造の化合物である、請求項1に記載のリチウム二次電池。」(請求項6)が記載されている。

そして、段落[0073]~[0082]には、Ni:Co:Mnのモル比が0.33:0.33:0.33の原料100モル%に対してW添加量が0.5モル%になるように調節して得られた複合水酸化物粒子と、炭酸リチウムとを、Li/Meが約1.15となるように混合して焼成することにより、リチウム遷移金属複合酸化物よりなる中空構造又は中実構造を備える活物質粒子を製造したことが記載されている。

【0008】

特許文献3には、「層状構造を有し、下記式(1)で表される組成を有し、粉末X線回折図における(003)面の半値幅FWHM₀₀₃と(104)面の半値幅FWHM₁₀₄との比が下記式(2)で表され、かつ、平均一次粒子径が0.2μm~0.5μmであることを特徴とする活物質。



[上記式(1)中、元素MはAl, Si, Zr, Ti, Fe, Mg, Nb, Ba及びVからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $1.9 < (a+b+c+d+y) < 2.1$ 、 $1.0 < y < 1.3$ 、 $0 < a < 0.3$ 、 $0 < b < 0.25$ 、 $0.3 < c < 0.7$ 、 $0 < d < 0.1$ 、 $1.9 < x < 2.1$ である。]

$FWHM_{003} / FWHM_{104} < 0.57$ (2)」(請求項1)の発明が記載されている。

そして、実施例においては、酢酸リチウム二水和物、酢酸コバルト四水和物、酢酸マンガ四水和物、酢酸ニッケル四水和物等の原料混合物の水溶液にクエン酸を添加して反応させ、前駆体を得た後、この前駆体を焼成して、 $Li_{1.2}Ni_{0.17}Co_{0.07}Mn_{0.56}O_2$ 等のリチウム化合物(活物質)を得ることが示されている(段落[005

10

20

30

40

50

0]、[0051]、[0062]参照)。

【0009】

特許文献4には、「 $\text{Li}_{1+x-y}\text{Na}_y\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_{2+d}$ 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、 $\text{Li}_{1+x-y}\text{Na}_y\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_{2+d}$ ($0 < y < 0.1$ 、 $0.4 < c < 0.7$ 、 $x + a + b + c = 1$ 、 $0.1 < x < 0.25$ 、 $-0.2 < d < 0.2$)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)が記載されている。

10

また、段落[0052]には、「結晶化の度合いを示すものとして先に述べたX線回折ピークの半値幅がある。本発明において、低温特性を改善するためには、空間群 $P3_112$ に帰属されるX線回折パターンにおいて(003)面の回折ピークの半値幅を 0.30° 以下とし、かつ、(114)面の回折ピークの半値幅を 0.50° 以下とすることが必要である。(003)面の回折ピークの半値幅は $0.17^\circ \sim 0.30^\circ$ が好ましく、(114)面の回折ピークの半値幅は $0.35^\circ \sim 0.50^\circ$ が好ましい。」と記載されている。

そして、実施例1~4には、遷移金属の共沈水酸化物前駆体と、水酸化リチウム1水和物と、炭酸ナトリウムを種々の組成となるように混合し、 1000°C で焼成したリチウム遷移金属複合酸化物について、(003)面の回折ピークの半値幅が 0.20° 、(114)面の回折ピークの半値幅が 0.40° であることが示されている(段落[0074]~[0078]、[0102]表1参照)。

20

【0010】

特許文献5には、「組成式 $\text{Li}_{1+x}\text{Me}_{1-x}\text{O}_2$ (MeはCo、Ni及びMnを含む遷移金属元素、 $1.2 < (1+x)/(1-x) < 1.6$)で表され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、前記Me中のCoのモル比 Co/Me が $0.24 \sim 0.36$ であり、エックス線回折パターンを元に空間群 $R3-m$ を結晶構造モデルに用いたときに(003)面に帰属される回折ピークの半値幅が $0.204^\circ \sim 0.303^\circ$ の範囲であるか、又は、(104)面に帰属される回折ピークの半値幅が $0.278^\circ \sim 0.424^\circ$ の範囲である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)が記載されている。

30

また、段落[0025]には、「ピーク微分細孔容積が $0.85 \text{ mm}^3 / (\text{g} \cdot \text{nm})$ 以上であることが好ましい。ピーク微分細孔容積が $0.85 \text{ mm}^3 / (\text{g} \cdot \text{nm})$ 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。」と記載されている。

そして、実施例3~6には、炭酸塩前駆体から作製され、 Li/Me 比が1.3、 Mn/Me 比が $0.52 \sim 0.44$ 、 Co/Me 比が $0.28 \sim 0.36$ のリチウム遷移金属複合酸化物が示されている(段落[0066]~[0068]、[0096]表1参照)。

【0011】

特許文献6には、「 $\text{Li}_{1+x}\text{Na}_y\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_{2+d}$ 構造を有し、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、粒子径の異なる2種類のリチウム遷移金属複合酸化物粒子を含有するリチウム二次電池用混合活物質であって、粒子径の大きい第一のリチウム遷移金属複合酸化物粒子は、窒素ガス吸着法を用いた吸着等温線からBJH法で求めた微分細孔容積が最大値を示す細孔径が $30 \sim 40 \text{ nm}$ の範囲で、ピーク微分細孔容積が $0.8 \text{ mm}^3 / (\text{g} \cdot \text{nm})$ 以上であり、粒子径の小さい第二のリチウム遷移金属複合酸化物粒子は、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 $50 \sim 70 \text{ nm}$ の範囲で、ピーク微分細孔容積が $0.5 \text{ mm}^3 / (\text{g} \cdot \text{nm})$ 以下であることを特徴とするリチウム二次電池用混合活物質。」(請求項1)が記載されている。

40

50

そして、実施例には、上記第二のリチウム遷移金属複合酸化物粒子を、共沈水酸化物前駆体に水酸化リチウム一水和物を混合し、焼成することにより作製すること（段落 [0 0 7 8] ~ [0 0 8 0] 参照）が示され、「・・・実施例 1 ~ 1 6、比較例 1、4 ~ 6、8 の第二のリチウム遷移金属複合酸化物粒子は、細孔径が 5 0 ~ 7 0 n m の範囲でピーク微分細孔容積は 0 . 3 ~ 0 . 5 m m ³ / (g · n m) であった。」（段落 [0 1 1 6] 参照）と記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 2 】

【特許文献 1】W O 2 0 1 2 / 0 9 1 0 1 5

10

【特許文献 2】特開 2 0 1 3 - 5 1 1 7 2 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 1 3 - 2 0 6 5 5 2 号公報

【特許文献 4】W O 2 0 1 2 / 0 3 9 4 1 3

【特許文献 5】特開 2 0 1 4 - 4 4 9 2 8 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 1 5 - 2 6 5 9 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

上記のいわゆる「リチウム過剰型」活物質の放電容量は、特許文献 1 に記載されるように、概して、いわゆる「L i M e O ₂ 型」活物質よりも大きい。また、活物質製造のための前駆体に、遷移金属元素の共沈炭酸塩前駆体を用いると、後述する図 3 に示すように、ポラスで微細な一次粒子を有する活物質が得られるため、L i イオンの拡散に有利な粒子形態となり、高率放電性能が改善できる。しかしながら、炭酸塩前駆体を用いた活物質は、重量当たりの容量は優れているものの、体積当たりの容量が十分ではない。一方、前駆体に遷移金属元素の共沈水酸化物前駆体を用いると、後述する図 4 に示すように、高密度の活物質を得ることはできるが、粒子径が大きくなりやすい。したがって、この製法を「リチウム過剰型」活物質に適用すると、L i イオンの拡散効率が低下してしまい、体積当たりの容量を向上させることが難しかった。

20

【 0 0 1 4 】

特許文献 2 に記載された発明は、低 S O C 域における出力を向上させるために、正極活物質を中空構造とするものであるから、むしろ体積当たりの容量が減少し、体積当たりの容量を向上させようとする動機付けとはなり得ない。

30

特許文献 3 に記載された発明は、酢酸塩水溶液にクエン酸を加えてゾルゲル法により前駆体を作製し、焼成したものであるから、高密度の活物質を得ることは困難である。

特許文献 4 に記載された発明は、低温特性を改善するために、リチウム遷移金属複合酸化物にナトリウムを含有させたものであり、体積当たりの高容量を目的とするものでない。

特許文献 5 に記載された発明は、炭酸塩前駆体から製造されたリチウム遷移金属複合酸化物を活物質とするものであり、ピーク微分細孔容積が 0 . 8 5 m m ³ / (g · n m) 以上であるから、ポラスな活物質であって、体積当たりの高容量を目的とするものでない。

40

特許文献 6 には、共沈水酸化物前駆体から作製されたピーク微分細孔容積が 0 . 3 ~ 0 . 5 m m ³ / (g · n m) のリチウム遷移金属複合酸化物粒子が記載されているが、その回折ピークの半値幅については記載がなく、体積当たりの容量を向上させることについても記載がない。

【 0 0 1 5 】

本発明は、体積当たりの容量が優れる正極活物質、その正極活物質の製造方法、その正極活物質を含有する非水電解質二次電池用電極、及びその電極を備えた非水電解質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】

50

【0016】

本発明の一側面は、上記課題を解決するために、以下の非水電解質二次電池用正極活物質を採用する。

リチウム遷移金属複合酸化物を含む非水電解質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を構成するLiと遷移金属(Me)のモル比(Li/Me)が1より大きく、前記遷移金属(Me)がMn、Ni、及びCoを含み、前記遷移金属元素Meに対するMnのモル比Mn/Meが0.42~0.66であり、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、 - NaFeO₂型結晶構造を有し、空間群R3-mに帰属可能なX線回折パターンを有し、CuK_α線を用いたX線回折測定によるミラー指数hklにおける(104)面の回折ピークの半値幅(FWHM(104))が0.21°以上0.55°以下であり、前記(104)面の回折ピークの半値幅に対する(003)面の回折ピークの半値幅の比(FWHM(003)/FWHM(104))が0.72以下であり、前記リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の窒素ガス吸着法を用いた吸着等温線からBJH法で求めたピーク微分細孔容積が0.33mm³/(g・nm)以下である非水電解質二次電池用正極活物質である。

10

リチウム遷移金属複合酸化物を含む非水電解質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を構成するLiと遷移金属(Me)のモル比(Li/Me)が1より大きく、前記遷移金属(Me)がMn、Ni、及びCoを含み、前記遷移金属元素Meに対するMnのモル比Mn/Meが0.42~0.66であり、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、 - NaFeO₂型結晶構造を有し、空間群P3₁12に帰属可能なX線回折パターンを有し、CuK_α線を用いたX線回折測定によるミラー指数hklにおける(114)面の回折ピークの半値幅(FWHM(114))が0.21°以上0.55°以下であり、前記(114)面の回折ピークの半値幅に対する(003)面の回折ピークの半値幅の比(FWHM(003)/FWHM(114))が0.72以下であり、前記リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の窒素ガス吸着法を用いた吸着等温線からBJH法で求めたピーク微分細孔容積が0.33mm³/(g・nm)以下である非水電解質二次電池用正極活物質である。

20

本発明の他の一側面は、前記非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法であって、前記遷移金属の水酸化物前駆体とリチウム化合物とを800~940℃で焼成する非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法である。

30

また、本発明の他の一側面は、前記非水電解質二次電池用正極活物質を含有する非水電解質二次電池用電極であり、前記非水電解質二次電池用電極を備えた非水電解質二次電池である。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、体積当たりの放電容量が大きい非水電解質二次電池用正極活物質、その正極活物質の製造方法、その正極活物質を含有する非水電解質二次電池用電極、及びその電極を備えた非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】実施例及び比較例に係るリチウム遷移金属複合酸化物のエクス線回折図である。

40

【図2】実施例に係るリチウム遷移金属複合酸化物のSEM写真である。

【図3】比較例に係るリチウム遷移金属複合酸化物のSEM写真である。

【図4】他の比較例に係るリチウム遷移金属複合酸化物のSEM写真である。

【図5】FWHM(104)と体積当たりの放電容量との関係図である。

【図6】FWHM(003)/FWHM(104)と体積当たりの放電容量との関係図である。

【図7】本発明の一態様に係るリチウム二次電池を示す外観斜視図である。

【図8】本発明の一態様に係るリチウム二次電池を複数個集合した蓄電装置を示す概略図

50

である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本実施形態に係るリチウム二次電池用活物質が含有するリチウム遷移金属複合酸化物の組成は、高い放電容量が得られる点から、Co、Ni及びMnを含む遷移金属元素Me、並びに、Liを含有し、 $Li_{1+x}Me_{1-y}O_2$ ($x > 0$)と表記することができる、いわゆる「リチウム過剰型」である。

【0020】

本実施形態においては、組成式 $Li_{1+x}Me_{1-y}O_2$ において $(1+x)/(1-y)$ で表される遷移金属元素Meに対するLiのモル比 Li/Me は、1.15以上1.30以下とすることが好ましい。この範囲であると、体積当たりの放電容量が向上する。遷移金属元素Meに対するMnのモル比 Mn/Me は0.42~0.66が好ましく、0.45~0.60がより好ましい。この範囲であると、単位重量当たりの放電容量を維持しつつ、粉体密度を向上させることが可能であり、体積当たりの放電容量が向上する。Coは初期効率を向上させる効果があるが、Coが多すぎると結晶子の成長が進み、FWHM(003)が小さくなりすぎる傾向がある。また、希少資源であることからコスト高である。したがって、遷移金属元素Meに対するCoのモル比 Co/Me は0.24未満が好ましく、0.18未満がより好ましく、0.15未満が特に好ましい。この範囲であると、体積当たりの放電容量が向上する。

このような組成によって、体積当たりの放電容量が大きいリチウム二次電池を得ることができる。

【0021】

本実施形態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 α 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($Li[L_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ 型の単斜晶に見られるピーク)が確認される。ところが、一度でも充電を行い、結晶中のLiが脱離すると結晶の対称性が変化することにより、上記超格子ピークが消滅して、上記リチウム遷移金属複合酸化物は空間群 $R3-m$ 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」の上にパー「-」を施して表記する。

【0022】

本実施形態に係る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元に空間群 $R3-m$ を結晶構造モデルに用いたときに、(104)面に帰属される回折ピークの半値幅(FWHM(104))が $0.21^\circ \sim 0.55^\circ$ の範囲であり、(104)面に帰属される回折ピークの半値幅に対する(003)面に帰属される回折ピークの半値幅の比、即ち、 $FWHM(003)/FWHM(104)$ の値が0.72以下である。このような結晶構造により、体積当たり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)面に指数付けされ、 $2\theta = 44.1^\circ \pm 1^\circ$ の回折ピークは、空間群 $P3_112$ では(114)面、空間群 $R3-m$ では(104)面に指数付けされる。

【0023】

前記FWHM(104)は、全方位からの結晶化度の指標である。小さすぎると、結晶化が進みすぎて結晶子が大きくなり、Liイオンの拡散が十分に行われぬ。大きすぎると、結晶度が低いから、Liイオンの輸送効率が低下する。したがって、FWHM(104)は、 0.21° 以上 0.55° 以下の範囲とする。

【0024】

10

20

30

40

50

前記FWHM比は、結晶構造における全方位からの結晶化度に対するc軸方向に沿った結晶化度の指標である。FWHM(003)/FWHM(104)が大きすぎると、c軸方向の結晶成長度合いが小さくなり、層間からのLiイオンの脱挿入が円滑に行われない。したがって、FWHM(003)/FWHM(104)は、0.72以下とする。また、FWHM(003)/FWHM(104)が小さすぎない方が、結晶粒界と電解液との接触面積の増加によるMnの溶出を抑制することができる。したがって、FWHM(003)/FWHM(104)は0.57以上とすることが好ましい。

【0025】

[半値幅の測定]

リチウム遷移金属複合酸化物の半値幅は、エックス線回折装置(Rigaku社製、型名:MiniFlex II)を用いて測定を行う。具体的には、次の条件及び手順に沿って行う。

線源はCuK α 、加速電圧及び電流はそれぞれ30kV及び15mAとする。サンプリング幅は0.01deg、走査時間は14分(スキャンスピードは5.0)、発散スリット幅は0.625deg、受光スリット幅は開放、散乱スリットは8.0mmとする。得られたエックス線回折データについて、K α_2 に由来するピークを除去せず、前記エックス線回折装置の付属ソフトである「PDXL」を用いて、空間群R3-mでは(003)面に指数付けされる、エックス線回折図上 $2\theta = 18.6^\circ \pm 1^\circ$ に存在する回折ピークについての半値幅FWHM(003)、及び、(104)面に指数付けされる、エックス線回折図上 $2\theta = 44 \pm 1^\circ$ に存在する回折ピークについての半値幅FWHM(104)を決定する。

【0026】

本実施形態に係る活物質は、窒素ガス吸着法を用いた吸着等温線からBJH法で求めたピーク微分細孔容積が $0.33 \text{ mm}^3 / (\text{g} \cdot \text{nm})$ 以下である。ピーク微分細孔容積は $0.32 \text{ mm}^3 / (\text{g} \cdot \text{nm})$ 以下であることが好ましい。このような高密度の活物質は、遷移金属水酸化物前駆体とリチウム化合物を焼成することによって得ることができる。

【0027】

[ピーク微分細孔容積の測定]

リチウム遷移金属複合酸化物粒子のピーク微分細孔容積の測定については、放電状態の電池を解体して正極板を取り出し、以下の手順により採取した正極板中の活物質であるリチウム遷移金属複合酸化物の粒子をQuantachrome社製の「autosorb iQ」及び制御・解析ソフト「ASiQwin」を用いて行う。

ジメチルカーボネートを用いて電極に付着した電解液を十分に洗浄し室温にて一昼夜の乾燥後、アルミニウム箔集電体上の合剤を採取する。この合剤を小型電気炉を用いて600℃で4時間焼成することで導電剤であるカーボンおよび結着剤であるPVdFバインダーを除去し、リチウム遷移金属複合酸化物粒子のみを得る。

上記のようにして分離したリチウム遷移金属複合酸化物粒子1.00gを測定用のサンプル管に入れ、120℃にて12h真空乾燥することで、測定試料中の水分を十分に除去する。次に、液体窒素を用いた窒素ガス吸着法により、相対圧力 P/P_0 ($P_0 = \text{約} 770 \text{ mmHg}$)が0から1の範囲内で吸着側および脱離側の等温線を測定する。そして、脱離側の等温線を用いてBJH法により計算することにより細孔分布を評価し、ピーク微分細孔容積を求める。

【0028】

電池を解体して正極板を取り出すに先立って、電池を放電状態とする方法は、次の手順を採用する。まず、0.1CmAの電流で、正極の電位が4.3V(vs. Li/Li $^+$)となる電池電圧まで定電流充電を行い、同じ電池電圧にて、電流値が0.01CmAに減少するまで定電圧充電を行い、充電末状態とする。30分の休止後、0.1CmAの電流で、正極の電位が2.0V(vs. Li/Li $^+$)となる電池電圧に至るまで定電流放電を行い、放電末状態とする。後述する実施例では、金属リチウム電極を負極に用いた電池を放電末状態又は充電末状態とした後に電池を解体して電極を取り出したが、電池を解

10

20

30

40

50

体して電極を取り出した後に、金属リチウム電極を対極とした電池を組立ててから、上記の手順に沿って、放電末状態に調整してもよい。

【0029】

[活物質の製造方法]

次に、本実施形態の非水電解質二次電池用活物質を製造する方法について説明する。

本実施形態の非水電解質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)の組成どおりに含有する原料を調整し、これを焼成することによって得ることができる。但し、Li原料の量については、焼成中にLi原料の一部が消失することを見込んで、1~5%程度過剰に仕込むことが好ましい。

10

目的とする組成の酸化物を作製するにあたり、Li, Co, Ni, Mnのそれぞれの塩を混合・焼成するいわゆる「固相法」や、あらかじめCo, Ni, Mnを一粒子中に存在させた共沈前駆体を作製しておき、これにLi塩を混合・焼成する「共沈法」が知られている。「固相法」による合成過程では、特にMnはCo, Niに対して均一に固溶しにくいいため、各元素が一粒子中に均一に分布した試料を得ることは困難である。これまで文献などにおいては、固相法によってNiやCoの一部にMnを固溶(LiNi_{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。

【0030】

20

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。特に本実施形態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。また、水溶液中にヒドラジン等の還元剤を含有させておいてもよい。

【0031】

30

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水酸化物前駆体(以下、「水酸化物前駆体」という。)として作製する場合には、10.5~14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11.5以下とすることにより、タップ密度を1.00g/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11.0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。

【0032】

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。本実施形態においては、正極活物質内部を密にし、小粒子化を可能とし、活物質が電極プレス時にロールに付着するのを防止するために、共沈前駆体を水酸化物とすることが好ましい。また、錯化剤を用いた晶析反応等を用いることによって、より嵩密度の大きな前駆体を作製することもできる。その際、Li源と混合・焼成することでより高密度の活物質を得ることができるので電極の体積当たりのエネルギー密度を向上させることができる。

40

さらに、錯化剤と共に還元剤を用いることが好ましい。錯化剤としてはアンモニア、還元剤としてはヒドラジンを用いることができる。pHが10.5~14の場合、アンモニア濃度は0.1~2.0M、ヒドラジン濃度は0.02~1.0Mとすることが好ましい。

【0033】

前記水酸化物前駆体の原料は、Mn化合物としては酸化マンガ、炭酸マンガ、硫酸

50

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ができる。

【0034】

本実施形態においては、アルカリ性を保った反応槽に水酸化物前駆体の原料水溶液を滴下供給して水酸化物前駆体を得る反応晶析法を採用する。ここで、中和剤には水酸化ナトリウム又は水酸化リチウムを使用することができる。

水酸化物前駆体の原料水溶液を滴下供給する間、水酸化ナトリウム、アンモニア、及びヒドラジンを含む混合アルカリ溶液を適宜滴下する方法が好ましい。

【0035】

前記原料水溶液の滴下速度は、生成する水酸化物前駆体の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。

【0036】

また、反応槽内にアンモニア等の錯化剤が存在し、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、水酸化物前駆体は、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水酸化物前駆体を得ることができる。

【0037】

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。

【0038】

また、水酸化物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5μm以下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11.5~14に制御した場合には、攪拌継続時間は3~10hが好ましく、pHを10.5~11.5に制御した場合には、攪拌継続時間は1~5hが好ましい。

【0039】

水酸化物前駆体の粒子を、中和剤として水酸化ナトリウム等のナトリウム化合物を使用して作製した場合、その後の洗浄工程において粒子に付着しているナトリウムイオンを洗浄除去する。例えば、作製した水酸化物前駆体を吸引る過して取り出す際に、イオン交換水100mlによる洗浄回数を5回以上とするような条件を採用することができる。

【0040】

本実施形態の非水電解質二次電池用活物質は、前記水酸化物前駆体と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。

【0041】

焼成温度は、活物質の可逆容量に影響を与える。

10

20

30

40

50

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 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 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、本実施形態に係る組成範囲においては、概ね 1000 以上であるが、活物質の組成によって酸素放出温度に若干の差があるので、あらかじめ活物質の酸素放出温度を確認しておくことが好ましい。特に試料に含まれる C の量が多いほど水酸化物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、水酸化物前駆体とリチウム化合物を混合したものを熱重量分析 (DTA - TG 測定) に供してもよいが、この方法では測定機器の試料室に用いている白金が揮発した Li 成分により腐食されて機器を痛めるおそれがあるので、あらかじめ 500 程度の焼成温度を採用してある程度結晶化を進行させた組成物を熱重量分析に供するのが良い。

【0042】

一方、焼成温度が低すぎると、結晶化が十分に進まず、電極特性が低下する傾向がある。本実施形態においては、焼成温度は少なくとも 700 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、本実施形態に係る活物質の回折ピークの半値幅を詳細に解析することで 750 までの温度で合成した試料においては格子内にひずみが残存しており、それ以上の温度で合成することでほとんどひずみを除去することができることを確認した。また、結晶子のサイズは合成温度が上昇するに比例して大きくなるものであった。よって、本実施形態に係る活物質の組成においても、系内に格子のひずみがほとんどなく、かつ結晶子サイズが十分成長した粒子を志向することで良好な放電容量を得られるものであった。具体的には、格子定数に及ぼすひずみ量が 2% 以下、かつ結晶子サイズが 50nm 以上に成長しているような合成温度 (焼成温度) 及び Li/Me 比組成を採用することが好ましいことがわかった。これらを電極として形成して充放電を行うことで膨張収縮による変化も見られるが、充放電過程においても結晶子サイズは 30nm 以上を保っていることが得られる効果として好ましい。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。

【0043】

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 Li/Me が $1.15 \sim 1.30$ である場合に体積当たりの放電容量を十分なものとするために、焼成温度を $800 \sim 940$ とすることが好ましい。

【0044】

[非水電解質]

本実施形態に係る非水電解質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； γ -ブチロラクトン、 γ -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

10

20

30

40

50

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

【0045】

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

【0046】

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、より好ましい。

20

また、非水電解質として常温熔融塩やイオン液体を用いてもよい。

【0047】

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。

【0048】

[負極活物質]

負極活物質としては、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が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、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ 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、SiやSb、Sn系などの合金系材料リチウム金属、リチウム合金(リチウム-シリコン、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金)、リチウム複合酸化物(リチウム-チタン)、酸化珪素の他、リチウムを吸蔵・放出可能な合金、炭素材料(例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等)等が挙げられる。

30

【0049】

負極活物質の粉体は、平均粒子サイズ $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。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。

40

【0050】

[その他の電極構成成分]

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活物質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。

【0051】

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

50

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。

【0052】

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好ましい。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好ましい。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、擂かい機、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。

10

【0053】

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。

【0054】

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。

20

【0055】

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などのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータ等の手段を用いて任意の厚さ及び任意の形状に塗布することが好ましいが、これらに限定されるものではない。

30

【0056】

〔セパレータ〕

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。

40

【0057】

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。

50

【0058】

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。

【0059】

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好ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 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。

10

【0060】

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。

【0061】

〔非水電解質二次電池の構成〕

本実施形態に係る非水電解質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（矩形状の電池）、扁平型電池等が一例として挙げられる。

20

図7に、本発明の一態様に係る非水電解質二次電池である矩形状のリチウム二次電池1の外観斜視図を示す。なお、同図は、容器内部を透視した図としている。図7に示す非水電解質二次電池1は、電極群2が電池容器3に収納されている。電極群2は、正極活物質を備える正極と、負極活物質を備える負極とが、セパレータを介して捲回されることにより形成されている。正極は、正極リード4'を介して正極端子4と電気的に接続され、負極は、負極リード5'を介して負極端子5と電気的に接続されている。

【0062】

〔蓄電装置の構成〕

本実施形態は、上記の非水電解質二次電池を複数個集合した蓄電装置としても実現することができる。本発明の一態様に係る蓄電装置を図8に示す。図8において、蓄電装置30は、複数の蓄電ユニット20を備えている。それぞれの蓄電ユニット20は、複数の非水電解質二次電池1を備えている。前記蓄電装置30は、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）等の自動車用電源として搭載することができる。

30

【実施例】

【0063】

（実施例1）

実施例活物質の作製にあたって、反応晶析法を用いて水酸化物前駆体を作製した。まず、硫酸ニッケル6水和物505.6g、硫酸コバルト7水和物112.6g、硫酸マンガン5水和物405.7gを秤量し、これらの全量をイオン交換水4Lに溶解させ、Ni:Co:Mnのモル比が48:10:42となる1.0Mの硫酸塩水溶液を作製した。次に、5Lの反応槽に2Lのイオン交換水を注ぎ、Arガスを30minバブリングさせることにより、イオン交換水中に含まれる酸素を除去した。反応槽の温度は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1500rpmの回転速度で攪拌しながら、反応層内に対流が十分おこるように設定した。前記硫酸塩水溶液を1.5ml/minの速度で反応槽に44hr滴下した。ここで、滴下の開始から終了までの間、4.0Mの水酸化ナトリウム、0.5Mのアンモニア、及び0.5Mのヒドラジンからなる混合アルカリ溶液を適宜滴下することにより、反応槽中のpHが常に11.0（ ± 0.1 ）を保つように制御すると共に、反応液の一部をオーバーフローにより排出するこ

40

50

とにより、反応液の総量が常に2 Lを超えないように制御した。滴下終了後、反応槽内の攪拌をさらに3 h継続した。攪拌の停止後、室温で12 h以上静置した。

【0064】

次に、吸引ろ過装置を用いて、反応槽内に生成した水酸化物前駆体粒子を分離し、さらにイオン交換水100 mlによる洗浄を5回行って粒子に付着しているナトリウムイオンを洗浄除去し、電気炉を用いて、空気雰囲気中、常圧下、80℃にて20 h乾燥させた。その後、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして、水酸化物前駆体を作製した。

前記水酸化物前駆体1.811 gに、水酸化リチウム水和物1.030 gを加え、瑪瑙製自動乳鉢を用いてよく混合し、Li:(Ni, Co, Mn)のモル比が120:100である混合粉体を調製した。ペレット成型機を用いて、6 MPaの圧力で成型し、直径25 mmのペレットとした。ペレット成型に供した混合粉体の量は、想定する最終生成物の質量が2 gとなるように換算して決定した。前記ペレット1個を全長約100 mmのアルミナ製ポートに載置し、箱型電気炉(型番:AMF20)に設置し、空気雰囲気中、常圧下、常温から900℃まで10時間かけて昇温し、900℃で5 h焼成した。前記箱型電気炉の内部寸法は、縦10 cm、幅20 cm、奥行き30 cmであり、幅方向20 cm間隔に電熱線が入っている。焼成後、ヒーターのスイッチを切り、アルミナ製ポートを炉内に置いたまま自然放冷した。この結果、炉の温度は5時間後には約200℃程度にまで低下するが、その後の降温速度はやや緩やかである。一昼夜経過後、炉の温度が100℃以下となっていることを確認してから、ペレットを取り出し、粒径を揃えるために、瑪瑙製自動乳鉢で数分間粉碎した。このようにして、実施例1に係るリチウム遷移金属複合酸化物 $Li_{1.09}Ni_{0.44}Co_{0.09}Mn_{0.38}O_2$ を作製した。

【0065】

(実施例2)

Ni:Co:Mnのモル比が45:10:45となるように水酸化物前駆体を作製したこと以外は、実施例1と同様にして、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。

【0066】

(実施例3)

Ni:Co:Mnのモル比が42:10:48となるように水酸化物前駆体を作製したこと以外は、実施例1と同様にして、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。

【0067】

(実施例4)

Ni:Co:Mnのモル比が39:10:51となるように水酸化物前駆体を作製したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例4に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0068】

(実施例5)

Ni:Co:Mnのモル比が36:10:54となるように水酸化物前駆体を作製したこと以外は、実施例1と同様にして、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。

【0069】

(実施例6)

Ni:Co:Mnのモル比が33:10:57となるように水酸化物前駆体を作製したこと以外は、実施例1と同様にして、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。

【0070】

(実施例7)

Ni:Co:Mnのモル比が30:10:60となるように水酸化物前駆体を作製した

10

20

30

40

50

こと以外は、実施例 1 と同様にして、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。

【 0 0 7 1 】

(実施例 8)

Ni : Co : Mn のモル比が 2 7 : 1 0 : 6 3 となるように水酸化物前駆体を作製したこと以外は、実施例 1 と同様にして、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。

【 0 0 7 2 】

(実施例 9)

Ni : Co : Mn のモル比が 2 4 : 1 0 : 6 6 となるように水酸化物前駆体を作製したこと以外は、実施例 1 と同様にして、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。

10

【 0 0 7 3 】

(実施例 1 0 ~ 1 2)

Ni : Co : Mn のモル比が 3 6 : 1 0 : 5 4 となるように作製した実施例 5 と同じ水酸化物前駆体を用い、Li : (Ni , Co , Mn) のモル比を、1 2 0 : 1 0 0 からそれぞれ 1 1 5 : 1 0 0 、 1 2 5 : 1 0 0 、 1 3 0 : 1 0 0 に変更した混合粉体を調製して焼成した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 1 0 ~ 1 2 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【 0 0 7 4 】

(実施例 1 3 ~ 1 9)

Ni : Co : Mn のモル比が 3 6 : 1 0 : 5 4 となるように作製した実施例 5 と同じ水酸化物前駆体を用い、焼成温度を 9 0 0 から、それぞれ 8 0 0 、 8 2 0 、 8 4 0 、 8 6 0 、 8 8 0 、 9 2 0 、 9 4 0 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 1 3 ~ 1 9 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

20

【 0 0 7 5 】

(実施例 2 0 ~ 2 2)

Ni : Co : Mn のモル比が 4 5 : 1 0 : 4 5 となるように作製した実施例 2 と同じ水酸化物前駆体を用い、Li : (Ni , Co , Mn) のモル比を、1 2 0 : 1 0 0 からそれぞれ 1 1 5 : 1 0 0 、 1 2 5 : 1 0 0 、 1 3 0 : 1 0 0 に変更した混合粉体を調製して焼成した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 0 ~ 2 2 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

30

【 0 0 7 6 】

(実施例 2 3 ~ 2 5)

Ni : Co : Mn のモル比が 2 7 : 1 0 : 6 3 となるように作製した実施例 8 と同じ水酸化物前駆体を用い、Li : (Ni , Co , Mn) のモル比を、1 2 0 : 1 0 0 からそれぞれ 1 1 5 : 1 0 0 、 1 2 5 : 1 0 0 、 1 3 0 : 1 0 0 に変更した混合粉体を調製して焼成した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 3 ~ 2 5 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【 0 0 7 7 】

(比較例 1)

Ni : Co : Mn のモル比が 5 2 : 1 0 : 3 8 となるように水酸化物前駆体を作製したこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 6 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

40

【 0 0 7 8 】

(比較例 2)

Ni : Co : Mn のモル比が 5 5 : 1 0 : 3 5 となるように水酸化物前駆体を作製したこと以外は、実施例 1 と同様にして、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。

【 0 0 7 9 】

50

(比較例 3 ~ 6)

Ni : Co : Mn のモル比が 36 : 10 : 54 となるように作製した実施例 5 と同じ水酸化物前駆体を用い、Li : (Ni, Co, Mn) のモル比を、120 : 100 からそれぞれ 110 : 100、105 : 100、135 : 100、140 : 100 に変更した混合粉体を調製して焼成した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 ~ 6 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0080】

(比較例 7 ~ 10)

Ni : Co : Mn のモル比が 36 : 10 : 54 となるように作製した実施例 5 と同じ水酸化物前駆体を用い、焼成温度を 900 から、それぞれ 770、740、960、1000 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 7 ~ 10 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0081】

(比較例 11)

硫酸コバルト 7 水和物 11.2 g、硫酸ニッケル 6 水和物 36.8 g 及び硫酸マンガン 5 水和物 53.0 g を秤量し、これらの全量をイオン交換水 200 mL に溶解させ、Co : Ni : Mn のモル比が 10 : 35 : 55 となる 2.0 M の硫酸塩水溶液を作製した。一方、2 L の反応槽に 750 mL のイオン交換水を注ぎ、CO₂ ガスを 30 min バブリングさせることにより、イオン交換水中に 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 700 rpm の回転速度で攪拌しながら、前記硫酸塩水溶液を 3 mL/min の速度で滴下した。ここで、滴下の開始から終了までの間、2.0 M の炭酸ナトリウム、および 0.4 M のアンモニアを含有する水溶液を適宜滴下することにより、反応槽中の pH が常に 7.9 (±0.05) を保つように制御した。滴下終了後、反応槽内の攪拌をさらに 3 h 継続した。攪拌の停止後、12 h 以上静置した。

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

【0082】

実施例 1 で作製した水酸化物前駆体に代えて前記共沈炭酸塩前駆体を用い、炭酸リチウムを加えて、Li : (Co, Ni, Mn) のモル比が 130 : 100 である混合粉体を調製して焼成した以外は、実施例 1 と同様にして、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。

【0083】

(比較例 12)

Ni : Co : Mn のモル比が 30 : 10 : 60 となるように炭酸塩前駆体を作製したこと以外は、比較例 11 と同様にして、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。

【0084】

(比較例 13)

Ni : Co : Mn のモル比が 25 : 10 : 65 となるように炭酸塩前駆体を作製したこと以外は、比較例 11 と同様にして、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。

【0085】

(比較例 14、15)

Ni : Co : Mn のモル比が 30 : 10 : 60 となるように作製した比較例 12 と同じ炭酸塩前駆体を用い、Li : (Co, Ni, Mn) のモル比がそれぞれ 125 : 100、120 : 100 である混合粉体を調製して焼成した以外は、比較例 11 と同様にして、比較例 14、15 に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

10

20

30

40

50

【0086】

(比較例16)

Ni : Co : Mnのモル比が22 : 10 : 68となるように水酸化物前駆体を作製し、Li : (Co, Ni, Mn)のモル比が150 : 100である混合粉体を調製し、焼成温度を1000とした以外は、実施例1と同様にして、比較例16に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0087】

(比較例17)

Ni : Co : Mnのモル比が33 : 33 : 33となるように水酸化物前駆体を作製し、Li : (Co, Ni, Mn)のモル比が100 : 100である混合粉体を調製し、焼成温度を1000とした以外は、実施例1と同様にして、比較例17に係るリチウム遷移金属複合酸化物を作製した。

【0088】

[半値幅の測定]

実施例1~25及び比較例1~17に係るリチウム遷移金属複合酸化物の半値幅は、上述した条件及び手順にしたがって、エクス線回折装置(Rigaku社製、型名: Mini Flex II)を用いて測定を行った。

実施例5、比較例13、比較例17のリチウム遷移金属複合酸化物についてのエクス線回折図をそれぞれ(a)、(b)、(c)として図1に示す。また、それぞれについてのSEM写真を図2~4にそれぞれ示す。

【0089】

[非水電解質二次電池の作製及び評価]

実施例1~25及び比較例1~17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て、以下の手順で非水電解質二次電池である試験電池を作製し、電池特性を評価した。

【0090】

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体積当たりの放電容量を求める試験条件が同一になるように、一定面積当たりに塗布されている活物質の塗布厚みを統一した。

【0091】

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。

【0092】

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た。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。

【0093】

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0.1CmA、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0.1CmA、終止電圧2.0Vの定

10

20

30

40

50

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。

【0094】

次に、1サイクルの充放電試験を行った。充電は、電流1CmA、電圧4.45V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1CmA、終止電圧2.0Vの定電流放電とした。ここで、充電後及び放電後にそれぞれ10分の休止過程を設けた。このサイクルにおける正極活物質の放電容量(mAh/g)を記録し、あらかじめピクノメトリー(Quntachrome社製、ULTRAPYCNOMETER1000)を用いて測定したそれぞれの正極活物質の真密度(g/cc)の値を用いて、体積当たりの放電容量を「1C容量(mAh/cc)」を算出した。

10

【0095】

[ピーク微分細孔容積の測定]

実施例1~25及び比較例1~17に係るリチウム遷移金属複合酸化物粒子のピーク微分細孔容積の測定については、放電状態の上記の試験電池を解体して正極板を取り出し、上述した手順により採取した正極板中の活物質であるリチウム遷移金属複合酸化物の粒子について、Quantachrome社製の「autosorb iQ」及び制御・解析ソフト「ASiQwin」を用いて行った。

【0096】

実施例1~25及び比較例1~17に係るリチウム遷移金属複合酸化物のLi/Me、Mn/Me、Ni/Me、Co/Me、遷移金属元素の共沈前駆体、焼成温度、FWHM(104)、FWHM(003)/FWHM(104)(FWHM比)、ピーク微分細孔容積及び上記の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1C容量を表1、表2に示す。

20

【0097】

【表 1】

	Li/Me	Ni/Me	Co/Me	Mn/Me	遷移金属の 共沈前駆体
実施例1	1.2	0.48	0.10	0.42	水酸化物
実施例2	1.2	0.45	0.10	0.45	水酸化物
実施例3	1.2	0.42	0.10	0.48	水酸化物
実施例4	1.2	0.39	0.10	0.51	水酸化物
実施例5	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例6	1.2	0.33	0.10	0.57	水酸化物
実施例7	1.2	0.30	0.10	0.60	水酸化物
実施例8	1.2	0.27	0.10	0.63	水酸化物
実施例9	1.2	0.24	0.10	0.66	水酸化物
実施例10	1.15	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例11	1.25	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例12	1.3	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例13	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例14	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例15	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例16	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例17	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例18	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例19	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
実施例20	1.15	0.45	0.10	0.45	水酸化物
実施例21	1.25	0.45	0.10	0.45	水酸化物
実施例22	1.3	0.45	0.10	0.45	水酸化物
実施例23	1.15	0.27	0.10	0.63	水酸化物
実施例24	1.25	0.27	0.10	0.63	水酸化物
実施例25	1.3	0.27	0.10	0.63	水酸化物
比較例1	1.2	0.52	0.10	0.38	水酸化物
比較例2	1.2	0.55	0.10	0.35	水酸化物
比較例3	1.1	0.36	0.10	0.54	水酸化物
比較例4	1.05	0.36	0.10	0.54	水酸化物
比較例5	1.35	0.36	0.10	0.54	水酸化物
比較例6	1.4	0.36	0.10	0.54	水酸化物
比較例7	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
比較例8	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
比較例9	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
比較例10	1.2	0.36	0.10	0.54	水酸化物
比較例11	1.3	0.35	0.10	0.55	炭酸塩
比較例12	1.3	0.30	0.10	0.60	炭酸塩
比較例13	1.3	0.25	0.10	0.65	炭酸塩
比較例14	1.25	0.30	0.10	0.60	炭酸塩
比較例15	1.2	0.30	0.10	0.60	炭酸塩
比較例16	1.5	0.22	0.10	0.68	水酸化物
比較例17	1	0.33	0.33	0.33	水酸化物

【表 2】

	烧成温度 [°C]	FWHM(104) [deg]	FWHM比	ピーク微分 細孔容積 [mm ³ /(g·nm)]	1C容量 [mAh/cc]
実施例1	900	0.212	0.69	0.31	540
実施例2	900	0.217	0.65	0.31	545
実施例3	900	0.221	0.64	0.32	551
実施例4	900	0.228	0.62	0.32	557
実施例5	900	0.234	0.62	0.32	562
実施例6	900	0.243	0.61	0.32	568
実施例7	900	0.251	0.60	0.33	562
実施例8	900	0.26	0.58	0.33	557
実施例9	900	0.267	0.57	0.33	550
実施例10	900	0.215	0.70	0.18	553
実施例11	900	0.242	0.63	0.20	552
実施例12	900	0.223	0.68	0.20	546
実施例13	800	0.544	0.57	0.32	540
実施例14	820	0.483	0.59	0.30	543
実施例15	840	0.421	0.61	0.29	549
実施例16	860	0.358	0.62	0.26	556
実施例17	880	0.295	0.64	0.20	559
実施例18	920	0.223	0.68	0.17	560
実施例19	940	0.21	0.72	0.15	552
実施例20	900	0.211	0.69	0.17	554
実施例21	900	0.225	0.67	0.20	546
実施例22	900	0.213	0.67	0.25	540
実施例23	900	0.235	0.69	0.17	546
実施例24	900	0.241	0.72	0.18	558
実施例25	900	0.218	0.72	0.19	553
比較例1	900	0.198	0.74	0.17	522
比較例2	900	0.176	0.79	0.17	517
比較例3	900	0.196	0.82	0.17	519
比較例4	900	0.183	0.89	0.17	515
比較例5	900	0.181	0.73	0.19	508
比較例6	900	0.168	0.77	0.19	502
比較例7	770	0.721	0.55	0.37	520
比較例8	740	0.765	0.53	0.58	508
比較例9	960	0.177	0.75	0.17	520
比較例10	1000	0.126	0.83	0.15	503
比較例11	900	0.244	0.80	0.80	430
比較例12	900	0.268	0.76	0.86	435
比較例13	900	0.28	0.76	0.95	442
比較例14	900	0.305	0.81	0.73	432
比較例15	900	0.323	0.85	0.68	428
比較例16	1000	0.172	0.97	0.19	413
比較例17	1000	0.144	1.00	0.11	520

表 1、表 2、図 5 及び図 6 より、FWHM (104) が 0.21° 以上 0.55° 以下であり、FWHM (003) / FWHM (104) が 0.72 以下である結晶構造を有し、ピーク微分細孔容積が $0.33 \text{ mm}^3 / (\text{g} \cdot \text{nm})$ 以下である実施例 1 ~ 25 に係るリチウム遷移金属複合酸化物の場合に、体積当たりの 1C 容量が大きくなっていることが分かる。

このような結晶構造は、Li / Me が 1.15 以上 1.30 以下であり、Mn / Me が $0.42 \sim 0.66$ であり、Co / Me が 0.24 未満である組成を有し、共沈物前駆体が水酸化物であり、 $900 \sim 940$ の温度で焼成された場合に得られている。

【0100】

比較例 1 ~ 6 に係るリチウム遷移金属複合酸化物のように、Mn / Me が小さいか、Li / Me が 1.15 ~ 1.30 の範囲を外れる場合、FWHM (104) が小さいので、結晶子が発達しすぎており、また、FWHM (003) / FWHM (104) が 0.72 を超えており、c 軸方向に直行する厚みが相対的に厚いために、Li イオンの輸送効率が低下しているため、1C 容量が低下したと推察される。

【0101】

実施例 13 ~ 19、比較例 7 ~ 10 は、焼成温度の影響を示している。

焼成温度が 800 を下回る比較例 7、8 では、FWHM (104) が大きく、結晶化が十分に進んでいないから、1C 容量が低い。焼成温度が 940 を超える比較例 9、10 のリチウム遷移金属複合酸化物では、FWHM (003) / FWHM (104) が 0.72 を超えており、やはり 1C 容量が低い。

これに対して、実施例 13 ~ 19 では、FWHM (104) が $0.21^\circ \sim 0.55^\circ$ で、FWHM (003) / FWHM (104) が 0.72 以下であり、高い 1C 容量が得られている。

【0102】

比較例 11 ~ 15 に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、共沈前駆体として炭酸塩を使用している。炭酸塩前駆体を使用すると、ピーク微分細孔容積が大きくなり、体積当たりの放電容量が低下し、1C 容量が低い。

【0103】

比較例 16 に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、Li / Me が 1.5、Mn / Me が 0.68 と、いずれも本実施形態の範囲を超える組成を有し、 1000 の高温で焼成されている。このような活物質は、結晶性が高く (FWHM (104) が小さく)、大きな結晶子を形成しているから、嵩密度を上げることができず、1C 容量を大きくすることができない。

【0104】

比較例 17 に係るリチウム遷移金属複合酸化物は、いわゆる「リチウム過剰型」ではない「LiMeO₂ 型」の活物質であるから、「リチウム過剰型」の高容量性を活かしたものでない。

【産業上の利用可能性】

【0105】

本発明の一側面に係る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、体積当たりの放電容量が大きい非水電解質二次電池を提供することができるので、このリチウム二次電池は、ハイブリッド自動車用、電気自動車用のリチウム二次電池として有用である。

【符号の説明】

【0106】

- 1 非水電解質二次電池 (リチウム二次電池)
- 2 電極群
- 3 電池容器
- 4 正極端子
- 4' 正極リード

10

20

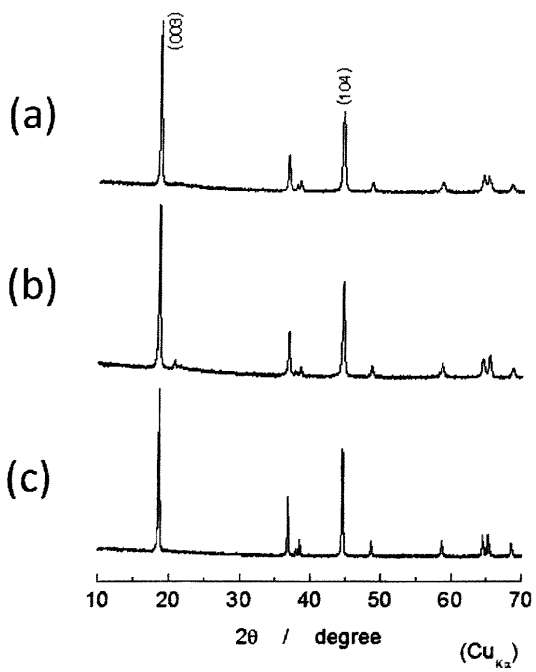
30

40

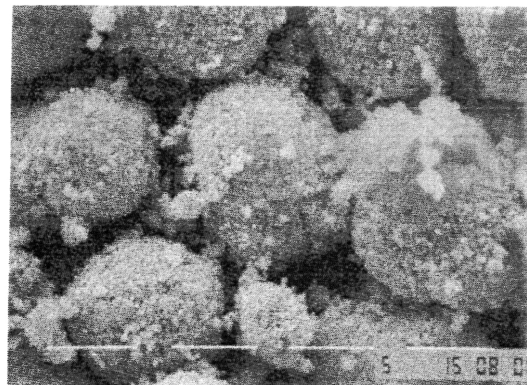
50

- 5 負極端子
- 5' 負極リード
- 20 蓄電ユニット
- 30 蓄電装置

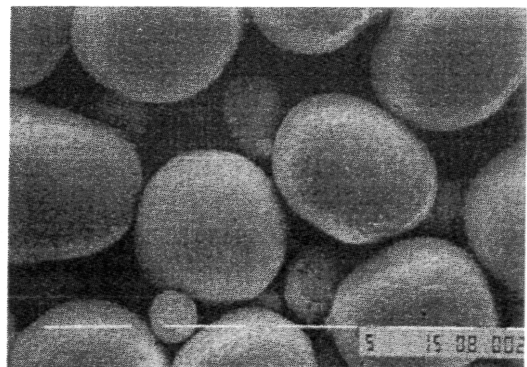
【図1】



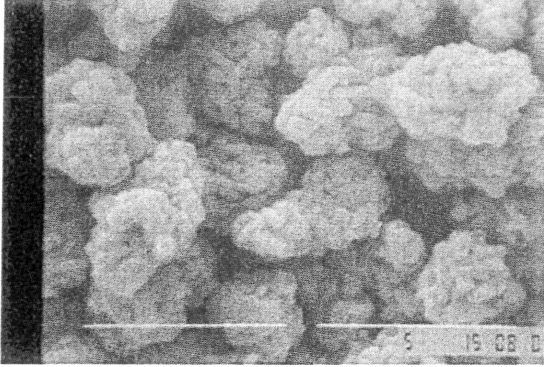
【図2】



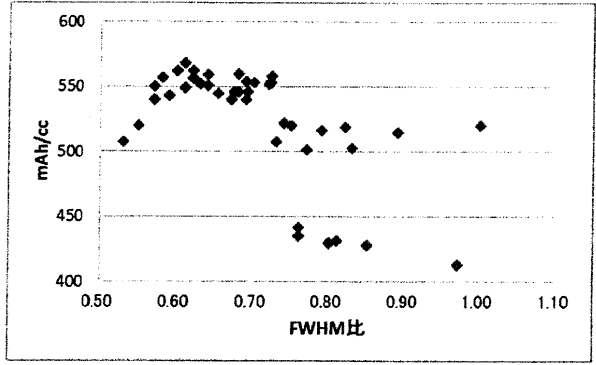
【図3】



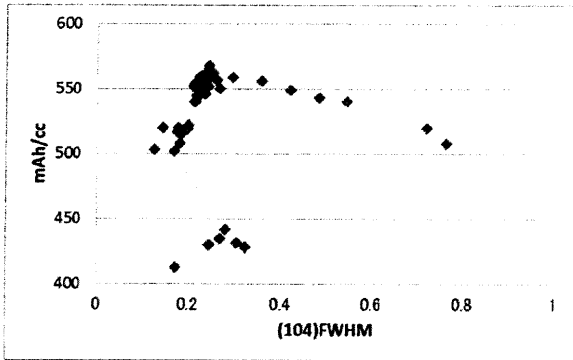
【 図 4 】



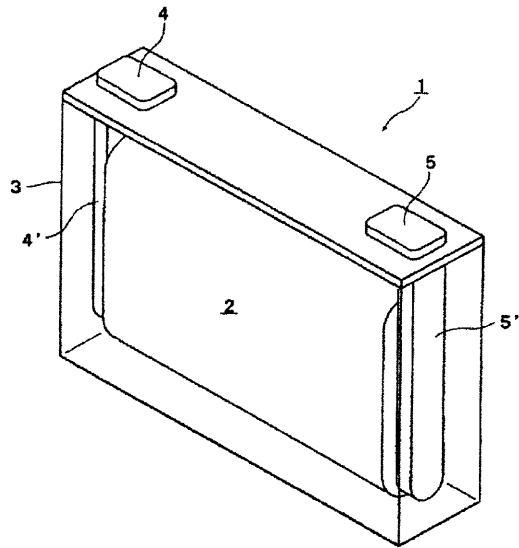
【 図 6 】



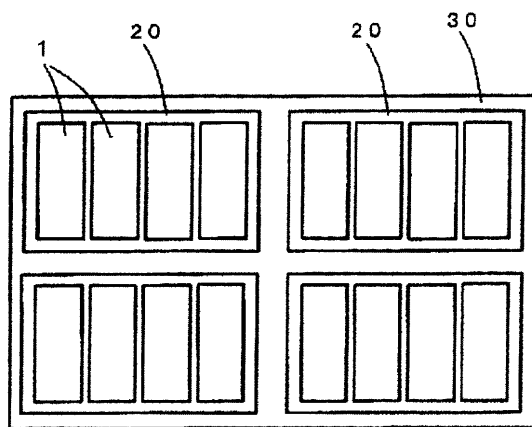
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2014-049239(JP,A)
特開2014-029829(JP,A)
特開2014-029828(JP,A)
特開2015-026594(JP,A)
国際公開第2013/084923(WO,A1)
国際公開第2013/161083(WO,A1)
特開2008-282804(JP,A)
国際公開第2010/103856(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/505
C01G 53/00
H01M 4/525